Miljöriktig användning av askor 1099

Utvärdering och demonstration av efterbehandlingsalternativ för historiskt gruvavfall med aska och alkaliska restprodukter

Mattias Bäckström, Lotta Sartz och Stefan Karlsson

värmeforsk

Utvärdering och demonstration av efterbehandlingsalternativ för historiskt gruvavfall med aska och alkaliska restprodukter

Evaluation and demonstration of remediation alternatives for historical mine waste using ash and alkaline by products

Mattias Bäckström[1], Lotta Sartz[2,1] och Stefan Karlsson[1,2]

[1]Forskningscentrum Människa-Teknik-Miljö, Örebro universitet, 701 82 Örebro

[2]Bergskraft Bergslagen, Harald Olsgatan 1, 714 31 Kopparberg

Q6-643

VÄRMEFORSK Service AB
101 53 STOCKHOLM · Tel 08-677 25 80
Mars 2009
ISSN 1653-1248

Abstract

Projektet har i pilotskala tydligt visat att alkaliska restprodukter (exempelvis askor, mesa, grönlutsslam, slagg och filterkalk) kan användas kostnadseffektivt och miljömässigt uthålligt för att neutralisera surt historiskt gruvavfall och surt lakvatten med kraftigt minskade spårmetallhalter i naturen som resultat.

Sammanfattning

Gruvbrytning har varit en viktig del av den svenska ekonomin under flera århundraden. Tyvärr finns vittrande rester kvar i naturen som läcker surt metallhaltigt lakvatten. Bara i Bergslagen bedöms det finnas ungefär 3,3 miljoner m^3 varp och 1,6 miljoner m^3 slagg i behov av efterbehandling. Naturvårdsverket uppskattar att den totala kostnaden för att efterbehandla allt historiskt gruvavfall i Sverige kommer att kosta mellan 2 och 3 miljarder kr. Samtidigt finns ett stort antal alkaliska restprodukter (exempelvis askor, mesa, grönlutsslam, stålslagg och filterkalk) som idag till viss del deponeras.
Syftet med projektet är att visa på att de alkaliska restprodukterna kan användas för att efterbehandla det sura avfallet eller lakvattnet.
Tre försök utfördes varav ett i laboratorieskala och två i pilotskala (m^3) (stabilisering- respektive filterförsök). Under försöken användes två askor, mesa, grönlutsslam, LD-sten (mald slagg) och filterkalk som alkaliska material.

Laboratorieförsöket utfördes för att få en uppfattning om vilka mängder alkaliska material som skulle behöva tillsättas för att erhålla önskat pH. Utifrån laboratorieförsöket är det tydligt att gruvavfallsproverna behandlade med aska har ett betydligt högre pH jämfört med proverna behandlade med material dominerat av karbonater (pH 10 respektive pH 8 jämfört med pH 3 för det obehandlade avfallet). För proverna behandlade med karbonatmaterial överskred fastläggningen 99% av spårmetaller i samtliga försök. För askorna krävdes minst 10% tillsats för att erhålla 99% fastläggning.

Resultaten från stabiliseringsförsöken visar att pH i de behandlade systemen har ökat med 0,8 till 1,8 pH-enheter jämfört med det obehandlade systemet (pH 5). Ökningen av pH resulterade i en tydlig minskning av spårelementkoncentrationerna; i genomsnitt med 98% efter 2 år.

För filterförsöken noterades fastläggningar över 96% för samtliga spårmetaller. De sämsta systemen tycks vara systemen som inleds med material med mycket karbonat (åldrad aska, mesa och grönlutsslam) där pH inte överskrider 5. De bästa systemen inleds med hydroxidbaserade alkaliska material (färsk aska och filterkalk) som har en mycket god fastläggningsgrad för samtliga metaller.

Dominerande kemiska mekanismer bakom fastläggningen av spårmetaller i samtliga försök är sannolikt sorption följt av viss utfällning av diskreta mineraler.

Sammanfattningsvis har projektet tydligt visat att de alkaliska restprodukterna kan användas för att neutralisera både det sura avfallet och det sura lakvattnet och på så sätt minska halterna spårmetaller i omgivningen. Dessutom är efterbehandlingen kostnadseffektiv och miljömässigt uthållig då inga naturmaterial (exempelvis morän eller kalksten) förbrukas.

Nyckelord: surt lakvatten, varp, restprodukter, efterbehandling, injektering, reaktiva filter

Executive Summary

Background

In Sweden, the history of mining goes back to the at least 16th century, when most ore deposits were discovered. Mining has been and still is a very important industry in Sweden. Among the biggest and most important mines in the 17th and 18th century were the Falu copper mine, the Sala silver mine and the Bersbo copper mine, these mines are part of an ore district called Bergslagen. The main minerals of economical interest often consisted of sulphides such as chalcopyrite ($CuFeS_2$), sphalerite (ZnS) and pyrite (FeS_2). In contact with air and water the sulphide minerals are oxidised and sulphuric acid and heavy metals are released into the environment.

$$FeS_2 + 3{,}5\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$

Sorting of valuable rocks (ore) and non-profitable ones (waste rock) was in the early days made by hand. The non-profitable rocks could, especially with today's measuring, contain high concentrations of metals. Therefore, historical waste rock piles often possess rather high metal contents and have a varying size distribution.

According to the Swedish Environmental Protection Agency about 600 historical mine sites are in the need for remediation in Sweden; 30 of the 600 are measured to be of great risk for the environment and public health and 100 of them are considered to be of concern and possible risk for public health and the environment. The total cost for remediation of known historical mine sites in Sweden are estimated to be around two to three billion Swedish kronor.

With the current interpretation of the environmental law in Sweden a greater responsibility will be put on the communities and the private land owners when it comes to investigation and remediation of historical mine sites. This will probably increase the demand for cost effective remediation methods.

The present report aims to show the need for remediation of historical mine sites and the potential use of alkaline by-products to counteract the environmental problem. The project also demonstrates in pilot scale (m^3) that the presently produced alkaline by products in the region can be used to remediate the historical mine sites. The demonstrated methods are stabilisation of weathered mine waste and neutralisation of acid mine drainage.

Remediation methods

There are several suggested remediation methods for mine waste and acid mine drainage. Some of them are presented below.

Stabilisation/solidification. The use of materials having pozzolanic reactions makes hardpan formation possible. A hardpan is a hard barrier that makes infiltration of oxygen and water very difficult. Cementious materials often have these kinds of characteristics, for example kiln dust and fly ash (due to the presence of CaO) and the

processes where waste materials are mixed with cement, fly ash, sodium silicate and bentonite are named solidification/stabilisation processes. Leaching of heavy metals from solidified and stabilised materials can be considered to be processes controlled by pH.
A hardpan can also consist of accumulation of secondary precipitates (goethite, gypsum, jarosite) e.g. near the surface of a waste pile.

Injection in open pits or underground mines. In the US, backfilling of underground coal mine shafts with alkaline materials have become rather common. The material is injected as slurry at strategic locations and fills the desired voids. In this way, the waste is treated *in situ* and prior to its discharge, aiming to improve parameters as pH and alkalinity followed by decreasing metal concentrations. The alkaline injection technology can be used in situations where other passive systems would not be suited, because of limitations in treating that kind of extreme chemistry that often is the case for mine areas.

Injection in solid material. Injection of alkaline material basically means that the amendment is blended in stratified layers in the waste rock pile. This can be performed by means of either slurry injection or digging and moving the waste. The slurry injection uses boreholes through which the slurry is pumped down, filling out the voids in the pile. This method could be particularly efficient for the coarse grained waste rock piles, as the slurry not only neutralises the acid formed within the pile, but also prevents further oxidation by filling out the voids.

Anoxic/Oxic limestone drains. In anoxic limestone drains (ALD), the armouring effect on the limestone by Fe- and Al-compounds is avoided by oxygen elimination. The AMD is led through buried, limestone filled trenches before it is exposed to oxygen. By retaining CO_2, calcite dissolution is enhanced followed by alkalinity production. An ALD can therefore generate more alkalinity than for example limestone channels or diversion wells, which are open to the atmosphere. As the AMD have passed the ALD, it is exposed to the atmosphere and solid $Fe(OH)_3$ is formed by oxidation of ferrous iron and subsequent hydrolysis of ferric iron. The formation of iron precipitates and similar reactions for aluminium, is the reason why the limestone dissolution can become incomplete in systems open to the atmosphere. Some alternative designs have also been proposed; one is the use of a reducing layer/barrier e.g. compost prior to the limestone trench. Laboratory experiments have also shown that limestone itself could be effective in neutralising oxic mine water with moderate concentrations of iron and aluminium (10-20 mg/l). Such a design is therefore called oxic limestone drain (OLD) and does not prevent oxidation and hydrolysis reactions within the trench.

Sulphate reducing reactive barriers/permeable reactive barriers. A permeable reactive barrier is a passive technology aiming to improve drainage water quality. If sulphate reducing bacteria is present in the barrier, it is generally referred to as a sulphate reducing reactive barrier. The barriers, consisting of one or more reactive cell(s), are installed below the ground surface in the AMD-affected flow path. It is of great concern that the barrier is loaded with an appropriate reactive medium which has

an accurate reactivity, permeability, environmental compatibility, availability, long-term stability and low cost.

Alkaline by products

Alkaline by products are a wide concept; materials that fit in that description are many, yet it doesn't mean that many of them would be suitable as an alkaline source for acid-producing mine waste. Apart from cost reductions and less deposited material; another factor talking for the use of by-products is that they often are locally produced, which diminishes the negative effect on the environment caused by long transportations. Because local availability is a key factor in this concept; the materials of concern won't be completely comparable from site to site. In Sweden, some materials have been selected as possibly suitable alkaline sources for weathered sulphidic acid-producing mine waste. The alkaline by products used in the study are presented below.

Lime mud. Lime mud is a waste residue from pulp and paper industry and consists mainly of calcite and small amounts of quicklime and hydrated lime. The pH is around 11.4.
In the kraft process, hydrated lime reacts with the green liquor containing sodium carbonate (Na_2CO_3) to regenerate white liquor, a solution containing sodium hydroxide (NaOH) used as pulping chemical. The solid by-product separated from white liquor is named lime mud, which is then washed and thickened to about 70%.
Dissolution of calcite can neutralise acidity and increase pH and concentrations of alkalinity and calcium in mine water.

$$CaCO_3\,(s) + 2H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + H_2CO_3$$
$$CaCO_3\,(s) + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$$

Green Liquor Dregs. Green liquor dregs (GLD) are also waste residues from pulp and paper industry. It is generated previous to lime mud in the kraft process and mainly consists of sodium carbonate (Na_2CO_3) and sodium sulphide (Na_2S). GLD has a pH of around 11.3 and because of its sulphide content; the material could be efficient as a reducing agent, besides neutralising.

Lime Kiln Dust. Lime kiln dust (LKD) is a by product from the lime industry. The process takes place in a lime kiln, where calcination of limestone ($CaCO_3$) produces quicklime (CaO).
LKD is a very fine material with a low hydraulic permeability which could make it suitable as an impermeable cover, the hydraulic conductivity is estimated to $2\text{-}3\cdot10^{-10}$ m/s. The material mainly consists of quicklime, various oxides and carbonates and the pH is around 12.4.

Fly ash. In Sweden, the use of coal boilers is not very common due to the fact that Sweden is a country short of coal. Therefore, the ashes mostly come from wood and municipal solid waste. Ash generally consists of silicon, aluminum, iron, magnesium and calcium oxides.

Fly ash is sometimes incorporated in a sealing layer aiming to prevent oxygen and water intrusion to waste rock, as the formation of CSH- (calcium silicate gel) and CAH- (calcium aluminate gel) materials can form an impermeable hard pan, i.e. they are capable of binding inert materials together. One example of this kind of cementious materials is the mineral ettringite, formed from the reaction of calcium aluminate monosulphate and gypsum.

LD-stone. LD-stone is a by product from the steel industry, the "Linz-Donawitz" process. The material is formed by the additives in the process; quicklime, dolomite and oxidising substances from the rock, e.g. silica, iron and phosphorous. It contains some unreacted lime (CaO) and is therefore preferably stored before using in constructions etc, in order to allow hydration and swelling. The pH of the final product is around 12.3.

Need of material for remediation

Within the region of Bergslagen there is in the order of 3 270 000 m^3 waste rock, 14 300 000 m^3 tailings and 1 600 000 m^3 slag in need of remediation. There is thus a great need for remediation methods.

The need of alkaline by products in remediation of all prioritised historical mine sites has been estimated to be between 3 800 000 and 4 200 000 metric tons.

It is also reasonable to assume that the region can provide (at least theoretically) 4 000 000 metric tons alkaline by products (where of 3 000 000 metric tons ashes) up to the year 2050, when all prioritised objects should have been remediated according to the Swedish Environmental Protection Agency. Assuming the current costs for waste handling the assumed amounts corresponds to a value of between 0.4 and 1.7 billion Swedish krona. This corresponds to a fairly large part of what the Swedish Environmental Protection Agency expects the remediation of all historical mine sites will cost (2-3 billion swedish krona). The use of alkaline by products will also keep many natural materials (clay and till) left untouched in the ground.

Performed experiments

In the present project three experiments have been performed. The first one is a laboratory experiment and the others are experiments in pilot scale (m^3).

Laboratory experiments. The first experiment focuses on the interaction between the acid mine waste and the different alkaline by products (ash E.ON, ash Frövi, green liqour dreg and lime mud). Mine waste and the alkaline by products were mixed in different proportions (3-100%) and leached with water until a liquid solid ratio (L/S) of 18 was obtained.

Stabilisation experiments. Stabilisation experiments were performed in order to simulate injecting or mixing acid mine waste with an alkaline by product. The aim is to increase pH and thus increase the sorption of trace metals. Under optimal conditions the alkaline materials will also react with the mine waste to form hard pans and thus also reduce water infiltration. The experiments were perfomed in eight 1.5 m^3 barrels where

mine waste and alkaline materials (ash E.ON, ash Frövi, green liquor dreg and lime mud) were layered (alkaline materials added 10-50%). Water was added at the top and collected at the bottom. The experiments have been running for more than 2 years.

Filter experiments. Even if the acid mine waste has been stabilised there probably will be a need of treat the acid mine drainage from the waste pile. Smaller waste piles can also be remediated using only a filter. The idea with the filter solution is to first neutralise the acid water without oxidising it, then to oxidise it in order to precipitate the iron oxyhydroxides and finally polish the water in the final step.

Results

Laboratory experiments. From the laboratory experiments it is apparent that samples treated with ash have a significantly higher pH compared to the samples treated with carbonate materials (lime mud and green liqour dreg) (pH 10 compared to pH 8). However, the alkalinity show the opposite trend with significantly higher alkalinity in the samples treated with carbonate materials compared to the samples treated with materials dominated by hydroxides (ashes). Trace metals were reduced at least 99% in the samples treated with carbonate materials regardless of amount added. For the ashes, it was needed at least 10% to reach 99% reduction. Dominating chemical mechanisms behind the reduction of trace metals are most likely sorption and precipitation.

Stabilisation experiments. Results from the stabilisation experiments show that pH in the treated systems have increased with between 0.8 and 1.8 pH units compared to the untreated reference system. The increase in pH has resulted in a significant drop in trace metal concentrations; in average 98%. The main mechanism behind the reduction is most likely increased sorption and to some extent precipitation of solid phases.
When it comes to the different systems it seems like the systems containing aged fly ash works best while the systems with fresh fly ash and green liquor dreg are the least effective. The results indicate that the systems with materials dominated by calcite works best. It is, however, clear that all alkaline materials used have significantly decreased the trace metal concentrations compared to the reference system; on average at least 95%.

Filter experiments. The best working filter systems have either fresh ash or lime kiln dust as the intial alkalisation agent. Systems not working as well contain lime mud, green liquor dreg and aged ash. All these systems have alkaline materials containing carbonates and a pH not exceeding 5 in any section. Based on added amount to the systems the trace metal reduction is on average 95% (99% for the best performing systems) for cadmium, copper and lead while it is around 85% for zinc. The results indicate that the systems working best contain an alkaline material dominated by hydroxide alkalinity while the systems with worse performance contain alkaline materials dominated by carbonate alkalinity. It seems like the carbonate materials were not able to increase the pH enough. It is very important, especially for zinc, to increase pH above between 6 or 7 to get increased trace metal reduction. It is not yet clear whether the low increase in pH was due to passivation of reactive surfaces or lack of available alkalinity.

Summary

The results clearly show that the use of alkaline by products can significantly reduce the leakage of trace metals from historical acid mine waste. Under ideal conditions (laboratory experiments) pH increase significantly and the trace metal concentrations decrease with around 99% compared to the untreated reference. During more realistic conditions (pilot scale) the same increase in pH was not obtained and thus the decrease in trace metal concentrations was not as great. In the stabilisation experiments pH was between 5.8 and 6.8 while the trace metal reduction was around 96-99%. In the filter experiments a median pH between 4 (aged ash) and 10 (lime kiln dust) was obtained after the alkaline section. Average metal reduction is around 95% for cadmium, copper and lead while it is slightly lower for zinc (85%).

In summary it is indicated that hydroxide dominated materials work best in aerated environments while carbonate dominated materials work best in reducing environments.

In summary it can be concluded that the use of alkaline by products to neutralise acidic mine waste and acid mine drainage from historical mine sites give rise to both environmental and economical benefits and should therefore be encouraged as a sustainable remediation method.

Key words: acid rock drainage, waste rock, by products, remediation, injection, reactive barriers/filters

Innehållsförteckning

1 INLEDNING 1

1.1 BAKGRUND 1
1.2 BESKRIVNING AV FORSKNINGSOMRÅDET 1
1.2.1 Inledning 1
1.2.2 Gruvavfall och dess kemi 2
1.2.3 Efterbehandling 3
1.2.4 Uppskalningsproblematik 4
1.3 FORSKNINGSUPPGIFTEN OCH DESS ROLL INOM FORSKNINGSOMRÅDET 5
1.4 MÅL OCH MÅLGRUPP 5

2 POTENTIAL FÖR RESTPRODUKTSANVÄNDNING 6

2.1 INLEDNING 6
2.2 KARTLÄGGNING OCH INVENTERING 6
2.3 GRUVAVFALL 6
2.3.1 Prioriterade objekt och mängder 6
2.4 RESTPRODUKTER 9
2.4.1 Askor 9
2.4.2 Grönlutsslam 10
2.4.3 Mesa 10
2.4.4 Rötslam och skogsindustriella slammer 10
2.4.5 LKD/CKD 11
2.5 SAMMANFATTNING 11
2.6 BEHOV AV EFTERBEHANDLING 12
2.6.1 Metoder för efterbehandling av historiskt gruvavfall 12
2.6.2 Materialbehov 13
2.6.3 Ekonomi och logistik 14
2.7 SAMMANFATTNING 14

3 UTFÖRDA FÖRSÖK 16

3.1 INLEDNING OCH SYFTE 16
3.2 MATERIALKARAKTÄRISERING 16
3.3 LABORATORIEFÖRSÖK 16
3.3.1 Metodik 17
3.4 STABILISERINGSFÖRSÖK 17
3.4.1 Inledning 17
3.4.2 Metodikval 17
3.4.3 Utförande 18
3.5 FILTERFÖRSÖK 21
3.5.1 Inledning 21
3.5.2 Metodikval 21
3.5.3 Utförande 22
3.6 ANALYTISKA METODER 23
3.7 GEOKEMISKA BERÄKNINGAR 24
3.7.1 Mättnadsberäkningar 24

4 RESULTAT OCH DISKUSSION 25

4.1 MATERIALKARAKTÄRISERING 25
4.2 LABORATORIEFÖRSÖK 26
4.2.1 Behandlade prover 26
4.2.2 Geokemiska mekanismer 30
4.2.3 Fastläggningsgrad 31
4.2.4 Sammanfattning laboratorieförsök 31

4.3 STABILISERINGSFÖRSÖK 31
4.3.1 Allmänna parametrar 31
4.3.2 Baskatjoner 34
4.3.3 Aluminium, järn och mangan 35
4.3.4 Spårelement 36
4.3.5 Fastläggning 39
4.3.6 Genomsläpplighet 41
4.3.7 Sammanfattning stabiliseringsförsök 41
4.4 FILTERFÖRSÖK 42
4.4.1 Halter 42
4.4.2 Mängder 50
4.4.3 Sammanfattning filterförsök 51

5 SAMMANFATTNING OCH SLUTSATSER 54

5.1 LABORATORIEFÖRSÖK 54
5.2 STABILISERINGSFÖRSÖK 54
5.3 FILTERFÖRSÖK 54
5.4 SAMMANFATTNING 54

6 FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSARBETE 56

7 LITTERATURREFERENSER 57

Bilagor

A GRUVAVFALL OCH DESS KEMI

B EFTERBEHANDLING MED ALKALISKA RESTPRODUKTER

C GEOKEMISKA BERÄKNINGAR

Använda förkortningar

Förkortning	Engelsk betydelse	Svensk betydelse (ung.)
ALD	Anoxic limestone drain	Syrefritt kalkstensdike
AMD	Acid mine drainage	Surt gruvlakvatten
ARD	Acid rock drainage	Surt lakvatten (allmänt)
CFB		Cirkulerande fluidiserande bädd (panntyp)
CKD	Cement kiln dust	Cementfilterkalk
GLD	Green liquor dregs	Grönlutsslam
LD-sten	Linz-Donawitz-slagg	Mald slagg från Linz-Donawitz-processen
LKD	Lime kiln dust	Filterkalk
L/S	Liquid-solid ratio	Vätske-fastfaskvot
OLD	Oxic limestone drain	Syresatt kalkstensdike
RMB	Red mud	Avfall från bauxitindustrin
SRB	Sulphate reducing bacteria	Sulfatreducerande bakterier

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Gruvdrift har pågått i Sverige i mer än 1 000 år. Under medeltiden och ända fram till industrialiseringen var framställningen av koppar och silver i Bergslagen mycket viktig för den sociala och kulturella utvecklingen i Sverige. Bland de största och viktigaste gruvorna i Europa under 1600- och 1700-talet var Falu gruva, Sala Silvergruva och Bersbo koppargruva; samtliga dessa gruvor återfinns inom det område som kallas Bergslagen.

Lämningar från denna storhetstid finns kvar idag i form av både kulturminnesmärken och gruvavfall i form av varp, slagg och vasksand. I de fall som värdemineralen bestod av sulfider och pyrit, magnetkis, kopparkis eller arsenikkis var närvarande kvarstår ofta än i dag ett läckage av ett surt tungmetallinnehållande lakvatten från deponierna. I vissa fall har det till och med visat sig att deponierna innehåller så höga tungmetaller att de utgör en direkt hälsorisk för människor.
Med den nuvarande tolkningen av miljölagstiftningen kommer ett större och större ansvar att läggas på kommuner och privata aktörer när det gäller undersökningar och åtgärder för de historiska gruvavfallsområdena. Detta kommer sannolikt att öka efterfrågan på kostnadseffektiva lösningar på problemet.
Föreliggande rapport syftar dels till att visa på behovet av efterbehandlingsåtgärder för historiskt gruvavfall, dels till att visa på hur alkaliska restprodukter kostnadseffektivt kan användas för att åtgärda ett mycket stort miljöproblem.

1.2 Beskrivning av forskningsområdet

1.2.1 Inledning

Under brytningen i gruvan sorterades den brutna stenen i en avfallsfraktion (varp) och en ekonomiskt intressant fraktion (malm). Denna sortering utfördes för hand och varpen deponerades i högar. Avfallshögarna är ofta heterogena med avseende på både storleksfraktion och metallinnehåll. Detta är en av anledningarna till att det historiska gruvavfallet är ett större miljöproblem än det idag fallande avfallet.

Vid modern gruvbrytning delas avfallet i grovt material med lågt metallinnehåll och i finmalt material kallat anrikningssand. När gruvbrytning sker i sulfidmalm har ofta anrikningssanden höga metallhalter bundna till sulfider. Anrikningssanden bör därför hållas under reducerande förhållanden (detta sker oftast genom att pumpa sanden till en damm där den hålls under vatten).

Det moderna fallande avfallet är inte så vittrat och innehåller inte så höga metallhalter som det historiska gruvavfallet. Detta gör delvis det moderna avfallet mer lätthanterligt ur en miljösynpunkt, men det talar också om att med dagens anrikningsmetoder kan mer låghaltiga malmkroppar bearbetas vilket betyder att de totala avfallsvolymerna ökar markant. Avfall från gruvverksamhet i Sverige under 2004 genererade ungefär 32

miljoner ton låghaltigt gråberg och 25 miljoner ton anrikningssand (Naturvårdsverket, 2007). Största delen av gråberget används dock vid återfyllning eller som bergkross vid vägbyggen och liknande.

Ungefär 75% av den totala avfallsvolymen från gruvverksamhet kommer från sulfidmalmsbrytning medan resten kommer från brytning av järnmalm (Lövgren et al., 2004). Generellt är det avfallet från brytning av sulfidmalm som generar de största miljöproblemen.

Murphy et al. (1999) har gjort en lista på de viktigaste miljöeffekterna orsakade av gruvverksamhet.

- Frigör metaller (exempelvis zink, kadmium, koppar, bly och aluminium) till vatten i halter som kan vara skadliga för det akvatiska ekosystemet och också för människors hälsa.
- Begränsar användningsområdena för nedströms liggande recipienter (exempelvis boskap, friluftsliv och fiske).
- Påverkar viktiga livsuppehållande system i vattnen (exempelvis alkaliniteten).
- Leder till utfällning av fasta faser (t.ex järn- och aluminiumoxyhydroxider) som kan kväva akvatiskt levande system och minska ljusinströmningen.
- Försämring av grundvattenkvaliteten.
- Orsakar dyra kontroll-, återställnings- och behandlingsprogram.

Ungefär 600 historiska gruvområden är i behov av åtgärd i Sverige; 30 av dessa bedöms utgöra en stor risk för miljö och människors hälsa och 100 av dem bedöms kunna utgöra en stor risk för miljö och människors hälsa. Den totala kostnaden för efterbehandling av kända historiska gruvområden i Sverige uppskattas till någonstans mellan 2 och 3 miljarder kronor (Naturvårdsverket, 2007).

1.2.2 Gruvavfall och dess kemi

I nedanstående stycke presenteras kortfattat de kemiska processer som förekommer i ett vittrande gruvavfall. För fördjupning i de olika kemiska reaktionerna hänvisas till Bilaga A.

För att beskriva de olika processer som sker inom ett gruvavfallsområde kan det delas upp i tre delar: källzon, närområde och ytterområde. Källzonen är vanligen varphögen eller sandmagasinet, dvs. upphovet till metallbelastningen på omkringliggande områden. I närområdet kan man se direkta effekter av processerna som sker i källzonen, medan ytterområdet mer kan ses som en ackumulationszon.

Heterogena högar med vittrat gruvavfall (varp) skiljer sig fysikaliskt sett mycket från högar med nyproducerad anrikningssand. Dock kan kemin oftast generaliseras för de båda typerna av gruvavfall. Då järnsulfiden pyrit (FeS_2) kommer i kontakt med syre sker en oxidation och det bildas tvåvärt järn och svavelsyra. Det tvåvärda järnet kan oxideras ytterligare till trevärt järn, varefter det trevärda järnet sedermera faller ut som en järnhydroxid under bildandet av ytterligare syra. Den initiala oxidationen av pyrit kan

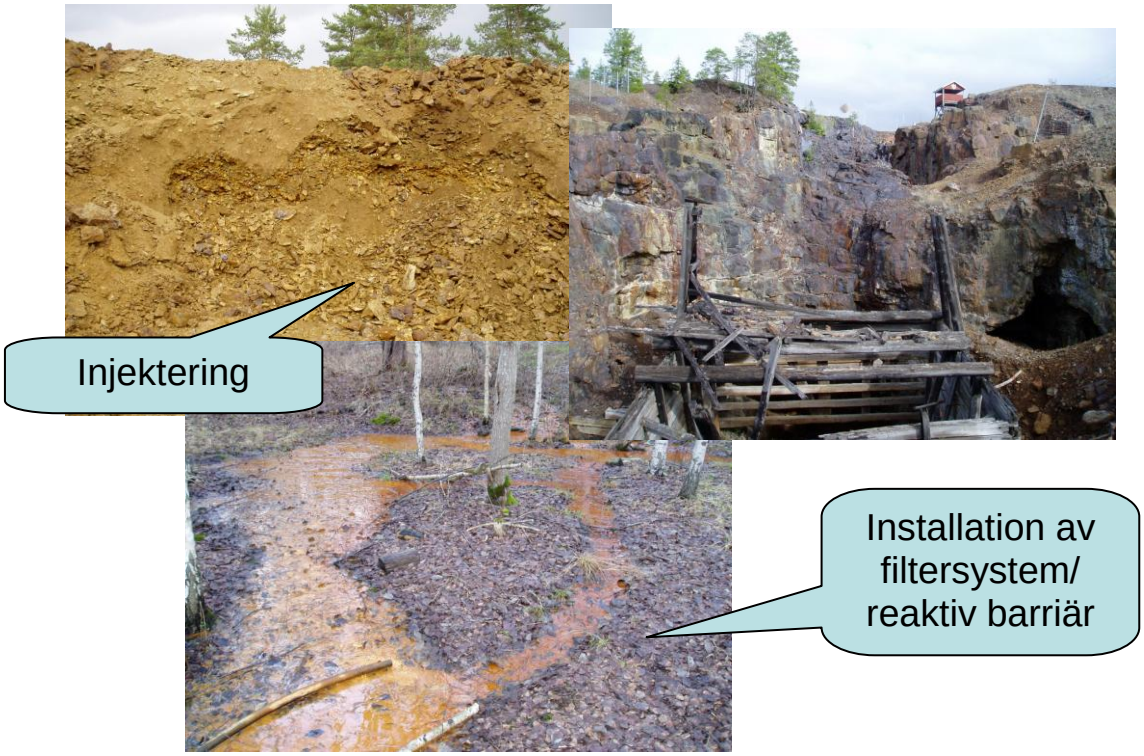
också ske med trevärt järn under sura och neutrala pH-betingelser (Moses och Herman, 1991). Denna reaktion är speciellt viktig att ta hänsyn till vid efterbehandling av historiskt, redan vittrat gruvavfall. Innehållet av trevärt järn i varphögarna kan vara stort och att enbart minska tillgången till syre, exempelvis genom täckning, kommer inte att stoppa sulfidoxidationen. Effekter av detta har studerats vid täckning av historiskt gruvavfall i Bersbo koppargruvor (Karlsson och Bäckström, 2003).

I när- och ytterområden till källan ses ofta brun-orange utfällningar av järn(III) -hydroxider, -oxyhydroxider och -sulfatmineraler. Till dessa utfällningar kan metaller som frigjorts vid icke-syraproducerande oxidation av metallsulfider bindas genom sorption, exempelvis zinkblände (ZnS), galena (PbS) och millerit (NiS). Sorptionen av metallerna är dock starkt pH-beroende och ökar med ökande pH. Om pH<4 befinner sig katjoniska metaller, såsom koppar, bly, zink och kadmium, som lösta species vilken är dess mest toxiska form.

1.2.3 Efterbehandling

I nedanstående stycke presenteras kortfattat de efterbehandlingsmetoder som idag finns tillgängliga för vittrat gruvavfall. Fokus ligger på metoder som nyttjar alkaliska restprodukter som tillsatsmedel. För fördjupning i de olika metoderna hänvisas till litteraturgenomgången i Bilaga B.

Tekniker som kan användas vid efterbehandling av gruvområden är exempelvis täckning av gruvavfall, injektering (inblandning) av reaktiva, pH-höjande material, installation av reaktiva barriärer eller filter samt överdämning. Täckning, injektering och överdämning är metoder som angriper källan, medan reaktiva barriärer och filter installeras i närområdet till källan. För historiska gruvområden bör stor vikt läggas vid att bevara den kulturella och historiska miljön, och en tilltalande strategi är därför att använda sig av en blandning av olika metoder – en del av ett område kan täckas, medan man i en annan del injekterar en alkalisk slurry i det heterogena materialet. Avslutningsvis kan ett väl anpassat filter fungera som poleringssteg. De alkaliska materialen som används bör ur ett kostnads- och energieffektivt perspektiv till största delen bestå av restmaterial; exempelvis askor, mesakalk och stålslagg. Tekniken för efterbehandling av historiska gruvområden blir således utformad som en verktygslåda, vilken kan anpassas för de speciella förhållanden som råder på respektive plats (Figur 1).



Foton: Mattias Bäckström

Figur 1. Angreppssätt för de olika metoderna injektering respektive filtersystem. Applikationerna sker på sådant sätt att områdets utseende; gamla byggnader, museer, kulturhistoriska vandringsleder etc påverkas i så liten grad som möjligt. Foton (från vänster): vittrad varp på Ljusnarsbergsfältet i Kopparberg, Stollberg och utläckande lakvatten från Ljusnarsbergsfältet, Kopparberg.

Figure 1. Principal approach for the different methods; stabilization and filters, respectively. Applications are performed in a way that the appearance of the area; historical structures, museums, cultural values etc is affected as little as possible. Photos (from left): weathered mine waste at the Ljusnarsbergs old mine field in Kopparberg, Stollberg and acid rock drainage from the Ljusnarsberg mine field, Kopparberg.

1.2.4 Uppskalningsproblematik

Ett relativt stort antal studier som behandlar gruvavfall och alkaliska restprodukter finns att tillgå i litteraturen. De viktigaste av dessa presenteras i Bilaga B. Dock finns inte många studier gjorda i skalor större än laboratorieskala. Utöver storleksskillnaden mellan laboratorieförsök och en faktisk efterbehandling, tillkommer även exempelvis flödeseffekter (både intensitet, mängder och bildandet av preferentiella flödesvägar), redoxeffekter och frysning-/upptiningseffekter. För att kunna prediktera vilka processer som kommer dominera vid en storskalig efterbehandling krävs att studier utförs i fält, där systemen utsätts för samma yttre faktorer. Laboratorieförsök kan å andra sidan ge snabb information om lakbarhet och lämpliga blandningsförhållanden, samt effekter av höga L/S (liquid/solid) kvoter. En successiv uppskalningsmetodik, där man väger in resultat från olika försöksskalor, ger en bättre och mer samlad bild av dominerande

processer och utformningen av den storskaliga efterbehandlingen blir således mer korrekt (Sartz et al., 2009a).

1.3 Forskningsuppgiften och dess roll inom forskningsområdet

I Bergslagen finns ett stort antal historiska gruvområden i behov av åtgärd, då de kan utgöra ett hot mot både människors hälsa och miljö. Föreliggande projekt syftar till att lyfta fram det rådande problemområdet och de alkaliska restprodukternas potential i förhållande till det aktuella behovet. Projektet syftar också till att visa på och demonstrera i pilotskala att de förekommande alkaliska restprodukter som återfinns inom regionen kan användas för att åtgärda de historiska gruvområdena. Projektet demonstrerar med regionala alkaliska restprodukter hur vittrat gruvavfall kan stabiliseras och hur uppkommet surt lakvatten kan neutraliseras. Inga tidigare studier har på samma konkreta sätta demonstrerat hur de alkaliska restprodukterna kan användas och hur väl de fungerar samtidigt som ett antal ”fallgropar” presenteras.

1.4 Mål och målgrupp

Målet med projektet är att visa på hur stort behovet av åtgärder för det historiska och vittrade gruvavfallet är samt att presentera de alkaliska restprodukterna som ett sätt att möta behovet både kemiskt och volymmässigt. Projektet hanterar enbart den vittrade varpen (historiskt gråberg) och behandlar inte anriknings- eller vasksand. Projektet skall också visa på att de alkaliska restprodukterna förbättrar den omgivande miljön utan att ytterligare eller andra föroreningar tillförs recipienten. Rekommendationer kommer också ges om vilka typer av alkaliska restprodukter som är lämpliga under olika förhållanden och vilka alkaliska restprodukter som kanske bör undvikas.

Målgrupperna för studien är främst konsulter och entreprenörer inom efterbehandlingsbranschen och miljömyndigheter som arbetar med de aktuella förorenade områdena samt producenter av alkaliska restprodukter då de kan finna avsättning för sina restprodukter. Forskare får också anses utgöra målgrupp då även de kemiska mekanismerna bakom fastläggningen av metaller i försöken diskuteras i detalj.

2 Potential för restproduktsanvändning

2.1 Inledning

Naturvårdsverket (2007) uppger att det totala antalet potentiellt förorenade områden i Sverige är omkring 83 000 varav 79 000 har identifierats.

Av de av riksdagen antagna nationella miljömålen behandlar det fjärde målet (Giftfri Miljö) undersökning och efterbehandling av förorenade områden. Bland annat står det att: *Förorenade områden är undersökta och vid behov åtgärdade i ett generationsperspektiv*.

Bara inom exempelvis Dalarnas län finns 1 148 riskklassade objekt relaterade till gruvindustrin (Länsstyrelsen i Dalarnas län, 2007). Av dessa objekt återfinns 9 stycken i riskklass 1 (mycket stor risk) och 27 i riskklass 2 (stor risk). Samtliga objekt i riskklasserna 1 och 2 bör genomgå någon form av åtgärd.

Föreliggande kapitel syftar till att ställa samman offentligt material som finns kring potentiella efterbehandlingsobjekt rörande främst historiskt gruvavfall samt undersöka möjligheterna för användandet av lokala restprodukter för efterbehandlingen. Fokus ligger på Dalarnas län eftersom det är det län med störst påverkan från den historiska gruvverksamheten, men uppgifter finns också för Örebro och Västmanlands län. Till dessa mängder kan läggas det avfall också förekommer i bland annat Östergötlands, Värmlands och Jönköpings län.

2.2 Kartläggning och inventering

Information kring det förekommande gruvavfallet har i huvudsak samlats in genom studier av de regionala programmen för respektive län (Länsstyrelsen i Dalarnas län, 2008; Länsstyrelsen i Örebro län, 2008; Länsstyrelsen i Västmanlands län, 2008). Information kring restprodukter har i huvudsak samlats in genom sammanställning av offentliga rapporter, personliga kontakter med företag, myndigheter och andra intresseorganisationer samt informationssökning på olika aktörers hemsidor.

2.3 Gruvavfall

2.3.1 Prioriterade objekt och mängder

Den grundläggande inventeringen av förorenade områden inom de enskilda länen hanteras i huvudsak av respektive länsstyrelse. Dalarnas län har dock ett flertal mycket stora objekt som har hanterats eller fortfarande hanteras inom ramen för egna projekt (bland annat Faluprojektet och Dalälvsdelegationen). Faluprojektet hanterar de förekommande avfallsproblemen i och kring Falu stad och kommer inte diskuteras vidare i denna rapport. Dock kommer ett annat område utpekat av Dalälvsdelegationen att diskuteras vidare; Garpenbergsområdet som innehåller en blandning av både gammalt och nytt avfall (Ekholm et al., 2006). Sandmagasinet Lilla Bredsjön undantas dock då det snart är sluttäckt. Ryllshyttemagasinet som är det sandmagasin som används

av Boliden idag kommer inte heller att beaktas för efterbehandling inom ramen för detta arbete. Analogt ingår inte heller det sandmagasin (Enemossen) som Zinkgruvan (Askersunds kommun, Örebro län) idag nyttjar för sin fallande anrikningssand.

De olika avfallsslagen kan generellt delas in i varp, anrikningssand, slagg och gruvvatten. Gruvvatten är inte medräknat i denna studie då uppgifterna är alldeles för dåliga för det. Det kan dock antas att vid flertalet av de aktuella områdena finns ett behov av behandling av gruvvattnet och de underjordiska orterna.

Tabell 1. Sammanfattning av förekommande typ av avfall samt volymer inom samtliga objekt i riskklass 1 och 2 (Länsstyrelsen i Dalarnas län 2007; Länsstyrelsen Örebro län, 2008; Länsstyrelsen Västmanlands län, 2008). Kursiverade objekt ingår i Faluprojektet. Slaggen vid Garpenbergs Herrgård har också lagts till objekten (Fällman och Qvarfort, 1990). Avfallens utbredning inom Garpenbergsområdet från Ekholm et al. (2006).

Table 1. Summary of existing types of mine waste and their volumes at all objects within the highest risk classes (classes 1 and 2) (Länsstyrelsen i Dalarnas län 2007; Länsstyrelsen Örebro län, 2008; Länsstyrelsen Västmanlands län, 2008). Objects in italic are included in the Falu project. The waste slag at Garpenbergs estate has also been added to the objects (Fällman and Qvarfort, 1990). The surfaces of the different waste objects within the Garpenberg area from Ekholm et al. (2006).

Objekt	**Yta (m^2)**	**Varp (m^3)**	**Sand (m^3)**	**Slagg (m^3)**
Dalarnas län				
Bergsgården Hyttområde				230 000
Falu gruva (inkl rödfärgsråvaran)		*350 000*		*?*
Forsbo gruva		?	22 000	
Galgbergsmagasinet			*700 000*	
Garpenberg norra (Garpenberg)		60 000		
Gränsgruvan		35 000		
Guckugruvan		45 000		
Ingarvsmagasinet			*600 000*	
Insjöfältet (Insjöns koppargruva)		22 000		
Intrånget sandmagasin			330 000	
Kalvsbäcksfältet		41 000	190 000	
Kisbränderna (Svavelsyrafabriken)			*570 000*	
Klondyke 1 & 2 (Garpenberg)	24 000		50 000	
Korsgården				160 000
Korsnäs Hyttområde				110 000
Kurså Nickelgruva		5 700		800
Lilla Bredsjön sandmagasin (Garpenberg)	350 000		1 700 000	
Lövåsfältet sandmagasin			91 000	
Nedre Vallgruvorna 2 (Stora Lobergsgruvan)		16 000		
Nybergsmagasinet			350 000	
Odalfältet/Västra sandmagasinen (Garpenberg)	180 000	220 000	800 000	
Persbo slamdam			1 200 000	
Puttbo & Dammen				30 000
Ryllshyttemagasinet (Garpenberg)			14 000 000	
Saxbergsgruvans sandmagasin			4 000 000	
Silvhyttan 1 & Plogsbo sligtipp			33 000	
Silvhyttan 2			19 100	
Silvhyttan 3			4 550	
Skyttgruvan		35 000		?
Slagg i Falu stadsområde				*3 800 000*

Objekt	Yta (m^2)	Varp (m^3)	Sand (m^3)	Slagg (m^3)
Staberg				230 000
Starbo sligtipp			40 000	
Stollberget 1 & 2		54 000		
Stollbergsmagasinet (Gårdmyren)			1 700 000	
Stråtenbo				98 000
Tomtebogruvan		18 000		
Urfjällsgruvan		1 400		
Öster Silvberg & Hyttslagg		41 000		4 000
Österå				350 000
Övre Vallgruvorna		27 000		
Slagg vid Garpenbergs Herrgård	150 000			350 000
SUMMA Dalarnas län		**971 000**	**26 400 000**	**5 360 000**
Aktuellt för efterbehandling*		**621 000**	**8 800 000**	**1 560 000**
Örebro län				
Yxsjöberg gamla	260 000		1 300 000	
Yxsjöberg nya	240 000		1 400 000	
Rosthyttan Åmmeberg	20 000		40 000	
Johannesborg vaskverk	10 000		12 000	
Ljusnarsbergsfältet		400 000		
Håkansboda gruvfält		42 000		
Zinkgruvan Gamla Isåsa		9 200		
Rågrecksgruvorna		25 000		
Finngruvefältet		153 000		
Venafältet (7 objekt)		121 000		
Kaveltorp varp		370 000		
Kaveltorp sand	60 000		300 000	
Gullblanka/Gränshyttefältet		38 000		
Lilla Krigstjärnsfältet		3 000		
SUMMA Örebro län	**590 000**	**1 160 000**	**3 050 000**	
Aktuellt för efterbehandling*	**590 000**	**1 160 000**	**3 050 000**	
Västmanlands län				
Riddarhytte malmfält		300 000		
Sala Silvergruva (hela området)	20 000	673 000	52 000	8 000
Nya Morbergsfältet	440 000	225 000	1 600 000	
Gamla kolningsbergsfältet		5 300		
Källfallsfältet	200 000	3 000	770 000	
Kallmora Silvergruva				30 000
Getbacksfältet (uppskattat)		50 000		
Risbergsfältet (uppskattat)		50 000		
Bronäsgruvan (uppskattat)		50 000		
Lovisebergsfältet (uppskattat)		50 000		
Gamla Bastnäsfältet (uppskattat)		50 000		
Svavelbergets sulfidmalmsgruvor (uppskattat)		30 000		
SUMMA Västmanlands län	**660 000**	**1 490 000**	**2 420 000**	**38 000**
Aktuellt för efterbehandling	**660 000**	**1 490 000**	**2 420 000**	**38 000**
Totalt aktuellt för efterbehandling		**3 271 000**	**14 270 000**	**1 598 000**

* objekt inom Faluprojektet, sandmagasinet Lilla Bredsjön och de i drift varande Ryllshyttemagasinet (Boliden) och Enemossen (Zinkgruvan) har exkluderats

2.4 Restprodukter

Det finns ett stort antal olika typer av restprodukter som var för sig eller i kombination med varandra kan användas för efterbehandling av syraproducerande gruvavfall. Additiven tillförs det försurade vattnet med olika tekniker, beroende på omständigheterna och vilken mekanism som utnyttjas. Material för efterbehandling kan delas in i olika kategorier med hänsyn till deras funktion. De som normalt används för att kontrollera mobiliteten hos metaller i vattenfas omfattar:

- pH-reglerande – Material som via sina syra/basegenskaper kontrollerar en lösnings pH. Mest relevant för denna studie är givetvis alkalina material (askor, mesa, filterkalk, betongkross mm) då gruvavfallet ger upphov till surt lakvatten. För spårmetaller som bildar oxyanjoner kan emellertid pH behöva sänkas för att utnyttja sorption för att minska deras halter.
- Redoxkontrollerande - Påverkar redoxpotentialen i systemet, vilket i sin tur inverkar på metallers rörlighet antingen genom direkt påverkan eller genom att fasta faser bildas som metallerna sedan sorberar till. Typmaterial utgörs av slagger, skrot från järn- och stålverksamhet men också vissa avfall från pappers/kartongindustrin så som grönlutsslam. Även rötslam från kommunala reningsverk och skogsindustriella slammer kan räknas till denna kategori.
- Sorbenter – Material som till sin yta binder metalljoner. Denna grupp är mycket heterogen och omfattar allt från organiskt material (bark, torv, fiberdelen av skogsindustriella slammer etc) till oorganiska föreningar (slagg, aluminiumhydroxid, järn(III)hydroxid, kvarts, tegelkross mm). Till denna grupp av material kan också räknas avfall från metallindustrier (slagg, spån och glödskal etc) då dessa restprodukter kan användas för utfällning av metaller i lakvatten genom redoxreaktioner.

Den andra gruppen omfattar material som påverkar deponins permeabilitet och gasdiffusivitet. I regel är dessa material avsedda att fungera som tätskikt, det vill säga för inkapsling av deponin. Målet är då att minimera inträngningen av både nederbörd och/eller syre. En rad olika material har sådana egenskaper. Ett vanligt tekniskt mål är att tätskiktets permeabilitet skall vara bättre än 10^{-9} m/s (50 l/m^2 * år). Detta kan åstadkommas till exempel med kompakterad naturlig (illitisk) lera. Även olika restprodukter är aktuella, så som olika blandningar mellan aska och cement eller restprodukter från papperstillverkning. Även blandningar av energiaskor och rötslam samt andra smetrester från pappersbruk har använts med viss framgång. Även skogsindustriella slammer ihop med askor ger låg permeabilitet.

Nedan presenteras ett antal olika restprodukter som kan användas vid efterbehandling av historiska gruvområden.

2.4.1 Askor

Askor produceras som restprodukt vid ett flertal olika anläggningar, exempelvis biobränslepannor och avfallsförbränningspannor, och dominerar bland alkaliska restprodukter. Därtill kommer askor som uppstår som resultat av förbränning vid pappersbruk och sågverk.

Askor innehåller både höga halter hydroxider (initialt högt pH) och karbonater (långvarig buffrande förmåga), vilket gör dem mycket lämpliga för efterbehandling av vittrat historiskt gruvavfall.

Under 2006 producerades totalt ungefär 1 250 000 ton aska i Sverige (Engfeldt, 2007). Sett ur den totala produktionen av askor i Sverige utgörs ungefär 640 000 ton av bottenaska. Bottenaskorna är ofta inte lämpliga för efterbehandling av gruvavfall till följd av sina geotekniska egenskaper. Återstår gör då 610 000 ton askor (flygaska och blandningar av flygaska/bottenaska) varav ungefär 78% används idag. Följaktligen återstår 134 000 ton flygaskor per år som idag deponeras som möjligen skulle kunna användas för efterbehandling av historiskt gruvavfall.

Fram till år 2050 (då samtliga prioriterade förorenade områden skall vara åtgärdade enligt Naturvårdsverket) skulle alltså ungefär 5 400 000 ton vara tillgängliga för efterbehandling av gruvavfall. Med tanke på den framtida energiförsörjningen och förbudet mot deponering av organiskt material är det dock troligt att den tillgängliga mängden askor kommer att öka i framtiden. Med ett konservativt antagande om ökad askproduktion borde alltså den totala mängden för efterbehandling av gruvavfall fram till 2050 vara minst 6 700 000 ton i hela Sverige. Det ska dock kommas ihåg att en stor del av dessa askor produceras i delar av landet som saknar gruvavfall i behov av efterbehandling. Ett grovt uppskattning ger vid handen att möjligen 3 000 000 ton aska kan användas vid efterbehandling av vittrat gruvavfall.

2.4.2 Grönlutsslam

Grönlutsslam (består i huvudsak av Na_2S och Na_2CO_3 med spår av hydroxider) är en restprodukt som uppstår i botten av sodapannan vid förbränning av svartluten.
Grönlutsslammet ger ett högt pH med hög buffrande förmåga samt reducerande förhållanden.
Deponerade respektive producerade årliga mängder inom de olika länen har inom ramen för detta projekt inte varit möjliga att erhålla. Dock torde de totala mängderna inte vara helt ointressanta, speciellt eftersom grönlutsslammet idag inte har någon alternativ användning.

2.4.3 Mesa

Mesa eller mesakalk är en restprodukt som återanvänds vid tillverkning av pappersmassa men som ofta uppstår i överskott varför deponering krävs.
I huvudsak består mesan av $CaCO_3$ med mindre mängder $Ca(OH)_2$. Detta ger ett högt initialt pH med en hög buffrande förmåga.
Deponerade respektive producerade årliga mängder inom de olika länen har inom ramen för detta projekt inte varit möjliga att erhålla. Dock torde de totala mängderna inte vara helt ointressanta.

2.4.4 Rötslam och skogsindustriella slammer

Rötslam produceras i huvudsak vid de kommunala avloppsreningsverken och kan användas som syreförbrukande skikt (syrediffusionsspärr) eller växtetableringsskikt. Vid gammalt vittrat avfall bör dock syrefria förhållanden undvikas. Som påpekats ovan

kommer syrefria betingelser att leda till reduktion av fast järn(III) till löst järn(II), tills sulfidproduktion immobiliserar även järn(II). Resultatet blir att t ex de förekommande järnoxyhydroxiderna (exempelvis ferrihydrit ($Fe(OH)_3$) och götit (FeOOH)) löses upp och dess metallsorberande egenskaper upphör i systemet. Även varpmaterialet och dess stabilitet påverkas då järn(III) vid nära syrefria betingelser övertar syrets roll vid oxidation av sulfider. Nettoresultatet blir att vittringen fortskrider samtidigt som en mindre andel av de mobiliserade metallerna kommer att sorberas. När järn(II) kommer i kontakt med syre sker dessutom en försurning genom att den bildar järn(III) och reagerar med vatten under bildning av ferrihydrit. Slam från skogsindustrin har till skillnad från rötslam inte lika stort läckage av näringsämnen till omgivningen.

Deponerade respektive producerade årliga mängder inom Bergslagslänen har inom ramen för detta projekt inte varit möjliga att ta fram. Dock torde de totala mängderna inte vara helt ointressanta då de alternativa användningsområdena är begränsade till följd av olika regelverk (exempelvis för återföring till jordbruks- och skogsmark).

2.4.5 LKD/CKD

LKD (Lime Kiln Dust) och CKD (Cement Kiln Dust) erhålls från filter vid bränning av kalk respektive cement. Materialet består av en blandning av $CaCO_3$ och CaO, vilket både ger ett högt initialt pH och en långvarig buffertverkan.

2.5 Sammanfattning

Nedan följer en sammanfattning av vilka typer av restprodukter som finns att tillgå inom Bergslagslänen. I föreliggande studie har det dock varit svårt att få fram detaljerade uppgifter kring vilka restprodukter och vilka volymer som de olika privata aktörerna producerar samt vilken avsättning som finns idag.

- Pappersbruk finns inom hela Bergslagsregionen. Producerade restprodukter av intresse för denna studie är grönlutsslam, mesa, slammer och aska.
- Biobränslepannor både för energi- och värmeproduktion samt vid pappersbruk. Sannolikt finns en årlig produktion om ungefär 134 000 ton askor att tillgå för efterbehandling av historiskt gruvavfall. Med en ökande energiproduktion samt förbud mot deponering antas det finnas 6 700 000 ton askor att tillgå fram till år 2050 i hela Sverige. Av dessa antas 3 000 000 ton vara tillgängliga i närheten av vittrat gruvavfall.
- Kommunala avloppsreningsverk finns i samtliga kommuner. Producerade mängder rötslam samt eventuell nuvarande avsättning är ej kända.
- Stålverk producerar slagg och andra metallrester samt har möjligen även äldre deponier med intressant material.

När det gäller de övriga alkaliska materialen uppskattas den årliga produktionen vara 220 000 ton grönlutsslam och 133 000 ton mesa (Bjurström, 2002) samt en okänd mängd av de övriga alkaliska restprodukterna (bland annat LKD och slagger). Ett mycket konservativt antagande med en nyttjandegrad om ungefär 80% ger en uppskattning om att de övriga alkaliska restprodukterna borde kunna erhållas i mängder

om minst 70 000 ton årligen i Sverige, vilket skulle ge ett ytterligare tillskott om 2 800 000 ton fram till år 2050.

Sammanlagt borde det inom hela landet finnas ungefär 9 500 000 ton alkaliskt material att tillgå för efterbehandling av historiskt gruvavfall fram till år 2050. Räknat på de områden som har problem med vittrat gruvavfall torde ungefär 4 000 000 ton alkaliska restprodukter vara tillgängliga för efterbehandling fram till år 2050.

2.6 Behov av efterbehandling

2.6.1 Metoder för efterbehandling av historiskt gruvavfall

Nedan presenteras en kort översikt över vilka efterbehandlingsmetoder som skulle kunna användas för historiskt gruvavfall med hjälp av olika restprodukter.

Övertäckning

Övertäckning av gruvavfall för att förhindra vidare kontakt med syre och vatten är för närvarande den vanligaste efterbehandlingsmetoden för modernt gruvavfall. För historiskt gruvavfall är det inte alltid lämpligt att täcka avfallet då reducerande förhållanden kan uppstå med oförändrad eller till och med ökad utlakning som följd. Detta sker sannolikt för järn vid deponin i Bersbo, Östergötland, där en del av en deponi med historiskt gruvavfall täcktes över med Cefyll i slutet av 1980-talet (Karlsson och Bäckström, 2003). Studier närmare 20 år efter efterbehandlingen har dock visat på kraftigt sjunkande halter metaller i både ytvatten och sediment nedströms gruvområdet (Karlsson och Bäckström, 2003; Karlsson et al., 2005; Ekholm et al., 2007).

Det finns fler exempel på goda resultat där historiska deponier har täckts, till exempel med aska och blandningar av aska och rötslam. Askan tillförs dels för att inträngande vatten skall ha ett högre pH, men också för att minska infiltrationen av vatten då askan brinner ihop med det reaktiva gruvavfallet. Rötslam används i huvudsak som växtetableringsskikt. Ett exempel är Ervalladeponin utanför Örebro där pH i det nedströms liggande diket har ökat (Bäckström och Johansson, 2004; Bäckström och Karlsson, 2006).

Injektering och inblandning

För att undvika problemen som kan uppstå när vittrat gruvavfall blir reducerat kan man istället för täckning blanda in eller injektera alkaliska material i deponierna för att erhålla en nettoneutralisering av avfallet med en fastläggning av metallerna som följd (Sartz och Bäckström, 2007). Inblandning kan antingen ske med hjälp av hjul- eller larvburna fordon. Att använda maskinella metoder betyder att inblandningen av alkaliskt material blir jämnt fördelat i avfallet. En nackdel är att deponiernas utseende störs då en effektiv behandling kan kräva omflyttning av massor. Inblandningsdjupet blir relativt begränsat vilket kan vara begränsande för effektiviteten i de fall som deponierna är djupa. Genom att injektera det alkaliska materialet som en slurry kan de kulturhistoriska intressena i högre grad bevaras eftersom deponierna kan behålla sin ursprungliga utformning och yta. För områden med stora kulturhistoriska bevarandeintressen kan till och med ytan lämnas i stort sett orörd.

Injektering och inblandning kan genomföras med en rad olika alkaliska material såsom aska, mesa, grönlutsslam och olika kalkbiprodukter. Det ska dock kommas ihåg att gruvavfall med höga halter arsenik inte alltid lämpar sig för behandling med pH-höjande åtgärder. Höjning av pH kan leda till en kraftigt ökad utlakning av arsenik då arsenik ofta förekommer som anjon i vittrat avfall. I sådana situationer krävs i regel behandling av lakvattnet som lämnar deponin.

Filterlösningar

Även efter en efterbehandling av en historisk gruvavfallsdeponi kan det förekomma mindre flöden surt metallhaltigt lakvatten från deponin. Som komplement till de mer stadigvarande efterbehandlingsmetoderna kan olika filterlösningar vara effektiva. Filterlösningar kan vara att rekommendera vid deponier som har kraftiga läckage av arsenik eller andra metaller som har förekomstformer med ringa adsorption. Utformningen av filtren kan beroende på omständigheter variera från infiltrationsdammar till mobila filterenheter.

Gruvvatten

Även förekomsten av utläckande gruvvatten kan ställa till med störningar i omgivningen. Åtgärder kan antingen riktas mot att neutralisera gruvvattnet innan det strömmar ut i omgivningen eller genom att behandla det vid utströmningspunkten innan det når omgivningen. Samtliga uppräknade åtgärder kan nyttiggöra alkaliska restprodukter antingen genom direkt tillsats i gruvsystem eller genom konstruktion av neutraliserings- och fällningsdammar samt som delar i filterlösningar.

2.6.2 Materialbehov

Varp och slagg

Praktiska studier har visat på att åtgången av alkaliska material vid efterbehandling genom inblandning är ungefär 10-15% (Sartz och Bäckström, 2007).

Efterbehandlingsbara volymer historiskt gruvavfall är i storleksordningen 3 270 000 m^3 varp och 1 600 000 m^3 slagg (Tabell 1). Med en ungefärlig densitet om 1,7 ton/m^3 blir den totala efterbehandlingsbara volymen 4 870 000 m^3 motsvarande 8 280 000 ton. Med en antagen inblandning av 10-15% ger detta ett behov av alkaliska material om sammanlagt 828 000-1 240 000 ton.

Sandmagasin

När det gäller sandmagasin är den efterbehandlingsbara volymen 14 270 000 m^3 (Tabell 1). Med en antagen medelmäktighet om 5 m ger detta en total yta om 2 900 000 m^2. Nedfräsning av alkaliskt material (50%) i den översta metern (ger motsvarande mängder buffrande material sett ur hela avfallsmängden). Detta ger ett behov av 1 450 000 m^3 (motsvarande ungefär 3 000 000 ton) alkaliska material.
Nedfräsning av alkaliska material i vittrade sandmagasin tillåter infiltration av alkaliskt vatten för att neutralisera det sura lakvattnet. Vid efterbehandling med denna metod bör dock komplettering med buffrande filterlösningar kring förekommande utskov ske.

Gruvvatten

Några underlag finns inte för att kunna bedöma hur mycket utläckande gruvvatten som är i behov av åtgärd. Det är dock mycket troligt att det finns gruvvatten i varierande

behov av åtgärder på flertalet historiska gruvområden. Det har dock inte varit möjligt att skatta behovet, vilket gör att behov av alkaliska restprodukter inte har beaktats för detta ändamål i de senare beräkningarna.

Sammanfattning

För att effektivt kunna efterbehandla samtliga prioriterade objekt i Dalarnas, Västmanlands och Örebro län krävs en total mängd alkaliska material om 3 800 000-4 200 000 ton. Till detta kommer de mängder som krävs för olika filterlösningar kompletterande de mer långvariga åtgärderna. Till dessa objekt kommer också objekt i Östergötlands, Värmlands län och övriga län i det egentliga Bergslagen. Så om antalet objekt i de redovisade länen skulle vara något överskattade torde den uppskattade totalsumman för Bergslagen ändå vara rimlig.

2.6.3 Ekonomi och logistik

För närvarande föreligger en skatt om 435 kr för varje ton torrsubstans restprodukter som läggs på deponi. Detta betyder att det finns stora ekonomiska incitament för nyttiggörande av restprodukter samtidigt som värdefulla naturresurser kan sparas. I teorin betyder detta att restproduktsägarna kan låta transportera restprodukterna och/eller bidra med ytterligare finansiering om restprodukterna inte behöver deponeras upp till ett totalt värde om 435 kr/ton. I praktiken finns det dock en viss konkurrens (bland annat sluttäckning av kommunala deponier och återföring till skogsmark) om askorna (i synnerhet biobränsleaskorna) och därför bedöms inte den verkliga kostnaden för avyttring för producenten överstiga 100 kr/ton.
Schablonmässigt är transportkostnaden ungefär 13-14 kr per ton och mil och kostnaden för lastning ungefär 10 kr/ton. Med nuvarande lagstiftning och rådande marknadsläge betyder detta att producenten av restprodukterna kan lasta och köra varje ton material i ungefär 7 mil (tur och retur) för den lägsta kostnaden. Den rimliga maxsträckan för fri leverans av biobränsleaskor blir därmed i praktiken 10 mil. Farligt avfallaskor och andra alkaliska restprodukter som producenten inte kan få avsättning för lika lätt kan sannolikt dock levereras med betydligt bättre ekonomi (längre körsträcka alternativt ytterligare finansieringsbidrag till efterbehandlingsprojektet upp till maximalt deponikostnaden).

För att kunna göra en rimlig bedömning om vid vilka typer av avfallsdeponier som maskinell inblandning av alkaliska material är mest ekonomisk lämplig jämfört med injektering bör följande ekonomiska faktorer kännas till: grävning i själva avfallet uppskattas till en kostnad om 40-50 kr/ton avfall medan injektering av aska beräknas kosta 400 kr/ton aska (Wikman et al., 2003).

2.7 Sammanfattning

Inom flera av Bergslagslänen bedöms det finnas i storleksordningen 3 270 000 m^3 varp, 14 300 000 m^3 sand och 1 600 000 m^3 slagg som är aktuella för efterbehandling. Det står därmed klart att det finns ett stort behov av efterbehandlingsåtgärder.

Behovet av alkaliska restprodukter för efterbehandling av samtliga prioriterade historiska gruvobjekt är i storleksordningen 3 800 000-4 200 000 ton.

Det är också rimligt att anta att de alkaliska restprodukterna producerade inom det aktuella området teoretiskt kan bidra med i storleksordningen 4 000 000 ton (varav 3 000 000 ton askor) fram till 2050 som är det årtal då Naturvårdsverket (enligt miljömålet Giftfri Miljö) anser att samtliga prioriterade förorenade områden skall vara åtgärdade. Med nuvarande kostnader för avsättning skulle dessa mängder bidra med en ekonomi motsvarande ungefär 0,4-1,7 miljarder kr till efterbehandlingsprojekten. Vid nyttjande av farligt avfallaskor och andra restprodukter som idag deponeras motsvarande 25% av de totala mängderna blir det troliga ekonomiska tillskottet 0,7 miljarder kr. Detta motsvarar en stor andel av de 2-3 miljarder kr som Naturvårdsverket uppskattar att det kommer att kosta att åtgärda de historiska gruvområdena i Sverige. Dessutom kommer stora mängder naturliga material såsom morän och lera kunna användas till andra ändamål alternativt lämnas orörda.

Energiaskor är den primära alkaliska restprodukt av kvantitativ betydelse. Det bör emellertid påpekas att historiska material kan komma till användning under vissa förutsättningar. I de fall där alkaliska restprodukter och blandningar av dem idag utgör en miljöbelastning kan positiva synergieffekter erhållas genom att använda dem för åtgärder av historiskt gruvavfall.

Den sannolikt mest lämpliga gången vid efterbehandling av historiska gruvavfallsdeponier är därmed åtgärder under en längre tidsperiod (flera år) för att inte behöva transportera alkaliska material onödigt långa sträckor. Lokala entreprenörer kan lämpligen arbeta med någon form av beting för att också kunna nyttja maskinparken kostnadseffektivt under perioder med lägre arbetsbelastning.

3 Utförda försök

3.1 Inledning och syfte

Försöken utfördes i tre delar där det inledande försöket utfördes på laboratoriet. Laboratorieförsöken syftar dels till att studera behovet av alkaliska material för att neutralisera den förekommande syran i gruvavfallet. Laboratorieexperimenten syftar också till att skapa ett underlag inför hur skalproblemen mellan laboratorieexperiment och fältskala skall kunna hanteras bättre. Utöver skillnaden i skala mellan laboratorie- och fältförsök uppstår också skillnader i syresättning, flödesvägar etc. Väl utprovade laboratorieexperiment gör att det blir enklare att bedöma hur olika åtgärder kommer att fungera i fält.
Försöken i fältskala utgörs dels av stabiliseringsförsök och dels av filterförsök. Stabiliseringsförsöken angriper källtermen och syftar till att genom inblandning eller injektering höja pH i avfallet och minska utlakningen av metaller. Filterförsöken syftar till att med hjälp av bland annat alkaliska restprodukter ta hand om det eventuella sura lakvatten som trots efterbehandling av källtermen lämnar deponin.

3.2 Materialkaraktärisering

Gruvavfallet kommer från Ljusnarsbergsfältet i Kopparberg (Sartz, 2006) som upptäcktes mellan 1613 och 1626 (Carlborg, 1934). Malmen bestod i huvudsak av kopparkis ($CuFeS_2$), magnetkis (FeS), pyrit (FeS_2) och något magnetit (Fe_3O_4) (Tegengren, 1924). I vissa delar av gruvan återfanns också blyglans (PbS) och zinkblände (ZnS). Den totala produktionen av garkoppar är uppskattad till 6 000-6 500 ton (Carlborg, 1934). Avfallet är idag kraftigt vittrat. Innan användning slogs bildade aggregat sönder och endast storleksfraktionen mindre än 13 mm användes..
Till stabiliseringsförsöken har fyra olika alkaliska material valts ut. För att representera skogs- och pappersindustrin som för närvarande deponerar ett flertal olika alkaliska material har mesa (i huvudsak $CaCO_3$ och mindre mängder CaO), grönlutsslam (högt innehåll av Na_2CO_3 och Na_2S) och aska från en barkpanna valts ut. Samtliga material härrör från Frövifors bruk. Till detta har flygaskan från en större producent av el- och värme valts ut. Den valda flygaskan är en delvis karbonatiserad bioaska (åldrad på deponi) från E.ON Värme i Örebro (CFB-panna). Totalhalter och lakbara halter för de olika ingående materialen presenteras i Tabell 4 och Tabell 5. Under filterförsöken har ytterligare material använts som dock inte är karaktäriserade ännu.

Alla använda material (gruvavfall, mesa, grönlutsslam, aska Frövi och aska E.ON) lakades vid L/S 2 och 10 för att studera deras enskilda kemi i kontakt med bara vatten. Därtill analyserades också totalhalterna av metaller i de olika materialen.

3.3 Laboratorieförsök

Det inledande laboratorieförsöket fokuserar på interaktionen mellan ett vittrat historiskt gruvavfall och fyra olika alkaliska restmaterial. Syftet med försöket är att bedöma vilka mängder av de olika alkaliska materialen som krävs för att neutralisera den förekommande syran och minska metalläckaget från gruvavfallet. Dessutom studeras

långtidseffekter och effekten av höga L/S (urtvättningseffekter) som i större skala tar mycket lång tid att studera.

3.3.1 Metodik

Under försöket tillsattes fyra olika alkaliska material (mesa, grönlutsslam, aska Frövi och aska E.ON) i olika proportioner till ett vittrat surt gruvavfall.
Olika proportioner prövades och pH mättes efter ett par timmar. Till följd av det höga pH i prover med aska E.ON beslutades det att detta material skulle användas med lägre tillsatser i jämförelse med de övriga materialen. För mesa, grönlutsslam och aska Frövi användes tillsatser om 5, 10, 15, 20, 30 och 50% medan för aska E.ON användes tillsatser om 3, 5, 7, 10, 20 och 30%. Sammanlagt 5 g fast material användes i centrifugrör med volymen 50 ml. Rören fylldes sedan med ultrarent vatten till ett totalt L/S om 10. Vid varje provtagning togs 10 ml lösning ut och ersattes med nytt vatten. Mellan provtagningarna skakades rören i vändskak.
Provtagning utfördes efter 1 dag (L/S 10), 4 dagar (L/S 12), 8 dagar (L/S 14), 28 dagar (L/S 16) och 65 dagar (L/S 18). En grov överslagsberäkning ger vid handen att L/S 18 ungefär motsvarar tidsskalan 180 år (antaget 2 m avfallsmäktighet (densitet 1,5 ton/m^3) och en årlig avrinning om 300 mm).

3.4 Stabiliseringsförsök

3.4.1 Inledning

Stabiliseringsförsöken syftar till att simulera en injektering eller stabilisering där vittrat gruvavfall blandas upp med ett alkaliskt material för att neutralisera befintlig syra och därmed öka fastläggningen för de förekommande metallerna. Under goda förutsättningar kan de alkaliska materialen också reagera med gruvavfallet och bilda svårgenomträngliga skikt (vilket minskar mängden lakvatten) samt genom passivering även minska den förekommande vittringen.

3.4.2 Metodikval

För att undvika problemen som kan uppstå när vittrat gruvavfall blir reducerat (reduktiv upplösning av sekundära järnoxyhydroxider samt järn(III) driven pyritvittring) kan man istället för täckning blanda in eller injektera alkaliska material i deponierna för att erhålla en nettoneutralisering av avfallet med en fastläggning av metallerna som följd (Sartz och Bäckström, 2007). Inblandning kan antingen ske med hjälp av hjul- eller larvburna fordon. Att använda maskinella metoder betyder att inblandningen av alkaliskt material blir jämt fördelat i avfallet. En nackdel är att deponiernas utseende störs då en effektiv behandling kan kräva omflyttning av massor. Inblandningsdjupet blir relativt begränsat vilket kan vara begränsande för effektiviteten i de fall som deponierna är mäktiga. Genom att injektera det alkaliska materialet som en slurry kan de kulturhistoriska intressena i högre grad bevaras eftersom deponierna kan behålla sin ursprungliga utformning och yta. Metodiken kan väljas efter de platsspecifika förutsättningarna såsom kulturskydd, hydraulisk konduktivitet, blockstorlek, vittringsgrad etc. För områden med stora kulturhistoriska bevarandeintressen kan till och med ytan lämnas i stort sett orörd.

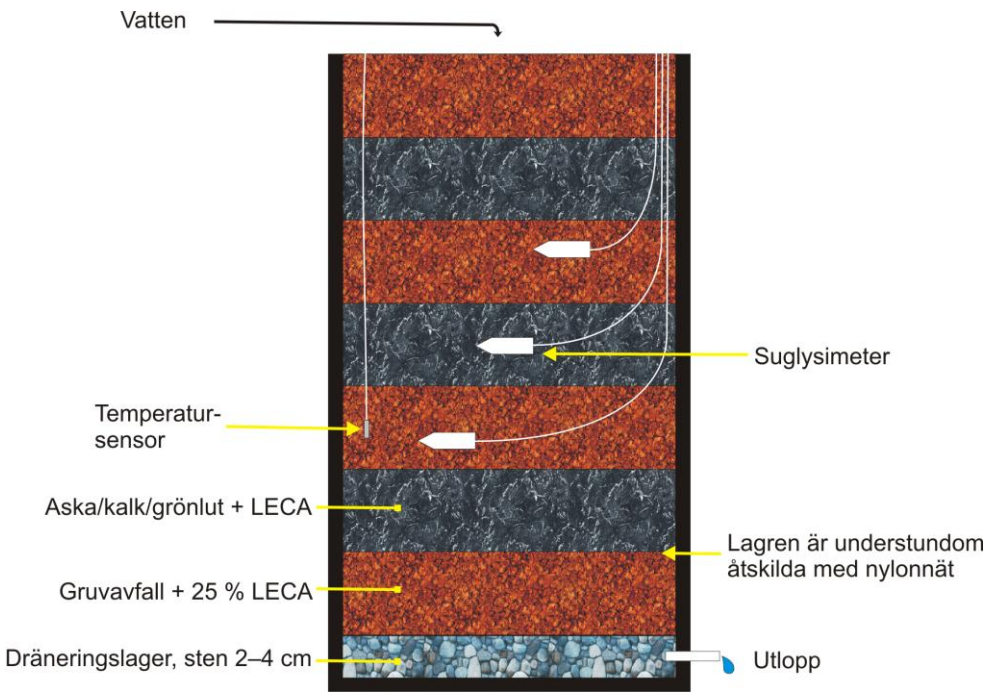
Injektering och inblandning kan genomföras med en rad olika alkaliska material såsom aska, mesakalk, grönlutsslam eller olika filterkalkbiprodukter. Det ska dock kommas ihåg att gruvavfall med höga halter arsenik inte alltid lämpar sig för behandling med pH-höjande åtgärder.

Under stabiliseringsförsöken ligger fokus på lokala material som kan tillföra alkalinitet till gruvavfallet. För försöken har mesa, grönlutsslam och två olika askor (aska Frövi och aska E.ON) valts ut.

3.4.3 Utförande

Uppbyggnad av försöken

Stabiliseringsförsöken är tänkta att simulera de förändringar som sker (både kemiska och hydrauliska) när ett vittrat och surt historiskt gruvavfall blandas med ett starkt alkaliskt material. Syftet med den alkaliska inblandningen är att neutralisera den förekommande syran, neutralisera den syra som bildas i framtiden och fastlägga de tungmetaller som har frigjorts vid vittringen. Fastläggning av tungmetaller förväntas ske genom både utfällning och sorption till förekommande sekundära järnoxyhydroxidutfällningar.



Figur 2. Principskiss över tunnorna med stabiliseringsförsök. De röda lagren illustrerar det vittrade gruvavfallet och de svarta lagren de alkaliska materialen.

Figure 2. Principal outline of the stabilization systems. Red layers illustrate the mine waste and the black layers the alkaline materials.

Tekniska specifikationer

För stabiliseringsförsöken valdes PE-rör där en botten svetsades dit. Höjden på ”tunnorna” är 1,5 m och diametern 0,8 m (volymen ungefär 0,7 m^3). I botten monterades en tätad genomföring för tappning av lakvatten. Invid genomföring monterades ett plastnät med ett grövre material ovanpå för att undvika igensättningar.

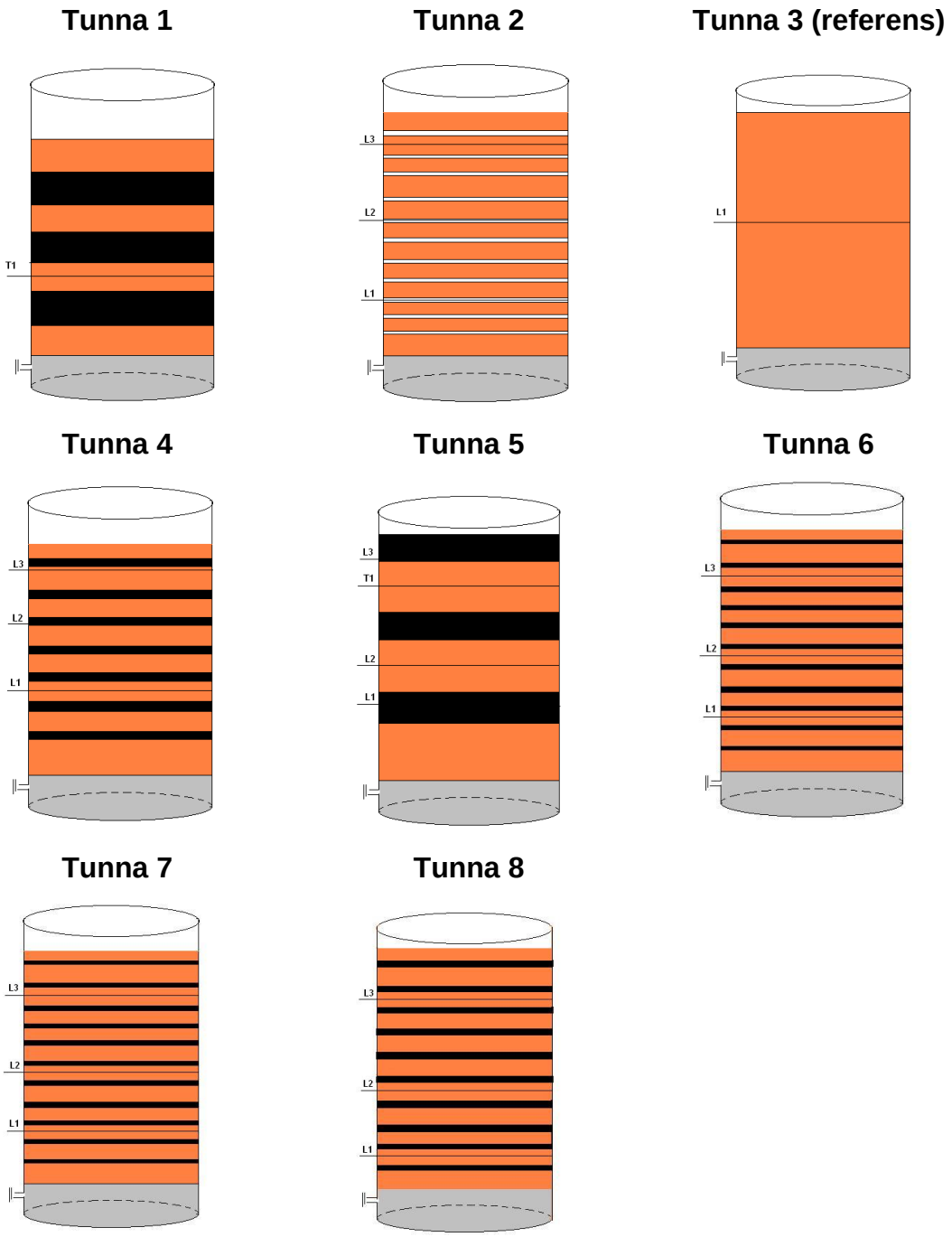
Gruvavfall samt de alkaliska materialen lades lagervis i tunnorna med hjälp av spade och skottkärra. Antalet lager såväl som andelen alkaliska material varierade mellan de olika systemen (se principskiss i Figur 2). För att minska risken för igensättning av systemen tillsattes också ungefär 25% lecakulor i samtliga lager. Genom denna tillsatts av inert material är tanken att öka den hydrauliska konduktiviteten.

De 8 tunnorna byggdes upp med dels olika material, olika lagertjocklekar och olika antal lager. Endast en typ av alkaliskt material användes i varje enskilt system. Innehållet i de olika tunnorna presenteras i Tabell 2. Tunnornas uppbyggnad presenteras också grafiskt i Figur 2. I samtliga system återfinns gruvavfall i det understa lagret.

Tabell 2. Beskrivning av de olika stabiliseringssystemen.

Table 2. Description of the different stabilisation systems.

System	Andel alkali (%)	Alkali	Typ av alkali	Antal alkaliska lager
T1	50	Fröviaska	Oxid/hydroxid	3
T2	10	Mesa	Karbonat/hydroxid	11
T3	0			0
T4	10	Fröviaska	Oxid/hydroxid	7
T5	25	Grönlutsslam	Karbonat/hydroxid	3
T6	10	Grönlutsslam	Karbonat/hydroxid	11
T7	10	E.ON-aska	Hydroxid/karbonat	11
T8	25	E.ON-aska	Hydroxid/karbonat	10



Figur 3. Principskiss över uppbyggnaden hos samtliga stabiliseringsförsök. Rött illustrerar det vittrade gruvavfallet, svart illustrerar alkaliskt material (aska och grönlutsslam) och vitt illustrerar mesakalk. Grått illustrerar det genomsläppliga lagret i botten av varje tunna. L anger lysimeter medan T anger termometer.

Figure 3. Principal outline for all stabilization systems. Red illustrates the weathered mine waste, black illustrates the alkaline materials (ash and green liquor dreg) and white illustrates mesa. Grey illustrates the permeable layer at the bottom of every system. L indicates suction cup and T indicates thermometer.

Bevattning

Bevattning av systemen har skett intermittent för att efterlikna verkliga förhållanden med torrperioder mellan nederbördstillfällena. Till en början tillsattes 60 liter vatten vid varje tillfälle till varje system tills vatten erhölls i botten av tunnorna. Därefter har endast 30 liter vatten tillsatts ungefär varannan vecka. Fram till och med slutet av 2008 har mellan 610 och 640 liter vatten tillsatts varje system. Beräknat på utgående volymer har ett vätske-fastfasförhållande (L/S) på mellan 0,6 och 0,7 erhållits i de olika systemen. Skillnader i L/S mellan de olika systemen kan hänföras till olika vattenhållande förmåga mellan de olika materialen. Den tillförda vattenvolymen motsvarar drygt 5 år av naturlig nederbörd (antaget en årlig avrinning om 300 mm).

Provtagning och fältmätningar

Provtagning utfördes ungefär varannan vecka förutom på sommaren då en längre torrperiod simulerades. På kvällen inför varje provtagning tömdes det vatten ut som stod i botten på tunnan varpå tunnan bevattnades med nytt vatten. Efterföljande morgon togs prov på det vatten som återigen stod i botten på tunnan. Proceduren utfördes för att erhålla ett färskt lakvatten som inte har genomgått några eventuella kemiska förändringar under tiden sedan den förra provtagningen.

Vid ett tillfälle noterades också i vilken takt som lakvattnet rinner igenom materialen för att kunna bedöma den relativa genomsläppligheten gentemot den obehandlade referensen.

I samband med provtagningen mättes pH, elektrisk konduktivitet, redoxpotential och syre med direktvisande instrument direkt i det rinnande vattnet. Kalibrering av pH-elektroden utfördes inför varje mätning vid pH 4 och 7.

Delprover för analys av metaller respektive Fe(II) konserverades med koncentrerad salpetersyra respektive svavelsyra. Delprov för analys av alkalinitet och anjoner (klorid, sulfat och fluorid) uttogs okonserverat för filtrering och senare analys på laboratoriet.

3.5 Filterförsök

3.5.1 Inledning

Filterförsöken syftar till att simulera konstruktionen av passiva filter eller reaktiva barriärer där ett surt metallhaltig lakvatten mynnar från en deponi.

3.5.2 Metodikval

Även om ett surt gruvavfall har stabiliserats kommer det sannolikt ändå finnas behov av att behandla uppkommet metallhaltigt lakvatten. Även mindre gruvavfallsdeponier kan behandlas enbart med filterlösningar. Tanken med filterlösningen är att i olika steg först alkalisera det sura lakvattnet utan att oxidera det, följt av ett oxiderande steg där järn kan falla ut för att sedan avsluta filtersektionerna med ett polerande och fastläggande steg.

Val av material

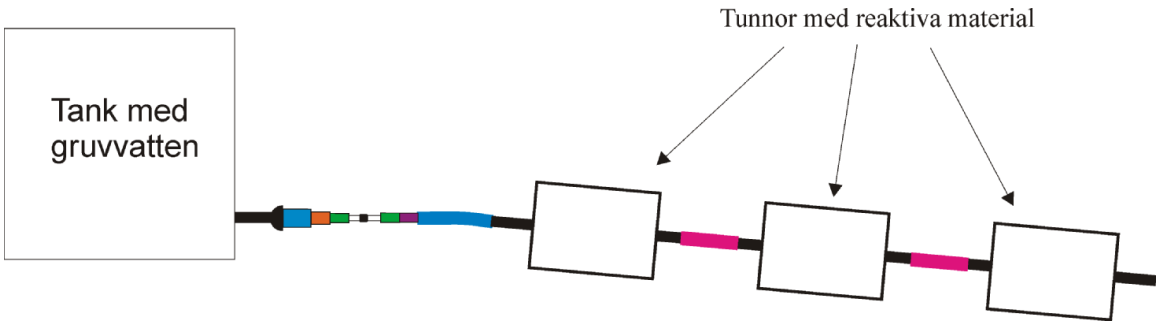
Det finns ett stort antal olika typer av restprodukter som var för sig eller i kombination med varandra kan användas för efterbehandling av surt lakvatten.

Under filterförsöken ligger fokus på material som kan tillföra alkalinitet till lakvattnet, lufta vattnet i efterföljande sektion och material för polering och fastläggning innan det når recipienten. För försöken har mesa, grönlutsslam, två olika askor (aska Frövi och åldrad E.ON-aska), LKD, LD-sten, tegelkross, lecakulor, vattenverksgranuler (kalcit på silikakärna) och torv (peat nuggets) valts ut.

3.5.3 Utförande

Uppbyggnad av försöken

Filterförsöken är tänkta att simulera det som sker när ett surt lakvatten passerar genom ett passivt filter eller en form av reaktiv barriär.



Figur 4. Principskiss över tunnorna i filterförsöken med tanken som förser försöken med lakvatten. Tunna 1 innehåller ett alkaliskt material, tunna 2 ett passivt material för utfällning av järnoxyhydroxider och tunna 3 ett polerande och fastläggande material.

Figure 4. Principal outline of the filter systems and the reactors supplying the acid water. Section 1 contains an alkaline material, section 2 a passive material for precipitation of iron oxyhydroxides and section 3 a final polishing and immobilization step.

Tekniska specifikationer

För filterförsöken valdes PE-rör där gavlar svetsades dit. Längden på ”tunnorna” är 1,5 m och diametern 0,6 m (volymen ungefär 0,5 m^3). Tunnorna är sammankopplade i överkant med EPDM-slang med möjlighet till provuttag mellan de olika sektionerna (Figur 4). I varje sektion finns en mellanvägg monterad för att förhindra att vattnet endast passerar ovanpå materialet.

De använda materialen lades i tunnorna med hjälp av spade och skottkärra. För att minska risken för igensättning av systemen tillsattes också ungefär 25% lecakulor i samtliga alkaliska material. Genom denna tillsatts av inert material är tanken att öka den hydrauliska konduktiviteten.

De 8 filterförsöken byggdes upp med olika material. Innehållet i de olika tunnorna presenteras i Tabell 3.

Tabell 3. Beskrivning av de olika filtersystemen.

Table 3. Description of the different filter systems.

	System	Sektion 1 (Alkaliserande) Typ av alkalinitet		Sektion 2 (Syresättande)	Sektion 3 (Sorption och fastläggning)
Reaktor 1	F1	Aska Frövi	(O/OH)	Tegelkross	Peat nuggets
	F2	Mesa & aska Frövi	(CO_3/OH)	Lecakulor	Peat nuggets
	F3	Aska E.ON	(OH/CO_3)	Tegelkross	Peat nuggets
Reaktor 2	F4	LKD	(O/OH)	Lecakulor	Peat nuggets
	F5	Grönlutsslam	(CO_3/OH)	Tegelkross	Kalkgranuler + peat nuggets
	F6	LD-sten	(O/OH)	Tegelkross	Kalkgranuler + peat nuggets
Tank	F7	LKD	(O/OH)	Lecakulor	Kalkgranuler + peat nuggets
	F8	Mesa & aska Frövi	(CO_3/OH)	Lecakulor	Kalkgranuler + peat nuggets

Tillförsel av lakvatten

Tillförsel av lakvatten till systemen har skett intermittent för att efterlikna verkliga förhållanden med torrperioder mellan nederbördstillfällena. Tillförseln av lakvatten har skett via tre tankar om 1 000 liter. De två första tankarna (reaktor 1 och 2) är fyllda med gruvavfall från Ljusnarsbergsfältet och tillförs gruvvatten från ett närliggande schakt. På detta sätt erhålls ett surt lakvatten med höga järn(II)-halter. Reaktor 1 och 2 förser sektionerna 1-6 med lakvatten. Tank 3 innehåller endast gruvvatten och förser sektionerna 7 och 8 med lakvatten. Från starten våren 2008 fram till slutet av 2008 har lakvatten tillsatts vid 36 tillfällen. Fram till och med slutet av 2008 har ungefär 1 200 respektive 1 700 liter lakvatten tillsatts sektion 1-6 och sektion 7-8. Beräknat på utgående volymer har ett vätske-fastfasförhållande (L/S) på 0,53 för system 1-6 och på 0,75 för system 7 och 8 erhållits. Skillnader i L/S mellan de olika systemen kan främst hänföras till olika flöden från reaktorerna med gruvavfall jämfört med tanken med enbart gruvvatten.

Provtagning och fältmätningar

Provtagning utfördes vid varje tillfälle som vatten tillsattes systemen genom att provta efter reaktorn och efter varje enskild filtersektion.
I samband med provtagningen mättes pH, elektrisk konduktivitet och redoxpotential. Kalibrering av pH-elektroden utfördes inför varje mätning vid pH 4 och 7.
Delprover för analys av metaller respektive Fe(II) konserverades med koncentrerad salpetersyra respektive svavelsyra. Delprov för analys av alkalinitet och sulfat uttogs okonserverat för filtrering och senare analys på laboratoriet.

3.6 Analytiska metoder

pH och elektrisk konduktivitet mättes med en kombinationselektrod och en elektrod (CDM 210, Radiometer) vid 25°C utan omrörning.

Alkalinitet bestämdes genom ändpunktstitrering till pH 5,4 med 0,02 M saltsyra under konstant bubbling med kvävgas. Den använda utrustningen var en ABU93 Triburette ansluten till en TIM900 Titration Manager (Radiometer) och en fristående dator med programvaran TimTalk 9.

Sulfat analyserades med hjälp av kapillärzonelektrofores. Den använda utrustningen var en Agilent ^{3D}CE och bufferten bestod av 5 mM kromat vid pH 8 med 0,5 mM tetradecyltrimetylammoniumbromid (TTAB) för att vända det elektroosmotiska flödet (Jones och Jandik, 1991; Romano et al., 1991). Injektionen gjordes hydrostatiskt vid 10 mbar i 30 sekunder. Innan analysen filtrerades proverna genom 0,40 µm polykarbonatfilter.

Alla vatten analyserades med avseende på grundämnen (Na, Mg, Al, K, Ca, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd och Pb) med en ICP-MS (Agilent 4500). Extern kalibrering användes med ^{103}Rh som internstandard. Kvalitetslösningar kalibrerade mot certifierade referensvatten användes för att kvalitetssäkra analysresultaten.

Järn(II) analyserades med en spektrofotometrisk metod. Till de konserverade proverna sattes ammoniumfluorid (maskering av Fe(III)), 2,4,6-tri(2´-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPTZ; kromofor) och ammoniumacetatbuffert (pH-kontroll). Proverna blandades väl och absorbansen mättes vid 595 nm med en HP-DAD 8453E Spectrophotometer (Hewlett Packard).

3.7 Geokemiska beräkningar

3.7.1 Mättnadsberäkningar

Skattningar av olika mineralfasers mättnad (övermättnad, jämvikt eller undermättnad) har utförts med PHREEQC-2 (Parkhurst and Appelo, 1999) och databaserna MINTEQ och WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991).
Mättnadsindex (SI) definieras som logaritmen av kvoten mellan jonaktivitetsprodukten (IAP) och löslighetsprodukten (K_{so}). Positivt SI (>0.5) indikerar övermättnad, negativt SI (<-0.5) indikerar undermättnad och SI i intervallet -0,5-0,5 betraktas som jämvikt.

4 Resultat och diskussion

I följande kapitel kommer resultaten presenteras för laboratorieförsöken följt av stabiliserings- och filterförsöken i fältskala. Efter varje delkapitel följer en sammanfattning av resultaten för varje försök.

4.1 Materialkaraktärisering

Totalhalter för de olika materialen återfinns i Tabell 4.

Tabell 4. Totalhalter (mg/kg TS) för samtliga material inklusive gruvavfallet. Uppslutning genomfördes i sluten mikrovågsugn med koncentrerad salpetersyra. UD, under detektionsgräns.

Table 4. Total concentrations (mg/kg dw) for all materials including the mine waste. Digestion was performed in a closed micro wave oven using concentrated nitric acid. UD, below detection limit.

	Gruvavfall	Mesa	Grönlutsslam	Aska Frövi	Aska E.ON
Na	490	6 100	4 500	3 500	13 000
K	9 000	830	16 000	15 000	2 400
Ca	20 000	250 000	84 000	110 000	110 000
Mg	6 000	1 500	6 800	8 000	6 600
Al	5 100	UD	15 000	18 000	1 700
Fe	170 000	1 100	5 900	18 000	1 800
Mn	660	340	3 900	4 700	2 900
Cd	4,2	UD	4,1	4,0	1,7
Cu	2 500	UD	35	59	33
Pb	7 500	8,2	48	30	16
Zn	1 600	18	700	1 300	590

Mesakalken är det material med lägst tungmetallhalter medan Fröviaskan har generellt högst halter. Utifrån laktesterna har grönlutsslammet och askorna högst pH och buffertförmåga. E.ON-askans pH och alkalinitet har minskat minst vid L/S 10.

Resultaten från lakningen av de enskilda materialen vid L/S 2 och 10 presenteras i Tabell 5. Det är tydligt att det är en mycket stor skillnad i pH mellan gruvavfallet och de olika alkaliska materialen. Samtliga tillsatsmaterial har också en hög alkalinitet medan grönlutsslammet och aska Frövi också har höga lakbara sulfatkoncentrationer. Halterna av spårelement är däremot tämligen låga jämfört med gruvavfallet. Det ska dock noteras att lakningen av spårelement från tillsatsmaterialen kan komma att öka när pH sjunker vid kontakt med det sura gruvavfallet.

Tabell 5. Lakbara halter (L/S 2 och 10) för samtliga material inklusive gruvavfallet. EC, elektrisk konduktivitet. UD, under detektionsgräns.

Table 5. Leachable concentrations (L/S 2 and 10) for all materials including the mine waste. EC, electrical conductivity. UD, below detection limit.

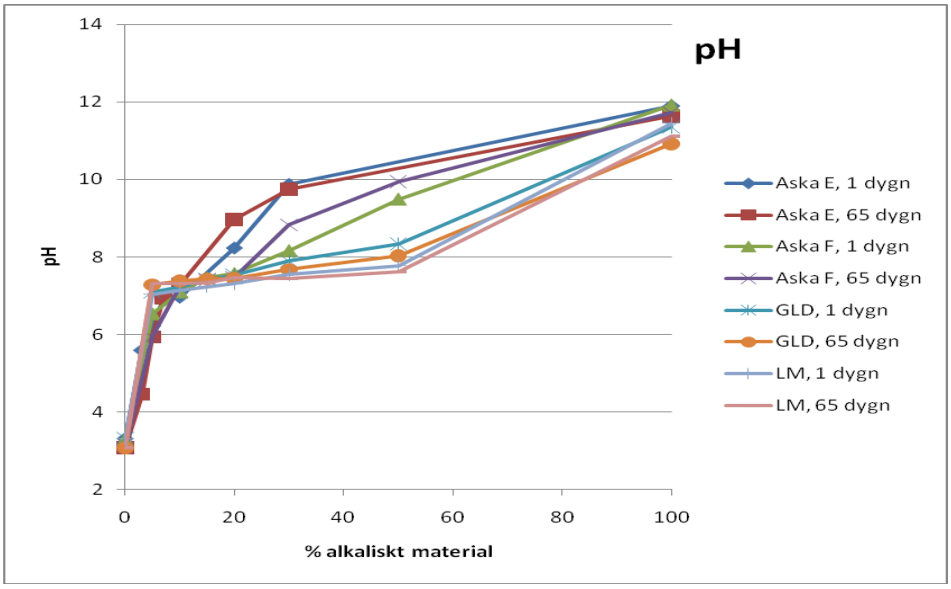
	Gruvavfall		**Mesa**		**Grönlutsslam**		**Aska Frövi**		**Aska E.ON**	
	LS 2	LS 10	LS 2	LS 10	LS 2	LS 10	LS 2	LS 10	LS 2	LS 10
pH	3,1	3,3	11,8	11,3	12,3	12,1	12,3	12,5	13,5	13,0
EC (µS/cm)	2 500	710	2 300	350	22 000	3 000	19 000	4 100	18 000	7 700
Alk (mekv/l)	0	0	16	3,8	120	19	53	15	70	30
Sulfat (mg/l)	-	950	-	UD	-	810	-	570	-	82
Na (mg/l)	2,6	0,73	230	20	650	430	400	92	4 600	130
K (mg/l)	16	6,9	35	3,8	3 400	55	1 500	360	630	610
Ca (mg/l)	510	86	32	20	17	4,3	160	270	15	25
Mg (mg/l)	33	3,8	UD	UD	UD	UD	UD	UD	12	UD
Al (µg/l)	33 000	4 200	UD	UD	28 000	7 400	UD	UD	28 000	15 000
Fe (µg/l)	20 000	2 700	8 900	350	1 500	UD	7 000	4 700	4 300	UD
Mn (µg/l)	2 800	270	250	250	280	250	2 400	2 400	5 800	260
Cd (µg/l)	170	20	5,2	4,9	5,6	4,9	UD	UD	8,4	5,0
Cu (µg/l)	22 000	5 000	13	10	49	7,7	UD	UD	120	17
Pb (µg/l)	3 100	4 200	36	21	30	21	10	UD	41	25
Zn (µg/l)	24 000	2 200	UD	UD	190	UD	170	73	1 300	69

4.2 Laboratorieförsök

4.2.1 Behandlade prover

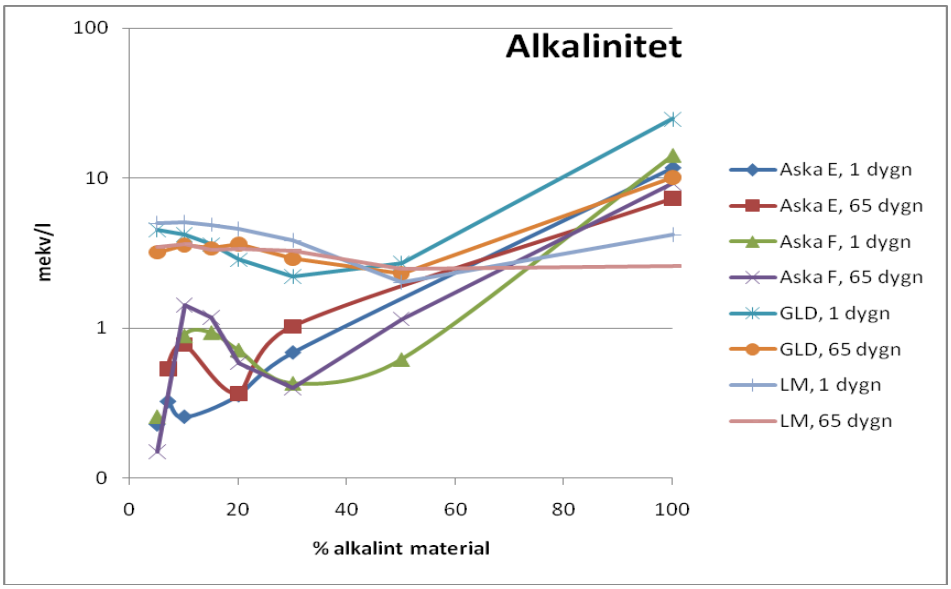
Resultaten från lakningen av de tillsatta proverna indikerar at restprodukterna från pappersmassatillverkningen har en hög neutraliseringsförmåga vilket verkar vara oberoende av mängden tillsatt alkaliskt material (5 eller 50% tillsatt material ger ingen signifikant ökning i pH). Alkaliniteten (Figur 6) till och med minskar med ökande mängd tillsats för karbonatmaterialen (grönlutsslam och mesa). Lägre tillsatser resulterar i lägre pH och en ökad upplösning av kalcit i karbonatmaterialen. Askorna, å andra sidan, är mer beroende av den tillsatta mängden; pH ökar från 4 till 10 när andelen alkaliskt material ökar från 5 till 50% (Figur 5). Med tiden ökar pH för askorna medan det sjunker för karbonatmaterialen (Figur 5). Det kan också noteras att alkaliniteten minskar för karbonatmaterialen, åtminstone för de låga tillsatserna. Detta kan sannolikt delvis förklaras med att askorna har en reaktivitet med tiden som karbonatmaterialen (kalcit) saknar.

Sulfatkoncentrationen är signifikant högre för alla behandlade prover jämfört med de enskilda materialen (Tabell 5). Detta är med största sannolikhet en följd av upplösning av sura sulfatinnehållande sekundärmineraler och minskad sorption till gruvavfallet.



Figur 5. pH i laklösningar från de olika behandlingarna vid provtagningstidpunkterna 1 (1 dygn) och 5 (65 dygn). Aska E, aska E.ON; aska F, aska Frövi; GLD, grönlutsslam; LM, mesa.

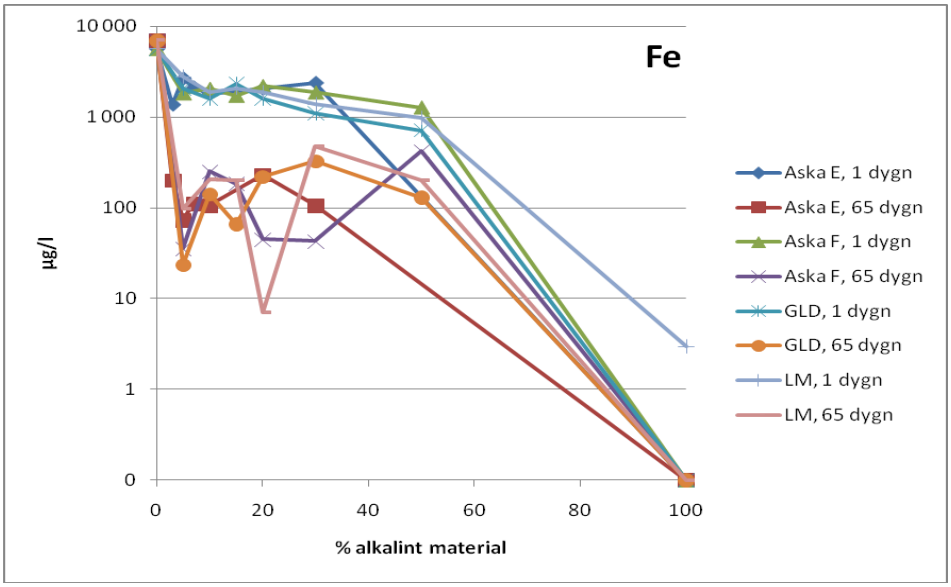
Figure 5. pH in the leaching solutions from the different amendments at sampling times 1 (1 day) and 5 (65 days). Aska E, ash E.ON; aska F, ash Frövi; GLD, green liqour dreg; LM, lime mud.



Figur 6. Alkalinitet (mekv/l) i laklösningar från de olika behandlingarna vid provtagningstidpunkterna 1 (1 dygn) och 5 (65 dygn). Aska E, aska E.ON; aska F, aska Frövi; GLD, grönlutsslam; LM, mesa.

Figure 6. Alkalinity (meq/l) in the leaching solutions from the different amendments at sampling times 1 (1 day) and 5 (65 days). Aska E, ash E.ON; aska F, ash Frövi; GLD, green liquor dreg; LM, lime mud.

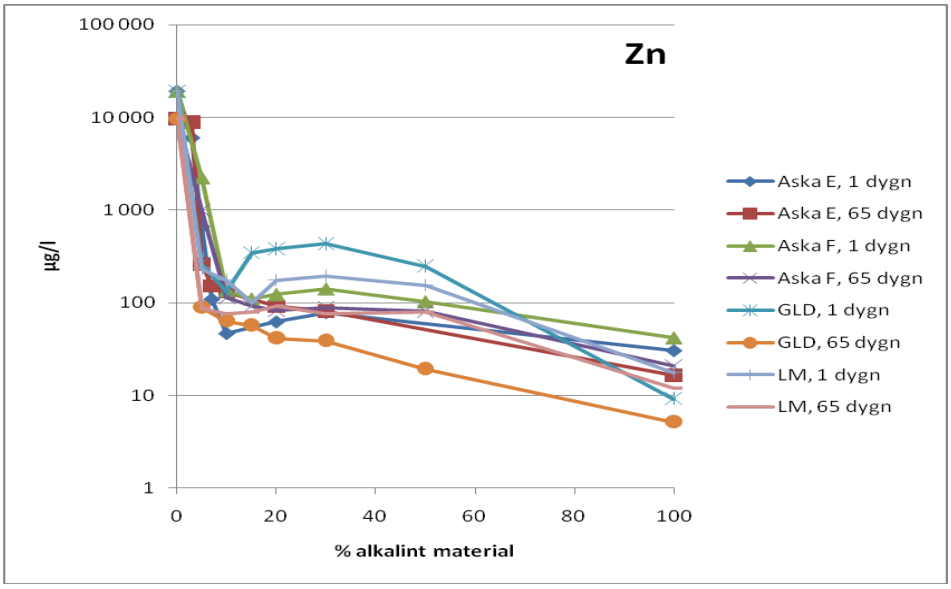
Den minskande kalciumkoncentrationen med ökande tillsats (data visas ej) stödjer teorin om ökad upplösning av kalcit ($CaCO_3$) vid lägre pH. Natriumkoncentrationen (data visas ej) ökar med ökande tillsats och högst koncentrationer återfinns i prover behandlade med grönlutsslam innehållande Na_2S och Na_2CO_3. För järn är det tydligt att det finns en urtvättnings effekt eftersom halterna är betydligt lägre vid den senare provtagningstidpunkten (Figur 7). Huruvida detta beror på en initial redoxförändring med ökande syresättning och därmed högre järn(III)halter är oklart.



Figur 7. Järn (µg/l) i laklösningar från de olika behandlingarna vid provtagningstidpunkterna 1 (1 dygn) och 5 (65 dygn). Aska E, aska E.ON; aska F, aska Frövi; GLD, grönlutsslam; LM, mesa.

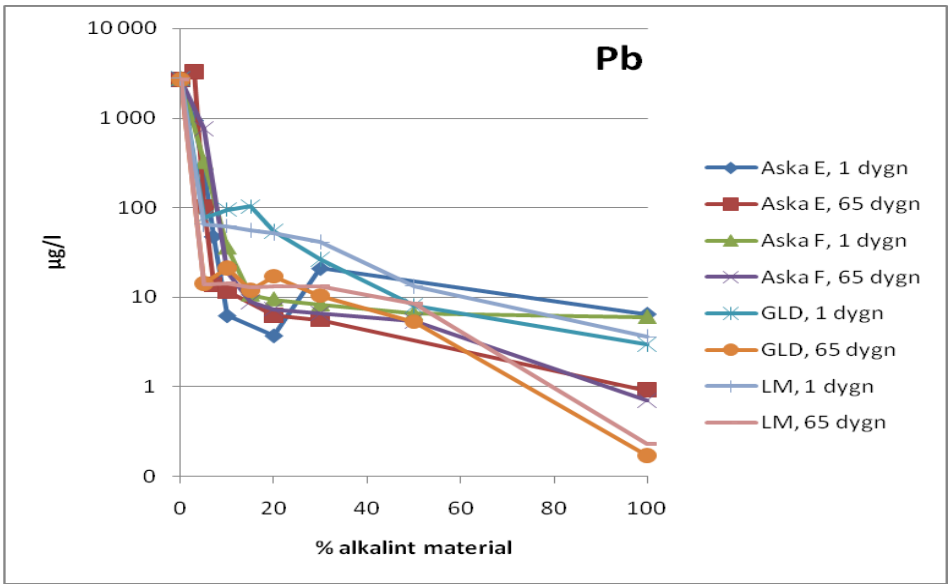
Figure 7. Iron (µg/l) in the leaching solutions from the different amendments at sampling times 1 (1 day) and 5 (65 days). Aska E, ash E.ON; aska F, ash Frövi; GLD, green liquor dreg; LM, lime mud.

Det är tydligt att spårelementkoncentrationerna hålls på en ganska konstant nivå så snart som tillsatserna överskrider en viss nivå. Denna nivå återfinns för samtliga tillsatser vid ungefär 10% för zink (Figur 8) samt något högre för bly (Figur 9). Sambanden ser ungefär desamma ut för kadmium och koppar (data visas ej). Det finns dock en skillnad mellan de karbonatinnehållande tillsatserna (mesa och grönlutsslam) och askorna (innehållande hydroxidalkalinitet). Denna effekt är troligen relaterad till det lägre pH i proverna behandlade med lite aska. Korrelationen mellan pH och de logaritmerade spårelementkoncentrationerna är mycket högre för askorna jämfört med karbonatmaterialen (zink har ingen korrelation alls i prover behandlade med grönlutsslam eller mesa och bly har r^2 0,41 och 0,11 för grönlutsslam respektive mesa). För aska Frövi är korrelationen, r^2, 0,32 och 0,50 för zink respektive bly.



Figur 8. Zink (µg/l) i laklösningar från de olika behandlingarna vid provtagningstidpunkterna 1 (1 dygn) och 5 (65 dygn). Aska E, aska E.ON; aska F, aska Frövi; GLD, grönlutsslam; LM, mesa.

Figure 8. Zinc (µg/l) in the leaching solutions from the different amendments at sampling times 1 (1 day) and 5 (65 days). Aska E, ash E.ON; aska F, ash Frövi; GLD, green liquor dreg; LM, lime mud.



Figur 9. Bly (µg/l) i laklösningar från de olika behandlingarna vid provtagningstidpunkterna 1 (1 dygn) och 5 (65 dygn). Aska E, aska E.ON; aska F, aska Frövi; GLD, grönlutsslam; LM, mesa.

Figure 9. Lead (µg/l) in the leaching solutions from the different amendments at sampling times 1 (1 day) and 5 (65 days). Aska E, ash E.ON; aska F, ash Frövi; GLD, green liquor dreg; LM, lime mud.

I aska E.ON är de motsvarande värdena 0,48 och 0,63. Det ska dock noteras att pH-intervallet för de karbonatinnehållande materialen är mycket smalare (7-8,5) jämfört med askorna (4,5-10), vilket naturligtvis påverkar korrelationen.

Bly- (Figur 9) och zinkhalterna (Figur 8) är tämligen konstanta med tid med halter kring 10 respektive 100 µg/l när tillsatserna är strax över 10% även om det finns en antydan till något lägre koncentrationer efter 65 dygn. Jämfört med referenssystemet är det dock en avsevärd minskning i koncentration. Askorna har till synes en ökande blykoncentration med tiden medan tillsatserna med karbonatmaterial har väldigt stabila koncentrationer.

4.2.2 Geokemiska mekanismer

Mättnadsuppskattningar utfördes enbart för ett antal utvalda prover; i detta fall den första och sista provtagningsomgången. Resultaten presenteras i Tabell 6.
Karbonatmaterialen är vid samtliga tidpunkter i jämvikt med eller i nära jämvikt med kalcit ($CaCO_3$), cerrusit ($PbCO_3$), dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) och gips ($CaSO_4$). Vid de högre tillsatserna närmare sig också malakit ($Cu_2(OH)_2CO_3$) jämvikt.
Till följd av lägre alkalinitet i proverna behandlade med aska är inte kalcit det dominerande mineralet; istället är det gips som återfinns som det dominerande mineralet vid jämviktsberäkningarna. Vid de lägre tillsatserna av aska föreslås anglesit ($PbSO_4$) av jämviktsberäkningarna som koncentrationskontrollerande fast fas och vid de högre tillsatserna $Cu(OH)_2$, zinkit och $Zn(OH)_2$.

Tabell 6. Mättnadsindex (SI) för utvalda mineraler (anglesit $PbSO_4$; kalcit $CaCO_3$; cerrusit $PbCO_3$; dolomit $CaMg(CO_3)_2$; gips $CaSO_4*2H_2O$; malakit $Cu_2(OH)_2CO_3$; siderit $FeCO_3$; zinkit ZnO) vid provtagningstidpunkterna 1 (1 dygn; L/S 10) and 5 (65 dygn; L/S 18). Mineraler i teoretisk jämvikt med lösningen är markerade i fetstil.

Table 6. Saturation indices (SI) for relevant minerals (anglesite $PbSO_4$; calcite $CaCO_3$; cerrusite $PbCO_3$; dolomite $CaMg(CO_3)_2$; gypsum $CaSO_4*2H_2O$; malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$; siderite $FeCO_3$; zincite ZnO) at sampling times 1 (1 day; L/S 10) and 5 (65 days; L/S 18). Minerals considered to be in equilibrium with the solution are marked in bold type writing.

	Aska E.ON				**Aska Frövi**				**Grönlutsslam**				**Mesa**			
	3%		30%		5%		50%		5%		50%		5%		50%	
Mineral	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5
Anglesit	**-0,5**	**-0,1**	-4,3	-5,1	-0,9	-0,6	-4,2	-5,5	-2,0	-2,9	-3,6	-3,8	-2,1	-3,1	-3,0	-3,5
Kalcit	-3,0	-4,6	0,7	-4,6	-2,3	-3,8	**0,3**	1,6	**0,4**	**0,3**	**0,2**	**-0,1**	**0,4**	**-0,5**	**0,4**	**0,3**
Cerrusit	-1,7	-2,6	-2,0	-2,6	-1,7	-2,5	-1,9	-1,6	**-0,2**	0,8	-0,9	-1,0	**-0,2**	-0,7	-0,7	-0,9
Dolomit	-7,1	-10	**-0,2**	-10	-5,4	-9,0	-0,6	1,3	**0,0**	-0,9	0,8	**-0,4**	**-0,2**	-0,9	0,6	**-0,3**
Gips	**-0,3**	-0,6	**-0,1**	-0,6	**-0,2**	**-0,4**	**-0,4**	-0,8	**0,0**	**-0,3**	-1,1	-1,3	**0,0**	**-0,4**	**-0,4**	-0,8
Malakit	-4,6	-6,4	**0,2**	-6,4	-3,0	-5,5	**0,1**	**0,5**	-1,5	-1,8	0,7	-1,4	-2,0	-1,3	**-0,2**	-0,8
$Cu(OH)_2$	-3,8	-5,0	1,1	1,2	-2,3	-3,5	0,7	0,7	-2,3	-2,3	**-0,4**	-1,6	-2,6	-2,0	-1,2	-1,6
Siderit	-2,8	-6,1	-7,3	-7,9	-2,4	-6,2	-5,9	-7,8	**-0,3**	-2,7	-1,8	-3,0	**0,1**	-2,1	-0,7	-2,1
Zinkit	-4,8	-6,7	**0,2**	-6,7	-3,5	-4,9	**0,3**	**0,2**	-3,3	-3,3	-1,0	-2,5	-3,5	-3,2	-2,1	-2,6
$Zn(OH)_2$	-5,5	-7,4	**-0,5**	**-0,5**	-4,2	-5,6	**-0,4**	**0,5**	-4,0	-4,0	-1,7	-3,2	-4,2	-3,9	-2,8	-3,3

4.2.3 Fastläggningsgrad

Fastläggningsgraden beräknades som skillnaden i spårelementkoncentrationerna mellan referenssystemet och de olika behandlade systemen. Eftersom det är mindre mängd gruvavfall i de behandlade proverna justerades referenskoncentrationen för detta. Resultaten presenteras i Tabell 7. För karbonatbehandlingarna (grönlutsslam och mesa) erhölls en fastläggningsgrad över 99% oberoende av tillsatt mängd. För askorna, däremot, behövdes minst 10% för motsvarande resultat.

Tabell 7. Fastläggningsgraden (%) för koppar, bly och zink vid 106 dagar (L/S 18) jämfört med referenssystemet.

Table 7. The removal efficiency (%) for copper, lead and zinc at 106 days (L/S 18) compared to the reference system.

Behandling	%	Cu	Pb	Zn	Behandling	%	Cu	Pb	Zn
Grönlutsslam	5	99,9	99,4	99,0	Aska Frövi	5	99,6	70,5	89,1
	10	99,9	99,1	99,3		10	99,8	99,2	98,7
	15	99,9	99,5	99,3		15	99,9	99,6	98,9
	20	99,9	99,2	99,5		20	99,9	99,7	98,9
	30	99,9	99,4	99,4		30	99,7	99,7	98,7
	50	99,9	99,6	99,6		50	99,7	99,6	98,3
Mesa	5	99,9	99,5	99,1	Aska E.ON	3	93,1	-27,1	5,3
	10	99,9	99,4	99,1		5	99,4	96,0	97,1
	15	99,9	99,4	99,0		7	99,7	99,4	98,3
	20	99,9	99,4	98,8		10	98,2	99,5	98,5
	30	99,8	99,3	98,9		20	99,4	99,7	98,8
	50	99,8	99,4	98,4		30	99,4	99,7	98,8

4.2.4 Sammanfattning laboratorieförsök

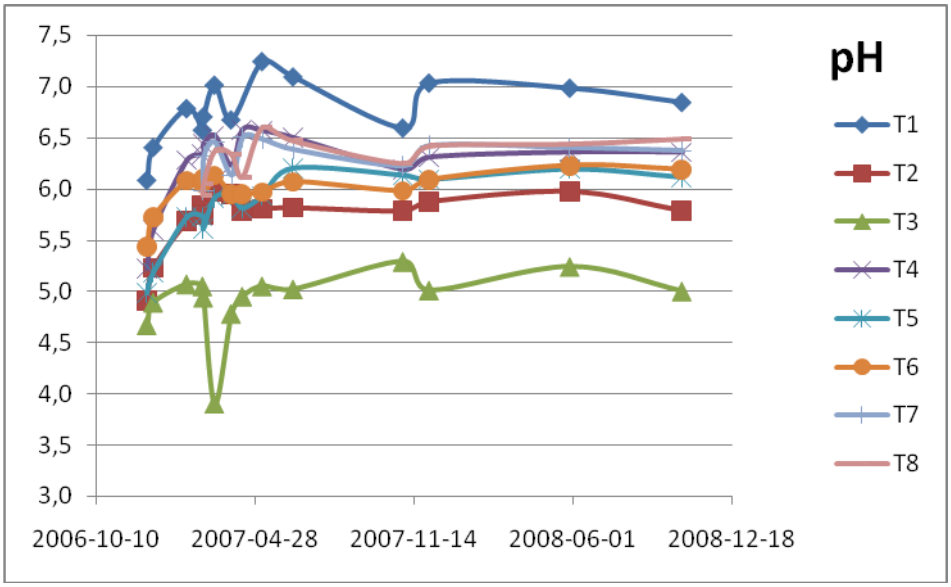
Utifrån försöket är det tydligt att proverna behandlade med aska har ett betydligt högre pH jämfört med proverna behandlade med karbonatmaterial (pH 10 jämfört med pH 8). När det däremot gäller alkaliniteten uppvisar de karbonatbehandlade proverna en betydligt högre alkalinitet i lösning än vad de askbehandlade proverna gör. För proverna behandlade med karbonatmaterial överskred fastläggningen 99% av spårmetaller i samtliga försök. För askorna krävdes minst 10% för att erhålla 99% fastläggning. Dominerande kemiska mekanismer bedöms vara sorption och utfällning.

4.3 Stabiliseringsförsök

I nedanstående stycke presenteras resultaten för stabiliseringsförsöken översiktligt grafiskt. Resultaten från stabiliseringsförsöken presenteras också i Sartz et al. (2009b).

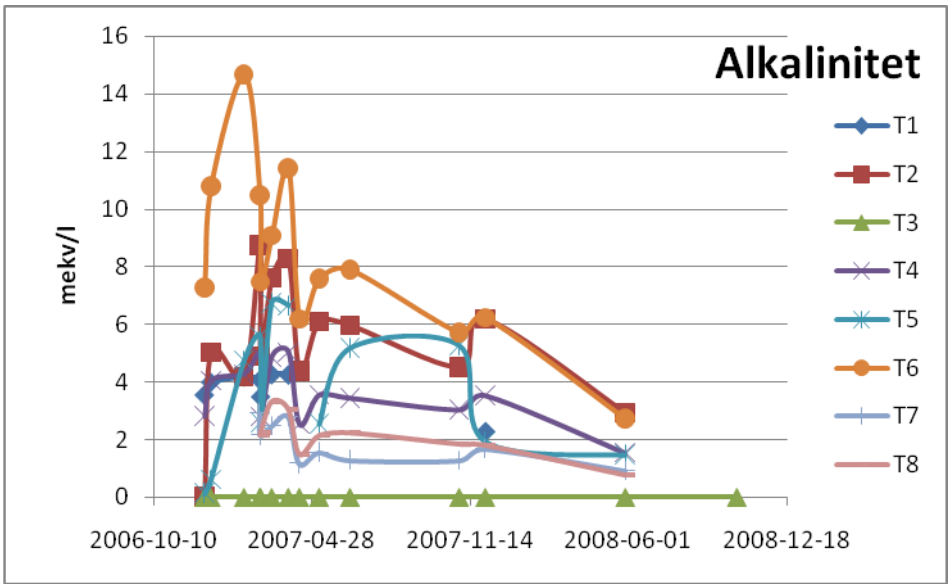
4.3.1 Allmänna parametrar

I referensen (T3) är pH tämligen stabilt kring 5 medan samtliga behandlade system ligger ungefär en till två pH-enheter högre (Figur 10). Systemet med lägst pH är behandlat med 10% mesa medan systemet med högst pH (ungefär pH 7) är behandlat med 50% aska från Frövi.



Figur 10. pH i samtliga system under de första två åren. T1: 50% Fröviaska, T2: 10% mesa, T3: referens, T4: 10% Fröviaska, T5: 25% grönlutsslam, T6: 10% grönlutsslam, T7: 10% E.ON-aska, T8: 25% E.ON-aska.

Figure 10. pH in all systems during the first two years. T1: 50% ash from Frövi, T2: 10% lime mud residue, T3: reference, T4: 10% ash from Frövi, T5: 25% green liquor dreg, T6: 10% green liquor dreg, T7: 10% ash from E.ON, T8: 25% ash from E.ON.

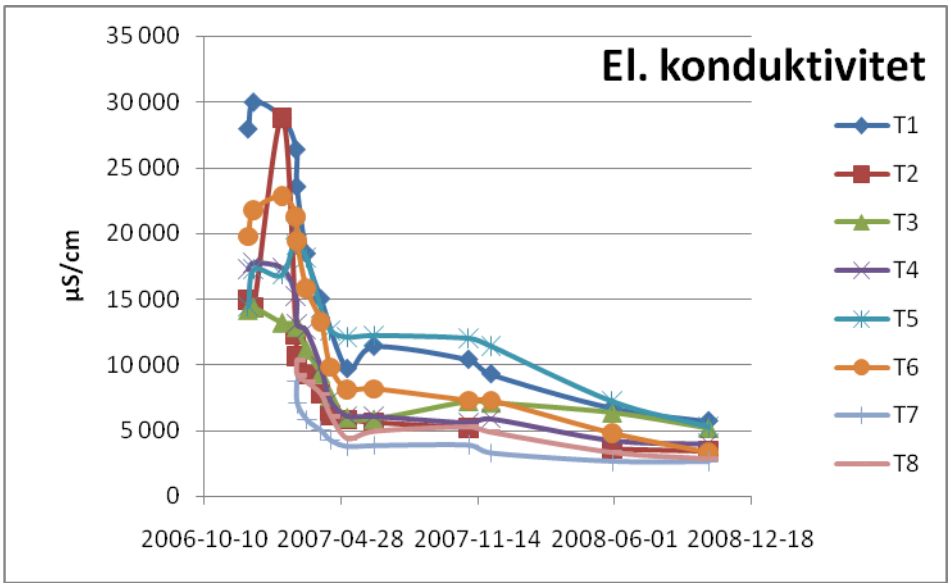


Figur 11. Alkalinitet (mekv/l) i samtliga system under de första två åren. T1: 50% Fröviaska, T2: 10% mesa, T3: referens, T4: 10% Fröviaska, T5: 25% grönlutsslam, T6: 10% grönlutsslam, T7: 10% E.ON-aska, T8: 25% E.ON-aska.

Figure 11. Alkalinity (meq/l) in all systems during the first two years. T1: 50% ash from Frövi, T2: 10% lime mud residue, T3: reference, T4: 10% ash from Frövi, T5: 25% green liquor dreg, T6: 10% green liquor dreg, T7: 10% ash from E.ON, T8: 25% ash from E.ON.

Alkaliniteten (Figur 11) är som högst i de system som endast är behandlade med 10% mesa respektive 10% grönlutsslam. Dessa material innehåller höga halter karbonater och sannolikt beror den höga alkaliniteten på att den producerade syran i gruvavfallet leder till en högre grad av upplösning av karbonaterna.

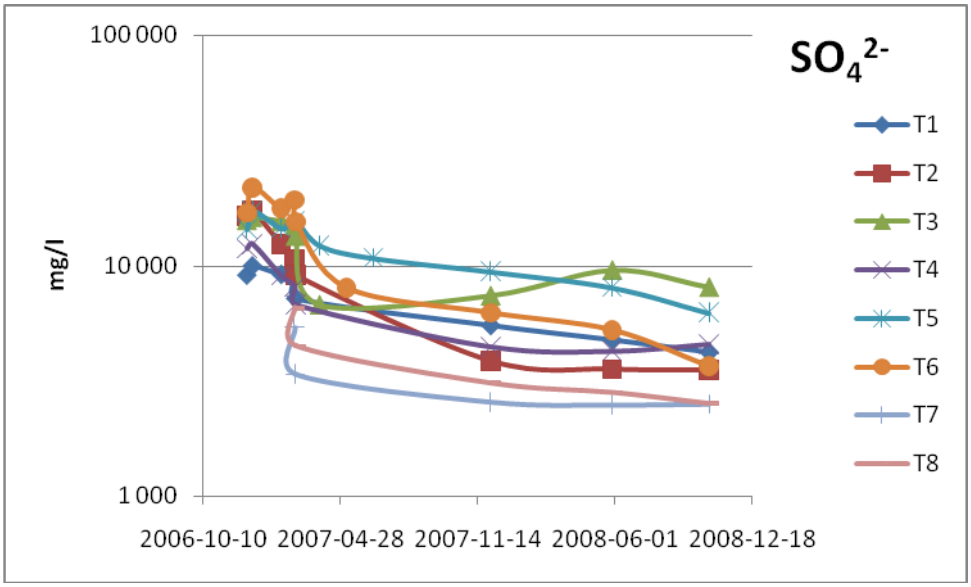
Systemen T1 (50% Fröviaska), T5 (25% grönlutsslam) och T6 (10% grönlutsslam) har samtliga en betydligt högre elektrisk konduktivitet (Figur 12) än referensen (T3). Delvis kan den höga alkaliniteten i T5 och T6 förklara den höga elektriska konduktiviteten. Sulfat är också betydligt högre i systemen med grönlutsslam, vilket möjligen är ett resultat av oxidation av sulfider från grönlutsslammet.



Figur 12. Elektrisk konduktivitet (µS/cm) i samtliga system under de första två åren. T1: 50% Fröviaska, T2: 10% mesa, T3: referens, T4: 10% Fröviaska, T5: 25% grönlutsslam, T6: 10% grönlutsslam, T7: 10% E.ON-aska, T8: 25% E.ON-aska.

Figure 12. Electrical conductivity (µS/cm) in all systems during the first two years. T1: 50% ash from Frövi, T2: 10% lime mud residue, T3: reference, T4: 10% ash from Frövi, T5: 25% green liquor dreg, T6: 10% green liquor dreg, T7: 10% ash from E.ON, T8: 25% ash from E.ON.

Inledningsvis var sulfathalterna (Figur 13) högst i de grönlutsslambehandlade systemen, vilket indikerar att en viss oxidation av de förekommande sulfiderna sker. Under tiden har dock sulfathalterna sjunkit och efter två år är sulfathalterna som högst i referensen. Detta indikerar att de initiala sulfathalterna från grönlutsslammet delvis kan vara ett resultat av urtvättning. Lägst sulfathalter återfanns i systemen behandlade med aska från E.ON (T7 och T8). Jämviktsberäkningar indikerar jämvikt med gips ($CaSO_4$) i samtliga system.



Figur 13. Sulfat (mg/l) i samtliga system under de första två åren. T1: 50% Fröviaska, T2: 10% mesa, T3: referens, T4: 10% Fröviaska, T5: 25% grönlutsslam, T6: 10% grönlutsslam, T7: 10% E.ON-aska, T8: 25% E.ON-aska.

Figure 13. Sulphate (mg/) in all systems during the first two years. T1: 50% ash from Frövi, T2: 10% lime mud residue, T3: reference, T4: 10% ash from Frövi, T5: 25% green liquor dreg, T6: 10% green liquor dreg, T7: 10% ash from E.ON, T8: 25% ash from E.ON.

4.3.2 Baskatjoner

Baskatjonerna natrium, kalium, kalcium och magnesium återfinns samtliga i höga halter i både gruvavfallet och de olika alkaliska materialen. Därför kan haltförändringar och haltskillnader i dessa element ge ledtrådar om vilka kemiska mekanismer som pågår.

Natriumhalterna är markant högre i lakvattnen från T5 (720 mg/l) och T6 (236 mg/l) som innehåller grönlutsslam medan referensen (T3) har de absolut lägsta natriumhalterna (42 mg/l). Grönlutsslammet innehåller både natriumkarbonat och natriumsulfid, vilket förklarar de höga natriumhalterna. Detta bekräftas också av de utförda lakningar som presenteras i Tabell 5 där grönlutsslammet lakar absolut högst natriumhalter.

Kaliumhalterna är absolut högst i system T1 (1 600 mg/l) följt av T4 (260 mg/l), T7 (180 mg/l) och T8 (550 mg/l). Samtliga dessa system är behandlade med flygaska vilket gör det sannolikt att de höga kaliumhalterna härrör från askorna. Sedan försöksstarten har dock kaliumhalterna klingat av med ungefär 60-70%.

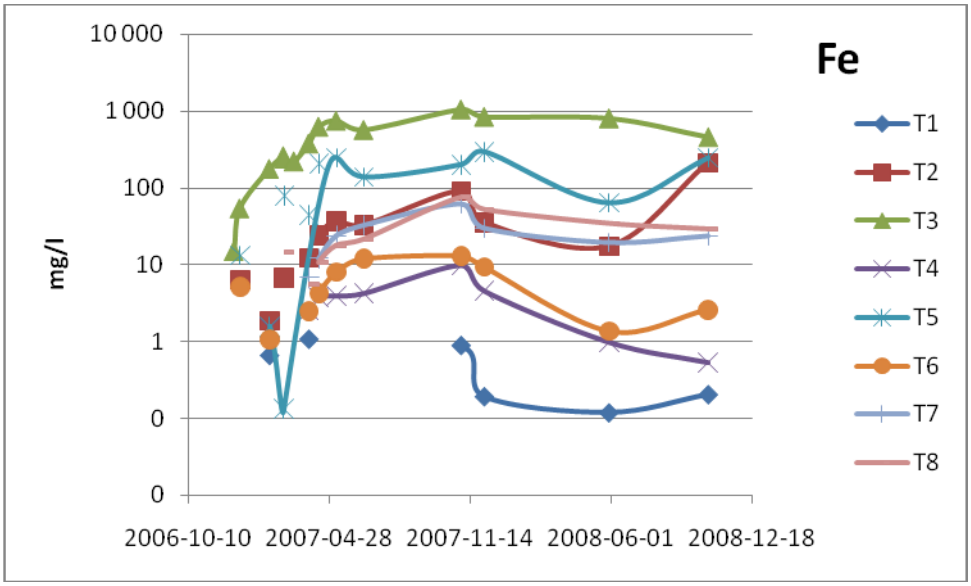
Kalciumhalterna följer varandra mycket väl oberoende av system även om T7 och T8 (innehåller delvis karbonatiserad bioflygaska) har något högre halter. Halterna har klingat av något sedan försöksstarten (från ungefär 800 mg/l till 450 mg/l). Anledningen till den lilla spridningen i kalciumhalter mellan de olika systemen beror sannolikt på att kalcium i högre grad än övriga baskatjoner bildar fasta faser vilket gör att halten

sannolikt kontrolleras av löslighetsjämvikter (exempelvis $CaCO_3$ och $CaSO_4$). Jämviktsberäkningarna indikerar jämvikt med gips ($CaSO_4$) i samtliga system och en viss undermättnad för kalcit ($CaCO_3$).

Magnesiumhalterna har minskat med ungefär 75% i samtliga system sedan försöksstarten (från ungefär 2 000 mg/l till ungefär 500 mg/l). De högsta halterna ett år efter försöksstarten återfinns i T5 och T6 (bägge innehåller grönlutsslam) följt av referensen (T3). Efter två år kan dock ökande magnesiumhalter noteras i referensen. De absolut lägsta magnesiumhalterna återfinns i T1, T7 och T8 (samtliga innehåller flygaska).

4.3.3 Aluminium, järn och mangan

Aluminiumhalterna har sjunkit betydligt sedan försöksstarten (ungefär 75%). De högsta aluminiumhalterna återfinns i referensen (T3) där halterna fortfarande är ungefär 300 mg/l. I samtliga övriga system ligger halterna kring 10 mg/l. Höga aluminiumhalter betyder att det utläckande lakvattnet har en inneboende latent aciditet som leder till lägre pH när gibbsit ($Al(OH)_3$) faller ut längre ner i en tänkt recipient. Utförda jämviktsberäkningar indikerar dock övermättnad med avseende på gibbsit (SI 2,8-4,3) medan jurbanit ($AlOHSO_4$) befinner sig närmare jämvikt (SI -1,4 till 2.4).



Figur 14. Järn (mg/l) i samtliga system under de första två åren. T1: 50% Fröviaska, T2: 10% mesa, T3: referens, T4: 10% Fröviaska, T5: 25% grönlutsslam, T6: 10% grönlutsslam, T7: 10% E.ON-aska, T8: 25% E.ON-aska.

Figure 14. Iron (mg/l) in all systems during the first two years. T1: 50% ash from Frövi, T2: 10% lime mud residue, T3: reference, T4: 10% ash from Frövi, T5: 25% green liquor dreg, T6: 10% green liquor dreg, T7: 10% ash from E.ON, T8: 25% ash from E.ON.

Alltsedan försöksstarten har järnhalterna ökat (Figur 14). De högsta järnhalterna (uppemot 1 000 mg/l) återfinns i referensen (T3). De näst högsta järnhalterna (kring 200 mg/l) återfinns i T5 (25% grönlutsslam) följt av T2 (10% mesa), T7 och T8 (aska från

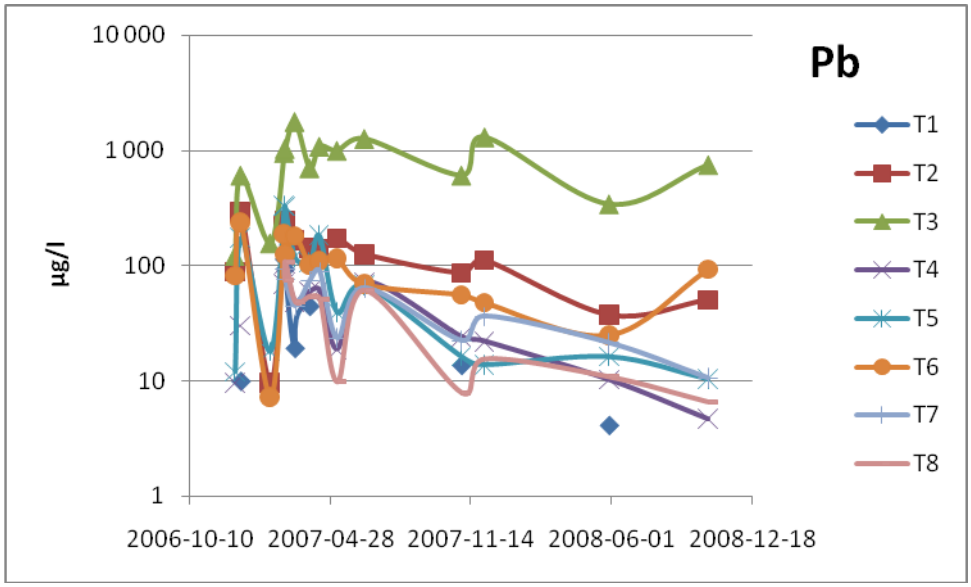
E.ON). Halterna i T1 (50% Fröviaska), T4 (10% Fröviaska) och T6 (10% grönlutsslam) är lägre (mellan 1 och 10 mg/l) och verkar inte längre vara ökande som i de övriga systemen. Analyser av reducerat järn (Fe(II)) visar på att nästan allt järn i lösning är reducerat vilket indikerar att de höga halterna beror på reduktiv upplösning av sekundära järnoxyhydroxidutfällningar som ursprungligen fanns i gruvavfallet. De höga halterna reducerat järn i lösning kommer också leda till en ytterligare pH-sänkning längre ner i en tänkt recipient då järnet oxiderar och hydrolyseras. Denna så kallade latenta aciditet måste beaktas vid en åtgärd då pH kan sjunka flera pH-enheter i recipienten. De höga järnhalterna i lösning är dock inte enbart en nackdel. När det lösta järnet i lakvattnet oxideras fälls det ut som ferrihydrit ($Fe(OH)_3$) eller andra hydroxysulfater beroende på det förekommande pH. De utfällda järnfaserna fungerar som sorbenter för spårmetallerna och reducerar därmed halten i vattnet.

Manganhalterna sjunker markant initialt (från ungefär 300 mg/l till ungefär 20-30 mg/l). Halterna är som för järn högst i referensen och halterna har en antydan till att vara ökande efter den initiala urtvättningen. Av de behandlade systemen har de med grönlutsslam högst manganhalter efter referensen.

4.3.4 Spårelement

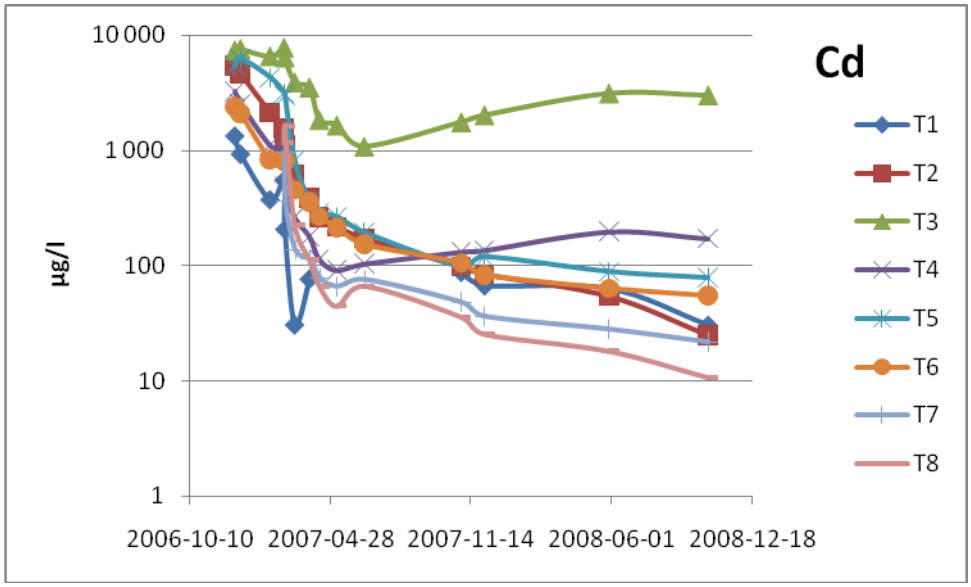
Blyhalterna (Figur 15) är som högst i referensen (T3) med halter kring 600 µg/l. De näst högsta blyhalterna (50-90 µg/l) återfinns i systemen behandlade med 10% mesakalk (T2) respektive grönlutsslam (T6). Blyhalterna i de övriga systemen ligger mellan 5 och 25 µg/l. Sambandet (uttryckt som r^2) mellan pH och den logaritmerade blykoncentration (n 103) är 0,44, vilket får anses vara ganska svagt. Jämviktsberäkningarna antyder en svag undermättnad med avseende på cerrusit ($PbCO_3$; SI -3,7 till -0,9) och anglesit ($PbSO_4$; SI -4,9 till -1,9) i samtliga behandlade system. Dock är anglesiten nära jämvikt (SI -0,6) i referenssystemet, vilket antyder att detta mineral kan vara löslighetsbegränsande vid lägre pH och högre sulfathalter.

Kadmiumhalten (Figur 16) är mycket hög i referensen (över 1 000 µg/l). Lägst halter återfinns i de bägge systemen behandlade med flygaska från E.ON (T7 och T8); halterna ligger kring 35-50 µg/l. De övriga systemen har kadmiumhalter kring 100 µg/l. Sambandet (r^2) mellan pH och den logaritmerade kadmiumkoncentrationen i samtliga mätningar är 0,59, vilket får anses vara tämligen starkt. Otavit ($CdCO_3$) är nära jämvikt i samtliga behandlade system (SI -2,3 till 1,2).



Figur 15. Bly (µg/l) i samtliga system under de första två åren. T1: 50% Fröviaska, T2: 10% mesa, T3: referens, T4: 10% Fröviaska, T5: 25% grönlutsslam, T6: 10% grönlutsslam, T7: 10% E.ON-aska, T8: 25% E.ON-aska.

Figure 15. Lead (µg/l) in all systems during the first two years. T1: 50% ash from Frövi, T2: 10% lime mud residue, T3: reference, T4: 10% ash from Frövi, T5: 25% green liquor dreg, T6: 10% green liquor dreg, T7: 10% ash from E.ON, T8: 25% ash from E.ON.

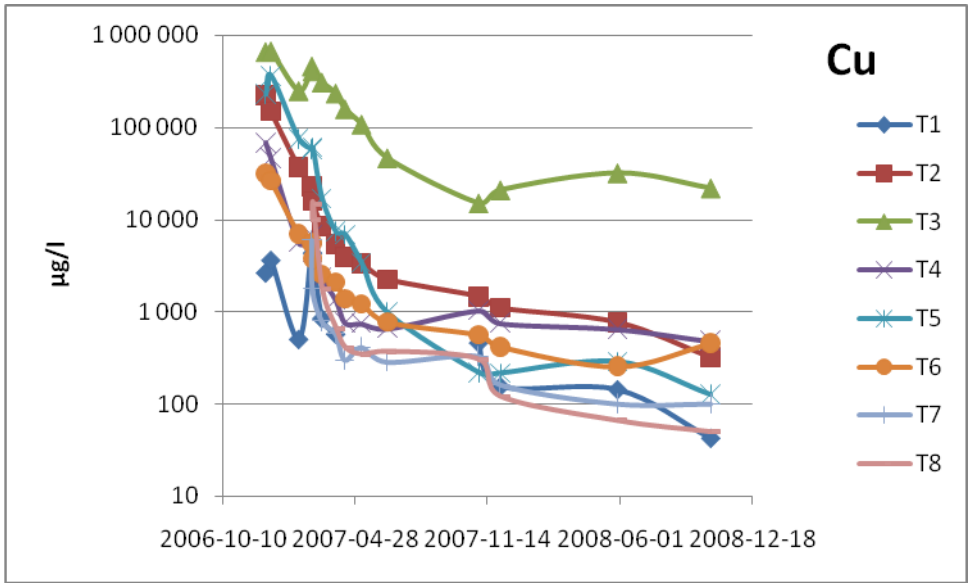


Figur 16. Kadmium (µg/l) i samtliga system under de första två åren. T1: 50% Fröviaska, T2: 10% mesa, T3: referens, T4: 10% Fröviaska, T5: 25% grönlutsslam, T6: 10% grönlutsslam, T7: 10% E.ON-aska, T8: 25% E.ON-aska.

Figure 16. Cadmium (µg/l) in all systems during the first two years. T1: 50% ash from Frövi, T2: 10% lime mud residue, T3: reference, T4: 10% ash from Frövi, T5: 25% green liquor dreg, T6: 10% green liquor dreg, T7: 10% ash from E.ON, T8: 25% ash from E.ON.

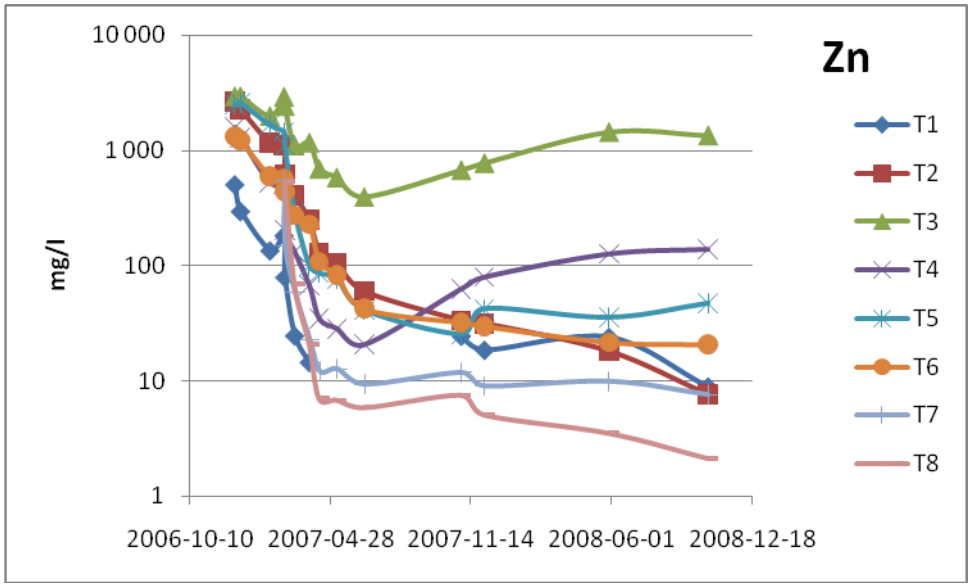
Kopparhalten i referensen (Figur 17) är ett år efter försöksstarten runt 15 mg/l efter att direkt efter starten ha legat över 400 mg/l. Högst halter i de behandlade systemen återfinns i T2 (10% mesakalk) och T4 (10% aska från Frövi); mellan 1 och 1,5 mg/l. Lägst kopparhalter (200 µg/l) återfinns i systemet behandlat med 25% grönlutsslam (T5). Sambandet (r^2) mellan pH och de logaritmerade kopparkoncentrationerna är 0,7, vilket får anses vara högt och antyder att pH är en viktig faktor för att reducera kopparkoncentrationerna. Malakit ($Cu_2(OH)_2CO_3$) är något undermättat i de behandlade systemen (SI -2,9 till -0,6). Liknande mättnadsgrad erhölls också för $Cu(OH)_2$ och $CuCO_3$.

Zinkhalterna (Figur 18) i referensen vid den sista provtagningen ligger runt 680 mg/l medan de lägsta halterna (runt 10 mg/l) återfinns i systemen behandlade med flygaska från E.ON (T7 och T8). Halterna i de övriga behandlade systemen ligger mellan 25 och 65 mg/l. Sambandet (r^2) mellan pH och de logaritmerade zinkkoncentrationerna är 0,53, vilket antyder att inte enbart pH styr fördelningen mellan den fasta och lösta fasen. Jämviktsberäkningarna antyder att smitsonit ($ZnCO_3$) befinner sig nära jämvikt i samtliga behandlade system (SI -1,9 till -0,1).



Figur 17. Koppar (µg/l) i samtliga system under de första två åren. T1: 50% Fröviaska, T2: 10% mesa, T3: referens, T4: 10% Fröviaska, T5: 25% grönlutsslam, T6: 10% grönlutsslam, T7: 10% E.ON-aska, T8: 25% E.ON-aska.

Figure 17. Copper (µg/l) in all systems during the first two years. T1: 50% ash from Frövi, T2: 10% lime mud residue, T3: reference, T4: 10% ash from Frövi, T5: 25% green liquor dreg, T6: 10% green liquor dreg, T7: 10% ash from E.ON, T8: 25% ash from E.ON.



Figur 18. Zink (mg/l) i samtliga system under de första två åren. T1: 50% Fröviaska, T2: 10% mesa, T3: referens, T4: 10% Fröviaska, T5: 25% grönlutsslam, T6: 10% grönlutsslam, T7: 10% E.ON-aska, T8: 25% E.ON-aska.

Figure 18. Zinc (mg/l) in all systems during the first two years. T1: 50% ash from Frövi, T2: 10% lime mud residue, T3: reference, T4: 10% ash from Frövi, T5: 25% green liquor dreg, T6: 10% green liquor dreg, T7: 10% ash from E.ON, T8: 25% ash from E.ON.

4.3.5 Fastläggning

Den styrande parametern för fastläggning av metaller är pH, antingen direkt eller indirekt. Syftet med tillsatsen av alkaliska material är till största delen att höja pH i det utläckande lakvattnet. Därför blir pH också en viktig utvärderingsparameter. I Tabell 8 återfinns pH i det utläckande lakvattnet i samtliga system. Det är tydligt att pH har ökat i samtliga behandlade system i jämförelse med referensen. Dock är inte pH-ökningen inte så stor som förväntad. Det system med lägst pH (förutom referensen) är systemet behandlat med 10% mesa (T2).

När det gäller reduktionen av spårmetaller återges den som andel av halten i referenssystemet (Tabell 8). Den genomsnittliga reduktionen av samtliga spårmetaller (bly, kadmium, koppar och zink) i samtliga system är ungefär 95% efter ungefär ett års studie. Det är lite vanskligt att uttala sig om vilka system som skulle vara bättre än de övriga efter ett år, men utifrån tabellen verkar det ändå som systemen behandlade med E.ON-aska (T7 och T8) har en högre grad av spårmetallreduktion än de övriga. Det ska dock kommas ihåg att systemen är uppbyggda med olika antal alkaliska lager vilket gör att en direkt jämförelse kanske inte är möjlig.

Tabell 8. Sammanställning över metallreduktion i samtliga behandlade system i jämförelse med referensen efter ungefär 1 år. Resultaten uttryckta som procent av halten i referensen. De två systemen med lägst halter är markerade med grönt och systemet med högst halter med rött. För pH har de två högsta pH markerats med grönt och det lägsta (bortsett från referensen) med rött.

Table 8. Summary over the metal reduction in all amended systems compared to the reference after approximately 1 year. The results are expressed as the percentage of the concentration in the reference. The two systems with the lowest concentrations are marked with green and the two systems with the highest concentrations are marked with red. For pH the two highest values have been marked in green and the two lowest (not including the reference) with red.

	pH	**Bly (%)**	**Kadmium (%)**	**Koppar (%)**	**Zink (%)**	**Medel (%)**
T1 (50% Fröviaska)	6,6	2,3	5,0	3,0	3,6	3,5
T2 (10% mesakalk)	5,8	14	5,6	9,8	4,9	8,6
T3 (Referens)	5,3	100	100	100	100	100
T4 (10% Fröviaska)	6,2	4,0	7,5	6,9	9,2	6,9
T5 (25% grönlutsslam)	6,1	2,6	5,6	1,5	3,8	3,4
T6 (10% grönlutsslam)	6,0	9,2	6,0	3,8	4,7	5,9
T7 (10% E.ON-aska)	6,2	3,8	2,8	2,2	1,8	2,6
T8 (25% E.ON-aska)	6,3	1,3	2,1	2,0	1,1	1,6
Medel	-	5,3	4,9	4,2	4,2	-

Sammanfattningsvis tyder resultaten från det första året på att spårmetallhalterna sjunker med ungefär 95% oberoende av vilket alkaliskt material som har använts. Samtidigt har inte pH ökat till de förväntade nivåerna.

Tabell 9. Sammanställning över metallreduktion i samtliga behandlade system i jämförelse med referensen efter ungefär 2 år. Resultaten är uttryckta både som procent av det totala massflödet under försökets gång och halten i referensen. De två systemen med lägst massflöde respektive halter är markerade med grönt och systemen med högst massflöde respektive halter med rött. För pH har de två högsta pH markerats med grönt och det lägsta (bortsett från referensen) med rött.

Table 9. Summary over the metal reduction in all amended systems compared to the reference after approximately 2 years. The results are expressed as both the percentage of the total mass flow during the experiment and the percentage of the concentration at the last sampling compared to the reference. The two systems with the lowest mass flow and concentrations, respectively, are marked with green and the two systems with the highest mass flow and concentrations, respectively, are marked with red. For pH the two highest values have been marked in green and the two lowest (excluding the reference) with red.

	pH	**Bly (%)**		**Kadmium (%)**		**Koppar (%)**		**Zink (%)**		**Medel (%)**	
		Mass	Konc	Mass	Konc	Mass	Konc	Mass	Konc	Mass	Konc
T1 (50% FA F)	6,8	3,8	<0,5	6,1	1,0	0,8	0,2	5,6	0,7	4,1	0,6
T2 (10% LM)	5,8	13	6,8	19	0,83	8,9	1,5	27	0,6	17	2,4
T3 (Referens)	5,0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
T4 (10% FA F)	6,4	4,2	0,6	11	5,7	2,5	2,2	15	10	8,2	4,7
T5 (25% GLD)	6,1	11	1,4	31	2,6	18	0,6	33	3,5	23	2,0
T6 (10% GLD)	6,2	10	12	11	1,8	1,7	2,1	17	1,5	9,9	4,5
T7 (10% FA E)	6,4	4,9	1,4	4,3	0,7	0,4	0,5	5,0	0,6	3,7	0,8
T8 (25% FA E)	6,5	3,6	0,9	6,2	0,4	1,0	0,2	5,5	0,2	4,1	0,4
Medel	-	7,2	3,4	13	1,9	4,8	1,0	15	2,4	-	-

Efter ytterligare ett år (Tabell 9) har pH ökat med ungefär 0,2 pH-enheter i de flesta system. Detta med undantag för referensen och T2 där pH har sjunkit med 0,3 pH-enheter respektive är oförändrat. Det är också tydligt att den relativa fastläggningsgraden har ökat under det andra året, vilket sannolikt är en effekt av det ökade pH i systemen. Den genomsnittliga fastläggningsgraden beräknat utifrån de uppmätta koncentrationerna är efter det andra året ungefär 98% för de fyra metallerna bly, kadmium, koppar och zink. Efter två år har också den totala fastläggningen med avseende på massflöde under de två första åren beräknats i jämförelse med referensen. Beräkningarna ger vid handen en ungefärlig fastläggning kring 90% för samtliga behandlade system. De högre fastläggningsgraderna som erhålls utifrån de uppmätta koncentrationerna antyder att graden av fastläggning ökar med tiden då pH ökar.
När det gäller den sammanfattande bedömningen verkar det som att systemen T7 och T8 (innehållande E.ON-aska) tillhör de system som verkar fungera bäst, följt av T1 (innehåller dock 50% alkaliskt material). De system som verkar fungera sämst är T4 (10% Fröviaska), T5 (25% grönlutsslam) och T6 (10% grönlutsslam).

4.3.6 Genomsläpplighet

Genomsläppligheten genom de olika behandlade systemen betraktas endast i relativa termer gentemot den obehandlade referensen. I Tabell 10 återfinns preliminära resultat för den relativa genomsläppligheten. Det ska dock noteras att ingen hänsyn har tagits till om lakvattnet har runnit gradvis fram till den angivna tiden eller allt har kommit precis innan den angivna tiden. Det är tydligt att samtliga system behandlade med askor minskar genomsläppligheten jämfört med referenssystemet.

Tabell 10. Den relativa genomsläppligheten jämfört med referensen i samtliga system. Tiden anger tiden för när 10 liter har passerat genom systemet och den relativa genomsläppligheten anger genomsläppligheten i förhållande till referensen.

Table 10. Relative hydraulic conductivity compared to the reference in all systems. Time is the time when 10 litres have passed and the relative conductivity is the conductivity relative to the reference.

System	Andel alkali (%)	Alkali	Antal alkaliska lager	T (10 liter)	Relativ genomsläpplighet
T1	50	Fröviaska	3	> 24 tim	> 370
T2	10	Mesa	11	3 tim	46
T3	0		0	6,5 tim	100
T4	10	Fröviaska	7	14 tim	220
T5	25	Grönlutsslam	3	4,5 tim	69
T6	10	Grönlutsslam	11	15 tim	230
T7	10	E.ON-aska	11	14,5 tim	220
T8	25	E.ON-aska	10	14 tim	220

4.3.7 Sammanfattning stabiliseringsförsök

Resultaten från stabiliseringsförsöken visar att pH i de behandlade systemen har ökat med 0,8 till 1,8 pH-enheter jämfört med den obehandlade referensen. Ökningen av pH resulterade i en tydlig minskning av spårelementkoncentrationerna; i genomsnitt med 98% efter 2 år. Den huvudsakliga mekanismen bakom haltminskningarna är troligen sorption även om jämviktsberäkningarna indikerar att fasta faser inte helt kan uteslutas.

4.4 Filterförsök

I nedanstående stycke presenteras resultaten för filterförsöken översiktligt grafiskt. Resultaten från filterförsöken presenteras också i Karlsson et al. (2009).

4.4.1 Halter

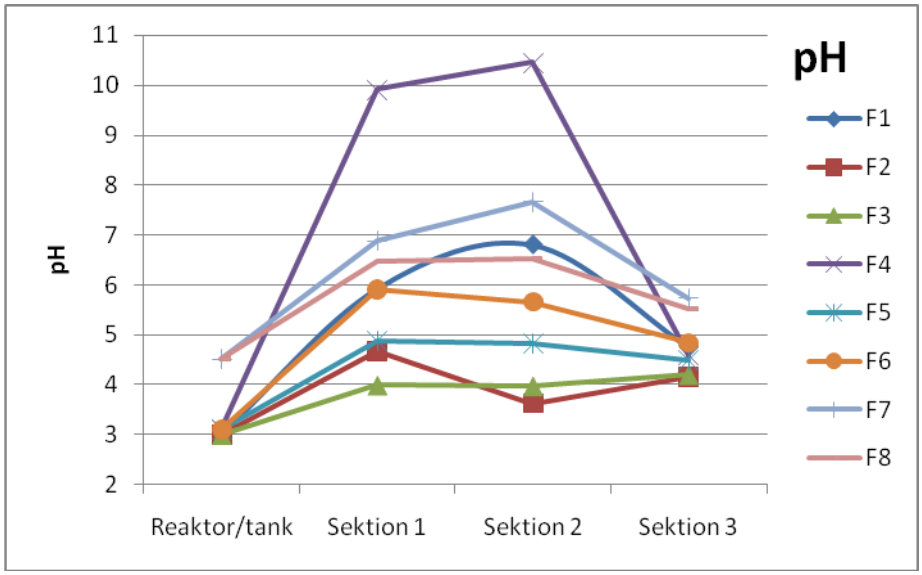
Nyckelparametern pH presenteras i Figur 19. Det är tydligt utifrån figuren att pH inte överstiger 5 för systemen F2 (mesa+aska Frövi), F3 (åldrad aska E.ON) och F5 (grönlutsslam), vilket betyder att fastläggningen genom sorption kommer att vara betydligt sämre. Det gemensamma för dessa alkaliska material är att de är karbonatdominerade och orkar sannolikt inte hålla emot det starkt sura lakvattnet. Detta bekräftas också av alkalinitetsmätningarna som visar på att alkaliniteten inte överskrider noll längs hela systemet för de aktuella filtren (Figur 20), medan alkaliniteten överskrider noll för de övriga systemen.

När samtliga alkaliska material karaktäriserades med lakning vid L/S 10 (Tabell 5) erhölls pH nära 12 för samtliga material samtidigt som alkalinitet mellan 10-40 mekv/l erhölls. Alkaliniteten för mesa var dock enbart 6,1 mekv/l.

Trots att det är olika aciditeter i lakvattnen från reaktorerna (filter 1-6) jämfört med gruvvattnet från tanken (filter 7-8) sjunker alkaliniteten (Figur 20) successivt i systemen med mesa+aska Frövi (F2), aska E.ON (F3) och LD-sten (F6).

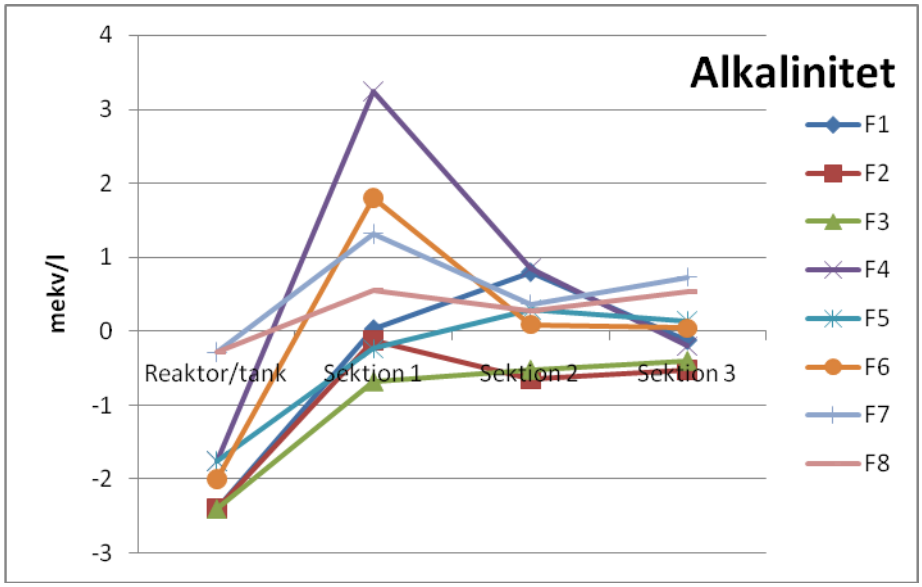
Trots att den andra tunnan i filterserierna bara innehåller tämligen inerta material (Leca och tegelkross) ökar pH och alkalinitet i vissa av serierna. Huruvida detta har att göra med de aktuella materialen bör studeras vidare.

Under det sista steget av behandlingen med torv erhölls tämligen likartade pH till största delen styrda av torvens egenskaper. De sektioner som också innehöll kalkgranuler innan torven påverkade pH marginellt. Det bruna lakvatten som erhölls efter den sista filtersektionen hade ett ungefärligt pH runt 5. Systemen försedda med gruvvatten (F7 och F8) hade ett utgående pH något högre än de övriga systemen.



Figur 19. Förändringen i pH längs hela filtersystemet för samtliga system. Medianvärde för ungefär 30 mätningar. Systembeskrivning återfinns i Tabell 3.

Figure 19. The change in pH along the filter system for all systems. Median value for approximately 30 measurements. Description of the different systems can be found in Table 3.



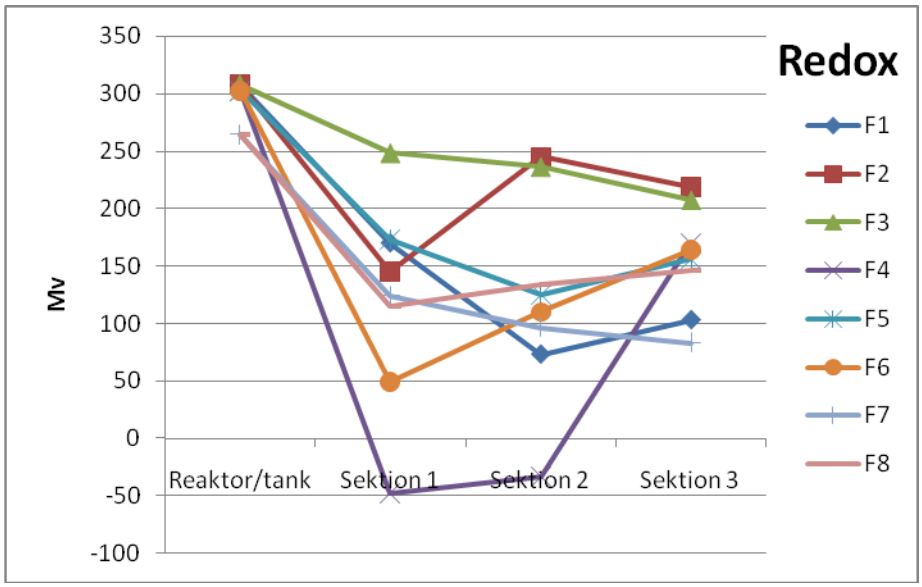
Figur 20. Förändringen i alkalinitet (mekv/l) längs hela filtersystemet för samtliga system vid sista provtagningen. Systembeskrivning återfinns i Tabell 3.

Figure 20. The change in alkalinity (meq/l) along the filter system for all systems at the last sampling. Description of the different systems can be found in Table 3.

Redoxpotentialen (Figur 21) sjunker i den första sektionen för samtliga system för att sedan öka något längs resten av systemen. Redoxpotentialen sjunker mest i systemen med LKD som det alkaliserande materialet (F4).

Den stabilaste elektrodpotentialen återfinns i lakvattnet från reaktorerna och gruvvattentanken (Figur 21), runt +300 mV. Elektrodpotentialen sjönk när lakvattnet passerade sektionerna med alkaliska material. Den tydligaste minskningen skedde i systemen med LKD (F4) och LD-sten (F6) där de genomsnittliga elektrodpotentialerna var 0 respektive -40 mV. Systemet med grönlutsslam (F5) med ett högt innehåll av natriumsulfid hade en genomsnittlig elektrodpotential runt +260 mV. Tvärtemot sektionerna med LKD (F4) och LD-sten (F6) nådde systemen med grönlutsslam en minimumpotential i den andra sektionen (de inerta materialen) (+150 mV), vilket antyder att kinetiken för oxidationen av sulfiderna i grönlutsslammet kan ha betydelse. Liknande tendenser noterades för systemet med aska Frövi (F1). Generellt ökade potentialen i de passiva sektionerna och stabiliserades runt +150 mV efter sektionerna med torv.

Utifrån observationerna verkar det som att påverkan på redox från de olika materialen är begränsat, möjligen med undantag för LKD och LD-stenen.



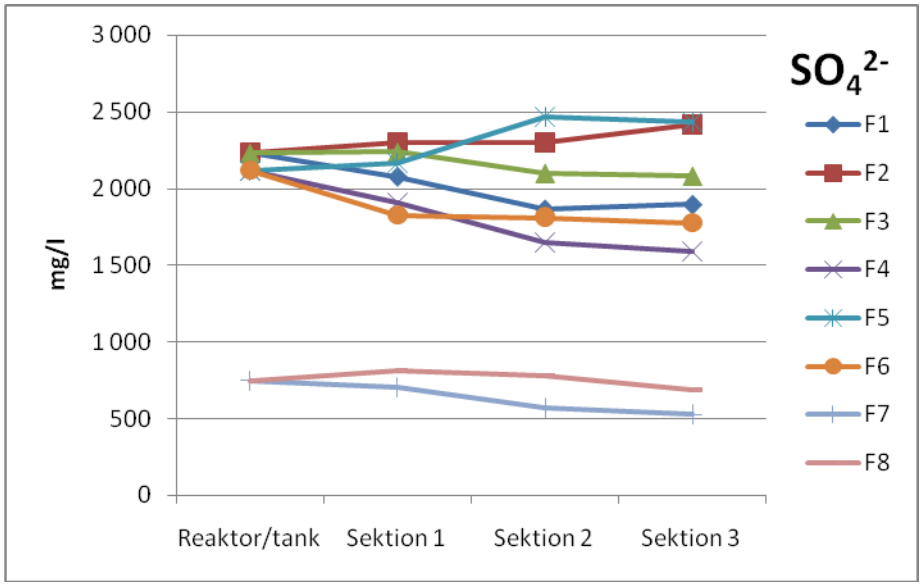
Figur 21. Förändringen i redox (mV) längs hela filtersystemet för samtliga system vid sista provtagningen. Systembeskrivning återfinns i Tabell 3.

Figure 21. The change in redox (mV) along the filter system for all systems at the last sampling. Description of the different systems can be found in Table 3.

Sulfathalterna (Figur 22) och den elektriska konduktiviteten uppvisar en liknande profil. Systemen med de generellt lägsta pH har också de högsta sulfathalterna.

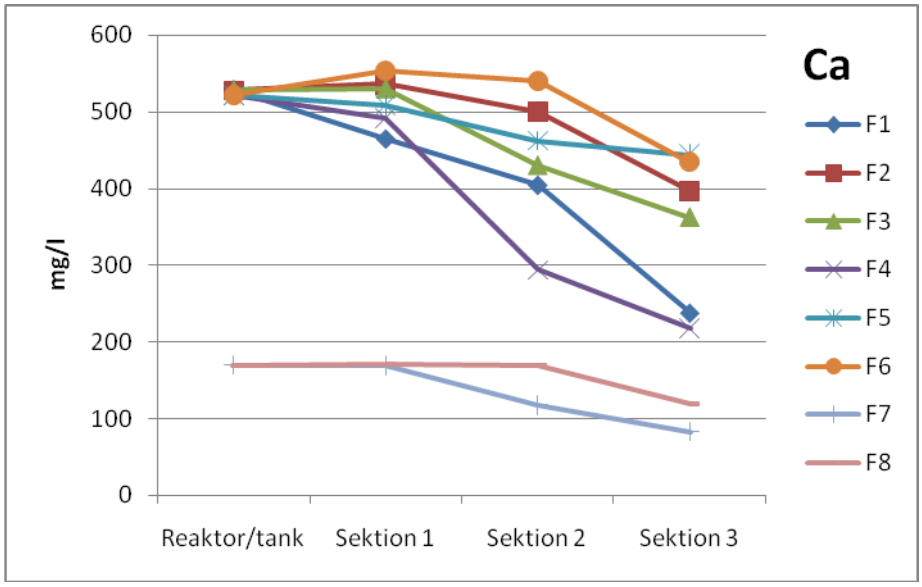
Kalciumhalterna genom systemen (Figur 23) påverkas inte nämnvärt av de alkaliska materialen, sannolikt beroende på att de geokemiska beräkningarna (Bilaga C) antyder jämvikt med gips ($CaSO_4$) i samtliga sektioner. Efter den andra och tredje sektionen i systemen sjunker dock kalciumhalterna ned till mellan 200 och 450 mg/l (ursprungligen

strax över 500 mg/l). I systemen med endast tillfört gruvvatten sjunker kalciumhalterna från 180 mg/l till runt 100 mg/l.



Figur 22. Förändringen i sulfathalt (mg/l) längs hela filtersystemet för samtliga system vid sista provtagningen. Systembeskrivning återfinns i Tabell 3.

Figure 22. The change in sulphate concentrations (mg/l) along the filter system for all systems at the last sampling. Description of the different systems can be found in Table 3.

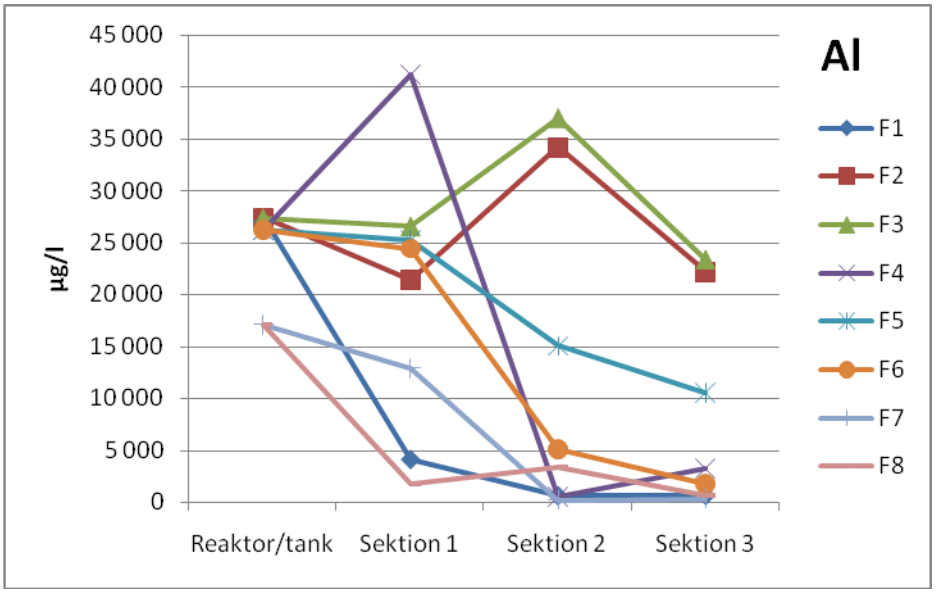


Figur 23. Förändringen i kalciumhalt (mg/l) längs hela filtersystemet för samtliga system vid den sista provtagningen. Systembeskrivning återfinns i Tabell 3.

Figure 23. The change in calcium concentration (mg/l) along the filter system for all systems at the last sampling. Description of the different systems can be found in Table 3.

Natrium- och kaliumhalterna ökar genom hela filtren i samtliga system (från ungefär 20 mg/l till mellan 40 och 170 mg/l för natrium och från 10 till mellan 20 och 200 mg/l för kalium). Haltökningen av natrium i F5 (över 300 mg/l efter sektion 2) beror på den höga halten av natriumkarbonat i grönlutsslammet. Anledningen till att den högsta natriumhalten återfinns efter sektion 2 beror sannolikt på att det är en natriumpuls från grönlutsslammet som passerar genom systemet. Den högsta haltökningen av kalium sker i systemen F1 (aska Frövi) och F4 (LKD) där halter uppgår till mellan 500 och 700 mg/l.

Aluminiumhalten (Figur 24) efter det alkaliserande steget är som högst i F4 (LKD) men sjunker sedan kraftigt, vilket indikerar att utfällning sker i sektion 2. För systemen F2 (mesa+aska Frövi) och F3 (aska E.ON) ökar däremot aluminiumhalterna i sektion 2. Retentionen av aluminium fungerar tämligen väl i system 7 (LKD) och 8 (mesa+aska Frövi). Också system 1 (aska Frövi) reducerar aluminiumkoncentrationen, men eftersom detta redan sker i sektion 1 finns det risk för passivering om gibbsit faller ut på det alkaliska materialet. Risk för utfällning på de alkaliska materialen är betydande eftersom gibbsiten är tydligt övermättad i samtliga filterlinjer (se Bilaga C). Jurbanit ($AlOHSO_4$) är också nära jämvikt i samtliga sektioner.



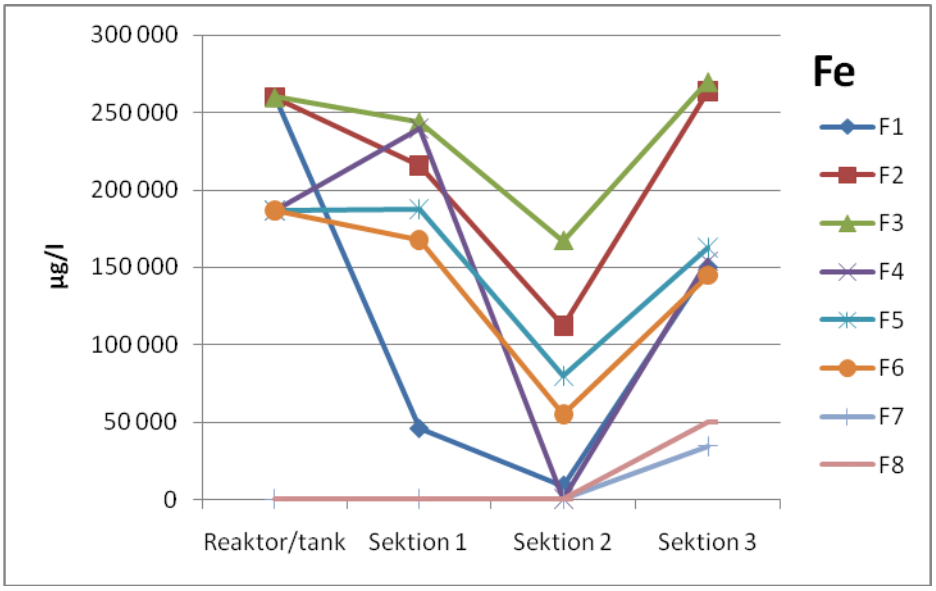
Figur 24. Förändringen i aluminiumhalt (µg/l) längs hela filtersystemet för samtliga system vid sista provtagningen. Systembeskrivning återfinns i Tabell 3.

Figure 24. The change in aluminium concentration (µg/l) along the filter system for all systems at the last sampling. Description of the different systems can be found in Table 3.

Järnhalterna (Figur 25) sjunker radikalt i sektion 2 där tanken också är att järnet ska falla ut som sorbentfas. Till följd av torven i sektion 3 ökar sedan järnhalterna ut från systemen. Järnet ut från sektion 3 kommer dock sannolikt från torven. I ARD med höga järnhalter har utfällningen av järn(hydr)oxider stor betydelse. Eftersom utfälld järn(hydr)oxider är mycket effektiva sorbenter för de flesta spårelement är det en fördel om det inkommande lakvattnet innehåller höga järnhalter. Utfällningen bör dock inte

ske i de alkaliska materialen eftersom det finns en överhängande risk att utfällningen passiverar de alkaliska ytorna. Jämviktsberäkningarna (se Bilaga C) antyder också att de flesta förekommande fasta faser med järn (exempelvis götit) är kraftigt övermättade.

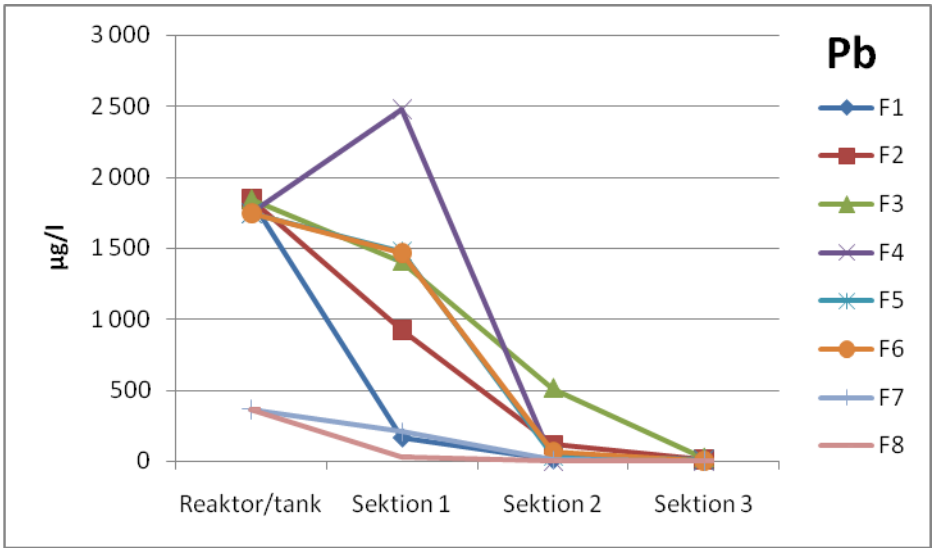
Till skillnad mot järnet minskar manganhalterna efter sektion 2 enbart i system F4 och F7 som båda innehåller LKD. I de övriga systemen syns en ökning av halterna genom systemet. Halterna ut genom filtren ligger mellan 2 och 12 mg/l.



Figur 25. Förändringen i järnhalt (µg/l) längs hela filtersystemet för samtliga system vid sista provtagningen. Systembeskrivning återfinns i Tabell 3.

Figure 25. The change in iron concentration (µg/l) along the filter system for all systems at the last sampling. Description of the different systems can be found in Table 3.

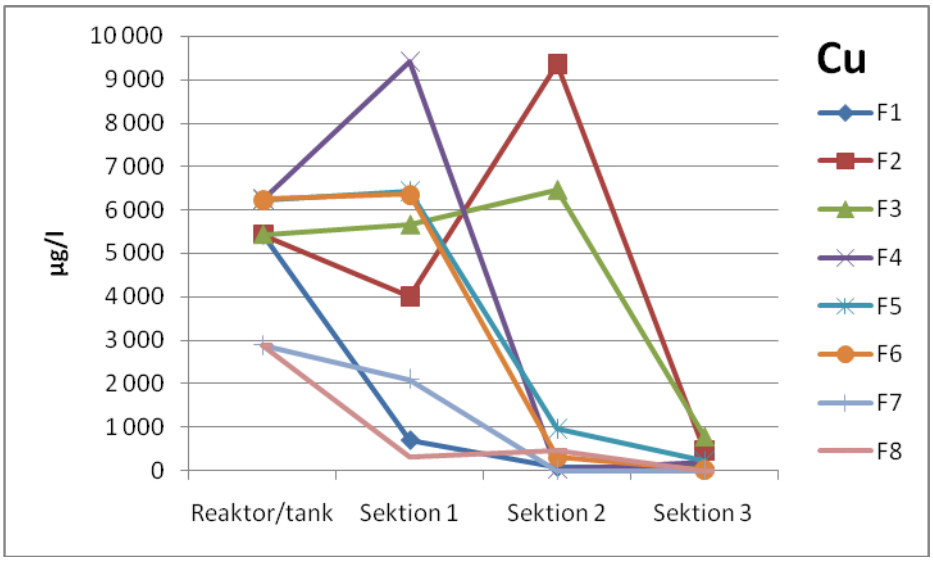
Blyhalterna (Figur 26) sjunker kraftigt genom de olika sektionerna för samtliga filtersystem. Bly är det spårelement som var effektivast fastlagt i filtren, effektivitet över 99% i genomsnitt. Anglesit ($PbSO_4$) och möjligen cerrusit ($PbCO_3$) kan fungera löslighetsbegränsande efter den alkaliserande sektionen i samtliga system.
En liknande hög retention noterades också för koppar i system 1 (99,2%; aska Frövi) och i system 4 (99%; LKD). Fastläggning kring 90% noterades också för system 6 (LD-sten) och 8 (mesa+aska Frövi). Det senare är speciellt intressant eftersom LKD, grönlutsslam och LD-sten samtliga hade högre kopparkoncentrationer ut från de alkaliska sektionerna än in till dem.
För kadmium fastlades ungefär 50-60% i systemen 4 (LKD), 6 (LD-sten) och 8 (mesa+aska Frövi). Bäst kadmiumretention noterades för system 1 (95%) och 7 (99%). Fastläggning av zink var dock inte lika effektiv, delvis på grund av att mesa+aska Frövi, aska Frövi, aska E.ON, LKD, grönlutsslam och LD-sten bidrog med element i betydligt högre halter än lakvattnet från reaktorerna. Några positiva resultat noterades för system 1 (aska Frövi), där ungefär 95% fastlades.



Figur 26. Förändringen i blyhalt (µg/l) längs hela filtersystemet för samtliga system vid sista provtagningen. Systembeskrivning återfinns i Tabell 3.

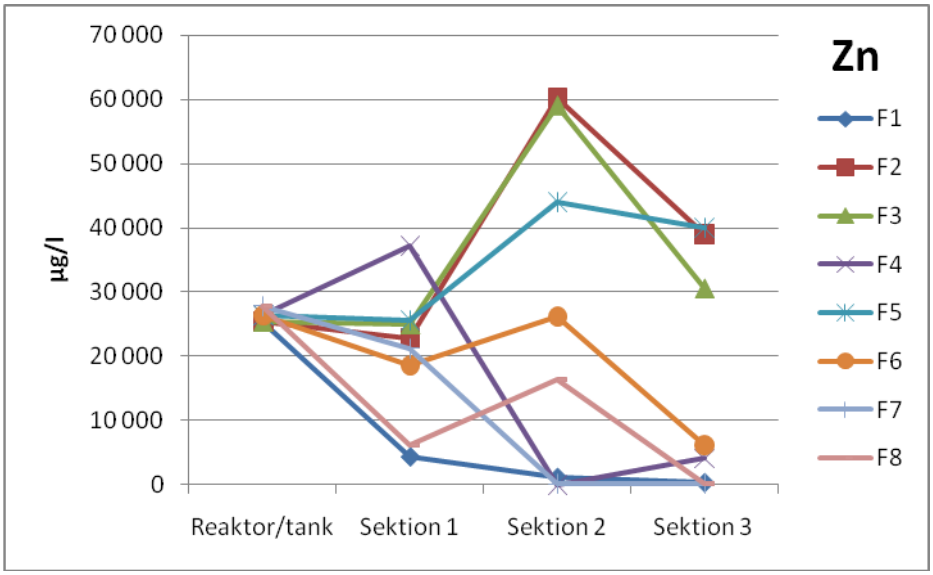
Figure 26. The change in lead concentration (µg/l) along the filter system for all systems at the last sampling. Description of the different systems can be found in Table 3.

Kopparhalterna (Figur 27) sjunker kraftigt efter sektion 1 i samtliga systemen utom för F2 och F3, där halterna först sjunker efter sektion 2. Sannolikt styrs de lösliga kopparhalterna av pH. Möjligen kan malakit ($Cu_2(OH)_2CO_3$) vara löslighetsbegränsande efter den alkaliserande sektionen i vissa system.



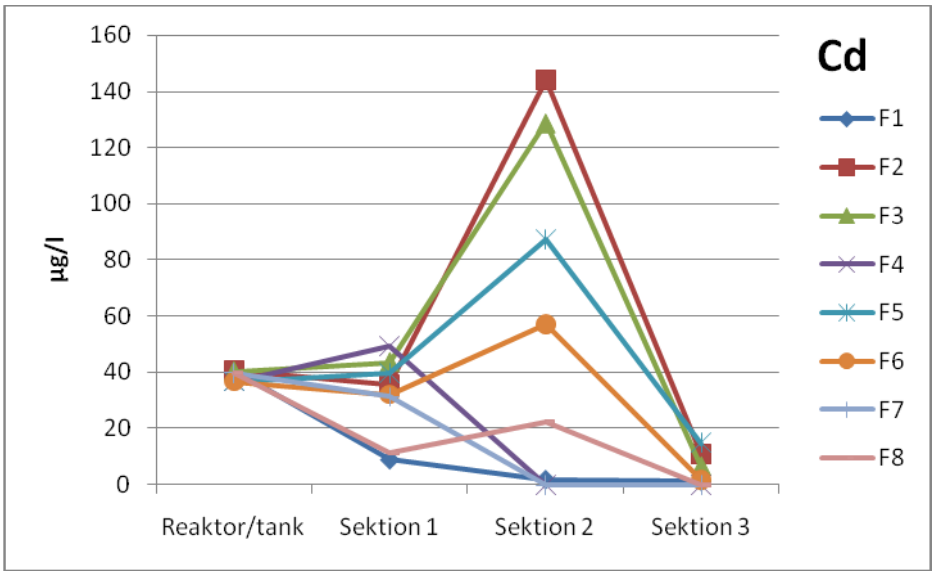
Figur 27. Förändringen i kopparhalt (µg/l) längs hela filtersystemet för samtliga system vid sista provtagningen. Systembeskrivning återfinns i Tabell 3.

Figure 27. The change in copper concentration (µg/l) along the filter system for all systems at the last sampling. Description of the different systems can be found in Table 3.



Figur 28. Förändringen i zinkhalt (µg/l) längs hela filtersystemet för samtliga system vid sista provtagningen. Systembeskrivning återfinns i Tabell 3.

Figure 28. The change in zinc concentration (µg/l) along the filter system for all systems at the last sampling. Description of the different systems can be found in Table 3.



Figur 29. Förändringen i kadmiumhalt (µg/l) längs hela filtersystemet för samtliga system vid sista provtagningen. Systembeskrivning återfinns i Tabell 3.

Figure 29. The change in cadmium concentration (µg/l) along the filter system for all systems at the last sampling. Description of the different systems can be found in Table 3.

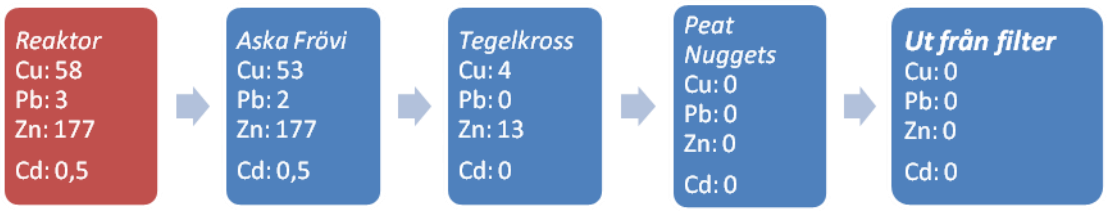
För zink (Figur 28) och kadmium (Figur 29) är det ännu mer tydligt att halterna ökar efter sektion 2 vid den sista provtagningen. Halterna är till och med betydligt högre efter sektion 2 än vad de ingående halterna är. Detta beror sannolikt på att pH inte ökar tillräckligt vid alkaliseringen och att det låga pH mobiliserar metaller från de alkaliska

materialen. De höga halterna som noterades vid den sista provtagningen efter sektion 2 är sannolikt dock bara en puls som går genom systemet.
För zink har inga löslighetsbegränsande faser kunnat noteras under de geokemiska beräkningarna.

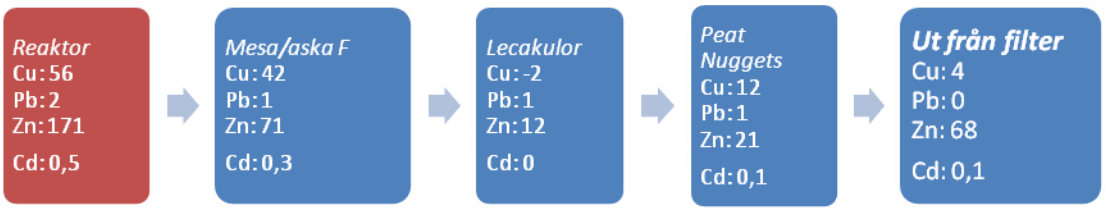
4.4.2 Mängder

Ögonblicksbilderna som presenterades i figurerna ovan kan också kompletteras med en mer total bild där de sammanlagda metallmängderna som har passerat de olika sektionerna under hela försökets gång. I Figur 30, Figur 31 och Figur 32 presenteras de mängder som har lämnat reaktorerna/tanken samt de mängder som har passerat genom de olika sektionerna.

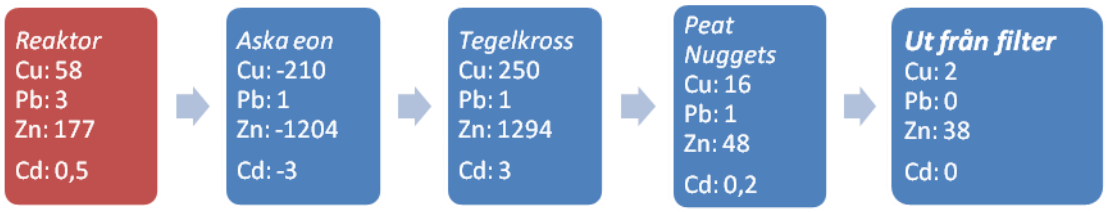
Filter 1:



Filter 2:

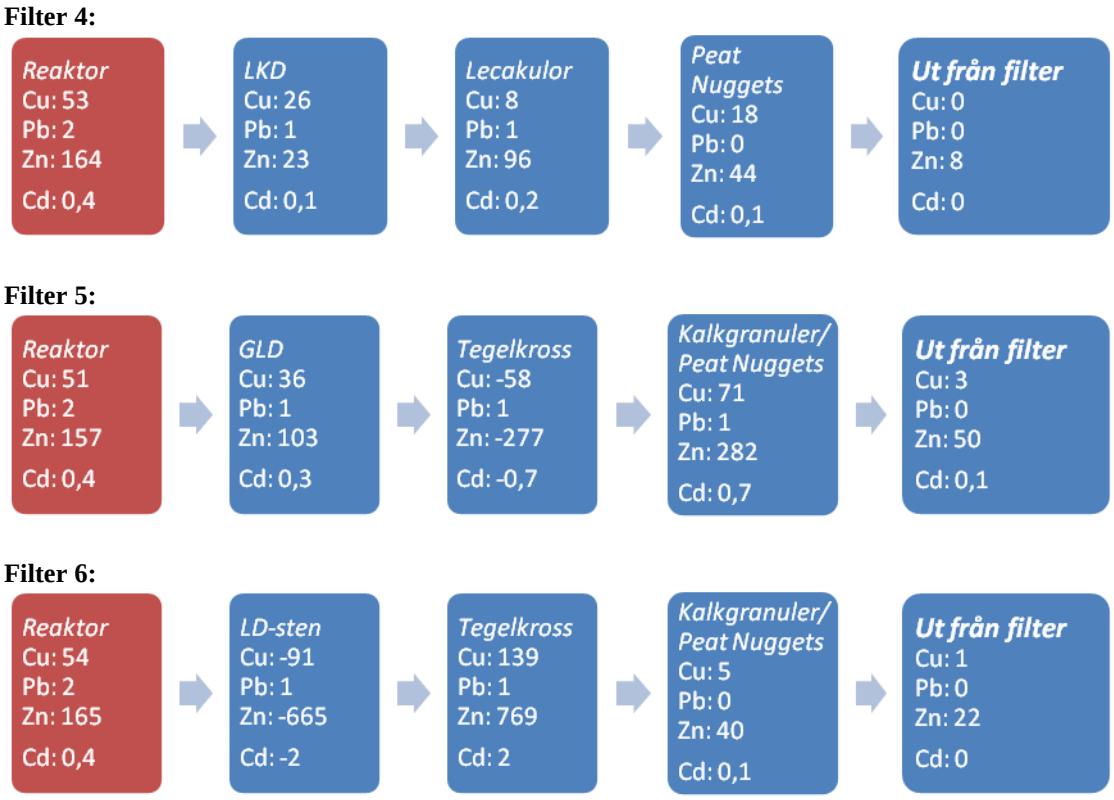


Filter 3:



Figur 30. Tillsatta mängder (g) av Cu, Pb, Zn och Cd från reaktor 1 (filter 1-3) samt deras fördelning i de olika filtersektionerna och vid utloppet. Mängderna är beräknade utifrån en medelhalt från det att försöken startades. Det ackumulerade L/S är ≈ 2. Mängderna som är angivna i filtersektionerna är mängden av respektive metall som fångats upp, negativa mängder anger således en utlakning från sektionen som är större än den som tillsatts.

Figure 30. Added amounts (g) of Cu, Pb, Zn and Cd from reactor 1 (filters 1-3) and their distribution in the different filter sections and at the out flow. The amounts are calculated using the average concentrations since the start of the experiments. Accumulated L/S ≈ 2. The amounts given in the filter sections are the amount metal caught by the filter, a negative amount indicates thus a net release of metals from that section.



Figur 31. Tillsatta mängder (g) av Cu, Pb, Zn och Cd från reaktor 2 (filter 4-6) samt deras fördelning i de olika filtersektionerna och vid utloppet. Mängderna är beräknade utifrån en medelhalt från det att försöken startades. Det ackumulerade L/S är ≈ 2. Mängderna som är angivna i filtersektionerna är mängden av respektive metall som fångats upp, negativa mängder anger således en utlakning från sektionen som är större än den som tillsatts.

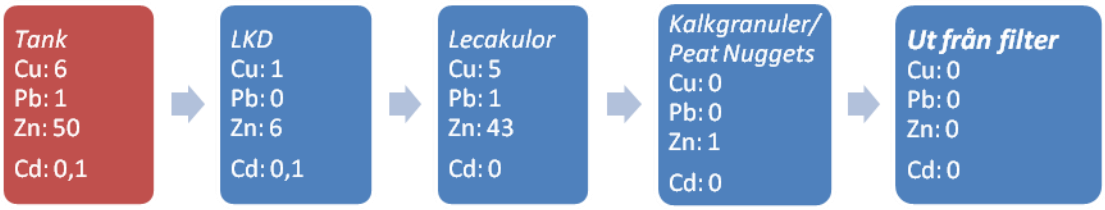
Figure 31. Added amounts (g) of Cu, Pb, Zn and Cd from reactor 2 (filters 4-6) and their distribution in the different filter sections and at the out flow. The amounts are calculated using the average concentrations since the start of the experiments. Accumulated L/S ≈ 2. The amounts given in the filter sections are the amount metal caught by the filter, a negative amount indicates thus a net release of metals from that section.

4.4.3 Sammanfattning filterförsök

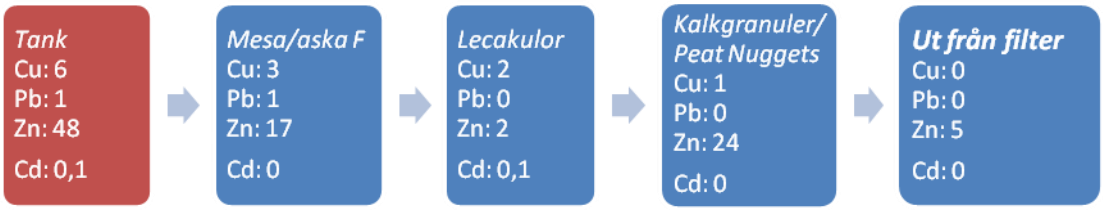
I Tabell 11 sammanfattas fastläggningen för metallerna kadmium, koppar, bly och zink i samtliga system. Fastläggningen är beräknad både för hela perioden som mängd och för det sista provtagningstillfället som halt. Resultaten visar tydligt att system F2 (mesa+aska Frövi), F3 (aska E.ON) och F5 (grönlutsslam) fungerar sämst och då speciellt med avseende på kadmium och zink. Dessa två metaller är betydligt mer pH-känsliga än vad bly och koppar är, vilket leder till att de inte fastläggs genom systemen. Anledningen till att det är högre halter ut från filtersystemen än det är in för zink beror dels på att halterna sjunker ut från reaktorerna men också sannolikt dels på att en del zink frigjordes från det alkaliska materialet och den pulsen är på väg genom systemet. När man betraktar de totala mängderna under hela försökets gång är det mer tydligt att

de ingående mängderna fortfarande är större än de utgående mängderna. För bly och koppar är däremot fastläggningen god. Genom hela systemen är fastläggningen för koppar över 96% i genomsnitt medan den för bly är över 99%. De sämsta systemen tycks vara F2 (mesa+aska Frövi) och F5 (grönlutsslam) följt av F3 (aska E.ON). Samtliga dessa system är karbonatinnehållande och har ett pH som inte överskrider 5 i någon sektion. De bästa systemen tycks vara F1 (aska Frövi) och F7 (LKD) som har en mycket god fastläggningsgrad för samtliga metaller.

Filter 7:



Filter 8:



Figur 32. Tillsatta mängder (g) av Cu, Pb, Zn och Cd från tank 1 (filter 7-8) samt deras fördelning i de olika filtersektionerna och vid utloppet. Mängderna är beräknade utifrån en medelhalt från det att försöken startades. Det ackumulerade L/S är ≈ 2. Mängderna som är angivna i filtersektionerna är mängden av respektive metall som fångats upp, negativa mängder anger således en utlakning från sektionen som är större än den som tillsatts.

Figure 32. Added amounts (g) of Cu, Pb, Zn and Cd from tank 1 (filters 7-8) and their distribution in the different filter sections and at the out flow. The amounts are calculated using the average concentrations since the start of the experiments. Accumulated L/S ≈ 2. The amounts given in the filter sections are the amount metal caught by the filter, a negative amount indicates thus a net release of metals from that section.

Tabell 11. Sammanställning över metallreduktion i samtliga system i jämförelse med tillförd metall. Resultaten uttryckta som procent av ingående halt respektive mängd. De bästa systemen för varje metall är markerat i grönt och de sämsta systemen i rött.

Table 11. Summary over the metal reduction in all systems compared to the added metal. The results are expressed as the percentage of the incoming concentration and amount, respectively. The best systems are marked in green and the worst systems are marked in red.

System		Cd (%)	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	Medel (%)
F1	Halt (µg/l)	3	1	0	1	1
	Mängd (g)	0	0	0	0	0
F2	Halt (µg/l)	26	9	0	154	47
	Mängd (g)	20	7	4	40	18
F3	Halt (µg/l)	16	14	1	121	38
	Mängd (g)	0	4	3	22	7
F4	Halt (µg/l)	3	4	0	16	6
	Mängd (g)	0	0	0	5	1
F5	Halt (µg/l)	40	3	0	152	49
	Mängd (g)	25	6	1	32	16
F6	Halt (µg/l)	4	0	0	24	7
	Mängd (g)	0	1	1	13	4
F7	Halt (µg/l)	3	1	1	0	1
	Mängd (g)	0	1	1	0	0,5
F8	Halt (µg/l)	3	1	1	0	1
	Mängd (g)	0	5	1	11	4
Medel	Halt (µg/l)	12	4	0,4	59	-
	Mängd (g)	6	3	1	15	-

5 Sammanfattning och slutsatser

5.1 Laboratorieförsök

Laboratorieförsöken har klart visat att tillsats av alkaliska restprodukter till vittrat gruvavfall klart minskar spårelementkoncentrationen (ofta med 99% eller mer) i lakvattnet. Fastläggningsmekanismerna för spårelementen från lakvattnet är troligen en kombination av sorption och utfällning.

5.2 Stabiliseringsförsök

Resultaten från stabiliseringsförsöken visar att pH i de behandlade systemen har ökat med 0,8 till 1,8 pH-enheter jämfört med den obehandlade referensen. Ökningen av pH resulterade i en tydlig minskning av spårelementkoncentrationerna; i genomsnitt med 98%. Den huvudsakliga mekanismen bakom haltminskningarna är troligen sorption även om jämviktsberäkningarna indikerar att fasta faser inte helt kan uteslutas.
När det gäller de olika systemen verkar det som att systemen innehållande flygaska från E.ON (T7 och T8) fungerar bäst följt av systemet med 50% flygaska från Frövi (T1). Systemen som verkar fungera sämst är T4 (10% flygaska från Frövi), T5 (25% grönlutsslam) och T6 (10% grönlutsslam). Indikationer finns på att de bäst fungerande materialen är karbonatinnehållande. Det framgår dock klart att alkaliska material kan användas för att minska metallutlakningen från historiska gruvavfallsdeponier.

5.3 Filterförsök

Resultaten visar tydligt att system F2 (mesa+aska Frövi), F3 (aska E.ON) och F5 (grönlutsslam) fungerar sämst och då speciellt med avseende på kadmium och zink. Dessa två metaller är betydligt mer pH-känsliga än vad bly och koppar är, vilket leder till att de inte fastläggs genom systemen. Anledningen till att det är högre halter ut från filtersystemen än det är in för zink beror dels på att halterna sjunker ut från reaktorerna men också sannolikt dels på att en del zink frigjordes från det alkaliska materialet och den pulsen är på väg genom systemet. När man betraktar de totala mängderna zink under hela försökets gång är det mer tydligt att de ingående mängderna fortfarande är större än de utgående mängderna. För bly och koppar är däremot fastläggningen god. Genom hela systemen är fastläggningen för koppar över 96% i genomsnitt medan den för bly är över 99%. De sämsta systemen tycks vara F2 (mesa+aska Frövi) och F5 (grönlutsslam) följt av F3 (aska E.ON). Samtliga dessa system är karbonatinnehållande och har ett pH som inte överskrider 5 i någon sektion. De bästa systemen tycks vara F1 (aska Frövi) och F7 (LKD) som har en mycket god fastläggningsgrad för samtliga metaller. Detta indikerar att de bäst fungerande systemen inleds med alkaliska material dominerade av hydroxidalkalinitet medan de sämst fungerande systemen inleds med alkaliska material dominerande med karbonatalkalinitet.

5.4 Sammanfattning

Resultaten visar tydligt att användandet av alkaliska restprodukter kan minska läckaget av spårmetaller från historiskt vittrat gruvavfall. Under ideala förhållanden (laboratorieförsöken) ökar pH markant och spårelementen reduceras med ungefär 99%

jämfört med den obehandlade referensen. Under mer verkliga förhållanden (halvskala) erhålls inte riktigt det höga pH som erhålls vid laboratorieförsöken och fastläggningen blir därmed inte heller lika hög. Under stabiliseringsförsöken erhölls pH mellan 5,8 och 6,8 medan fastläggningen efter 2 år var ungefär 96-99% (utifrån koncentration). Vid filterförsöken erhölls ett median-pH mellan 4 (aska E.ON) och 10 (LKD) efter det alkaliserande steget. Fastläggningen av metaller genom filtersystemen varierar något; de bästa systemen reducerar metallhalterna med 99% (F1 (aska Frövi), F7 (LKD) och F8 (mesa+aska Frövi)) medan de sämsta systemen endast reducerar metallhalterna med ungefär 50% (F2 (mesa+aska Frövi) och F5 (grönlutsslam)). Sett utifrån totala mängder genom systemen erhålls en något bättre fastläggningsgrad, vilket indikerar att en höghaltspuls passerar genom systemen. Metaller med sämst fastläggningsgrad är kadmium och zink, vilka också har den högsta känsligheten för lågt pH.

Resultaten indikerar också att hydroxiddominerade material har bäst effekt i luftade filtersystem medan under reducerande förhållanden verkar karbonatdominerade fungera bäst.

Sammanfattningsvis kan användandet av alkaliska restprodukter med avsikten att neutralisera gruvavfall och surt lakvatten från historiska gruvområden ge upphov till en kostnadseffektiv och uthållig efterbehandlingsteknik utan att förbruka några naturmaterial (exempelvis morän eller kalksten).

6 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Samtliga studier har tydligt visat på att alkaliska restprodukter kan användas för att efterbehandla historiskt vittrat gruvavfall, antingen genom stabilisering eller genom behandling av det sura lakvattnet. Det som återstår att göra är att visa på hur de alkaliska materialen kan användas i fältskala. Ett behov finns av att studera hur materialen skall blandas in i eller injekteras in i vittrad varp i stor skala. Frågor som behöver besvaras är bland annat vilken typ av utrustning som kommer att krävas för att injektera materialen och i vilken form detta enklast låter sig göras.

Det finns också ett intresse av att studera hur en injektering av ett alkaliskt material i vattenfyllda gruvhål låter sig göras i fältskala. Detta för att studera hur de alkaliska materialen påverkar pH och fastläggning av spårmetaller i en stor vattenvolym. Vilka mängder bör tillsättas och hur i förhållande till total volym och omsättning av volymen. Vidare studier bör göras kring hur de askor som idag klassas som farligt avfall kan nyttiggöras i detta sammanhang.

Samtliga genomförda försök (stabiliserings- och filterförsök) kommer att löpa vidare på testfältet i Kopparberg inom ramen för Bergskraft Bergslagen under 2009 och 2010. Under våren 2009 kommer också ett fältskaleförsök sättas upp för att ytterligare närma sig fullskala.

Ett område där det också kommer att behövas ytterligare studier och forskning är hur resultat från laboratoreestudier, halvskalestudier och pilotskalestudier kan överföras för att kunna användas som modellredskap för fullskaleefterbehandlingar.

7 Litteraturreferenser

Aachib, M., Mbonimpa, M., and Aubertin, M. (2004) Measurement and prediciton of the oxygen diffusion coefficient in unsaturated media, with applications to soil covers. Water, Air and Soil Pollution, 156, 163-193.

Adu-Wusu, C. and Yanful, E.K. (2006) Performance of engineered test covers on acid-generating waste rock at Whistle mine, Ontario. Canadian Geotechnical Journal, 43, 1-18.

Baba, A. och Kaya, A. (2004) Leaching characteristics of fly ash from thermal power plants of Soma and Tuncbilek, Turkey. Environmental Monitoring and Assessment, 91: 171-181

Balci, N., Shanks III, W.C., Mayer, B., and Mandernack, K.W. (2007) Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, 3796-3811.

Ball, J.W. and 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. and Malmström, M.E. (2001) Hydrochemical modelling for preliminary assessment of minewater pollution. Journal of Geochemical Exploration, 74, 73-97.

Baresel, C., Destouni, G., and Gren, I.M. (2006) The influence of metal source uncertainty on cost-effective allocation of mine water pollution abatement in catchments. Journal of Environmental Management, 78, 138-148.

Bellaloui, A., Chtaini, A., Ballivy, G., and Narasiah, S. (1999) Laboratory investigation of the control of acid mine drainage using alkaline paper mill waste. Water, Air and Soil Pollution, 111, 57-73.

Bertocchi, A.F., Ghiani, M., Peretti, R., and Zucca, A. (2006) Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. Journal of Hazardous Materials, B134, 112-119.

Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., and Wolf, M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 2111-2121.

Bjurström, H. (2002) En bedömning av askvolymer. PM till SvenskaEnergiaskor AB, 2002-01-30 (6 sid).

Blowes, D.W. and Jambor, J.L. (1990) The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. Applied Geochemistry, 5, 327-346.

Bowell, R.J. and Parshley, J.V. (2005) Control of pit-lake water chemistry by secondary minerals, Summer Camp pit, Getchell mine, Nevada. Chemical Geology, 215, 373-385.

Bulusu, S., Aydilek, A.H., and Rustagi, N. (2007) CCB-based encapsulation of pyrite for remediation of acid mine drainage. Journal of Hazardous Materials, 143, 609-619.

Bäckström, M., Dario, M., Karlsson, S. and 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

Bäckström, M. och Johansson, I. (2004) Askor och rötslam som täckskikt för gruvavfall. Rapport 855, Värmeforsk (77 sid)

Bäckström, M. och Karlsson, U. (2006) Aska och rötslam som tät- och täckskikt för vittrat gruvavfall – Slutrapport. Rapport 960, Värmeforsk (101 sid)

Canty, G.A. and Everett, J.W. (2006) Alkaline injection technology: Field demonstration. Fuel 85, 2545-2554.

Catalan, L.J.J. and Kumari, A. (2005) Efficacy of lime mud residues from kraft mills to amend oxidized mine tailings before permanent flooding. Journal of Environmental Engineering and Science, 4, 241-256.

Carlborg, H. (1934) Ljusnarsbergs malmtrakt i Örebro län. Almqvist & Wiksells Boktryckeri, Uppsala

Carling, M., Ländell, M., Håkansson, K. och Myrhede, E. (2006) Täckning av deponier med aska och slam – erfarenheter från tre fältförsök. Rapport 948, Värmeforsk (177 sid inkl bilagor)

Chtaini, A., Bellaloui, A., Ballivy, G., and Narasiah, S. (2001) Field investigation of controlling acid mine drainage using alkaline paper mill waste. Water, Air and Soil Pollution, 125, 357-374.

Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Miralles, L., Segarra, M. och Espiell, F. (2003) Short-term natural weathering of MSWI bottom ash as a function of particle size. Waste Management, 23: 887-895

Cocos, I.A., Zagury, G.J., Clément, B., and Samson, R. (2002) Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment. Water Research, 32, 167-177.

Collett, G., Crammond, N.J., Swamy, R.N. och Sharp, J.H. (2004) The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite. Cement and Concrete Research, 34: 1599-1612

Conca, J.L. and Wright, J. (2006) An apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd. Applied Geochemistry 21, 1288-1300.

Cravotta III, C.A. and Trahan, M.K. (1999) Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. Applied Geochemistry, 14, 581-606.

Davis, A., Eary, L.E., and Helgen, S. (1999) Assessing the efficacy of lime amendment to geochemically stabilize mine tailings. Environmental Science and Technology, 33, 2626-2632.

Doye, I. and Duchesne, J. (2005) Column leaching test to evaluate the use of alkaline industrial wastes to neutralize acid mine tailings. Journal of Environmental Engineering 131, 1221-1229.

Drever, J.I. (1997) The geochemistry of natural waters. Prentice Hall.

Dubrovsky, N.M., Cherry, J.A., Reardon, E.J., and Vivyurka, A.J. (1985) Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot lake uranium district. Canadian Geotechnical Journal, 22, 110-128.

Ebenå, G. (2003) Sulfidic mine waste microorganisms in an ecological context. Doktorsavhandling, Linköpings universitet.

Ekholm, D., Bäckström, M. och Dahlström, H. (2006) Garpenbergsområdet – Sammanställning och utvärdering av undersökningar avseende gruvafall och

metalltransport i Garpenbergsområdet. Rapport 1553242 000, SWECO VIAK AB, Örebro

Ekholm, D., Börjesson, E., Bäckström, M. och Evenhamre, P. (2007) Huvudstudie Bersbo – Huvudstudie avseende föroreningar nedströms Bersbo gruvområde, Åtvidabergs kommun. Rapport 1553289 000, SWECO VIAK AB, Örebro

Elberling, B., Balic-Zunic, T., and Edsberg, A. (2003) Spatial variations and controls of acid mine drainage generation. Environmental Geology, 43, 806-813.

Elberling, B. and Nicholson, R.V. (1996) Field determination of sulphide oxidation rates in mine tailings. Water Resources Research 32, 1773-1784.

Engfeldt, C. (2007) Aska från energiproduktion – producerad och använd mängd aska i Sverige 2006. PM, Svenska Energiaskor

Envipro Miljöteknik (2006) Rapport angående sluttäckningsförsök på Norsa avfallsupplag i Köping.

Espana, J.S., Pamo, E.L., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., and Barettino, D. (2005) Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. Applied Geochemistry, 20, 1320-1356.

Espana, J.S., Pamo, E.L., Pastor, E.S., Andrés, J.R., and Rubi, J.A.M. (2006) The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. Aquatic Geochemistry, 12, 269-298.

Farah, A., Hmidi, N., Moskalyk, R., Amaratunga, L.M., and Tombalakian, A.S. (1997) Numerical modelling of the effectiveness of sealants in retarding acid mine drainage from mine waste rock. Canadian Metallurgical Quarterly, 36, 241-250.

Fortin, D. and Beveridge, T.J. (1997) Microbial sulfate reduction within sulfidic mine tailings: Formation of diagenetic Fe-sulfides. Geomicrobiology Journal, 14, 1-21.

Fällman, A.-M. och Qvarfort, U. (1990) Teknisk kartläggning av gruvavfall i Garpenberg samt metallbalanser. Projekt 3:1 och 3:3, Dalälvsdelegationen. Varia 302, Statens Geotekniska Institut

Greger, M., Neuschütz, C. och Isaksson, K.-E. (2006) Flygaska och rötslam som tätskikt vid efterbehandling av sandmagasin med vegetationsetablering. Rapport 959, Värmeforsk, Stockholm (72 sid inkl bilagor)

Gurung, S.R., Stewart, R.B., Gregg, P.E.H., and Bolan, N.S. (2000) An assessment of requirements of neutralising materials of partially oxidised pyritic mine waste rock. Australian Journal of Soil Research, 38, 329-344.

Hallberg, R.O., Granhagen, J.R., and Liljemark, A. (2005) A fly ash/biosludge dry cover for the mitigation of AMD at the Falun mine. Chemie der Erde, 65, 43-63.

Hedin, R.S., Watzlaf, G.R., and Nairn, R.W. (1994) Passive treatment of acid-mine drainage with limestone. Journal of Environmental Quality, 23, 1338-1345.

Herbert, R.B. (2006) Seasonal variations in the composition of mine drainage-contaminated groundwater in Dalarna, Sweden. Journal of Geochemical Exploration, 90, 197-214.

Hossein, M.M., A.M.O; Hassani, F.P.; Elbadri, H. (1999) Ettringite formation in lime-remediated mine tailings: II. Experimental study. CIM Bulletin, 75-80.

Hulshof, A.H.M., Blowes, D.W., and Gould, W.D. (2006) Evaluation of in situ layers for treatment of acid mine drainage: a field comparison. Water Research, 40, 1816-1826.

Johnson, R.H., Blowes, D.W., Robertson, W.D., and Jambor, J.L. (2000) The hydrogeochemistry of the Nickel rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. Journal of Contaminant Hydrology, 41, 49-80.

Jones, W.P. och Jandik, P. (1991) Controlled changes of selectivity in the separation of ions by capillary electrophoresis. Journal of Chromatography, 546: 445-458

Jurjovec, J., Ptacek, C.J., and Blowes, D.W. (2002) Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: a laboratory column experiment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 1511-1523.

Jönsson, J., Jönsson, J., and Lövgren, L. (2006) Precipitation of secondary Fe(II) minerals from acid mine drainage. Applied Geochemistry, 21, 437-445.

Karlsson, S. (1987) Influence of hydrochemical parameters on the mobility and redistribution of metals from a mine waste deposit. Doktorsavhandling, Linköpings universitet

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 sid (CD-ROM)

Karlsson, S., Allard, B. and Bäckström, M. (2005) Changes in hydrochemistry some 15 years after covering of sulphidic mine waste, Bersbo, Sweden. I: Securing the Future, Skellefteå, 2005, Vol 1, 509-518

Karlsson, S., Sartz, L., Bäckström, M. och Allard, B. (2009) Abatement of ARD with solid alkaline waste materials – A mesoscale field test with emphasis on general hydrochemical parameters. I: Securing the Future och 8th ICARD, Skellefteå, 2009, 10 sid (under tryck)

Kersch, C., Ortiz, S.P., Woerlee, G.F. och Witkamp, G.J. (2004) Leachability of metals from fly ash: leaching tests before and after extraction with supercritical CO_2 and extractants. Hydrometallurgy, 72: 119-127

Kim, H. and Benson, C.H. (2004) Contributions of advective and diffusive oxygen transport through multilayer composite caps over mine waste. Journal of Contaminant Hydrology, 71, 193-218.

Komnitsas, K., Bartzas, G., and Paspaliaris, I. (2006) Modeling of reaction front progress in fly ash permeable reactive barriers. Environmental Forensics, 7, 219-231.

Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burch, T.E., and Nagy, K.L. (1994) Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 2361-2386.

Lee, G., Bigham, J.M., and Faure, G. (2002) Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. Applied Geochemistry, 17, 569-581.

Lefebvre, R., Hockley, D., Smolensky, J., and Gélinas, P. (2001) Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage. 1: Conceptual model and system characterization. Journal of Contaminant Hydrology, 52, 137-164.

Levy, D.B., Custis, K.H., Casey, W.H., and Rock, P.A. (1997) A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. Applied Geochemistry, 12, 203-211.

Li, X.D., Poon, C.S., Sun, H., Lo, I.M.C., and Kirk, D.W. (2001) Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. Journal of Hazardous Materials, A82, 215-230.

Lindeström, L. (2003) Falu gruvas miljöhistoria. Stiftelsen Stora Kopparberg & ÅF-Miljöforskargruppen AB (109 sid)

Länsstyrelsen i Dalarnas län (2006) Inventering av förorenade områden i Dalarnas län, 2006. Rapport 2006:2b, Miljövårdsenheten, Länsstyrelsen i Dalarnas län

Länsstyrelsen i Örebro län (2007) Regionalt program för efterbehandling av förorenade områden i Örebro län år 2008. Rapport 2007:49, Länsstyrelsen i Örebro län

Länsstyrelsen i Dalarnas län (2007) Inventering av förorenade områden i Dalarnas län – Gruvindustri – etapp 2. Rapport 2007:05, Miljövårdsenheten, Länsstyrelsen i Dalarnas län

Länsstyrelsen Örebro län (2008) Regionalt program för efterbehandling av förorenade områden i Örebro län 2009. Publ nr: 2008:38

Länsstyrelsen Västmanlands län (2008) Regionalt program för avhjälpande av föroreningsskador – Västmanlands län 2009-2013. Rapport 2008:20

Länsstyrelsen Dalarnas län (2008) Regionalt program för arbetet med förorenade områden i Dalarnas län. Miljövårdsenheten 2008

Lövgren, L., Öhlander, B., Neretnieks, I., Moreno, L., Malmström, M., Elander, P., Lindvall, M., and Lindström, B. (2004) MiMi - Performance Assessment.

Mattsson, E. och Qvarfort, U. (1988) Användning av restprodukt för täckning av avfallsupplag. Rapport 301, Värmeforsk

Martins, F.M., Martins, J.M., Ferracin, L.C., and da Cunha, C.J. (2007) Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. Journal of Hazardous Materials, 147, 610-617.

Meima, J.A. och Comans, R.N.J. (1998) Reducing Sb-leaching from municipal solid waste incinerator ash by addition of sorbent minerals. Journal of Geochemical Exploration, 62: 299-304

Mohamed, A.M.O., Hossein, M., and Hassani, F.P. (2002) Hydro-mechanical evaluation of stabilized mine tailings. Environmental Geology, 41, 749-759.

Mohamed, A.M.O., Hossein, M.; Hassani, F.P. (1995) Ettringite formation in lime-remediated mine talings: I. Thermodynamic modeling. CIM Bulletin, 69-75.

Mollah, M.Y.A., Lu, F. och Cocke, D.L. (1998) An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) characterization of the speciation of arsenic(V) in Portland cement type-V. The Science of the Total Environment, 224: 57-69

Molson, J.W., Fala, O., Aubertin, M., and Bussière, B. (2005) Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. Journal of Contaminant Hydrology, 78, 343-371.

Munroe, E.A., McLemore, V.T., and Kyle, P. (1999) Waste rock pile characterization, heterogeneity and geochemical anomalies in the Hillsboro Mining District, Sierra County, New Mexico. Journal of Geochemical Exploration, 67, 391-405.

Moses, C.O. och Herman, J.S. (1991) Pyrite oxidation at circumneutral pH. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(2): 471-482

Murphy, N., Taylor, J., and Leake, M. (1999) Coming to term with acid drainage. State of the Art in Mining Environmental Management, Manilla, Phillipines.

Myneni, S.C.B., Traina, S.J. och Logan, T.J. (1998) Ettringite solubility and geochemistry of the $Ca(OH)_2$-$Al_2(SO_4)_3$-H_2O system at 1 atm pressure and 298 K. Chemical Geology, 148: 1-19

Naturvårdsverket (2007) Lägesbeskrivning av efterbehandlingsarbetet i landet 2006. Regeringsuppdrag, Dnr 642-737-07 Rf, Naturvårdsverket

Nordstrom, D.K. (1982) The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al_2O_3-SO_3-H_2O at 298 K. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, 681-692.

Norman, D.K. and Raforth, R.L. (1998) Innovations and trends in reclamation of metal mine tailings in Washington. Washington Geology, 26, 29-42.

Parkhurst, D.L. and 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

Pantelis, G. and Ritchie, A.I.M. (1991) Macroscopic transport mechanisms as a rate-limiting factor in dump leaching of pyritic ores. Applied Mathematical Modelling, 15, 136-143.

Pantelis, G. and Ritchie, A.I.M. (1992) Rate-limiting factors in dump leaching of pyritic ores. Applied Mathematical Modelling, 16, 553-560.

Paoletti, F., Sirini, P., Seifert, H. och Vehlow, J. (2001) Fate of antimony in municipal solid waste incineration. Chemosphere, 42: 533-543

Pérez-López, R., Nieto, J.M., and G., R. d. A. (2007) Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulphide-rich mining waste: Column experiments. Chemosphere, 67, 1637-1646.

Perry, K.A. (1995) Sulfate-reducing bacteria and immobilization of metals. Marine Georesources & Geotechnology, 13, 33-39.

Piantone, P., Bodènan, F. och Chatelet-Snidaro, L. (2004) Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals. Applied Geochemistry, 19: 1891-1904

Polat, M., Guler, E., Akar, G., Mordogan, H., Ipekoglu, U., and Cohen, H. (2002) Neutralization of acid mine drainage by Turkish lignitic fly ashes; role of organic additives in the fixation of toxic elements. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 372-376.

Polettini, A., Pomi, R., Sirini, P. och Testa, F. (2001) Properties of portland cement – stabilised MSWI fly ashes. Journal of Hazardous Materials, B88: 123-138

Ribet, I., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., and Jambor, J.L. (1995) The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine talings. Journal of Contaminant Hydrology, 17, 239-273.

Romano, J., Jandik, P., Jones, W.R. och Jackson, P.E. (1991) Optimization of inorganic capillary electrophoresis for the analysis of anionic solutes in real samples. Journal of Chromatography, 546: 411-421

Rose, S. and Ghazi, A.M. (1997) Release of sorbed sulfate from iron oxyhydroxides precipitated from acid mine drainage associated with coal mining. Environmental Science and Technology, 31, 2136-2140.

Rose, J., Bénard, A., Susini, J., Borschneck, D., Hazemann, J.-L., Cheylan, P., Vichot, A. och Bottero, J.-Y. (2003) First insights of Cr speciation in leached Portland cement using X-ray spectromicroscopy. Environmental Science & Technology, 37: 4864-4870

Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., and Sánchez-Rodas, D. (2002) Characterisation of sequential lechate discharges of mining waste rock dumps in the Tinto and Odiel rivers. Journal of Environmental Management, 64, 345-353.

Sartz, L. and Bäckström, M. (2004) Redistribution of trace elements during mixing of acid mine drainage alkaline ash leachates. American Chemical Society Annual Meeting, Anaheim, Los Angeles, CA.

Sartz, L. (2006) Ljusnarsbergsfältets historia och geokemi – Sammanställning av befintligt material. MTM 06-16 Rep, Örebro universitet (40 sid)

Sartz, L. och Bäckström, M. (2007) Reclamation of historical mine waste using alkaline by-products. I: Northern Latitudes Mining Reclamation Workshop, Juneau, Alaska, 15-17 May, 2007 (CD-ROM; 10 sid)

Sartz, L., Bäckström, M., Karlsson, S. och Allard, B. (2009a) From bench to field - a stepwise method towards full-scale remediation of historical mine sites. I: Securing the Future och 8th ICARD, Skellefteå, 2009, 10 sid (under tryck)

Sartz, L., Bäckström, M., Karlsson, S. och Allard, B. (2009b) Stabilisation of acid-generating waste rock with alkaline by-products – results from a meso-scale experiment. I: Securing the Future och 8th ICARD, Skellefteå, 2009, 10 sid (under tryck)

SGI (2003) Inventering av restprodukter som kan utgöra ersättningsmaterial för naturgrus och bergkross i anläggningsbyggande.

Shang, J.Q., Wang, H.L., Kovac, V., and Fyfe, J. (2006) Site-specific study on stabilization of acid-generating mine tailings using coal fly ash. Journal of Materials in Civil Engineering 18, 140-151.

Sherlock, E.J., Lawrence, R.W., and Poulin, R. (1995) On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. Environmental Geology 25, 43-54.

Shimaoka, T., Miyawaki, K., Soeda, M., Hanashima, M., Yoshida, T., Uchida, T., Gardner, K.H. och Eighmy, T.T. (2000) Mechanisms for the aging-induced reduction of lead solubility in scrubber residues from municipal solid waste combustion. Waste Management & Research, 20: 90-98

Shum, M. and Lavkulich, L. (1999) Speciation and solubility relationships of Al, Cu and Fe in solutions associated with sulfuric acid leached mine waste rock. Environmental Geology, 38, 59-68.

Smith, K.S., Walton-Day, K., and Ranville, J.F. (1999) Considerations of observational scale when evaluating the effect of, and remediation strategies for, a fluvial tailings deposit in the upper Arkansas river basin, ColoradoUS Geological

Survey Toxic Substances Hydrology Program - Technical meeting - Contamination from Hard-Rock Mining, Charleston, South Carolina.

Sracek, O., Choquette, M., Gélinas, P., Lefebvre, R., and Nicholson, R. V. (2004) Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada. Journal of Contaminant Hydrology, 69, 45-71.

Stockwell, J., Smith, L., Jambor, J.L., and Beckie, R. (2006) The relationship between fluid flow and mineral weathering in heterogeneous unsaturated porous media: A physical and geochemical characterization of a waste-rock pile. Applied Geochemistry, 21, 1347-1361.

Strömberg, B. and Banwart, S.A. (1999) Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size. Applied Geochemistry, 14, 1-16.

Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) Aquatic Chemistry. Wiley Interscience.

Tegengren, F.R. (1924) Sveriges ädlare malmer och bergverk. SGU Ser Ca No 17

Tiruta-Barna, L., Imyim, A. och Barna, R. (2004) Long-term prediction of the leaching behavior of pollutants from solidified waste. Advances in Environmental Research, 8: 697-711

Waybrant, K.R., Blowes, D.W., and Ptacek, C.J. (1998) Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. Environmental Science and Technology, 32, 1972-1979.

Webster, J.G., Swedlund, P.J., and Webster, K.S. (1998) Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate. Environmental Science and Technology, 32, 1361-1368.

Wikman, K., Berg, M., Andreas, L., Lagerkvist, A., Jannes, S., Tham, G. och Sjöblom, R. (2003) Injektering av flygaska i hushållsavfallsdeponi. Rapport 830, Värmeforsk, Stockholm (126 sid inkl bilagor)

Wikman, K., Berg, M., Svensson, M. och Ecke, H. (2005) Nedbrytningshastigheten för tätskikt uppbyggda av slam och aska. Rapport 943, Värmeforsk, Stockholm (83 sid inkl bilagor)

Vigneault, B., Campbell, P.G.C., Tessier, A., and De Vitre, R. (2001) Geochemical changes in sulfidic mine tailings stored under a shallow water cover. Water Research, 35, 1066-1076.

Xenidis, A., Mylona, E., and Paspaliaris, I. (2002) Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes. Waste management, 22, 631-641.

Yanful, E.K., Mousavi, S.M., and De Souza, L.P. (2006) A numerical study of soil cover performance. Journal of Environmental Management, 81, 72-92.

Yin, G. and Catalan, L.J.J. (2003) Use of alkaline extraction to quantify sulfate concentration in oxidized mine tailings. Journal of Environmental Quality, 32, 2410-2413.

Zagury, G.J., Colombano, S.M., Narasiah, K.S., and Ballivy, G. (1997) Neutralization of acid mine tailings by addition of alkaline sludges from pulp and paper industry. Environmental Technology, 18, 959-973.

Zhang, G., Liu, C.-Q., Yang, Y., and Wu, P. (2004) Characterization of heavy metals and sulphur isotope in water and sediments of a mine-tailing area rich in carbonate. Water, Air and Soil Pollution, 155, 51-62.

Zhou, Q., Lachowski, E.E. och Glasser, F.P. (2004) Metaettringite, a decomposition product of ettringite. Cement and Concrete Research, 34: 703-710

Bilagor

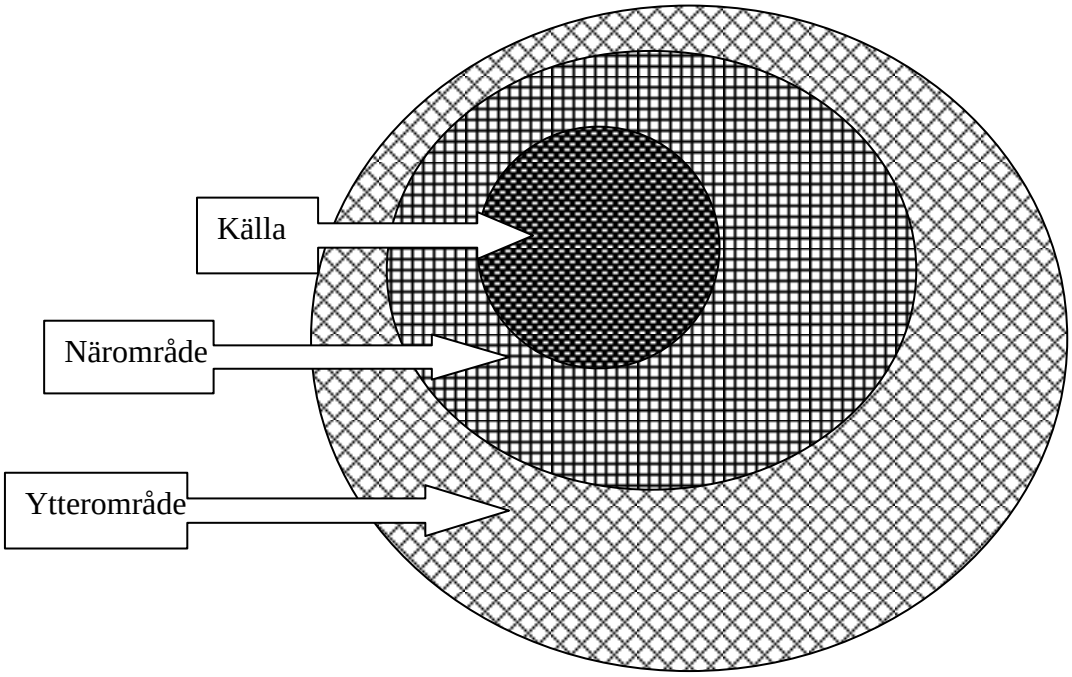
A	**Gruvavfall och dess kemi**
B	**Efterbehandling med alkaliska restprodukter**
C	**Geokemiska beräkningar**

A Gruvavfall och dess kemi

Termen gruvavfall används för ett stort antal komponenter och material inom ett gruvområde. Materialen varierar avsevärt i kemisk sammansättning och fysiska egenskaper, till exempel:

- Varp- och gråbergshögar
- Öppna brott och underjordiska gångar
- Anrikningssand och sandmagasin

Läckagevatten från gruvavfall kan påverka stora områden och då inte bara det tydligt närliggande området. Det är dock stora skillnader i kemiska processer beroende på avståndet från källan, därför brukar man dela in de olika processerna beroende på var de sker sett ifrån källan. Varphögar och sandmagasin är de vanligaste *källtermerna* för gruvavfall, dvs där vittringsreaktionerna sker. Reaktanterna bildade i avfallshögen transporteras vidare till området i anslutning till källtermen kallat *närområdet*. Ytterligare transport från *närområdet* kommer leda till en ackumulationszon längre från källan kallat *ytterområdet*.



Figur 33. Ett område påverkat av gruvavfall indelat i tre delområden, där olika processer sker inom olika delområden.

Figure 33. A mine waste affected area divided in three zones, particular processes belong to a particular zone.

A.1 Processer vid källan

Varp och anrikningssand har mycket gemensamt och därför kan de huvudsakliga kemiska syraproducerande reaktionerna generaliseras. De stora skillnaderna mellan varp och anrikningssand återfinns i de fysikaliska processerna.

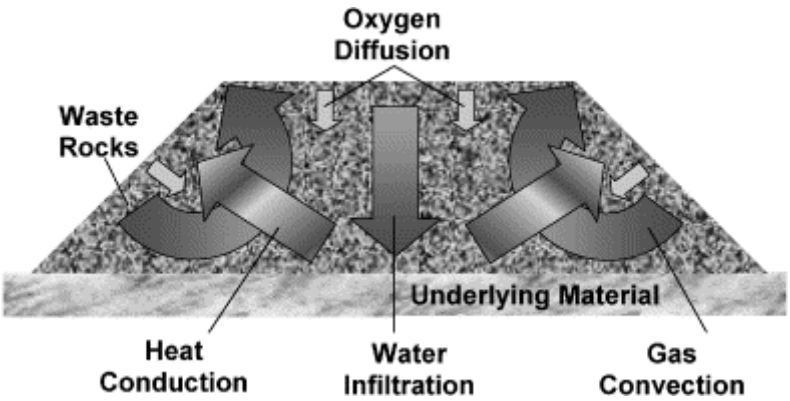
A.1.1. Fysikaliska processer

Varp och gråberg

Varp är definierat som berg med metallhalter för låga för ekonomisk utvinning. Det grova avfallet lagras vanligen i stora heterogena delvis vattenmättade porösa högar. Geometrin och den interna strukturen i högen påverkar direkt infiltrationen, vattenflödet och syre/värme-transport samt de geokemiska processerna inuti avfallshögen. Infiltrationen och vattenflödet samt de geokemiska processerna påverkar i sin tur massflödet i den omättade zonen.

En varphög kan i princip erhålla syre genom två processer: gaskonvektion och syrediffusion (Aachib et al., 2004; Molson et al., 2005) (Figur 34). Inuti högar där inga andra mekanismer begränsar oxidationen eller buffringen av bildad syra kommer dessa två fysikaliska mekanismerna kontrollera bildningen av surt lakvatten (Pantelis och Ritchie, 1991).

Syrediffusionen in i högen sker då syre förbrukas (till följd av sulfidoxidation) och skapar en koncentrationsgradient mellan gasfasen i högen och i atmosfären. Koncentrationsgradienten driver in syre i högen genom diffusion (Lefebvre et al., 2001). Eftersom pyritoxidation är en exoterm reaktion (temperaturer rapporterade uppemot 70ºC) (Sracek et al., 2004), leder detta till en temperatur- och densitetsdriven konvektion som i sin tur leder till en advektiv transport av syre. Till följd av den grova storleksfördelningen i varpen som ger en hög luftpermeabilitet är den mest effektiva transportmekanismen för syre konvektion (Lefebvre et al., 2001).



Figur 34. Modell över de huvudsakliga fysikaliska processerna inom en varphög (Lefebvre et al., 2001).

Figure 34. Model of the main physical processes acting within waste rock piles (Lefebvre et al, 2001).

Anrikningssand

Vask- eller anrikningssand består av krossad eller mald malm där värdemineralerna har extraherats. Modern anrikningssand lagras ofta i dammar övertäckt med vatten (Norman och Raforth, 1998). Den historiska vasksanden, däremot, återfinns ofta i kontakt med atmosfären och kraftigt vittrad.

Som för varpen kan syre transporteras in i sanden genom advektiva eller konduktiva processer, löst i det inträngande vattnet och/eller diffusion. Eftersom syre har en låg löslighet i vatten (ungefär 10 mg/l) samtidigt som den advektiva/konduktiva transporten är försumbar i finkornigt material betraktas den endimensionella molekylära syrediffusionen som dominerande syretransport i anrikningssand (Elberling och Nicholson, 1996; Lövgren et al., 2004; Pantelis och Ritchie, 1992).

A.1.2. Kemiska processer

När malm bryts exponeras nya ytor för vatten och syre. Förståelse för syraneutraliserande och syraproducerande processer är nödvändiga för att kunna prediktera, förebygga och efterbehandla områden påverkade av gruvavfall (Jurjovec et al., 2002).

Syraproducerande processer

Surt lakvatten (AMD (acid mine drainage) eller ARD (acid rock drainage)) innehåller ofta förhöjda metallhalter och sulfat producerat av pyritoxidation (Cravotta III och Trahan, 1999; Elberling et al., 2003). De primära oxidationsmedlen för sulfider i gruvavfall är vanligtvis syre och trevärt järn. Tillgången på syre måste därför upprätthållas för att kunna vidmakthålla pyritoxidationen. Till följd av den låga syrediffusionen i vatten måste höga syrehalter finnas för att erhålla en signifikant pyritoxidation. Signifikant pyritoxidation kan därmed enbart erhållas i de områden av avfallshögen som inte är vattenmättad (Lefebvre et al., 2001).

Pyritoxidation

Oxidation av pyrit inleds med reaktion A1 (Lövgren et al., 2004). När reaktion A1 fortgår produceras tvåvärt järn som sedan oxideras vidare enligt reaktion A3. Det trevärda järnet producerat i reaktion A3 kan nu agera som oxidationsmedel för pyrit (reaktion A2), pyrrotit/magnetkis (reaktion A5) och kopparkis (reaktion A7). Dessa reaktionsvägar producerar signifikant mer syra än när syre agerar oxidationsmedel.

Vittringshastigheten för pyrit beror inte enbart på tillgången på syre, utan också på pH, tillgänglig ytarea, pyritens morfologi, förekomst av bakterier och hydrologiska faktorer (Elberling och Nicholson, 1996; Nordstrom, 1982). Optimalt pH för maximal pyritoxidation är 2-3 (Elberling et al., 2003).

$$FeS_2 + 3{,}5\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad \text{(A1)}$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \qquad \text{(A2)}$$

Oxidation av pyrit med trevärt järn är snabb och det tidsbegränsande steget för denna reaktion är oxidationen av tvåvärt järn till trevärt järn enligt reaktion A3.

$$Fe^{2+} + 0.25O_2\,(aq) + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 0.5H_2O \qquad \text{(A3)}$$

Oxidation av andra sulfider

Pyrrotit/magnetkis kan oxideras med både syre (reaktion A4) och trevärt järn (reaktion A5) (Johnson et al., 2000).

$$Fe_{0.9}S + 1.9O_2 + 0.1H_2O \rightarrow 0.9Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 0.2H^+ \qquad \text{(A4)}$$
$$Fe_{0.9}S + 7.8Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow 8.7Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ \qquad \text{(A5)}$$
$$CuFeS_2 + 4O_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} \qquad \text{(A6)}$$
$$CuFeS_2 + 16Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow Cu^{2+} + 17\,Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \qquad \text{(A7)}$$

Oxidationen av kopparkis är icke-syraproducerande om inte oxidationen drivs av trevärt järn (reaktion A7). Det producerade tvåvärda järnet i reaktion A6 kan dock oxideras vidare till trevärt järn och hydrolyseras, vilket i sin tur är en syraproducerande process. Sulfiderna zinkblände (ZnS), galena (PbS) (reaktion A8) och millerit (NiS) producerar ingen syra under vittringen.

$$PbS + 2O_2 \rightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-} \qquad \text{(A8)}$$

Fe(III)-utfällningar

Utfällning av järnoxyhydroxider sker oftast när lakvattnet lämnar deponin och tillförs syre. Processen är dock mycket syraproducerande och sker även vid källan. Utfällningen är pH-beroende och om pH < 3 kommer ingen utfällning att ske (Lövgren et al., 2004).

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\,(s) + 3H^+ \qquad \text{(A9)}$$

Summan av reaktionerna A3 (oxidation av tvåvärt järn) och reaktion A9 (hydrolys av trevärt järn) ger reaktion A10. Detta är den process som sker när järnhaltiga lakvatten lämnar deponin och möter en omgivning med syre och ett högre pH.

$$Fe^{2+} + 0.25O_2\,(aq) + 2.5H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\,(s) + 2H^+ \qquad \text{(A10)}$$

Trevärt järn kan också hydrolysera och falla ut som järn(III)sulfatmineraler (Johnson et al., 2000), där jarosit (reaktion A11) och schwertmannit (reaktion A12) är de mest frekvent rapporterade faserna i vatten med höga sulfathalter.

$$K^+ + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \leftrightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \qquad \text{(A11)}$$
$$8Fe^{3+} + SO_4^{2-} + 14H_2O \leftrightarrow (Fe_8O_8(SO_4)(OH)_6) + 22H^+ \qquad \text{(A12)}$$

Utfällningen av K-jarosit kräver trevärt järn (Sracek et al., 2004) och faller ut i starkt sura miljöer (pH< ≈ 2,5) (Lövgren et al., 2004). Jarosit kan också avge syra när den vittrar och bildar ferrihydrit (Levy et al., 1997).

Schwertmannit bildas vid mindre sura förhållanden jämfört med jarosit (2,8< pH < 3,2) (Lövgren et al., 2004) och gynnas vanligtvis vid utfällning vid detta pH och högre

redoxförhållanden (Espana et al., 2006). Schwertmannit hydrolyserar sedan vidare under bildning av götit (Bigham et al., 1996):

$$Fe_8O_8(OH)_{5.5}(SO_4)_{1.25}\ (s) + 2.5H_2O\ (l) \rightarrow 8FeOOH\ (s) + 2.5H^+\ (aq) + 1.25SO_4^{2-}\ (aq) \quad \text{(A13)}$$

Reaktion A13 är ett exempel på den latenta aciditet som finns hos många av de bildade mineralerna (t.ex. jarosit och schwertmannit). Fortsatt avvattning av götit resulterar slutligen i bildning av hematit (Fe_2O_3) (Nordstrom, 1982).

Biotiska processer

Vittringshastigheten för pyrit beror inte enbart på tillgången på syre. Den verkliga oxidationen är mer komplicerad. En stor del av pyritoxidationen sker med hjälp av trevärt järn, där en stor del av det trevärda järnet tillhandahålls via bakteriekatalyserade reaktioner (Elberling et al., 2003; Lefebvre et al., 2001). Detta betyder att sulfidoxidationen också är katalyserad av bakterier.

Den bakteriekatalyserade oxidationen av tvåvärt järn vid pH <3 är flera tiopotenser snabbare än den abiotiska oxidationen, vilket betyder att produktionen av trevärt järn i huvudsak styrs av bakterier i områden med surt gruvlakvatten (Balci et al., 2007).
Järn- och sulfidoxiderande bakterier, som *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* och *Acidithiobacillus thiooxidans* erhåller energi från oxidationen av sulfidmineraler och tvåvärt järn. Förhållandena i sura gruvlakvatten är optimala för dessa bakterier (Espana et al., 2005), som har observerats vid pH 1,3-4,5 och 4-37ºC (*Acidithiobacillus ferrooxidans)*.

Neutraliserande processer

Förutom sulfider består gruvavfall av gångbergarter och karbonater. Gångbergarterna består ofta av aluminiumsilikater och oxider. Buffrande mineraler förekommande i sulfidmalm är (Sherlock et al., 1995) kalcium- och magnesiumkarbonater, oxider och hydroxider av kalcium, magnesium och aluminium, lösliga silikatmineraler samt fosfater.

Tabell 12. Ungefärlig tid till upplösning för en hypotetisk 1 mm sfär vid pH 5 av olika mineraler (Lasaga et al., 1994).

Table 12. Approximate time for a hypothetical 1 mm sphere of various minerals to dissolve in dilute solution at pH 5 (Lasaga et al., 1994).

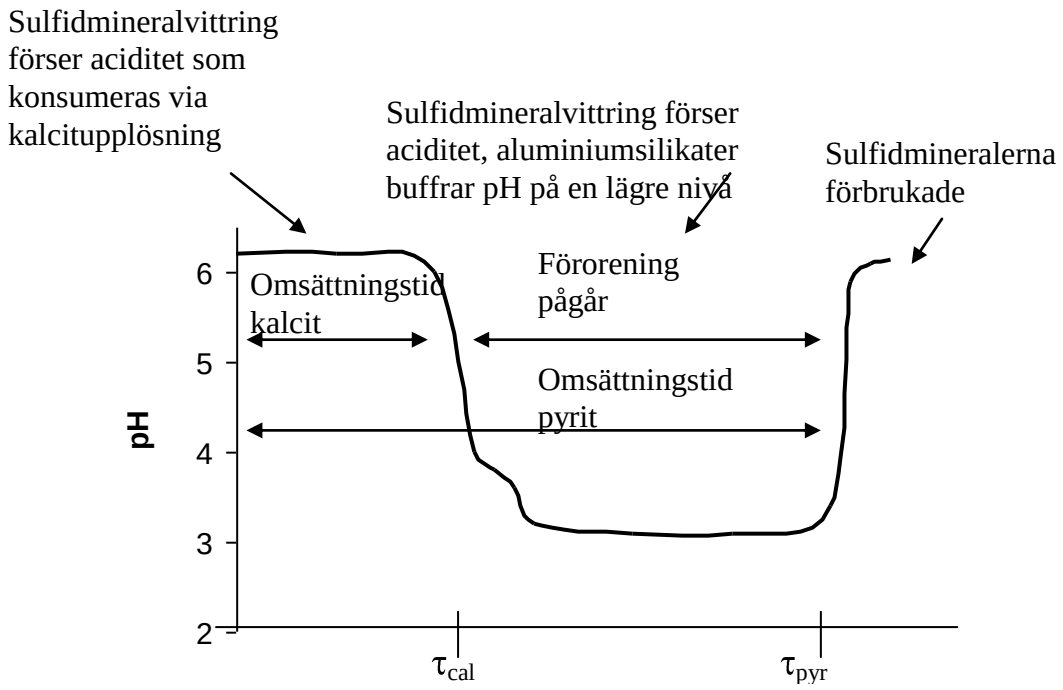
Mineral	***Formel***	***Omsättningstid (år)***
Kvarts	SiO_2	34 000 000
Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	6 000 000
Muskovit	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	2 600 000
Biotit	$K(MgFe_2)AlSi_3O_{10}(OH)_2$	9 000 000
Albit	$NaAlSi_3O_8$	575 000
Forsterit	Mg_2SiO_4	2 300
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	1,6
Kalcit	$CaCO_3$	0,1

Karbonatmineralerna (t.ex. kalcit, dolomit och magnesit) är mer lättvittrade än silikaterna (Tabell 12). Mängden karbonat och silikat i avfallet bestämmer huvudsakligen hastigheten för neutralisering av den bildade syran.

pH-buffrande reaktioner kan också vara jonbyte på permanent laddade lermineralytor, ytprotonering så väl som mineralupplösning. Mineralupplösning är den process som är långsammast men har den största kapaciteten (Lövgren et al., 2004).

Upplösningshastigheter

Hastigheten för kalcitupplösning är tre tiopotenser snabbare än vittringshastigheten för pyrit som i sin tur är tre tiopotenser snabbare än upplösningshastigheten för aluminiumsilikaterna (Banwart och Malmström, 2001; Strömberg och Banwart, 1999). Om (när) kalcit förbrukas buffras aciditeten genom upplösning av aluminiumsilikater. Denna upplösning är dock för långsam för att buffra all bildad syra, vilket leder till en sänkning av pH (Figur 35).



Figur 35. Schematisk illustration visande förhållandet mellan de olika pH-nivåerna och omsättningstiden för de olika mineralerna som konsumerar respektive producerar syra (Banwart och Malmström, 2001).

Figure 35. Schematic diagram showing the relationship between pH-levels and lifetime of minerals that consume and produce acidity (Banwart och Malmström, 2001).

I krossad varp eller gråberg är två tidsskalor för buffring kända. Den första är en snabb upplösning av karbonatmineraler och/eller jonbyte mellan protoner och baskatjoner på färska silikatytor. Den andra är en långsammare process, sannolikt en ”steady state” upplösning av primära silikatmineraler (Strömberg och Banwart, 1999).

Karbonater

Karbonatsystemet dominerar buffringen av naturliga system och består av ett komplext system med bland annat transfer av kol i fast, löst samt gasfas. Upplösningen av kalcit ($CaCO_3$) får här representera karbonatupplösningsreaktioner. Andra vanliga karbonater med liknande upplösning är dolomit ($CaMg(CO_3)_2$), magnesit ($MgCO_3$) och siderit ($FeCO_3$).

$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \quad \text{för pH} > 6.5 \qquad (A14)$$
$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O \quad \text{för pH} \leq 6.0 \qquad (A15)$$

Hydroxider/oxider

Neutraliseringsreaktioner mellan hydroxid och syra visas för ferrihydrit (reaktion A16) och gibbsit (reaktion A17). Dessa mineraler är också reaktionsprodukter från upplösning av bland annat silikater och kommer diskuteras vidare under rubriken för sekundärmineraler.

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O \qquad (A16)$$
$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O \qquad (A17)$$

Aluminiumsilikater

Strukturen för silikater omges av katjoner såsom Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} och Fe^{3+}. Aluminium är också vanligt i silikatstrukturen och till följd av dess likhet med kisel kan den substituera med kisel inuti tetraedern. Aluminiumsilikatvittring är ofta summan av olika parallella processer; upplösningen är ofta inkongruent. Exempel ges för K-fältspat (reaktion A18), muskovit (reaktion A19) och biotit (reaktion A20).

$$2KAlSi_3O_8\ (s) + 2H^+ + 9H_2O \rightarrow 2K^+ + Al_2Si_2O_5(OH)_4\ (s) + 4H_4SiO_4\ (aq) \qquad (A18)$$
$$K(Al_2)AlSi_3O_{10}(OH)_2\ (s) + H^+ + 9H_2O \rightarrow K^+ + 3Al(OH)_3\ (s) + 3H_4SiO_4\ (aq) \qquad (A19)$$
$$K(MgFe_2)AlSi_3O_{10}(OH)_2\ (s) + 7H^+ + 3H_2O \rightarrow$$
$$K^+ + Mg^{2+} + 2Fe^{2+} + Al(OH)_3\ (s) + 3H_4SiO_4\ (aq) \qquad (A20)$$

Sulfatreducerande bakterier

Förekomsten av sulfatreducerande bakterier (SRB) i anoxiska delar av avfallsupplaget spelar en viktig, ofta förbisedd, roll i omsättningen av järn och svavel (Fortin och Beveridge, 1997). De mest välkända SRBerna är *Desulfovibrio* och *Desulfotomaculum* (Ebenå, 2003). Sulfatreduktion och efterföljande metallsulfidutfällning har visats kunna förhindra uppkomsten av surt metallinnehållande lakvatten från gruvavfallsdeponier (Hulshof et al., 2006). Reduktionsprocessen av sulfat är kopplad till de anaeroba SRBerna som erhåller energi genom att reducera sulfat till sulfid med hjälp av organiskt kol (representerat av CH_2O i reaktion A21) (Cocos et al., 2002) .

$$SO_4^{2-} + 2CH_2O \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$$
$$Me^{2+} + HS^- \rightarrow MeS + H^+ \qquad (A22)$$

Förhöjt pH och H_2S från reaktion A21 utöver tillgången på lösta metaller kan leda till utfällning av metallsulfider, reaktion A22 (Hulshof et al., 2006). SRBerna kan anpassa

sig till de flesta miljöer; de kan växa vid temperaturer mellan -5 och 75ºC och vid pH mellan 5 och 9,5 (Perry, 1995).

A.2 Processer i närområdet

Närområdet är det område nära källan som ofta är kraftigt påverkat av lakvattnet. Järnoxyhydroxidutfällningar är karaktäristiska för området kring källan.

A.2.1. Bildning av sekundärmineraler

Vanligen innehåller surt gruvlakvatten järn, mangan och aluminium i olika proportioner. När lakvattnet neutraliseras genom olika buffringsreaktioner bildar Fe, Mn och Al utfällningar med olika löslighetsminima vid olika pH.
Järn-, aluminium- och manganoxyhydroxidsulfatföreningar bildas runt pH 4, runt pH 5 respektive runt pH 8. Den mest dominerande järnfasen som faller ut från gruvlakvatten i pH-intervallet 2,8-4,5 är schwertmannit (Espana et al., 2006; Lee et al., 2002). Manganfaserna bildas oftast vid högre pH (>7), vilket gör dem mindre betydelsefulla för attenuering av spårelement från gruvlakvatten (Lee et al., 2002).

Utfällning av några järn- och aluminiumfaser (Espana et al., 2005; Shum och Lavkulich, 1999):

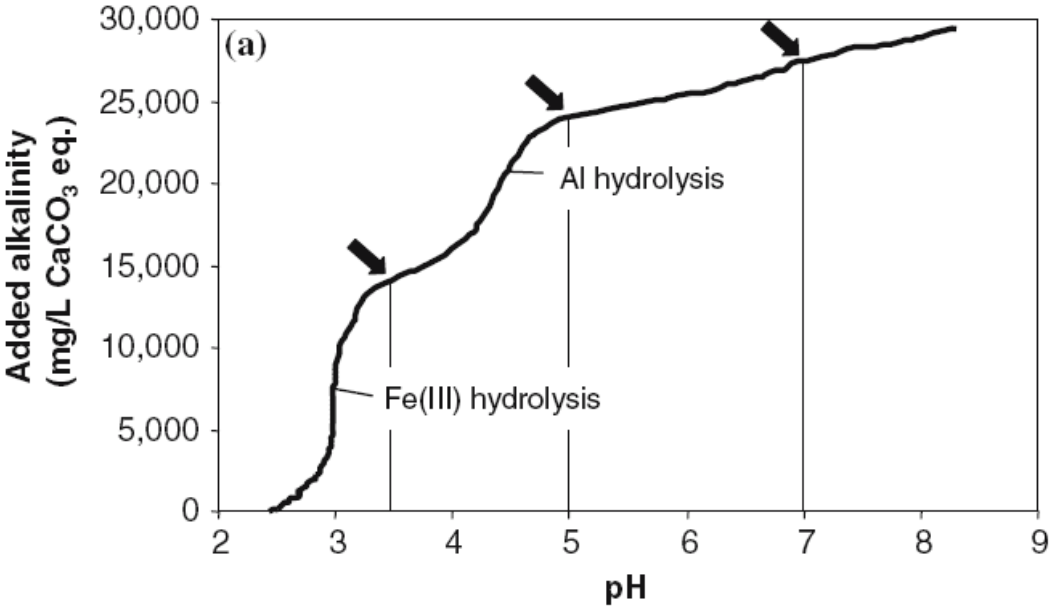
Jarosit	$(KFe_3(SO_4)_2(OH)_6)$	faller vid pH runt 2
Schwertmannit	$(Fe_8O_8(SO_4)(OH)_6)$	faller vid pH 2-4
Basaluminit	$Al_4(OH)_{10}SO_4$	faller vid pH 4-5
Ferrihydrit	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$	faller vid pH >6
Jurbanit	$AlOHSO_4$	

Järn och aluminium lösta i gruvlakvatten fungerar som buffert vid pH runt 2,7 respektive 4,5 (Espana et al., 2006; Espana et al., 2005). Dubrovsky et al (1985) tilldelade pH-platåerna vid 6,5, 5,5, 4,0 och 2,8 till den successiva upplösningen av kalcit ($CaCO_3$), siderit ($FeCO_3$) aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$) och ferrihydrit (Dubrovsky et al., 1985; Johnson et al., 2000).

Upplösningen av gibbsit (reaktion A23) förbrukar visserligen syra men frigör istället Al^{3+} joner. Förhöjda aluminiumhalter är ofta påträffade i vatten påverkade av surt lakvatten. Ökningen av aluminium beror på upplösningen av aluminiumsilikater- eller aluminiumhydroxid under de buffrande reaktionerna (Blowes och Jambor, 1990).

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O \qquad \text{(A23)}$$

Även om vittringen av aluminiumsilikater leder till ett ökat pH återstår en stor potential av aciditet eftersom det lösta aluminiumet kan falla ut som gibbsit ($Al(OH)_3$), vilket producerar protoner och sänker pH (Blowes och Jambor, 1990; Espana et al., 2005).



Figur 36. Titreringskurva för ett typiskt surt lakvatten (Espana et al., 2006).

Figure 36. Titration curve for a typical AMD (Espana et al., 2006).

Figur 36 visar på en typisk titrerkurva för ett surt gruvlakvatten titrerat med en stark bas, kurvan uppvisar två karaktäristiska inflektionspunkter för Fe(III)- och aluminiumhydrolys. Bildningen av inflektionspunkterna beror på den aciditet som frigörs vid järn- och aluminiumhydrolysen (Espana et al., 2006).

Sekundära sulfatmineraler bildas genom att löst sulfat adsorberas till järnoxyhydroxider och sedan bildar olika mineraler (Davis et al., 1999; Yin och Catalan, 2003; Rose och Ghazi, 1997). Dessa mineraler kan bland annat vara det lättlösliga järnsulfatsaltet melanterit ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) eller det mindre lösliga järnoxyhydroxidsulfatsaltet jarosit (K-jarosit: $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$). Andra vanliga mineraler är schwertmannit ($Fe_8O_8(SO_4)(OH)_6$) och gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (reaktion A24).

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O\ (s) \qquad \text{(A24)}$$

Melanterit (som innehåller tvåvärt järn) är vanligen det första mineral som faller ut i pyritrika omgivningar, fortsatt exponering för syre leder till bildandet av oxyhydroxymineralerna schwertmannit, jarosit och ferrihydrit (Levy et al., 1997). Järn(II) rika salter är mer dominerande vid utläckagepunkterna där vattnet är surt och har ett högt innehåll av järn(II). Järn(III)-rika salter är mer vanligt förekommande längre ner i recipienten (Espana et al., 2005).

Bildningen av hydroxid- och oxyhydroxidfaser favoriseras jämfört med sulfatfaser när pH ökar. Karbonatmineralupplösning leder till utfällning av sekundära metallkarbonater

och –hydroxider. När de primära karbonaterna är förbrukade, sjunker pH och den kvarvarande buffertförmågan återfinns nu i sekundärmineralerna.

Ferrihydrit ($Fe_5O_7OH{\cdot}4H_2O$ eller $Fe(OH)_3$) och götit (FeOOH) är de vanligast förekommande oxyhydroxiderna i gruvområden (Lövgren et al., 2004). Götit är dock mer betraktad som en mineralogisk omvandlingsfas ur metastabila järn(III)-faser (t.ex. schwertmannit, ferrihydrit och jarosit) och faller inte direkt ur lösningen (Espana et al., 2005; Jönsson et al., 2006).

För silikater finns inga tydliga vittringsreaktioner och beroende på bland annat typen av berg kan sekundära mineraler såsom gibbsit och kaolin bildas (Stumm och Morgan, 1996). Ett exempel är den inkongruenta upplösningen av anortit där den skundära silikaten kaolin bildas (reaktion A25).

$$CaAl_2Si_2O_8 + 2H^+ + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Al_2Si_2O_5(OH)_4 \qquad \text{(A25)}$$

Aluminiumsilikaters upplösning ger ofta upphov till baskatjoner i lösning (Na, K, Ca, Mg, Fe^{2+} and Mn^{2+}) som senare spelar en viktig roll för bildandet av sekundära mineraler såsom K-jarosit, Na-jarosit och gips (Blowes och Jambor, 1990).

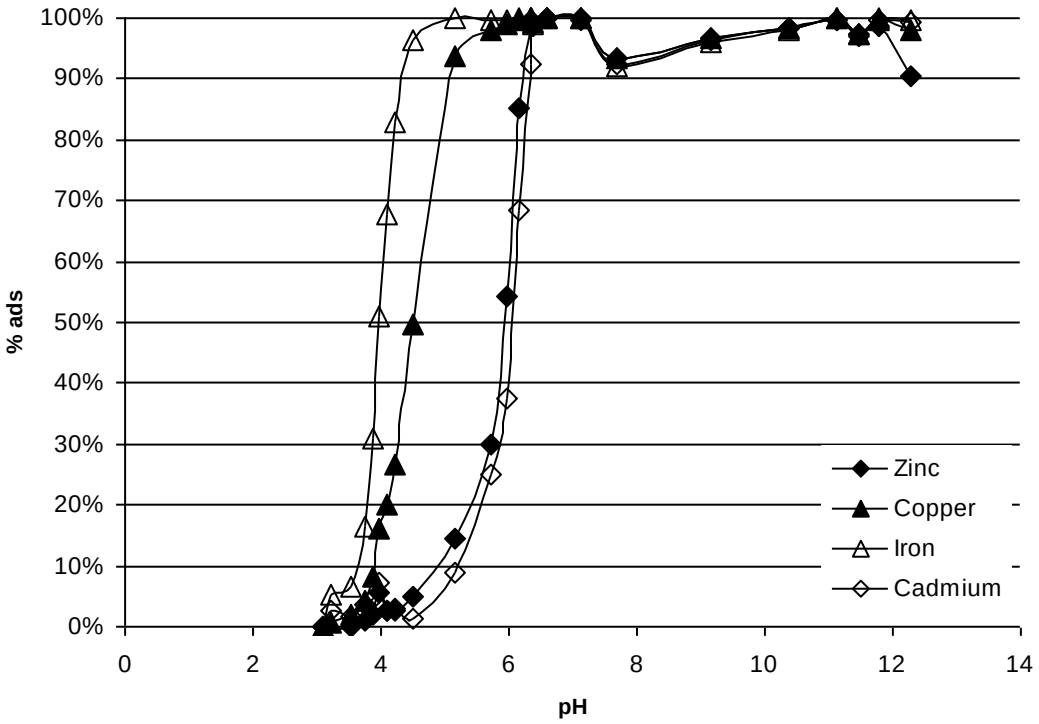
A.2.2. Metallsorption

Den viktigaste immobiliseringsmekanismen för spårelement är adsorptions- och medfällningsprocesser (Lee et al., 2002; Webster et al., 1998; Bäckström et al., 2003). Adsorption sker när en löst specie attraheras till en yta på en fast fas. Medfällning sker när en löst specie inkorporeras som en mindre del i en fast fas som faller ut (Drever, 1997). De bägge olika processerna är dock i praktiken mycket svåra att skilja på varför termen adsorption eller sorption ofta inkluderar bägge processerna.

Sorption av olika lösta spårelement på järnutfällningar (schwertmannit, ferrihydrit, jarosit och götit) är starkt pH-beroende. Detta är en följd av den ökande negativa ytladdningen på sorbenten när pH ökar vilket leder till stark katjonsorption vid högt pH. Motsatt beteende observeras för anjoner.

Sorption av de flesta katjoniska spårelement sker i pH-intervallet 5-7. Figur 37 visar sorption/medfällning för metallerna kadmium, zink, koppar och järn som funktion av pH. Ur figuren kan utläsas att sorption/medfällning av zink kräver ett högre pH än för exempelvis koppar.

Graden av sorption är dock inte bara pH-beroende utan är också beroende av mängden och typen av sorbent som bildas ur den lösta fasen (Espana et al., 2006). Sorption av bly, koppar och zink på schwertmannit är exempelvis mer effektivt än sorption på ferrihydrit (Webster et al., 1998).



Figur 37. Sorption av Zn, Cu, Fe och Cd som funktion av pH (Sartz och Bäckström, 2004).

Figure 37. Sorption of Zn, Cu, Fe and Cd as a function of pH (Sartz och Bäckström, 2004).

A.3 Processer i ytterområdet

Graden av försurning samt effekterna från gruvområdet i ytterområdet beror mycket på områdets känslighet och förmåga att hantera lakvattnet.

A.3.1. Ackumulering

Järnsulfatmineraler ackumuleras i hög grad nedströms gruvområden. Metaller såsom Cu, Mn, Ni, Pb och Zn bildar ofta "solid solutions" med dessa mineraler (Bowell och Parshley, 2005) och spelar därför en viktig roll rörande ytterligare försurning och metallfrigörelse. Till följd av deras förmåga att lagra metaller och aciditet under torrperioder kan de under blötare perioder frigöra dessa till omgivningen (Herbert, 2006; Smith et al., 1999; Yin och Catalan, 2003).

I gruvområden där recipienten innehåller mycket karbonater är ofta det sura lakvattnet effektivt neutraliserat och metallerna fälls ut som karbonater eller sorberas till olika fasta faser som har bildats (Zhang et al., 2004). Detta kan leda till en ytterligare, diffus, föroreningskälla av varaktig karaktär som kan släppa metaller och aciditet om pH skulle minska (Baresel et al., 2006).

B Efterbehandling med alkaliska restprodukter

B.1 Historiska gruvområden

När det gäller historiska gruvområden är det viktigt att komma ihåg att området ofta har ett högt kulturellt och historiskt värde. Avfallshögarna representerar en viktig era och det är viktigt att efterbehandlingen förändrar så lite som möjligt av den visuella upplevelsen. Om hänsyn tas till historiska och kulturella intressen krävs det att den valda efterbehandlingsmetoden utförs *on site* eller *in situ*.

Karaktärisering

För att kunna ta fram en lämplig efterbehandlingsstrategi är det viktigt att ha god kunskap om parametrarna som misstänks kunna påverka föroreningsspridningen från upplaget.

Vanliga karaktäriseringar som kan och bör utföras är skattning av mängder, mineralogi, vittringshastighet och reaktivitet (Levy et al., 1997). Det är också viktigt att bedöma lakvattenflöden, grundvattenbildning, ytvattenflöden och andra hydrogeologiska parametrar.

Varphögar är svåra att karaktärisera till följd av deras storlek och heterogena storleksfördelning (Munroe et al., 1999). För sandmagasin går det att bedöma vittringshastigheten medan det för varp eller gråberg är betydligt svårare (Elberling et al., 1993; Munroe et al., 1999).

Karaktärisering av stora partiklar är svårare än för små partiklar eftersom provuttaget måste vara större. De stora partiklarna har dock inte samma direkta påverkan som de små partiklarna när det kommer till produktion av surt lakvatten (Stockwell et al., 2006). Flödesmönster och lakvattensammansättning skiljer sig också åt mellan olika punkter i samma avfallshög vilket gör karaktäriseringen ändå svårare (Sáinz et al., 2002).

Det är viktigt att komma ihåg att det aktuella pH inte beror på den potentiellt syrabildande förmågan utan snarare på om det finns tillräckligt med neutraliserande potential för tillfället. Det framtida pH, å andra sidan, beror på vilket av syraproducerande respektive neutraliserande potential som förbrukas först.

B.2 Efterbehandlingstekniker – fältlösningar

Eftersom efterbehandling av historiska gruvområden ofta är både områdes- och avfallsspecifikt har ett antal olika tekniska lösningar utvecklats och utvärderats under åren. Den gemensamma nämnaren för de flesta metoderna är att de så långt möjligt försöker förhindra att syre får tillträde till avfallet, vilket då förhindrar pyritoxidation. De flesta metoderna inkluderar också någon form av neutralisering av den syra som redan har bildats i avfallet. Den vanligaste metodiken är därför täckning av avfallet samt tillsats av något material som höjer pH antingen direkt i avfallet eller som tillsats till det sura lakvattnet som lämnar deponin.

Tekniker för åtgärd av källtermen

Vattenöverdämning

En möjlig teknik för åtgärd av källtermen är att begränsa syretillförseln till avfallet genom att vattenöverdämma det. Vittringshastigheten för sulfidmineraler under vatten minskar ungefär med en faktor 70 till 2 000 jämfört med vittring med fri tillgång till syre (Vigneault et al., 2001). Att vattenöverdämma avfall för att förhindra vidare vittring av sulfidmineraler används vanligen där gynnsam hydrologi och topografi finns (Catalan och Kumari, 2005).

Vattenöverdämning är ofta en ganska lyckad metod, även om det måste påpekas att den kanske inte är den bästa metoden för vittrat avfall. Vattenöverdämning av vittrat avfall kan leda till att lösliga sulfatmineraler och/eller järnoxyhydroxider frigör metaller och syra till vattnet (Yin och Catalan, 2003). Det är därför önskvärt att vittrat avfall först tillförs något alkaliskt material innan vattenöverdämningen för att neutralisera den förekommande syran, höja pH och fastlägga metaller (Catalan och Kumari, 2005).

Täckning

En täckning fungerar som en barriär för syrediffusion och infiltrerande vatten. Ett krav på en sådan täckning är låg effektiv diffusivitet, som i stort beror på graden av vattenmättnad i täckningen. Det betyder att täckningsmaterialet, för att fungera som syrespärr, måste ha en hög grad av vattenhållande förmåga (Lövgren et al., 2004). Dessutom bör täckningen ha en låg hydraulisk konduktivitet (helst $<1*10^{-10}$ m/s), stödja vegetation och skydda mot erosion (Adu-Wusu och Yanful, 2006; Yanful et al., 2006).

En numerisk modell över den advektiva och diffusionsdrivna syretransporten för att undersöka den huvudsakliga transportmekanismen genom en multilagertäckningen visade på att 99% av syretransporten genom täckningen skedde via gasdiffusion (Kim och Benson, 2004).

Pyritvittring med trevärt järn (reaktion A2) är en viktig mekanism i gammalt och vittrat avfall eftersom den tillåter fortsatt vittring av pyrit även efter att syretillförseln har reducerats. Täckning av kraftigt vittrat avfall kan till och med leda till en ökad vittring och sämre förhållande eftersom pyritvittring med trevärt järn producerar mer syra än pyritvittring med syre.

Syreförbrukning

Syreförbrukande förhållanden kan skapas genom att tillsätta exempelvis torv, rötslam, pappers- eller pappersmassaavfall till täckningen. Genom denna tillsats kan ett reducerande lager bildas i täckningen. Tanken är att de reducerande förhållandena skall minska vittringen av sulfider. Under optimala förhållanden kan också reduktion av sulfat till mer stabila sulfider erhållas.

Tre olika material (torv, kalkstabiliserat rötslam och kompost) provades för deras effektivitet som syreförbrukande täckmaterial. Det kalkstabiliserade rötslammet ansågs vara det mest effektiva täckmaterialet eftersom det fungerade både som syreförbrukare samtidigt som det tillförde alkalinitet till systemet. Komposten förbrukade syre effektivt

utan att minska metalläckaget medan torven hade en dålig syreförbrukande förmåga (Lövgren et al., 2004).

I vittrat avfall bildas ofta sekundära järnoxyhydroxidsulfatmineraler på ytan. Dessa mineraler håller ofta höga halter metaller, antingen medfällda eller sorberade till ytan av järnoxyhydroxider. Nedbrytning av organinnehållande avfall kan leda till en upplösning av dessa mineraler vilket i sin tur leder till att metallerna frigörs. Det är också känt att den potentiella energivinsten för bakterier (SRBer) är större för reduktion av trevärt järn jämfört med reduktion av sulfat (Ribet et al., 1995). Detta betyder att istället för att reducera sulfat till stabila sulfider går järnoxyhydroxiderna i lösning.

Stabilisering/solidifiering

Användandet av material med puzzolana (cementliknande) egenskaper möjliggör bildandet av sk “hard pans”. Cementlika material har ofta dessa egenskaper (exempelvis filterkalk och flygaska) till följd av innehållet av CaO. Processen där avfall blandas med cement, flygaska, natriumsilikat och/eller bentonit kallas stabilisering/solidifiering. Utlakningen av spårelement från stabiliserat eller solidifierat material styrs sannolikt av pH och därmed de aktuella metallhydroxiderna (Li et al., 2001).

Injektering i dagbrott eller gruvgångar

I USA har återfyllnad av underjordiska kolgruvor med alkaliska material blivit vanligt förekommande. Materialet injekteras som en slurry till önskat område i gruvan. På detta sätt erhålls en behandling av lakvattnet innan det uppstår och syftar till att höja pH och alkaliniteten i vattnet som i sin tur leder till lägre lösta metallhalter (Canty och Everett, 2006).

Injektering i fast material

Injektering av neutraliserande material betyder i praktiken att det neutraliserande materialet blandas in i avfallet. Detta kan antingen genomföras genom injektering av slurry eller genom schaktning. Slurryinjekteringen görs genom borrhål varigenom slurryn pumpas ner för att fylla de förekommande tomrummen. Detta skulle kunna vara ett gångbart alternativ för varp eftersom slurryn inte bara neutraliserar den förekommande syran ytan också kan förhindra vidare vittring genom att täcka ytor och samtidigt minska syretransporten till avfallet.

Åtgärdstekniker för närområdet

Anoxic/Oxic limestone drains

I ALD (anoxic limestone drains; syrefria diken med kalksten) kan den passiverande effekt som ibland erhålls av utfällda järn- och aluminiumföreningar undvikas. Det sura lakvattnet leds genom ett täckt kalkstensfyllt dike innan det luftas. Genom att också CO_2 kvarhålls ökar kalklösligheten med ökad buffringsförmåga som följd (Cravotta III och Trahan, 1999). En ALD kan därför producera mer alkalinitet än en kalkstensfylld kanal öppen till atmosfären. När det sura lakvattnet har passerat ALD utsätts det för syre och fast järnoxyhydroxid bildas.

En ALD kräver dock att det inkommande vattnet innehåller mindre än 1 mg/l löst syre, järn och aluminium (Hedin et al., 1994). Denna begränsning gör användandet av ALD tämligen olämplig för de flesta gruvlakvatten. Alternativa lösningar har dock föreslagits där exempelvis kompost används innan ALD för att skapa reducerande förhållanden. Experiment (Cravotta III och Trahan, 1999) har också visat att kalksten ensamt kan fungera för oxiderat lakvatten om halterna järn och aluminium är lägre än 10-20 mg/l. Denna typ av system kallas OLD (oxic limestone drain).

Sulfatreducerande reaktiv barriär/permeabel reaktiv barriär

En genomsläpplig reaktiv barriär är en passiv metod för att förbättra lakvattenkvaliteten. Om sulfatreducerande bakterier finns närvarande i barriären kallas den vanligen en sulfatreducerande reaktiv barriär. Barriären, bestående av flera reaktiva celler, installeras vanligen under mark i flödesvägen för lakvattnet. Materialval för barriären har stor betydelse och måste anpassas till det aktuella lakvattnet (Komnitsas et al., 2006).

Blandningar innehållande flera organiska material befanns vara mest reaktiva för sulfatreducerande barriärrer (barriärmaterialet bestod av en källa för organiskt kol, en bakteriekälla, ett neutraliserande material och ett genomsläppligt material) (Waybrant et al., 1998). Att rätt blandning fås till i det enskilda fallet anses vara mycket viktigt för att barriären skall fungera (Cocos et al., 2002).

B.3 Alkaliska restprodukter

Utöver besparingar (både ur ett ekonomiskt och naturresursperspektiv) och att mindre material går på deponi finns det ytterligare faktorer som talar för användandet av restprodukter; de produceras ofta lokalt vilket minskar behovet av långa transporter. I Sverige återfinns ett antal potentiella material för efterbehandling av vittrat surt gruvavfall.

B.4.1. Flygaska

Askornas huvudsakliga sammansättning styrs naturligtvis till stor del av det ingående avfallets sammansättning. Dock kommer halterna av vissa element variera beroende på dess flyktighet och benägenhet att vara kvar i bottenaskan eller finnas i flygaskan. Det är klart att sammansättningen varierar högst betydligt även för de vanligast förekommande elementen.

Vid släckning, lagring eller våtutmatning av aska gör det tillförda vattnet och den tillförda luften att en rad kemiska processer initieras.

Den osläckta kalken (CaO) i askorna bildar i kontakt med vatten portlandit ($Ca(OH)_2$) (reaktion B2) som omvandlas till kalcit ($CaCO_3$) i närvaro utav luftens koldioxid. Den sistnämnda reaktionen kallas karbonatisering och leder till en gradvis sänkning av pH. Vid fullständig karbonatisering hamnar pH under 9. Karbonatiseringen uppges gå upp till 5 gånger snabbare under fuktiga förhållanden jämfört med vattenmättade förhållanden till följd av den långsamma gasdiffusionen i vätska.

Det första lakvattnet som erhålls från askorna är kraftigt alkaliskt med pH mellan 11 och 13,5 (Paoletti et al., 2001; Chimenos et al., 2003; Tiruta-Barna et al., 2004; Baba och

Kaya, 2004). Askornas syraneutraliserande kapacitet (till pH 7) varierar från 3,3 till 5,0 meq/g (Polettini et al., 2001). Den första buffertzonen sker vid pH 12,4 och styrs av portlanditen medan den andra sker vid pH 11 och styrs av CSH-stabiliteten (CaO-SiO_2-H_2O) (Tiruta-Barna et al., 2004).

Genom XRD-analys har bland annat följande mineraler identifierats i energiaskor (Chimenos et al., 2003; Piantone et al., 2004): ettringit, kalcit, kvarts (SiO_2), gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$), halit, anhydrit, portlandit, albit ($NaAlSi_3O_8$) samt kromater och vanadater.
Under vittringen bildar också gips ($CaSO_4*2H_2O$) eller anhydrit ($CaSO_4$) tillsammans med $Ca_3Al_2O_6$ och vatten ettringit ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}*26H_2O$) som bildar en fast porös gel i porerna (Kersch et al., 2004). Studier har visat att utlakningen av kalcium till en början styrs av portlandit för att efter ett tag sjunka då ettringiten efter bildandet kommer att styra halterna av kalcium, sulfat, aluminium samt pH (Chimenos et al., 2003). När pH eller sulfathalten sjunker går ettringiten i lösning kongruent vid pH över 10,7 (Myneni et al., 1998; Rose et al., 2003). Mellan pH 9,5 och 10,7, däremot, är upplösningen inkongruent med bildning av gips och aluminiumhydroxider (Myneni et al., 1998; Shimaoka et al., 2000).

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad \text{(B1)}$$
$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad \text{(B2)}$$
$$Ca^{2+} + 2OH^- + SiO_2 \rightarrow CSH\ (gel) \quad \text{(B3)}$$
$$Ca^{2+} + 2OH^- + Al_2O_3 \rightarrow CAH\ (gel) \quad \text{(B4)}$$

Vid kontakt med surt lakvatten med höga sulfathalter går reaktion B2 åt höger vilket leder till ökade kalciumhalter. Det lösta kalciumet reagerar vidare med sulfaten och bildar gips (reaktion B5).

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4{\cdot}2H_2O \quad \text{(B5)}$$

När syran i lakvattnet neutraliserar av hydroxyljonerna producerade i reaktion B2 ökar pH och lösta metaller fastläggs (Polat et al., 2002). Dessutom bildas sekundära mineraler vid reaktioner mellan cementliknande material från flygaskan och gipsen.

Flygaska används ofta i tätskikt för att förhindra syre- och vatteninströmning, då bildning av CSH- (kalciumsilikatgel) (reaktion B3) och CAH- (kalciumaluminiumgel) (reaktion B4) kan bilda ogenomsträngliga ”hard pan” (Bertocchi et al., 2006; Shang et al., 2006; Xenidis et al., 2002). Ett exempel på denna typ av mineral är ettringit.

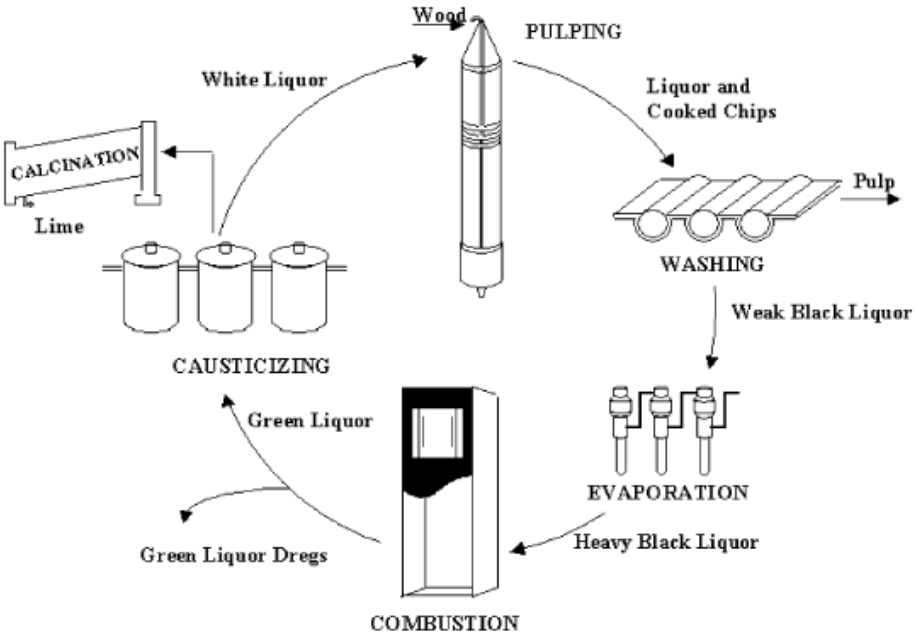
B.4.2. Mesa

I pappersmassaprocessen reagerar släckt kalk med grönlutsslam innehållande natriumkarbonat (Na_2CO_3) för att regenerera vitlut (en lösning innehållande natriumhydroxid ($NaOH$)) som används i processen. Restprodukten (mesa) separeras från vitluten och avvattnas (Catalan och Kumari, 2005) och består i huvudsak av kalcit ($CaCO_3$) med mindre mängder bränd (CaO) och släckt kalk ($Ca(OH)_2$) (Martins et al., 2007). pH är runt 11,4.

Upplösning av kalcit kan neutralsera syra och höja pH samt halten av kalcium genom följande reaktioner (Cravotta III och Trahan, 1999):

$$CaCO_3\,(s) + 2H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + H_2CO3^* \quad \text{(B6)}$$
$$CaCO_3\,(s) + H_2CO3^* \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad \text{(B7)}$$
$$CaCO_3\,(s) + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \quad \text{(B8)}$$

Storleksfördelningen hos mesa kan också göra det till ett lämpligt täckmaterial eftersom det kan hålla vatten och därmed minska syretillförseln till avfallet (Chtaini et al., 2001).



Figur 38. Översiktlig beskrivning av processen för tillverkning av pappersmassa. Grönlutsslam (Green Liquor Dregs) uppstår efter förbränning i sodapannan av svartlut (Heavy Black Liquor). Mesakalk uppstår i överskott vid kalkugnen.

Figure 38. Description of the process for production of pulp. Green liquor dregs form after the incineration of heavy black liquor. Lime mud residues form as surplus at the calcination.

B.4.3. Grönlutsslam

Grönlutsslam eller svartslam (GLD) är också en restprodukt från pappersmassaindustrin. Den genereras tidigare än mesan under processen och består huvudsakligen av natriumkarbonat (Na_2CO_3) och natriumsulfid (Na_2S). GLD har ett pH runt 11,3 och på grund av dess sulfidinnehåll kan materialet också fungera reducerande utöver den neutraliserande effekten.

B.4.4. LKD/CKD

LKD är en restprodukt från tillverkningen av bränd kalk. Processen sker i en roterugn där kalk ($CaCO_3$) bränns till bränd kalk (CaO):

$$CaCO_3 + heat \rightarrow CaO + CO_2 \qquad \text{(B9)}$$

Temperaturen i roterugnen är ungefär 900ºC och ibland uppemot 1 000ºC. Högre temperaturer ger för stor andel oreaktiv kalk.
LKD är ett finkorningt material med låg hydraulisk konduktivitet som kan göra det lämpligt som täckmaterial; den hydrauliska konduktiviteten är uppskattad till $2\text{-}3 \cdot 10^{-10}$ m/s (Envipro Miljöteknik, 2006). LKD består i huvudsak av bränd kalk, olika oxider och karbonater och har ett pH runt 12,4. Ett liknande material (CKD) uppstår också vid tillverkning av cement.

B.4.5. LD-sten

LD-sten är en restprodukt (mald slagg) från stålindustrins "Linz-Donawitz"-process. Materialet bildas av de tillsatsämnen som används i processen; bränd kalk, dolomit samt oxiderande ämnen från stålråvaran (exempelvis kisel, järn och fosfor) (SGI, 2003). LD-stenen innehåller en del bränd kalk och har ett pH kring 12,3.
Användningsområden för LD-sten i Sverige idag är begränsat till att i små mängder ersätta grus och som tillsats i asfalt.

B.4 Exempel ur litteraturen

Under senare år har antalet studier kring användandet av alkaliska restprodukter istället för naturmaterial ökat i samband med stabilisering och neutralisering av vittrat surt gruvavfall. Tack vare de stora kostnadsbesparingar och naturresurshushållande som kan erhållas är detta ett steg i rätt riktning. Man skall dock vara extra noggrann med karaktäriseringen av dessa material eftersom de delvis är avfallsprodukter och inte alltid är lämpliga för det tänkta ändamålet.

B.4.1. Laboratorieförsök

Mesa

Vid en studie kring hur vittrat gruvavfall beter sig vid vattenöverdämning tillsattes mesa innan överdämningen (Catalan och Kumari, 2005).
Experimentet utfördes i sex kolonner (5 cm överliggande vattenfas) med en referens utan mesatillsats (kolonn 1). I kolonnerna 2 och 3 lades ett lager mesa ovanpå avfallet innan det vattenöverdämdes och i kolonnerna 4-6 plöjdes mesa ner i avfallet innan vattenöverdämningen.
Resultaten för kolonn 2 till 6 skiljde sig inte signifikant åt, vilket betyder att det inte spelar någon roll om mesan blandas in i materialet eller inte.
I kolonn 1 var pH fortfarande surt även efter omsättning av 249 porvolymer. Skälet till detta angavs vara upplösningen av järnoxyhydroxysulfater som förekom i höga halter i avfallet. Ingen tydlig minskning av metallhalterna noterades i referenskolonnen. I kolonn 5 (såväl som i kolonn 2, 3, 4 och 6) befanns metallhalterna i både porvattnet och det överliggande vattnet vara under gällande riktvärden samtidigt som pH höll sig stadigt runt 7 under hela försöket. I porvattnet i gruvavfallet under delarna påverkat av

mesa lyckades dock inte mesa sänka metallhalterna eller höja pH. Anledningen till detta bedömdes vara en följd av den låga lösligheten för $CaCO_3$. Författarna föreslår att det möjligen skulle vara bättre att använda sig av en blandning mellan en stark bas (t.ex. släckt kalk) och en svag bas (t.ex. $CaCO_3$). Detta skulle både ge en snabb alkalinitet från hydroxiden och en mer långsiktig alkalinitet från karbonaten.

I liknande studier, men utan vattenöverdämning, blandades mesa antingen in i avfallet eller placerades på ytan av ett oxiderat sandmagasin (Bellaloui et al., 1999). Fem kolonner (120 cm höga och 20 cm diameter) utsattes för 15 lakcykler (varje cykel bestod av sju dagar och två liter). Den använda lakvätskan innehöll *Thiobacillus ferrooxidans* för att öka på vittringen av pyrit.
Kolonner med ett översta lager av mesa och med mesainblandning i avfallet fungerade bäst (med avseende på pH-höjning och metallimmobilisering). De övriga kolonnerna uppvisade också högre pH och lägre metallhalter jämfört med referensen.

Ytterligare laboratorieförsök med inblandning av mesa i anrikningssand vid olika proportioner (33, 50, 67 and 75%) (Zagury et al., 1997) visade på att efter 10 veckor var lakvattnet alkaliskt (pH > 10) i samtliga kolonner samtidigt som metallhalterna var reducerade i jämförelse med referensen. Ett undantag var blyhalterna som befanns i stort sett vara oförändrade. Ingen förklaring angavs men sannolikt beror detta på ökade halter av lösliga negativa blyhydroxyspecies (dvs. $Pb(OH)_3^-$).

Yin and Catalan (2002) utförde försök i batchskala med vittrat gruvavfall och mesa. Lösta tungmetallhalter var generellt låga förutom för zink, som återfanns i höga halter även vid höga tillsatser av mesa. Detta förklarades med att mesan endast höjde pH till 6,7 oberoende av mängden mesa; detta pH är för lågt för att immobilisera zink (Yin och Catalan, 2002). Slutsatsen att zink är rörlig även vid nära neutral pH har bekräftats i andra studier (Jurjovec et al., 2002).

Flygaska och "red mud"

Kolflygaska testades i olika permeationsförsök (Shang et al., 2006). I en försöksuppställning rann asklakvatten genom en kolonn med anrikningssand och i ett annat försök rann surt lakvatten genom en kolonn med kolflygaska. I det första försöket användes både hög- och lågsvavelhållande anrikningssand.
Resultaten från försöken med kolflygaska visade att den hydrauliska konduktiviteten minskade drastiskt när askan genomströmmades av surt lakvatten. Detta antogs bero på utfällning av bland annat gips och andra sekundärmineraler. Den neutraliserande effekten för askan var också avsevärd både när surt lakvatten rann genom aska och tvärtom. Detsamma gäller metallimmobiliseringen.

Mohamed et al. (2002) utförde också experiment med flygaska och anrikningssand. Deras slutsats var att en kombination av kalk, flygaska och aluminium tillsatt till en svavelrik reaktiv anrikningssand skapade en fast monolit som avsevärt minskade permeabiliteten för vatten (Mohamed et al., 2002). I en tidigare studie utförd av samma grupp (Hossein, 1999) studerades ettringitbildningen i kalkefterbehandlad anrikningssand. Slutsatsen var att 4% kalk var tillräckligt för att pH skulle nå nivåer lämpliga för ettringitutfällning.

Laboratorieexperiment med anrikningssand, flygaska och “red mud” (restprodukt från aluminiumindustrin) utfördes av Bertocchi et al (2006). Syftet med studien var att undersöka möjligheterna att immobilisera spårmetallerna As, Cd, Cu, Pb och Zn (Bertocchi et al., 2006). Experimentet utfördes i kolonner; en kolonn med enbart anrikningssand samt en kolonn vardera med en blandning mellan anrikningssand och flygaska (15%) respektive ”red mud” (15%).
150 ml destillerat vatten tillsattes varje dag under 80 dagar. “Red mud” och flygaska befanns vara lika effektivt för att immobilisera kadmium och koppar. För zink, bly och arsenik var halterna högre i kolonn 3 (flygaska). Detta var sannolikt en följd av sjunkande pH i den flygaskbehandlade kolonnen jämfört med den ”red mud”-behandlade kolonnen som hade ett konstant pH runt 7. ”Red mud”-systemet var också mycket stabilt vid neutralt pH.

I ett grekiskt långtidsförsök (600 dagar) studerades anrikningssand blandat med olika proportioner av flygaska (10-63%) (Xenidis et al., 2002). Syftet var att studera både neutraliseringspotentialen och den cementerande effekten. Totalt fem kolonner sattes upp, varav en enbart var fylld med sulfidhaltig anrikningssand. Resultaten visade att till och med den lägsta tillsatsen av flygaska (10%) nådde pH 9,5. Dessutom reducerades metallerna Fe, Cd, As, Zn och Mn markant jämfört med referensen. Ett undantag var dock bly som ökade under den första tiden. Anledningen till detta antogs vara det initialt höga pH (12) vilket ledde till bildandet av lösta blyhydroxykomplex. Den hydrauliska konduktiviteten i de behandlade kolonnerna var 3-500 gånger lägre än i referenskolonnen; för de högsta tillsatserna flygaska reducerades den hydrauliska konduktiviteten till $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ m/s.

Icke-mättade kolonnförsök utfördes med flygaska och sulfidrikt gruvavfall (Pérez-López et al., 2007). Syftet med studien var att undersöka neutraliseringsprocesser i det pyritrika avfallet med fokus på möjligheten för flygaskan att kapsla in pyritkorn och därmed bromsa vittringen. Tre kolonner sattes upp; (1) referenskolonn, (2) en kolonn med avfall i botten och flygaska överst (20%) och (3) en kolonn med blandning mellan avfall och flygaska (8%). Kolonnerna tillsattes 100 ml destillerat vatten en gång i veckan i 30 veckor.
Resultaten var tillfredsställande med avseende på metallreduktion i de askbehandlade kolonnerna. pH var dock något högre i den kolonn där askan var inblandad i materialet. I denna kolonn noterades dock inga ”hard pans”, vilket observerades i den kolonn där askan låg överst.

Kalksten, dolomit, fosfat och aska

Kalksten, dolomit, reaktiv fosfat och CFB-aska användes i en studie för att neutralisera delvis vittrat gruvavfall (Gurung et al., 2000). De alkaliska materialen (tillsatsen motsvarade samma neutraliserande mängd räknad som $CaCO_3$) blandades med det pyritinnehållande avfallet och jämfördes med en referens. Minskning i aciditet såväl som metaller noterades efter 45 och 90 dagar. Kalksten, dolomit och CFB-aska höjde pH till över 6. Dolomit ansågs dock vara bättre på att buffra systemen genom utfällninf av järn- och aluminiumoxyhydroxider.

Den reaktiva fosfaten lyckades dock inte höja pH över 7 (inte ens med den högsta tillsatsen). Trots att fosfaten inte fungerade som pH-höjare pekade ändå författarna på fosfatens fördelar eftersom den ger alkalinitet under längre tid än de övriga materialen.

LKD/CKD

Doye and Duchesne (2005) använde sig av industriavfall; "cement kiln dust" (CKD) och "red mud" (RMB) för att behandla reaktivt gruvavfall i kolonner. Tio kolonner sattes upp varav fyra med enbart de olika enskilda materialen (reaktivt gruvavfall, CKD, RMB och CKD+RMB). De övriga sex kolonnerna innehöll en blandning av reaktivt gruvavfall och de alkaliska materialen; två kolonner för varje material (10% respektive 50%). Kolonnerna tillfördes 500 ml destillerat vatten två gånger/vecka (dvs två blöt/torr-cykler i veckan). I lakvatten från kolonnerna med 10% CKD, 50% CKD, 50% RMB, 10% CKD+RMB och 50% CKD+RMB var pH alltid över 7. pH i lakvatten från 10% RMB var dock lägre, vilket indikerade att 10% RMB inte räckte för att neutralisera gruvavfallet.

Kolförbränningsbiprodukter (CCB) och filterkalk (lime kiln dust, LKD) undersöktes med avseende på deras förmåga att kapsla in pyrit genom att injektera materialet i pilotskala och på så sätt minska uppkomsten av surt lakvatten (Bulusu et al., 2007). Studien utfördes som kolonnexperiment där 8 olika blandningar av CCB, LKD och CaO injekterades i kolonnerna fyllda med gruvavfall.
Lakvatten från de CCB-behandlade kolonnerna hade ett pH mellan 7,6 och 8,5 medan lakvattnet från kolonnerna behandlade med LKD hade ett pH mellan 8,8 och 12,3. Skillnaden antogs bero på den högre halten fri CaO i LKD. Lösta metaller fälldes ut som hydroxider vid de höga pH. Hastigheten för minskning i järnhalt var lägre i kolonner med hög halt fri CaO, eftersom den ledde till hastig bildning av utfällningar med låg löslighet. Resultaten antyder att den fria halten CaO bör vara tillräckligt hög för att neutralisera avfallet, men inte så hög att materialet brinner ihop, vilket minskar den tillgängliga andelen alkalinitet.

B.4.2. Pilot- och fältförsök

Torrtäckning

En täckning baserad på flygaska och slam från ett pappersbruk har anlagts på Galgbergsmagasinet i Falun (Mattsson och Qvarfort, 1988). På anrikningssanden finns 1 m tjockt lager blandning av flygaska och slam och ovanpå det finns 0,5 m tjockt lager träavfall och grovkornig morän. Täckningen var tänkt att fungera både som en syre- (syreförbrukande organiskt material) och vattenbarriär (Mattsson och Qvarfort, 1988). Löpande studier av den utförda täckningen visar på låga syrehalter under täckningen och stabila nivåer av både metaller och kväve i lakvattnet (Mattsson, muntlig information). Anledningen till att metallhalterna inte har sjunkit nämnvärt ännu kan sannolikt förklaras med att ytskiktet på magasinet redan vid täckningen var delvis vittrat. Provgropsgrävningar utförda i de äldsta delarna av deponin visar på att det befintliga täckskiktet inte har förändrats vilket talar för att täckningens stabilitet och beständighet är god.
Resultaten från Galgbergsmagasinet behöver utvärderas ytterligare; exempelvis rörande täckningsstabiliteten och möjliga permeabilitetsökningar när slammet bryts ner. De

inledande resultaten antyder dock sjunkande halter tvåvärt järn och sulfat (Hallberg et al., 2005) samtidigt som kemin är gynnsam för gipsutfällningar (kan ge upphov till ”hard pans”). En oönskad effekt av de förekommande sulfatreducerande bakterierna är att de också reducerar trevärt järn, vilket kan leda till frigörelse av aciditet och metaller. Mer övergripande data över Falun och Dalälven visar dock på att halterna av framförallt zink har minskat betydligt sedan efterbehandlingsåtgärderna inleddes kring Falun (bland annat rening av gruvvattnet, täckning av sandmagasin och tvättning av kisbränderna) (Lindeström, 2003).

Under 1987-1989 täcktes två varpdeponier i Bersbo, Östergötland, för att minska transporten av aciditet och metaller till de nedströms liggande recipienterna. En av deponierna täcktes med illitisk lera och den andra täcktes med cementstabiliserad kolflygaska (CeFyll). Bägge deponierna täcktes slutligen med ett skyddande moränlager (Karlsson, 1987). Utförda mätningar på lakvattnet från varpdeponin täckt med CeFyll indikerar en kraftig ökning av tvåvärt järn jämfört med innan åtgärden. Detta beror sannolikt på förekomsten av höga halter trevärt järn i det vittrade avfallet innan täckningen som vid reducerande förhållanden går i lösning (Karlsson och Bäckström, 2003). Studier av de nedströms liggande sjösedimenten visar dock på att spårmetallhalterna i systemet har minskat sedan åtgärden (Ekholm et al., 2007).

I en kanadensisk studie utfördes vittringsförsök av varp med olika ytbeläggningar (Farah et al., 1997). Varpen tilläts vittra naturligt i sju månader innan de belades med olika beläggningar (cement, flygaska, LKD och kalk samt kommersiella produkter innehållande polyuretan, elastomerer och acrylpolymer). Det visade sig att de kommersiella produkterna var överlägsna cementblandningarna och flygaskan verkade fungera sämst med avseende på att förhindra syraproduktionen. Det påpekades dock att sju månader var för kort tid för att kunna uttala sig definitivt om de olika materialens effektivitet.

Fem demonstrationsceller (12×12 m^2) byggdes på Ascot gruvområde (Quebec, Canada) för att studera effekten av mesa som täckningsmaterialet alternativt som inblandningsmaterial (Chtaini et al., 2001). I en av cellerna blandades fri kalk med mesan.
Provtagning utfördes 1 och 1,5 år efter installation. Alla mesabehandlade celler hade neutraliserat den producerade syran och pH var över 7; metallerna var utfällda som hydroxider eller sulfater. I cellerna behandlade med fri kalk/mesa-blandning var dock neutraliseringsförmågan högre; långtidseffekten för den fria kalken ifrågasattes dock. Celler som var både täckta med mesa och hade mesa inblandad i de översta 30 cm fungerade bättre än de celler som endast var täckta med mesa.

Inom ramen för Värmeforsks forskningsområde har också i Sverige ett antal studier genomförts i pilotskala, främst med fokus på täckning av deponier med en blandning av flygaska och rötslam (Wikman et al., 2005; Carling et al., 2006; Greger et al., 2006; Bäckström och Karlsson, 2006). När det gäller gruvavfall har dock de flesta studierna varit fokuserade på anrikningssand eller mycket vittrat material med liten kornstorlek.

Resultaten från dessa studier tyder dock på att en blandning av dessa material både ger en syreförbrukande och en alkaliserande funktion.

Injektering

Kolgruvan Red Oak i Oklahoma var i drift mellan 1907 och 1925 (Canty och Everett, 2006). Gruvan vattenfylldes och dränerade slutligen direkt ut i recipienten. Under 2001 injekterades ungefär 2 225 ton aska som slurry varefter lakvattenkvaliteten övervakades i två år.
Alkalinitet och pH strax efter åtgärden visade på en markant ökning; alkalinitet ökade från nära noll till 1 340 mg/l $CaCO_3$ medan pH ökade från 4,75 till 12,45. Dessa värden stabiliserades senare i två faser; den första fasen startade ett par dagar efter åtgärden och den andra ungefär sju månader efter åtgärden. Två år efter åtgärden var pH stabilt runt 7 och alkaliniteten var runt 100 mg/l $CaCO_3$. Koncentrationerna av aluminium, järn och mangan sjönk drastiskt i samband med injekteringen och kvarstod låga under hela övervakningsperioden.

I de historiska gruvområdena i västra USA har ungefär 2-3,5 miljoner ton anrikningssand eller vasksand ursprungligen deponerade i floder transporterats nedströms och slutat som flodbankar (Davis et al., 1999). Anrikningssanden innehöll höga metallhalter och i samband med fiskdöd 1989 påbörjades efterbehandlingsåtgärder. Efterbehandlingen bestod av alkalisering och vegetering. Det alkaliska materialet bestod av $CaCO_3$ blandat med minst 20% $Ca(OH)_2$ eller CaO och plöjdes ner i sanden (mäktighet >10 cm) eller lades på toppen av sanden (mäktighet <10 cm).
Arbetet avslutades 1990 och tio år senare var stora delar av ytorna beväxta. För att bedöma effekten av åtgärden, dvs geokemiska förhållanden för metallöslighet efter alkalisering, uttogs prover på olika djup flodbankarna. Resultaten visade att de behandlade områdena hade ett pH ungefär 2 enheter högre än de obehandlade ytorna. Resultaten visade också att arsenik var mer immobilt än förväntat från laboratoriestudier. Arsenik återfanns i högre grad associerad till sekundärmineraler än förväntat. Nyttan med fullskaleförsök poängterades.

Vissa erfarenheter finns också i Sverige där injektering av flygaska genomfördes i pilotskala för att stabilisera en hushållsavfallsdeponi (Wikman et al., 2003).

Drains, filter och barriärer

Tre luftade “limestone drains” (OLD) byggdes för att behandla surt lakvatten från en övergiven kolgruva (Cravotta III och Trahan, 1999). De tre OLD byggdes identiska för att kunna jämföra olika parametrar såsom flöde och löst syre.
pH ökade från 3,5 till över 6,2 med en omsättningstid på mindre än tre timmar. Bildade oxyhydroxider inuti OLD ökade sorptionen och medfällningen av Fe^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} och Zn^{2+}. Beläggningar på kalkstenen förekom oftast vid inloppet av OLD där också den huvudsakliga pH-höjningen skedde till följd av den aggresiva upplösningen av kalksten i kontakt med det sura lakvattnet. Slutsatsen var att passiva system som OLD och ALD har det som krävs för effektiv behandling av surt lakvatten.

En apatitbaserad permeabel reaktiv barrier har varit i bruk sedan 2001 vid Coeur d`Alene gruvdistrikt i norra Idaho. Barriären är 4,5 m hög, 5 bred och 16,3 m lång samt

innehåller två celler. Den har reducerat metalltransporten nedströms en 300 000 m^3 avfallshög. Barriären är lämpligt placerad vid deponifoten och fångar utflödande grundvatten (Conca och Wright, 2006).
Metallerna Cd, Pb och Zn har reducerats från ppm-nivå till nära detektionsgräns. Inkommande vatten har ett pH runt 4,5 samtidigt som utflödande vatten har ett pH runt 6,5-7. Barriären består av bland annat 90 ton apatit II och det har uppskattats att barriären har tagit bort >4 550 kg Zn, > 91 kg Pb och > 45 kg Cd.

C Geokemiska beräkningar

C.1 Mättnadsindex för filterförsöken

Tabell 13. Sammanställning över mättnadsindex (SI) från utförda jämviktsberäkningar för filtren med lakvatten från reaktor 1 (filter 1-3). Grått indikerar jämvikt och gult indikerar övermättnad. Kraftig undermättnad angiven som -20.

Table 13. Compilation over saturation index (SI) from performed equilibrium calculations for the filters receiving water from reactor 1 (filters 1-3). Grey indicates equilibrium and yellow indicate over saturation. Significant sub saturation given as -20.

	Filter 1			Filter 2			Filter 3		
	1:1	**1:2**	**1:3**	**2:1**	**2:2**	**2:3**	**3:1**	**3:2**	**3:3**
Kalcit ($CaCO_3$)	-3,1	-0,7	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20
Gibbsit ($Al(OH)_3$)	3,6	3,0	0,1	1,2	-1,8	-0,3	-0,7	-0,5	-0,1
Cerrusit ($PbCO_3$)	-2,7	-1,9	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20
Götit (FeOOH)	7,9	8,7	3,6	3,5	1,7	2,8	2,5	7,5	2,9
Gips ($CaSO_4{:}2H_2O$)	-0,1	-0,1	-0,4	0,0	0,0	-0,1	0,0	-0,1	-0,2
Malakit ($Cu_2(OH)_2CO_3$)	-3,1	-3,4	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20
Jurbanit ($AlOHSO_4$)	1,0	-1,4	-0,3	1,0	0,1	0,5	0,5	0,6	0,6
$Cu(OH)_2$	-2,4	-2,8	-6,6	-4,0	-5,9	-5,9	-5,4	-5,2	-5,7
$CuCO_3$	-5,0	-4,8	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20
Jarosit-K ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$)	5,9	5,6	-3,7	-4,4	-6,1	-4,5	-5,3	9,9	-4,8
Anglesit ($PbSO_4$)	-1,2	-2,7	-2,7	-0,5	-1,5	-2,7	-0,4	-0,8	-3,2
Smitsonit ($ZnCO_3$)	-3,8	-2,1	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20

Tabell 14. Sammanställning över mättnadsindex (SI) från utförda jämviktsberäkningar för filtren med lakvatten från reaktor 2 (filter 4-6). Grått indikerar jämvikt och gult indikerar övermättnad. Kraftig undermättnad angiven som -20.

Table 14. Compilation over saturation index (SI) from performed equilibrium calculations for the filters receiving water from reactor 2 (filters 4-6). Grey indicates equilibrium and yellow indicate over saturation. Significant sub saturation given as -20.

	Filter 4			Filter 5			Filter 6		
	4:1	**4:2**	**4:3**	**5:1**	**5:2**	**5:3**	**6:1**	**6:2**	**6:3**
Kalcit ($CaCO_3$)	1,2	1,3	-20	-20	-3,0	-3,8	-1,7	-3,0	-3,8
Gibbsit ($Al(OH)_3$)	1,7	-0,8	0,2	1,9	1,4	0,4	4,2	3,1	0,1
Cerrusit ($PbCO_3$)	0,3	-4,8	-20	-20	-3,6	-5,0	-0,5	-3,1	-6,7
Götit (FeOOH)	9,8	3,3	2,4	8,9	8,4	2,2	7,3	6,8	0,1
Gips ($CaSO_4{:}2H_2O$)	-0,1	-0,3	-0,4	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1
Malakit ($Cu_2(OH)_2CO_3$)	0,0	-5,6	-20	-20	-7,1	-7,8	0,2	-4,1	-9,0
Jurbanit ($AlOHSO_4$)	-9,2	-12,6	0,1	1,3	1,0	0,6	1,6	1,0	-0,2
$Cu(OH)_2$	1,2	-1,3	-5,5	-3,4	-5,5	-5,7	-1,5	-3,2	-6,1
$CuCO_3$	-5,4	-8,5	-20	-20	-5,8	-6,3	-0,8	-3,4	-5,4
Jarosit-K ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$)	-0,9	-20	-7,0	10,4	9,8	-8,1	13	12	-5,7
Anglesit ($PbSO_4$)	-2,2	-7,8	-4,5	-0,3	-2,0	-2,7	-9,6	-14	-20
Smitsonit ($ZnCO_3$)	-3,0	-7,4	-20	-20	-2,8	-3,6	-7,2	-11	-18

Tabell 15. Sammanställning över mättnadsindex (SI) från utförda jämviktsberäkningar för filtren med lakvatten från tanken (filter 7-8). Grått indikerar jämvikt och gult indikerar övermättnad. Kraftig undermättnad angiven som -20.

Table 15. Compilation over saturation index (SI) from performed equilibrium calculations for the filters receiving water from the tank (filters 7-8). Grey indicates equilibrium and yellow indicate over saturation. Significant sub saturation given as -20.

	Filter 7			**Filter 8**		
	7:1	**7:2**	**7:3**	**8:1**	**8:2**	**8:3**
Kalcit ($CaCO_3$)	-2,4	-0,5	-2,4	-1,5	-2,3	-2,6
Gibbsit ($Al(OH)_3$)	4,2	1,7	2,5	3,6	3,9	2,2
Cerrusit ($PbCO_3$)	-1,6	-1,8	-4,7	-1,7	-3,0	-3,3
Götit (FeOOH)	4,5	4,7	3,5	4,2	4,2	3,3
Gips ($CaSO_4{:}2H_2O$)	-0,7	-0,8	-1,0	-0,6	-0,6	-0,8
Malakit ($Cu_2(OH)_2CO_3$)	0,6	-6,7	-9,8	-0,8	-1,0	-11
Jurbanit ($AlOHSO_4$)	-0,7	-4,9	-0,1	-0,5	-0,2	0,1
$Cu(OH)_2$	0,1	-3,8	-6,5	-1,5	-1,2	-6,9
$CuCO_3$	-3,6	-7,1	-7,5	-3,5	-3,9	-7,8
Jarosit-K ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$)	-8,7	-10,2	-7,8	-7,8	-8,0	-7,7
Anglesit ($PbSO_4$)	-1,3	-3,5	-4,7	-2,2	-2,8	-2,9
Smitsonit ($ZnCO_3$)	-2,0	-2,5	-4,2	-1,7	-2,0	-4,6

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem.

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED STATENS ENERGIMYNDIGHET

VÄRMEFORSK SERVICE AB
101 53 Stockholm
Tel 08-677 25 80
Fax 08-677 25 35
www.varmeforsk.se

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35