

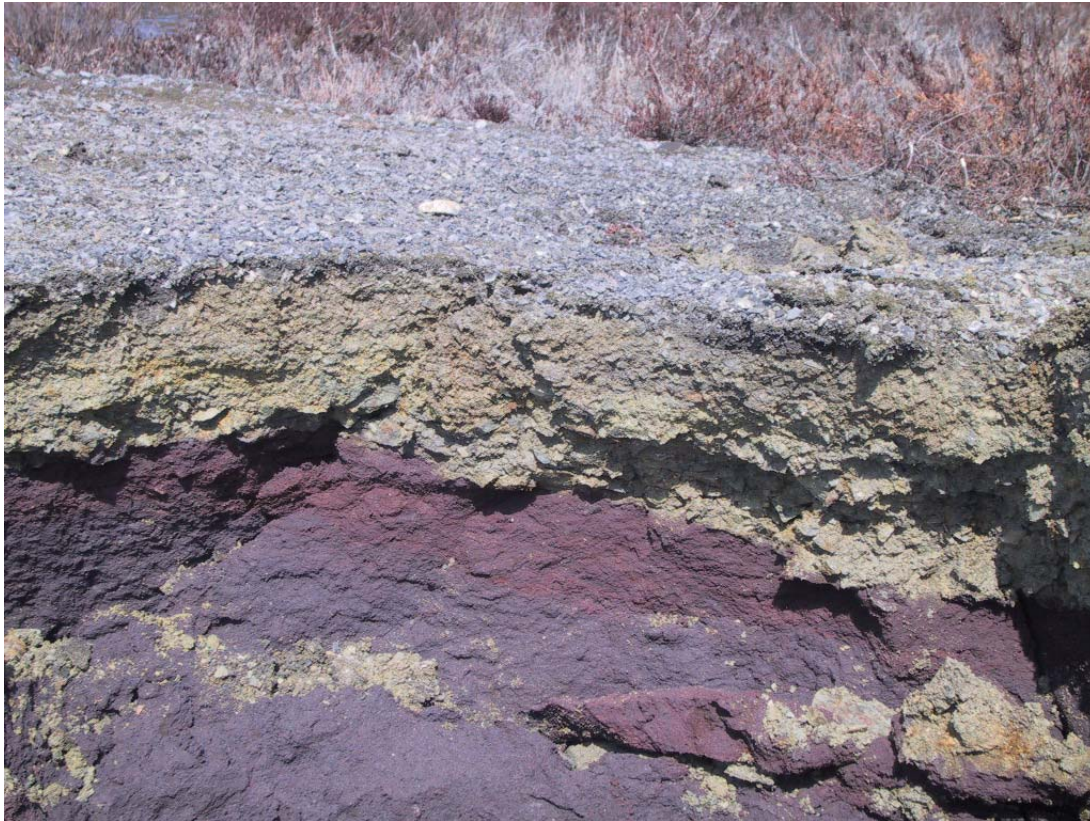


VÄSTERVIKS
KOMMUN



Inventering och karaktärisering av avfallen vid Gladhammars gruvor

- Undersökning av utbredning, halter, vittringsbenägenhet och lakegenskaper -



Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:03

Linköping 2005-06-14

FÖRORD

Västerviks kommun har under perioden maj 2003 till maj 2005 genomfört Projekt Gladhammars gruvor, en huvudstudie enligt Naturvårdsverket kvalitetsmanual för efterbehandling av förorenade områden. Arbetet har finansierats med bidragsmedel från Naturvårdsverket anslag till Länsstyrelsen i Kalmar.

Omfattningen av undersökningarna har utformats och drivits av en styrgrupp med Västerviks kommunalråd Harald Hjalmarsson som ordförande. Övriga medlemmar i styrgruppen har varit kommunstyrelsens vice ordförande Anita Bohman, tekniske chefen Per Allerth, miljö- och byggnadschefen Mariann Teurnell-Söderlund samt kommunchef Conny Jansson som även fungerat som beställarombud. Tommy Hammar från Länsstyrelsen i Kalmar län och projektledaren Christer Ramström, Västerviks kommun, har varit adjungerade till styrgruppen. Tommy Hammar har även fungerat som projektstöd inom miljöstyrning.

Det löpande arbetet har utförts av en projektgrupp där Christer Ramström från Västerviks kommun varit projektledare. Christer Hermansson från Västerviks kommun har haft ansvar som delprojektledare för delprojekt Miljökontroll medan Henning Holmström, Envipro Miljöteknik AB har upphandlats som delprojektledare för delprojekt Utredningar. Länsstyrelsen i Kalmar har representerats av Anders Svensson från miljöenheten och Birgitta Eriksson från kulturmiljöfunktionen. I projektgruppen har även Barbro Friberg från Kultur- och Fritidsförvaltningen ingått samt Petra Rissmann från Tekniska kontoret.

Fältarbetena inom projektet har organiserats av delprojekt Miljökontroll som i huvudsak bemannats av Christer Hermansson och Christer Ramström. Ansvaret för upprättandet av undersökningsprogrammet samt för flera av delrapporterna har vilat på delprojektledare Henning Holmström.

I huvudstudien för Projekt Gladhammars gruvor ingår följande rapporter:

2004:01	–	Sammanfattande Huvudstudierapport
2004:02	–	Metodik för provtagning och analys
2004:03	–	Inventering och karaktärisering av avfallen vid Gladhammars gruvor
2004:04	–	Grundvattnets geokemi
2004:05	–	Resultat från miljökontroll
2004:06	–	Hydrogeologisk åtgärdsutredning för Gladhammars gruvområde
2004:07	–	Geokemin i Tjursbosjön, Ekenässjön och Kyrksjön
2004:08	–	Systemförståelsen för Gladhammars gruvor och närområdet
2004:09	–	Kulturhistorisk utredning för Gladhammars gruvområde
2004:10	–	Sedimentkartering av Tjursbosjön
2004:11	–	Riskperspektivet för gruvområdet vid Gladhammar och nedströms liggande sjösystem
2004:12	–	Åtgärdsutredning Alternativ för efterbehandling av Gladhammars gruvor och förorenade sediment i Tjursbosjön
2004:13	–	Undersökning av Bondegruvan, Knutsschaktet och stollgången vid Holländarefältet, Gladhammars gruvor
2004:14	–	Effekter av förorenings-spridningen från den tidigare gruvdriften vid Gladhammars gruvor
2004:15	–	Betydelsen av Holländarefältet för masstransporten till Tjursbosjön
2004:16	–	Mobilisering och immobilisering av bly och kadmium i sjösediment
2004:17	–	Undersökning av bottenfauna i Tjursbosjön, Ekenässjön och Kyrksjön

Denna rapport har i huvudsak utarbetats av Henning Holmström och Henrik Eriksson, Envipro Miljöteknik AB med stöd av Christer Hermansson och Christer Ramström, Västerviks kommun.

Bilden på framsidan visar gruvavfall i marken vid Tjursbosjöns strand. Fotograf: Christer Ramström.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. INLEDNING	5
2. SYFTE	5
3. GEOLOGIN OCH MINERALOGIN I GLADHAMMAR	5
4. SULFIDHALTIGT GRUVAVFALL – OLIKA PROCESSER	5
5. UTFÖRDA UNDERSÖKNINGAR OCH ANALYSER	9
5.1. PROVTAGNING.....	9
5.2. LAKFÖRSÖK	9
5.3. ANALYSER	9
6. RESULTAT OCH DISKUSSION	9
6.1. AVFALLSINVENTERING – UTBREDNING OCH VOLYMER	9
6.2. GEOKEMISKA UNDERSÖKNINGAR – INGÅENDE HALTER	15
6.2.1. Totalhalter	15
6.2.2. Screeninganalyser.....	22
6.2.3. Mineralogisk sammansättning – avfall.....	23
6.2.4. Geokemisk modellering – möjliga sekundära mineral.....	24
6.3. NATURLIG BAKGRUND – MORÄN.....	25
6.3.1. Naturlig bakgrund –morän	25
6.4. GEOKEMISKA UNDERSÖKNINGAR – PROVER FÖR LAKFÖRSÖK	26
6.5. UNDERSÖKNINGAR GÄLLANDE LAKBARHET – STATISKA FÖRSÖK	27
6.5.1. Ingående faser, lakbarhet – sekventiella lakningar	27
6.5.2. Lakbarhet/löslighet i vatten – skakförsök L/S 2 och 10	30
6.5.3. Total utlakning – oxiderade tillgänglighetstester	31
6.5.4. Undersökningar gällande försurningspotential – pasta-pH och syra-basräkning	33
6.6. UNDERSÖKNINGAR GÄLLANDE LAKBARHET – KINETISKA FÖRSÖK.....	35
6.6.1. Fuktkammarförsök.....	35
6.7. KVANTIFIERING AV OXIDATION/VITTRING.....	41
6.7.1. Vittringsdiagram för varp – Teoretisk massförlust.....	41
6.7.2. Kvantifiering av vittringshastigheten för alla avfall.....	45
7. REFERENSER	46

Bilagor

[Bilaga 1](#) [Borrhålskarta från geotekniska undersökningar utförda 2004-04-20--22](#)

[Bilaga 2](#) [FmGeo AB – Redovisning av geotekniska undersökningar utförda 2004-04-20--22](#)

SAMMANFATTNING

Syftet med denna rapport är följande att ingående beskriva och jämföra de olika avfallstyperna belägna vid gruvområdet på Käringryggen (Holländarefältet) samt Hyttan invid Torsfallsån med avseende på totalhalter, vittringbenägenhet och lakegenskaper.

Den typ av avfall som helt dominerar i området är fyndig och ofyndig varp. Mängden kvarlämnad varp i området totalt har uppskattats till cirka 40 600 m³. Huvuddelen av detta, ca 19 700 m³, ligger uppe på Käringryggen. Nere vid stranden och ute i vattnet ligger ytterligare cirka 18 500 m³. Utspritt vid Ryssgruvan finns cirka 150 m³, vid Meijersgruvan cirka 400 m³ och vid Solbergsfältet 1700 m³ samt ytterligare cirka 150 m³ öster om Sohlbergsfältet. Slagg finns upplagt dels uppe på Käringryggen, nere vid Tjursbosjöns strand samt vid Hyttan invid Torsfallsån, där de äldsta hyttorna varit belägna. Slaggen som påträffats nere vid stranden vid Tjursbosjön uppgår till cirka 2850 m³. Mindre mängder slagg, cirka 520 m³, finns även väl samlat uppe på Käringryggen. Vid Hyttan intill Torsfallsån liknar slaggen den belägen vid nere vid stranden storleksmässigt. Mängden slagg har bedömts till cirka 2750 m³. Vaskmull och lakrest är andra typer av avfall som finns i området. Uppskattningsvis 237 m³ har påträffats av detta material. Detta är snarare i underkant eftersom vaskmull bitvis verkar vara begravt under varpen och även påträffas ute i sjön. Den kvarlämnade vaskmullen har uppskattats uppgå till cirka 1000 m³, varav allt ligger längs stranden. Även detta bedöms vara i underkant. Vaskmull har sannolikt direkt spolats ut i den s.k. gruvviken och blandats med de naturliga sedimenten och kan därmed inte särskiljas. Totalt uppskattas det kvarlämnade tonnaget avfall till nästan 50 000 m³ för hela området.

Den högsta arsenikhalten i gruvavfallen förekommer i vaskmullen, 1185 mg/kg TS. Spridningen är dock hög och halterna varierar i stort sett från 45-4720 mg/kg TS. Även lakresten och varpen innehåller mycket arsenik. Medelhalten ligger på 542 mg/kg TS, respektive 191 mg/kg. Även för dessa avfallstyper är spridningen stor. Lakresten kan t.ex. innehålla arsenik i halter upp till nästan 1200 mg/kg TS och den högsta halten som uppmätts i varp är 890 mg/kg TS. Arsenikhalterna i slaggen är dock betydligt lägre och ligger på omkring 53-74 mg/kg TS. Kopparhalten är som högst i varpen, omkring 5767 mg/kg TS eller nästan 0,6 %. Även lakresten håller en hög kopparhalt, 4075 mg/kg TS. Lakresten håller också en hög medelhalt av kobolt, 1909 mg/kg TS. Vaskmullen håller en medelhalt på 1656 mg/kg TS. Slaggen vid Hyttan och nere vid Tjursbosjön håller i stort sett samma halt, omkring 4000 mg/kg TS. Kobolthalten i varpen ligger på 947 mg/kg TS och i vaskmullen 378 mg/kg TS. Vaskmullen innehåller lägst halt kobolt av alla avfallstyperna. Innehållet av bly är lägst i slaggen. Medelhalterna ligger på 123 mg/kg TS nere vid Tjursbosjön och 59 mg/kg TS vid Hyttan. Zinkhalterna är dock högst i slaggen. Medelhalterna ligger mellan cirka 1000-2100 mg/kg TS.

Utförda screeninganalyser visar att avfallen innehåller en hel rad kända och okända element. Avfallen innehåller t.ex. antimon (1,3-5,4 mg/kg TS), tallium (0,5-1,5 mg/kg TS), silver (3,6-20 mg/kg TS) och faktiskt även en del guld (0,1-3,1 mg/kg TS). Även uran finns i mindre mängder (16-290 mg/kg TS). Uranet verkar främst förekomma i slaggen. Det enda element som dock förekommer i några högre halter och även mängder är vismut. Halterna av vismut i varpen varierar mellan 2400-3100 mg/kg TS. Halterna bör vara snarlika även i vaskmullen och möjligen även i lakresten. I slaggen ligger halten på 60 mg/kg TS. I Gladhammar sitter vismuten främst i olika sulfosalter t.ex. lillianit (3PbS.Bi₂S₃), rezbanyit (4PbS.5Bi₂S₃), galenobismutit (PbBi₂S₄) och aikinit (2Pb₅.Cu₂S.Bi₂S₃).

Varpen oxiderar och vittrar. Vittringsberäkningar har visat att det främst är sulfidbundna element som exempelvis kadmium, kobolt, koppar, zink och svavel som frigörs. Massförändringen ligger mellan 26-35 % d.v.s. cirka 30 % av den totala massan (för den vittrade varpen) har vittrat bort och transporterats iväg. Denna massförlust är inte per definition det som lakats ut från varpen eftersom fastläggning kan ske på vägen mot recipienten.

Resultaten från sekventiella lakningar på varp visar att nästan 39 % av arseniken sitter bundet till sulfider och nästan 50 % som sitter bundet i amorfa och kristallina järnfaser. Detta indikerar att arsenik till stor del styrs av hur järn beter sig i omgivningen. Arseniken verkar tämligen väl kunna fastläggas i närheten av varpen. Detta bidrar till att uttransporten och spridningen av arsenik från avfallen är tämligen låg. Bly uppvisar ett liknande beteende. Andelen bly bundet i sulfider är tämligen lågt, cirka 13 %. Andelen bly sorberat eller bundet till järnfaser uppgår till nästan 74 %. Kobolt och koppar sitter till 71-74 % bundet till sulfider i varpen. Mellan 4-15 % sitter bundet i järnfaser d.v.s. en betydligt lägre andel jämfört med arsenik. I lakresten/vaskmullen sitter större delen av all arsenik bundet i lättlakade faser eller bundet till järnoxidhydroxider. Nästan 92 % sitter i dessa faser. Detta speglar sannolikt mer förhållandet i lakresten som helhet än vaskmullen som bör mer likna varpen d.v.s. mer sulfidbundet. Omkring 8 % av koppar och kobolt sitter bundet i sulfider i lakresten. Mellan 30-48 % av koppar och kobolt sitter i lättlakade faser eller bundet till järnfaser. Slaggen uppvisar ett liknande beteende. Mellan 25-44 %, av koppar respektive kobolt sitter bundet i residualfraktionen. Nästan 63 % av all arsenik sitter bundet i olika järnfaser vilket är en hög andel.

Varpen vid Gladhammars gruvor innehåller mest svavel av alla avfallsmaterial och har således även den högsta syraproducerande potentialen. Neutralisationspotentialen är inte speciellt hög vilket avspeglar bristen på lättbuffrande mineral som karbonater i malmen. Den syrabildande potentialen varierar från cirka 9 upp till 67 kg CaCO₃/ton mtrl. Nettonneutralisationspotentialen är generellt låg och varpen bedöms vara ett potentiellt syrabildande material och har därmed en potential för framtida vittring och produktion av sura lakvatten. Varpen vittrar och oxiderar samt producerar syra. Mätningar av pasta-pH visar att pH-värdena på materialen varierar från cirka 4,3 till 6,8. Generellt ligger de omkring 5,5-5,7. När det gäller vaskmullen/lakresten (tabell 13-14) vid Gladhammar så har två prov en nettonneutralisationspotential som är positiv och två är negativa. Med hänsyn tagen till de låga pasta-pH värdena för båda materialtyperna måste materialen anses ha en försurande potential och härmed en potential för framtida vittring. Pasta- pH varierar mellan 5,1-5,9.

Resultat från kinetiska försök, s.k. fuktkammarförsök, visar att avfallen generellt uppvisar liknande vittrings- och utlakningsegenskaper. Halterna av tungmetaller och spårelement är höga i lakvattnet, vilket visar på att vittring och oxidation följt av utlakning sker i alla materialen. Flertalet element uppvisar höga halter vid försöksstarten, vilka sedan sjunker och stabiliseras på en jämn nivå. pH ligger generellt jämnt under försökets gång. De relativt konstanta halterna, konduktivitets- och pH-värdena indikerar att oxidation, syraproduktion och utlakning sker med konstanta hastigheter med tiden. Utifrån fuktkammarförsöken har vittringshastigheten för kobolt och koppar i respektive avfall vid steady-stateförhållanden beräknats. Beräkningarna visar att vittringshastigheten i lakresten uppgår till 14,0 mg kobolt/kg och år respektive 12,6 mg koppar/kg och år. Motsvarande för slaggen är 1,3 mg kobolt/kg och år respektive 2,8 mg koppar/kg och år och för varpen 1,8 mg kobolt/kg och år respektive 7,1 mg koppar/kg och år.

1. INLEDNING

Gladhammars gruvfält i Västerviks kommun har utnyttjats för brytning av järn, koppar och kobolt i olika perioder från 1500-talet fram till 1800-talets slut. Dessa gruvbrytningar har genererat stora utsläpp av metaller, främst koppar och kobolt, till det nedströms liggande sjösystemet och den långvariga belastningen har bidragit till att metaller har anrikats i sedimenten. Tjursbosjön ligger överst i systemet och efterföljande sjöar är Ekenässjön, Kyrksjön och Maren.

Projektets syfte har varit att utreda möjligheterna för att minska miljöbelastningen av tungmetaller, framför allt koppar och kobolt från gruvfältet, till intilliggande sjösystem. Inom ramen för huvudstudien har det genomförts omfattande undersökningar av förekomst och spridning av främst tungmetaller från gruvavfall och sediment, möjligheten till åtgärder m.m. Även de kulturhistoriska värdena har utretts.

2. SYFTE

Syftet med denna rapport är följande:

- Att ingående beskriva och jämföra de olika avfallstyperna belägna vid gruvområdet på Käringryggen (Holländarefältet) samt Hyttan invid Torsfallsån med avseende på totalhalter, vittringbenägenhet och lakegenskaper.

Fokus i rapporten ligger på elementen As, Co, Cu och Pb, de ”tungmetaller” som dominerar i avfallen.

3. GEOLOGIN OCH MINERALOGIN I GLADHAMMAR

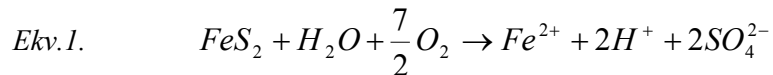
Området vid Gladhammars gruvor ingår i Västerviksformationen som har sin utbredning från Västerviks skärgård till NV om Gamleby. Formationen består av främst kvartsit i form av en omvandlad sandsten. Kvartsiten är kraftigt veckad och olika former av ren kvartsit till fältspatsrika och leriga sandstenar förekommer. Kvartsiten i området har även inlagringar av amfiboliska bergarter, sannolikt äldre basiska lavar och gångar. Den malmförande zonen byggs till största delen upp av grovkornig kvartsit som lokalt har sin utbredning från NV om Fårhult mot OSO förbi Gladhammar kyrka.

Själva mineraliseringen i Gruvområdet består av järn-, koppar- och koboltmalm. De mineral som förekommer, förutom pyrit (FeS_2), är framför allt kopparkis (CuFeS_2), koboltglans (CoAsS) och magnetit (Fe_2O_3). Vanligt förekommande är också andra sulfidmineral innehållande (förutom koppar, kobolt och järn) nickel, vismut och bly (Johansson och Willaredt, 1992). I övrigt påträffas även bornit (Cu_3FeS_4), linneit (Co_2S_4), zinkblände (ZnS), blyglans (PbS), molybdenglans (MoS_2) och olika sulfosalter, bl.a. innehållande vismut (Johansson, 1924, Tegengren, 1924, Welin, 1966). Gråberget (varpen) innehåller främst kvarts, klorit, amfibol och biotit (Welin, 1966).

4. SULFIDHALTIGT GRUVAVFALL – OLIKA PROCESSER

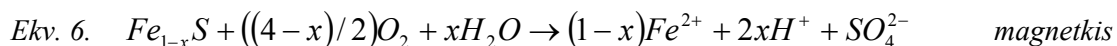
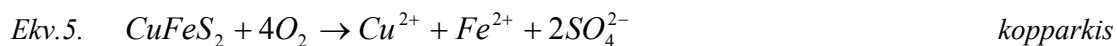
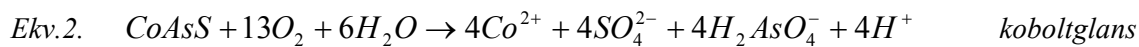
Oxidation/Vittring

I sulfidmalmer som den i Gladhammar förekommer de önskvärda metallerna som koppar och kobolt i förening med reducerat svavel, sulfid (S^{2-}), d.v.s. sulfidmineral. I Gladhammar dominerar mineralen kopparkis och koboltglans. Även mindre önskvärda element arsenik, bly, kadmium och zink förekommer i malmen och även i avfallen. Arseniken förekommer företrädesvis i mineralet koboltglans och bly, zink och kadmium förekommer i mineralen zinkblände och blyglans. Dessa mineral är endast stabila i reducerande miljöer d.v.s. syrefria miljöer. Vid brytningen av malm i Gladhammar och den efterföljande anrikningen och deponeringen av avfall har luftens syre kommit i kontakt med det reducerade svavlet i mineralen. Detta har oxiderats upp till sulfat (SO_4^{2-}) och i processen har tungmetaller frigjorts. Detta kan exemplifieras med *Ekv. 1.* som visar hur sulfidmineralet pyrit eller svavelkis oxideras.



Denna oxidation av svavlet medför att vätejoner och sulfat produceras, d.v.s. svavelsyra. I de flesta sulfidmalmer och avfall är pyrit eller "systemmineralet" magnetkis de dominerande. I Gladhammar är så inte fallet. Generellt är järnsulfidinnehållet tämligen lågt.

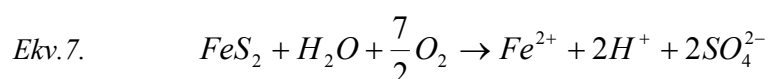
Vid brytningen av malm i Gladhammar har olika typer av avfall bildats. Varp, vaskmull, lakrest och slagg har kvarlämnats. I varpen och de övriga avfallen finns alltid rester, både i mindre och större mängd, av både de önskvärda malmmineralen och "skräpmineralen". I vaskmull brukar generellt mängderna och halterna av dessa skräpmineral vara högre eftersom de relativt sett jämfört med malmen har koncentrerats. Oxidation av i avfallen ingående mineral kan tillsammans med *Ekv. 1.* exempelgöras med följande ekvationer:



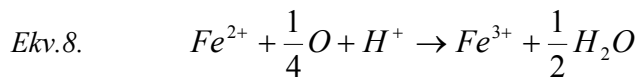
Ekvationerna visar att oxidation av flera av dessa sulfidmineral inte producerar syra (H^+). Däremot frigörs tungmetaller. Av stor vikt är mineralet koboltglans där arsenik är en viktig komponent. *Ekv. 2.* visar att arsenat är den arsenikspeciessom bildas vid oxidationen. Detta är den dominerande formen i sura oxiderande miljöer där arsenik förekommer som As (V) i arsenatformen (Sracek *et al.*, 2004).

Det klart vanligaste sulfidmineralet i både varp och anrikningssand brukar dock nästan alltid vara pyrit (FeS_2). Eftersom pyrit generellt är det dominerande sulfidmineralet i gruvavfall är dess kemi viktig. Det måste även betonas att avfallen vid gruvan inte är helt fattiga på detta mineral, även om det inte dominerar.

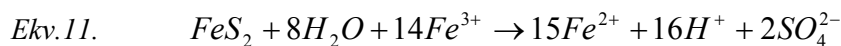
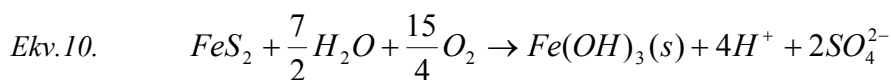
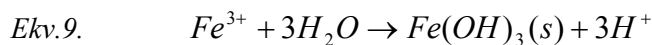
Följande reaktionssteg är möjliga:



Ekv.7. kan anses vara det initiala steget där pyrit bryts upp, svavlet oxideras upp till sulfat genom syrets och vattnets inverkan. Slutprodukten blir reducerat järn, sulfat och syra (H^+).



I Ekv.8. oxideras järnet vidare till trevärt järn. Denna reaktion sker långsamt i sura miljöer och anses vara den begränsande reaktionen vid pyritvittring (Singer och Stumm, 1970). Reaktionen katalyseras dock kraftigt av bakterier, främst *Acidithiobacillus Ferrooxidans* (Ahonen och Tuovinen, 1989). Bakterien föredrar sura miljöer och har ett pH optimum runt 4. Som synes av reaktionen förbrukas en del av den vid Ekv.7. producerade syran.

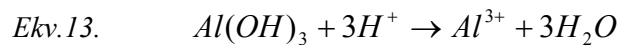
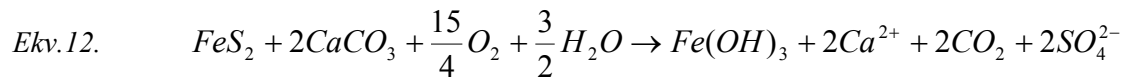


Ekv.9. visar hur trevärt järn hydrolyseras till järnhydroxid (i vardagstal rost) och bildar järnutfällningar. Dessa utfällningar är vanligt förekommande i gruvmiljöer och kan tydligt ses genom deras karaktäristiska röd-gula färger. Färgerna är även tydliga i Gladhammar. Delvis är varpen täckt av ”rosthud”. Reaktionen producerar betydligt mer syra jämfört med t.ex. Ekv.7., tre mol syra produceras per mol järn. Ekv.10. kan ses som en summareaktion för Ekv. 7-9. Reaktionen sker företrädesvis där tillgången till syre är god och där järnutfällning sker. Detta kan t.ex. förekomma i randzonerna eller i ytan av ett sandmagasin där syretillförseln är god.

Det är dock inte enbart syre som kan fungera som ett oxidationsmedel och oxidera sulfider. Även trevärt järn kan ha den funktionen vilket visas av Ekv. 11. Här sker en mycket stor produktion av syra. Hela 16 mol syra produceras per mol pyrit. Denna reaktion kan t.ex. ske i miljöer där tillgången på trevärt järn är god. Denna reaktion kan bli ett problem vid t.ex. täckning av äldre vittrat avfall eftersom sulfidoxidationen kan pågå även efter täckningen lagts på och syretillgången begränsats. Lösligheten för trevärt järn är dock mycket dålig vid högre pH. Ahonen och Touvinen (1995) rapporterade försumbara halter av trevärt järn vid $pH > 2,5$ och förklarade detta med utfällning av järnhydroxid (förslagsvis mineralet Schwertmanit). Reaktionen gynnas av högre pH d.v.s. låga halter av H^+ och således minskar reaktionens betydelse vid högre pH.

Syraproduktionen är generellt stor i sulfidhaltiga avfall. Olika buffringsmekanismer är därför viktiga i gruvavfall liksom i naturen. Karbonatmineral är generellt mycket viktiga för upprätthållandet av pH i gruvmiljöer. I avfall med hög karbonathalt kan pH ligga runt 7-8 fast andelen sulfidmineral i avfallen är mycket högt (ex.vis Holmström et al., 1999). Avfallen och bergarterna i Gladhammarsområdet är dock karbonatfattiga, vilket medför en sämre buffringsförmåga. Buffring av syra sker annars i olika steg. I varje steg sänks pH något. Först sker buffringen av karbonater. När dessa är förbrukade börjar olika oxidhydroxider som järn och mangan buffra. Då ökar även järn- och manganhalterna i lakvattnen, pH sjunker då ofta ned mot 3-4. Silikater d.v.s. vanliga bergartsbildande mineral som kvarts, fältspater och olika lermineral buffrar sist. Buffertkapaciteten för silikatmineralen är ofta betydligt högre än den totala vittringskapaciteten för sulfidmineralen i avfallen.

Buffring av syra kan exemplifieras med följande ekvationer:



Ekv.12. beskriver hur pyrit vittrar och hur buffringen sker via upplösning av kalciumkarbonat (kalcit). Denna reaktion dominerar sannolikt i Stollbergsområdet. Resultatet är utfällning av järnhydroxid och löst kalcium, sulfat och koldioxid. Ett tecken på att denna reaktion sker är t.ex. utfällningar av vita gipskristaller på väl buffrade sandmagasins ytor. I *Ekv.13.* löses lermineralet gibbsit upp och ger löst aluminium medan *Ekv.14.* beskriver hur mineralet anortit (kalciumfältspat) buffrar med resultatet att lermineralet kaolinit bildas.

Olika fastläggningsmekanismer är viktiga när det gäller kontrollen av metaller både i naturen och när det gäller gruvavfall.

De huvudsakliga mekanismerna är:

1. adsorption, d.v.s. element fastnar på ytor t.ex. tungmetaller som fastnar på olika minerals partikelytor. Ett exempel är löst arsenik som fastläggs på järnoxidhydroxid ytor.
2. absorption eller samutfällning d.v.s. metaller som inkorporeras i nybildade mineral t.ex. tungmetaller som samutfälls tillsammans med järnhydroxid samt
3. bildning av sekundära mineral t.ex. kalciumsulfat (gips).

Sorptionsprocesser och utfällning/upplösningprocesser har en stor inverkan på de lösta ämnenas transport inne i avfallen och även i yt- och grundvatten. När det gäller (1) och även (2) så styrs processerna av främst partikelytornas egenskaper samt även lakvattnets kemiska sammansättning. Adsorption av både katjoner d.v.s. positivt laddade joner, ofta metaller som Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ m.m. och anjoner, t.ex. sulfat, arsenat och fosfat (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-}) är beroende av pH. Oftast så gynnas adsorptionen av positivt laddade joner av ett högt pH medan negativt laddade joner gynnas av ett lågt pH. Detta är ett av skälen till att höga halter av lösta tungmetaller generellt kan uppmätas runt och i gruvavfall. pH är helt enkelt för lågt för att möjliggöra en effektiv adsorption av metallerna. Generellt sett så innebär pH under 3-5 att de flesta tungmetaller kvarstår i lösning och inte fastläggs (Kinniburgh och Jackson, 1981). De flesta katjoner och anjoner har dock en god adsorptionsförmåga vid neutrala pH. Adsorption och absorption styrs även av mineralytornas egenskaper t.ex. den specifika ytan som i stort sett kan anses vara ett mått på antalet ”platser” där jonerna kan ”fastna”, ju större yta desto fler platser. Lermineral och framförallt rostutfällningar (järnhydroxid) är kända för att ha stora ytor och således ha en stor potential för att fördröja eller förhindra att joner sprids vidare (t.ex. Kooner, 1993; Howell och Bruce, 1995).

Om halterna av olika joner blir tillräckligt höga kan s.k. sekundära mineral bildas och falla ut. Allmänt kan det sägas att svårlösliga mineral som t.ex. järnhydroxid inte kräver alltför höga halter för att falla ut medan lösliga salter som sulfater kräver höga halter för att bildas. Något som komplicerar detta resonemang är tillgången till komplexbildare som löst organiskt material t.ex. humus- och fulvosyror, något som i riklig tillgång finns t.ex. i anknytning till myrar och våtmarker. Organiskt material har en hög förmåga att binda till sig element som tungmetaller. Element som fastlagts genom sorption beter sig då som ”lösta” trots att de i realiteten är bundna och fastlagda. Detta kan innebära högre halter i grund- och ytvatten jämfört med vad annars vore teoretiskt möjligt.

De vanligaste sekundära mineralen i gruvavfall är olika typer av järnhydroxid (t.ex. götit, schwertmanit). Järnhydroxiderna har den karaktäristiska gul-röda färgen som är vanlig på vittrande

gruvavfall, i bäckar och lakvatten. Järnoxidhydroxider förekommer även naturligt i opåverkade miljöer. Jarosit ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) är ett annat vanligt mineral som oftast har en gulaktig färg. Vita kristaller i form av gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) är ett vanligt mineral där löst kalcium finns i riklig mängd. I Gladhammar kan gips påträffas både i varpen och bland slaggen.

5. UTFÖRDA UNDERSÖKNINGAR OCH ANALYSER

5.1. Provtagning

Provtagning av avfall och naturliga jordmåner har genomförts genom skruvborrning samt handplockning och handgrävning. För utförligare beskrivning av hur provtagningen genomförts hänvisas till Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:02.

5.2. Lakförsök

Ett antal olika typer av laboratorieundersökningar och lakförsök har genomförts på avfall och naturlig mark, bl.a. pasta-pH, syra-basräkning, fuktkammarförsök, skakförsök (L/S 2 och 10), oxiderade tillgänglighetstester samt sekventiella lakningar. För utförligare beskrivning av hur försöken genomförts hänvisas till Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:02.

5.3. Analyser

För utförligare beskrivning av hur analyserna genomförts hänvisas till Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:02.

6. RESULTAT OCH DISKUSSION

6.1. Avfallsinventering – utbredning och volymer

I Gladhammarsområdet finns olika typer av avfall upplagda. En inventering var avfallen är belägna, bestämning av volymer samt okulärbesiktning har utförts inom ramen för huvudstudien. Vid inventeringen har befintliga flygfoton och kartor använts som hjälpmedel. Intressanta öppningar i terrängen där växtligheten är dålig har bestäms utifrån kartmaterialet. Sedan har områdena inventerats. Även skogsvägar har undersökts för att bedöma om varp använts som fyllnadsmaterial och uppskatta volymer.

Gruvavfallet runt Käringryggen har också kartlagts och mätts in med hjälp av GPS-system för RTK-mätning av märket Topcon bestående av en basstation samt en rörlig enhet med följande instrumentkonfiguration:

- 2 st GPS/Glonass-mottagare TPS Legacy-E L1/L2
- GPS-antennerna TPS LegAnt GPS L1/L2 samt PGA-1 L1/L2
- 2 st Satel radiomodem
- Fältdator TDS Recon med programvara GeoPadCE

Vid inmätningen har basstationen etablerats på en varphög strax söder om Svenskgruvan. Tre fixpunkter (fig. 1) med plankoordinater i RT R06 2,5 Gon V och höjder i höjdsystemet RH 70 har använts för att göra en transformation från GPS-systemet till det lokala systemet. Den använda transformationsmetoden är 2D-Helmert för plankoordinaterna med anpassning av ett lutande plan till höjdskillnaderna mellan systemen ("2D-Helmert +lutande plan"). Mätningen har utförts vid tre olika

tillfällen: 031105, 040323-24, 040427-28, och totalt har cirka 9800 punkter mätts in. Noggrannheten i mätningen uppskattas till $\pm 1-2$ cm.

Gruvavfallet har vidare vid inmätningarna klassificerats i kategorierna varp, slagg, vaskmull och lakrest och ytans morfologi samt utbredningen av avfallet har mätts in i detalj. All inmättningsdata och övriga geografiska data finns lagrat i ArcGIS. Avfallets volym har i de flesta fall beräknats genom en "cut and fill" operation mellan överytan och underytan. Underytan har uppskattats baserat på resultat av borrhningar, fältobservationer och extrapolation av inmätt bergyta. När det gäller vaskmull och lakrest har även resultat av XRF-mätningar vid borrhningarna använts för att bestämma föroreningens utbredning på djupet. Om skärande ytor erhållits vid "cut and fill" operationen har underytan modifierats stegvis tills dessa försvunnit. I två fall har volymen beräknats enbart som yta multiplicerat med genomsnittlig mäktighet. Det gäller beräkningen av slagg använt i vägfyllnad för den traktorväg som löper från nordvästra delen av Holländarefältet ner till Tjursbosjöns strand så har slaggens genomsnittliga mäktighet uppskattats till 0,25 m. Beräkningen av varp i Tjursbosjön har gjorts med hjälp av GPS-mätningar i vattnet i strandnära områden samt avgränsning av den yttre begränsningsytan med stångsondering.

Den typ av avfall som helt dominerar i området är fyndig och ofyndig varp. Varpen är främst lokaliserad till Käringryggen eller Holländarefältet, och de brytområden som är belägna där (se sammanställning i tabell 1). Vid kartläggningen av de olika kategorierna gruvavfall har totalt 21 olika delområden identifierats i anslutning till Holländarefältet (fig. 1). Varp (område 1-8) förekommer huvudsakligen i det öppna området söder om gruvöppningarna samt i Tjursbosjöns strandområde och i själva sjön. Det senare är troligen dels varp från konstruktionen av stollgången samt varp från den grubbrytning som i och med stollgångens färdigställande 1773 kunde transporteras ut via denna. Trolig varp har konstaterats med sondstång ganska långt ut i sjön, cirka 60 m ut från den västligaste delen av den ramp som har bildat en udde vid stranden. Detta tyder på att varp/gråberg har körts ut och tippats på sjöisen under vintern. Varpområdena har relativt stor areell utbredning men mäktigheten är i allmänhet begränsad till några meter. Varpudden vid sjöstranden visar dock mäktigheter mellan 5 och 9 m.



Bild 1. Vittrad och delvis fyndig varp vid Holländarefältet.



Bild 2. Ovittrad och ofyndig varp skärpningar öster om Sohlbergsfältet.

Slagg (område 9-12) förekommer vid stranden, i gruvområdet och som vägfyllnad i traktorvägen mellan gruvorna och stranden. Slaggen vid område 11 kommer från en smälthytta som byggdes vid Tyskgruvorna 1877 (Lamke och Nilsson, 2004). Befintliga gruvinstallationer enligt en karta över Holländarfältet från 1887 har anpassats nuvarande topografi och finns markerade i figur 1. År 1889 byggdes även en smälthytta vid sjön och slaggen i område 9 och 10 kommer troligen från den. Där fanns också en lokomobildriven vaskapparat med roterande trumma (Lamke och Nilsson, 2004) som kan vara ursprunget till vaskmullavlagringarna (område 13-14). Under en kortare period med start

1889 gjordes försök med ett kemiskt extraktionsverk för att separera koppar, kobolt, järn och andra metaller samt erhålla färg som biprodukt. Områdena med lakrest (15-21) finns endast i strandzonen och tillkom troligen som en produkt av den verksamheten. De är begränsade till ytan och har i allmänhet mindre än en meters mäktighet.

Tabell 1. Sammanställning av uppskattade mängder avfall.

Område	Avfallstyp	Yta (m ²)	Volym (m ³)
1	Varp	12338	12 814
2	Varp	5612	6 667
3	Varp	811	191
4	Varp	422	590
5	Varp	35	33
6	Varp	44	51
7	Varp	424	875
8	Varp	5051	16 949
9	Slagg	1057	2 188
10	Slagg	264	501
11	Slagg	831	518
12	Slagg	668	167
13	Vaskmull	1273	851
14	Vaskmull	118	148
15	Lakrest	41	35
16	Lakrest	172	170
17	Lakrest	1	1
18	Lakrest	4	4
19	Lakrest	21	21
20	Lakrest	5	2
21	Lakrest	7	4
Ryssgruvorna	Varp		150
Meijersgruvan	Varp		400
Sohlbergsfältet	Varp		1700
Öster om Sohlbergsfältet	Varp		150
Hyttan	Slagg	3180	2750
Varp		24737	40 570
Lakrest		251	240
Vaskmull		1391	1000
Slagg		6000	6120
Totalt		32379	47 930

Mindre mängder varp finns även nordväst om gruvområdet vid Meijersgruvan och Ryssgruvan samt öster vid det s.k. Sohlbergsfältet. Utav dessa områden är det enbart Ryssgruvorna och den del av Sohlbergsfältet som kallas Prins Carls gruva som i större omfattning är både fyndig och vittrad. Övriga områden har mer karaktären av skärpningar, mängden varp och vittringsgraden är liten. Varp har även använts som utfyllnad av skogsbilvägar i Gladhammarområdet. Varp verkar bl.a. ha använts som utfyllnad längs vägen mellan Smedjemåla och Kärrebo, strax söder om Karingryggen. Enligt uppgift från Hans Johansson, Västervik, användes även varp som utfyllnad vid byggandet av ett bostadsområde i Ankarsrum.

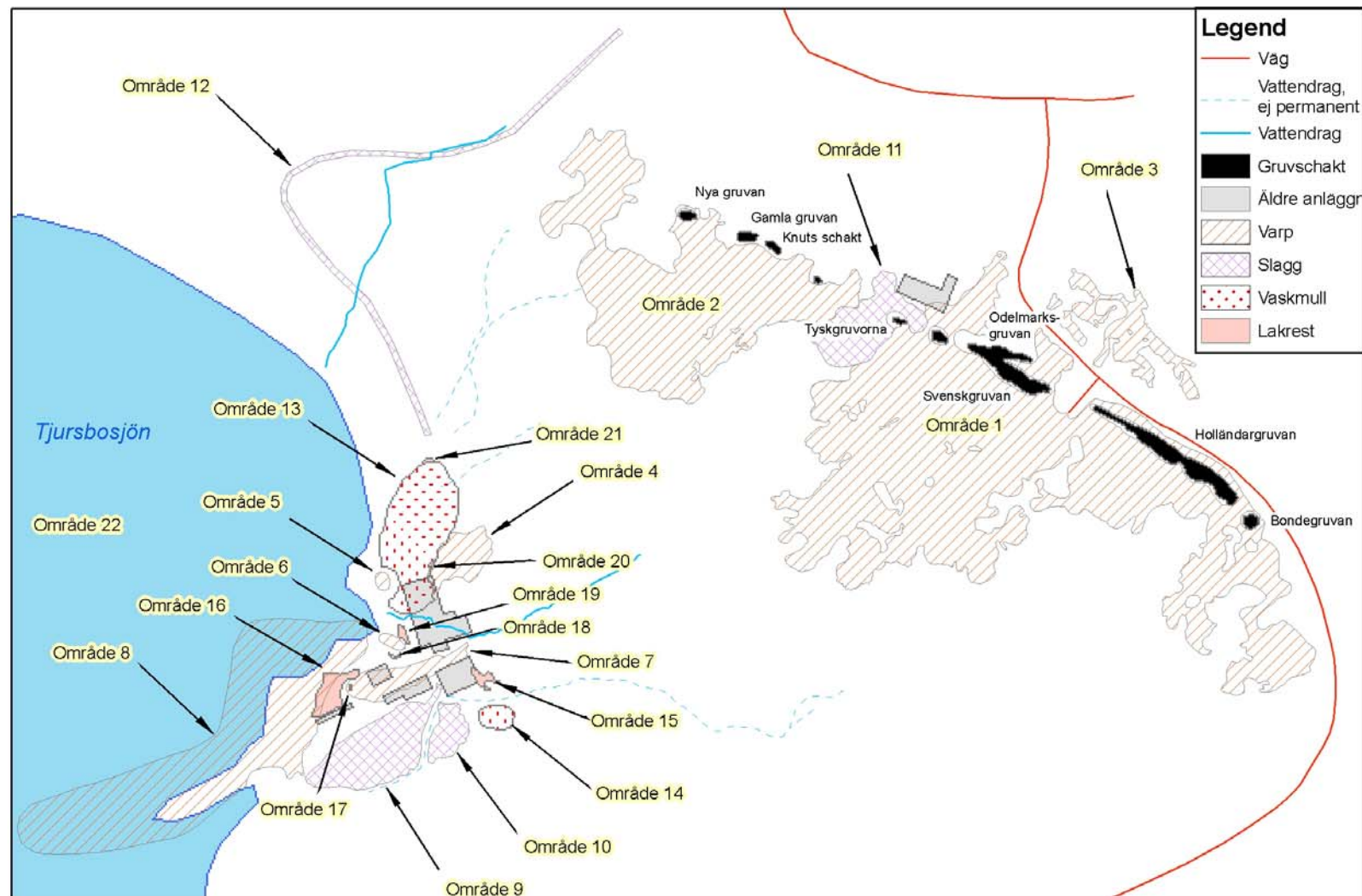
Generellt domineras varpen på Karingryggen av material med ett sulfidinnehåll på mellan 1-2 (obetydligt till något) på en tregradig skala där tre innebär ”malm”. Andelen högvittrad varp är relativt begränsad. Större delen av varpen är dock tydligt påverkad av oxidation och har en bedömd vittringsgrad på mellan 1-3 (opåverkat till något vittrat) på en femgradig skala där en 5 betyder kraftigt vittrad varp (disintegrerad). Mängden kvarlämnad varp i området totalt har uppskattats till cirka 40 600 m³. Huvuddelen av detta ligger uppe på Karingryggen (cirka 19 700 m³), nere vid stranden och ute

i vattnet, ytterligare cirka 18 500 m³, utspritt vid Ryssgruvan cirka 150 m³, Meijersgruvan cirka 400 m³, 1700 m³ vid Solbergfältet samt ytterligare cirka 150 m³ varp öster om Sohlbergfältet. Varpen vid Meijersgruvan och öster om Sohlbergfältet har ett bedömt sulfidinnehåll på 1 (inget-obetydligt) och en vittringsgrad på 1 (helt opåverkad). Fältmätningar med XRF har även de påvisat tämligen låga halter av kobolt, koppar och arsenik (i snitt några 100 ppm koppar och kobolt).

Slagg finns upplagt dels uppe på Käringryggen, nere vid Tjursbosjöns strand samt vid Hyttan invid Torsfallsån, där de äldsta hyttorna varit belägna. Slaggen som påträffats nere vid stranden vid Tjursbosjön, uppgår till cirka 2850 m³. Slaggen är till färgen svart till blågrå. Vissa stycken är även röda av järnutfällningar samt innehåller tydliga spår av utfällningar av metallsalter företrädesvis kopparsalter (gröna). Generellt är graden av blåsighet relativt liten. Styckefallet på slaggen varierar mellan 10-300 mm, med uppskattningsvis 50 % i fraktionen 10-100 mm och 50 % i fraktionen 100-300 mm. Mindre mängder slagg, cirka 520 m³, finns även väl samlat uppe på Käringryggen. Här är slaggbitarna betydligt mindre och uppskattningsvis 95 % är i fraktionen 2-100 mm och endast 5 % i fraktionen 100-200 mm. Vid Hyttan intill Torsfallsån liknar slaggen den belägen vid nere vid stranden storleksmässigt. Mängden slagg har bedömts till cirka 2750 m³. Slagg från Hyttan användes enligt Per Ålstam och Herbert Hallberg, pensionerade från Gunnebo Bruk AB, av Gunnebo Bruk som material på brukets skogsvägar.

Vaskmull och lakrest är andra typer av avfall som finns i området. Lakresten har en karaktäristisk rödaktig färg och finns i mindre mängder längs Tjursbosjöns strand. Uppskattningsvis 237 m³ har påträffats av detta material. Detta är snarare i underkant eftersom vaskmull bitvis verkar vara begravt under varpen och även påträffas ute i sjön. Vaskmullen har ett sandigt-grusigt utseende och liknar naturliga grusmaterial, förutom att materialet har en kantig form. Några tydliga vittringshorisonter finns inte. Vaskmullen är belägen längs med stranden och finns även längre ut i Tjursbosjön. Den kvarlämnade vaskmullen har uppskattats uppgå till cirka 1000 m³, varav allt ligger längs stranden. Även detta bedöms vara i underkant. Vaskmull har sannolikt direkt spolats ut i den s.k. gruvviken och blandats med de naturliga sedimenten och kan därmed inte särskiljas.

Totalt uppskattas det kvarlämnade tonnaget avfall till nästan 50 000 m³ för hela området, Hyttan inkluderat. Varpen vid enbart Käringryggen d.v.s. från Holländarefältet uppgår till cirka 38 200 m³ varp vilket kan jämföras med den totala brytningen som beräknats med gruvmodeller över enbart till Holländarefältet till cirka 64 000 m³. I snitt bör volymförändringen från bergavfall motsvara en ökning på 50 % (densitet berg 2,7, avfall 1,8), vilket borde betyda att cirka 96 000 m³ varp borde påträffas i närheten av gruvan. Så är inte fallet. Detta kan betyda att så mycket som 60 % av varpen redan har transporterats bort och använts som utfyllning m.m., vilket är ett vanligt fenomen där äldre gruvbrytning pågått. Att avfall har transporterats bort är tydligt i fält. Ett större område med hållmark, tydligt rostfärgad finns i närheten av vägen uppe på Käringryggen. Här har tidigare sannolikt ett antal högar med varp varit belägna. Varp har även påträffats längs skogsvägar och uppgifter finns även om att varp använts som utfyllnad i Ankarsrum (okänt var). Även vid Hyttan syns det tydligt i terrängen att material i form av slagg transporterats bort och använts.



Figur 1. Delområden uppdelade per avfallsslag för huvudområdet, Karingryggen. Copyright Lantmäteriet 2004-04-23. Ur Din Karta™.

6.2. Geokemiska undersökningar – ingående halter

6.2.1. Totalhalter

De avfall som finns i området runt Gladhammar är varp, vaskmull, lakrest och slagg. Varpen är relativt enkel att urskilja från de andra avfallstyperna. Varpen uppträder som enskilda stenstycken och har generellt en rödgul karaktäristisk färg eller i de fall den är helt opåverkad av vittring en blågråfärg.. Slaggen är även del enkel att urskilja p.g.a. sitt glasiga utseende, Lakresten har en karaktäristisk rödlila färg och liknar i kornstorleken en sand. Det avfall som är svårast att direkt urskilja är vaskmullen. Till utseende liknar den naturlig sand-grus. Först vid mer ingående studier är det tydligt att kornen är kantiga och krossade. P.g.a. de olika processerna genom vilka avfallen bildats är den kemiska sammansättningen olik på avfallen. I tabell 2 redovisas medelvärden för de olika typerna av avfall.



Bild 3. Vittrad vaskmull (gul) överlagrande rödlila lakrest.



Bild 4. Slaggen vid Tjursbosjön strand.

Arsenikhalten i vaskmullen är högst, 1185 mg/kg TS. Spridningen är dock hög. Halterna varierar i stort sett från 45-4720 mg/kg TS. Halterna i två prover ligger runt 3-4 mg/kg TS i två prover. Dessa två prover karaktäriseras annars enbart av höga kopparhalter (600 respektive 1810 mg/kg TS) och kan vara naturlig sand eller morän påverkad av lakvatten från gruvan. Om dessa exkluderas tillsammans med ytterligare ett prov som även det kan vara ett prov påverkat av lakvatten ökar medelhalten arsenik till 2050 mg/kg TS. Även lakresten och varpen är arsenikrik. Medelhalten ligger på 542 mg/kg TS, respektive 191 mg/kg. Även för dessa avfallstyper är spridningen stor. Lakresten kan t.ex. innehålla arsenik i halter upp till nästan 1200 mg/kg TS och den högsta halten som uppmäts i varp är 890 mg/kg TS. Arsenikhalterna i slaggen är dock betydligt lägre och ligger på omkring 53-74 mg/kg TS. Sannolikt en effekt av smältningen och slaggbildningen då arsenik med stor sannolikhet avgår i gasfas.

Kopparhalten är som högst i varpen, omkring 5767 mg/kg TS eller nästan 0,6 %. Även lakresten håller en hög kopparhalt, 4075 mg/kg TS, vilken visar att lakningen som anrikningsslagmetod måste fungerat relativt dåligt. Detta tydliggörs av att lakresten även håller en hög medelhalt av kobolt, 1909 mg/kg TS. Vaskmullen håller en medelhalt på 1656 mg/kg TS. Slaggen vid Hyttan och nere vid Tjursbosjön håller i stort sett samma halt, omkring 4000 mg/kg TS. Kobolthalten är något högre i slaggen nere vid Tjursbosjön dock. Kobolthalten i varpen ligger på 947 mg/kg TS och i vaskmullen 378 mg/kg TS. Vaskmullen innehåller lägst halt kobolt av alla materialtyperna.

Tabell 2. Medelhalter och standardavvikelser för de olika avfallen i Gladhammarsområdet. I tabellen redovisas även medelhalten för moränen runt Tjursbosjön.

	Varp	Vaskmull	Lakrest	Slagg Gladhammar	Slagg Hyttan
	medel±std.av. (14 analyser)	medel±std.av. (7 analyser)	medel±std.av. (4 analyser)	medel±std.av. (5 analyser)	medel±std.av. (2 analyser)
[%TS]					
Al ₂ O ₃	3,23±1,58	7,63±3,88	7,43±2,41	12,6±2,3	7,35±0,76
CaO	0,65±1,08	0,77±0,40	0,43±0,49	2,26±1	5,40±6,6
Fe ₂ O ₃	23,3±9,7	10,9±10,3	39,1±22,1	33,9±3,7	37,5±13,2
K ₂ O	0,30±0,13	1,91±1,48	1,13±1,28	0,82±0,38	1,09±0,45
MgO	1,15±0,44	0,70±0,57	0,73±0,18	4,22±0,55	1,76±0,22
MnO ₂	0,07±0,04	0,06±0,02	0,05±0,01	0,21±0,02	0,17±0,05
Na ₂ O	0,06±0,01	1,44±1,25	0,93±1,00	0,14±0,07	0,36±0,06
P ₂ O ₅	0,08±0,05	0,13±0,11	0,16±0,07	0,49±0,17	0,16±0,004
SiO ₂	69,2±10,5	72,3±6,9	41,5±20,8	45,8±1,7	45,3±5,9
TiO ₂	0,24±0,10	0,27±0,08	0,44±0,15	0,82±0,12	0,51±0,13
TS	99,8±0,1	83,6±14,8	91,6±9,1	99,9±0,2	76,3±9,8
[mg/kg TS]					
As	191±232	1185±1963	542±472	73,5±58,5	53,1±59,8
Ba	42,9±21,4	430±347	242±290	152±26	151±19
Cd	0,17±0,13	0,20±0,15	0,16±0,09	0,11±0,07	0,09±0,04
Co	947±698	378±453	2158±1574	1909±1242	1180±127
Cr	63,9±18,7	58,5±16,1	58,1±15,8	107±17	71,8±20,5
Cu	5767±8552	1656±707	4075±3142	4248±2494	4165±728
Hg	<0,04	0,92±1,14 ¹	<0,04	<0,04	0,07 ²
Mo	214±587	18,8±11,4	20,8±2,7	21,3±10,0	20,8±8,3
Ni	115±60	44,5±34,4	224±154	179±141	49,3±25,2
Pb	1247±683	1368±2071	1044±833	123±43	58,8±34,9
S	6757±4674	1761±1626	3007±3552	3118±1710	4375±488
Sr	14,2±7,5	157±123	86,7±111,0	75,0±10,7	103±11
V	79,5±31,4	60,7±40,3	75,3±39,4	282±62	83,1±28,2
Zn	90,7±34,2	131±222	149±105	2151±1447	1122±1397
Zr	353±142	287±163	679±311	1121±149	647±178

¹ Endast två värden.

² Endast ett värde.

³ Endast två värden.

Innehållet av bly är lägst i slaggen. Medelhalterna ligger på 123 mg/kg TS nere vid Tjursbosjön och 59 mg/kg TS vid Hyttan. Även detta beror sannolikt p.g.a. avgång av bly vid smältningen. Zinkhalterna är dock högst i slaggen. Medelhalterna ligger mellan cirka 1000-2100 mg/kg TS. Högst halt nere vid Tjursbosjön. Zink verkar ha anrikats i slaggen jämfört med övriga material. Halterna i både vaskmullen och lakresten är relativt låga vilket visar att zinken har utvunnits med övriga malmmineral vid krossningen och anrikningen (vaskningen) men däremot sållats bort vid smältningen och utvinningen av koppar och kobolt. Medelhalterna av bly verkar vara jämnt fördelade mellan varp, vaskmull och lakrest. Halter på upp till 3000-5500 mg/kg TS har dock påträffats i vaskmullen, vilket är halter som inte hittats i vare sig varp eller lakrest. Blyet (blyglansen) har sannolikt varit ganska ojämnt fördelat i malmen och mestadels hamnat i vaskmullen.

Svavelhalten som i dessa avfall kan ses som ett grovt mått på andelen kvarvarande sulfider är högst i varpen (6757 mg/kg TS) följt av slaggen (3007 mg/kg TS vid Tjursbosjön och 4375 mg/kg TS vid Hyttan), lakrest (3007 mg/kg TS) samt vaskmullen (1761 mg/kg TS).

När det gäller huvudelementsammansättningen så liknar vaskmullen och lakresten varandra. Det är endast andelen järn uttryckt som Fe_2O_3 och kisel uttryckt som SiO_2 som skiljer sig. Halten järn är cirka 4 ggr högre (10,9 jämfört med 39,1 % TS) i lakresten jämfört med vaskmullen, medan kiselinnehållet är cirka 1,5 ggr högre i vaskmullen (72,3 % TS jämfört med 41,5 % TS). Skillnaden i järninnehåll förklarar också den röda till gula färgen på lakresten och det höga kiselinnehållet varför vaskmullen som är belägen ute i Tjursbosjön lätt kan tas för ren "kvartsand".

Kalcium- och magnesiumhalterna i varp, vaskmull och lakrest är tämligen låga (mellan 0,5-1 %) t.ex. satt i relation till slaggen (2-4 %). Sannolikt kan det högre kalcium- och magnesiuminnehållet i slaggen förklaras med tillsatser av slaggbildare. Andelen karbonater i avfallen är liten. Varpen kännetecknas annars av ett högt kiselinnehåll, vilken speglar den kvartsitiska berggrunden som malmen ligger i.

Järninnehållet i varpen är högt, medelhalten ligger på 23,3 % TS med en stor spridning. Järninnehållet avspeglar inte mängden järnsulfider i malmen och avfallen utan är snarare än effekt av att malmen innehåller stora mängder magnetit.

Kvicksilverhalterna i avfallen ligger generellt under detektionsgränsen. Kvicksilver har dock påträffats i några avfallsprover (slagg och vaskmull). Kvicksilver påträffas sannolikt som ett spårelement i sulfidmineralen.

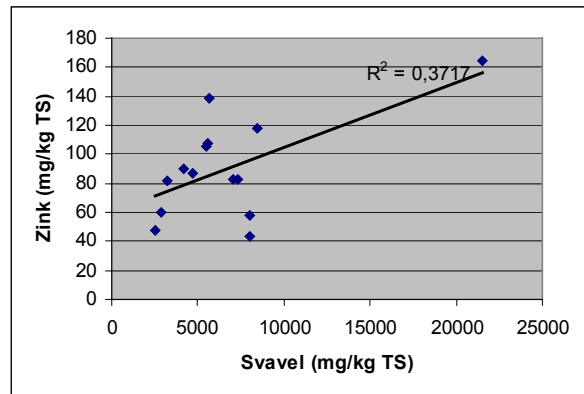
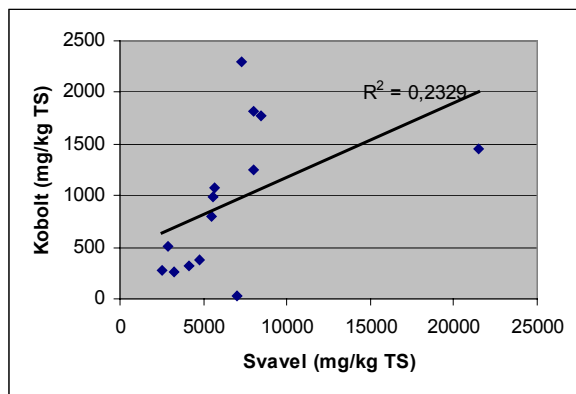
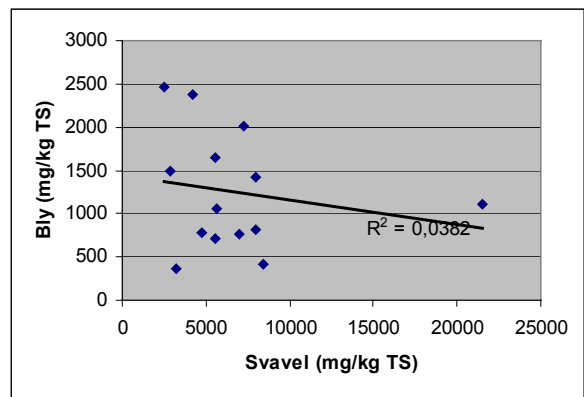
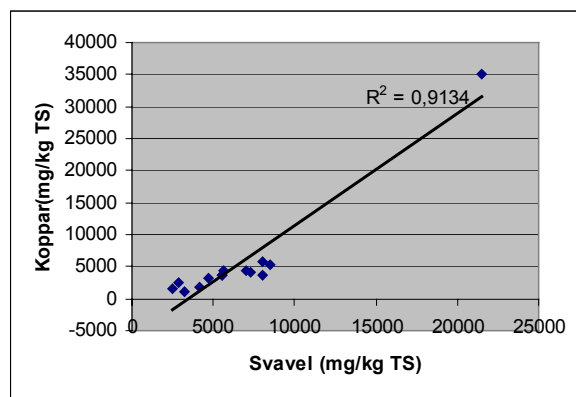
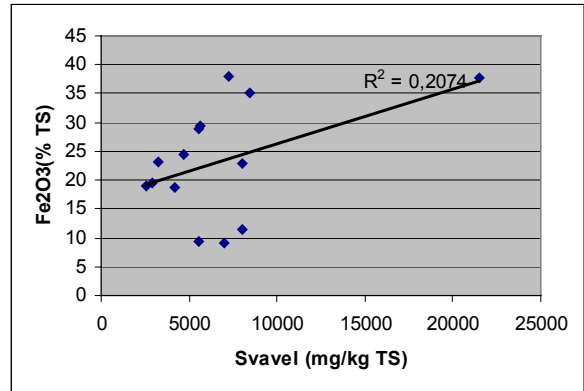
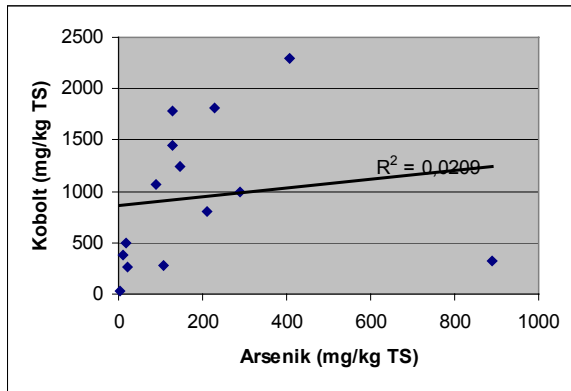
Generellt sett så brukar icke-önskvärda mineral t.ex. järnsulfider som pyrit och magnetkis, anrikas i avfallsprodukterna t.ex. i vaskmullen. En allmän reflektion är att detta är otydligt i fallet Gladhammar. I Gladhammar har produktionen främst inriktats på koppar och kobolt. I koboltglans finns även arsenik och arsenik, tillsammans med kobolt och koppar bör vara utarmat i avfallen, medan t.ex. svavel och zink borde finnas i högre mängd eftersom de bör sitta i mineral som ratats. Dessa skillnader är inte tydliga. En förklaring kan vara att mängden järnsulfider i malmen är relativt liten jämfört med andra sulfidmalmer samt att t.ex. zink i zinkblände urskiljts med de önskvärda malmmineralen.

I figur 2 redovisas några element och mineralsamband för varpen vid Käringryggen. Ett tydligt samband finns mellan arsenik och kobolt i varpen. Speciellt om uteliggaren med låg kobolt och hög arsenikhalt tas bort. R^2 -värdet ökar då till cirka 0,5. Sambandet visar tydligt att koboltglans (CoAsS) är en viktig beståndsdel i varpen, vilket även tydliggörs av sambandet mellan kobolt och svavel. Samband finns även mellan koppar och svavel. Åter igen en uteliggare som försämrar korrelationen. Sambandet visar att även kopparkis (CuFeS_2) finns i betydande mängder.

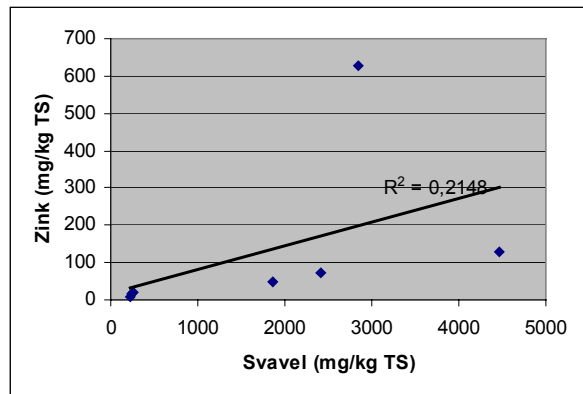
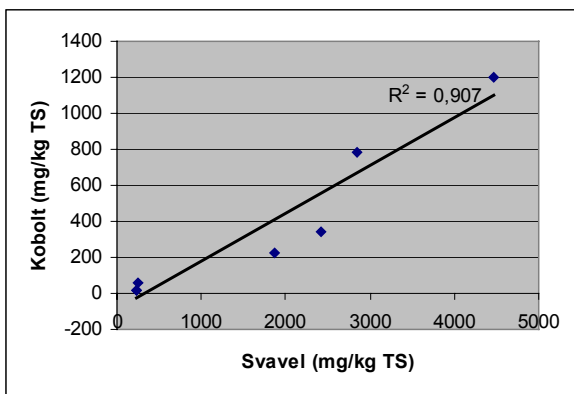
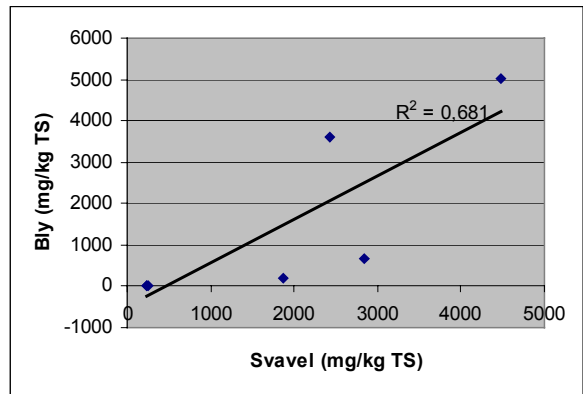
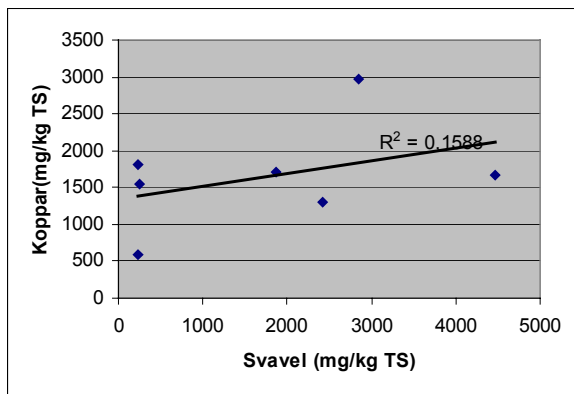
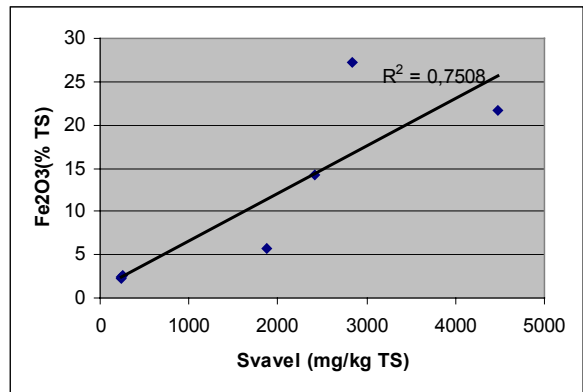
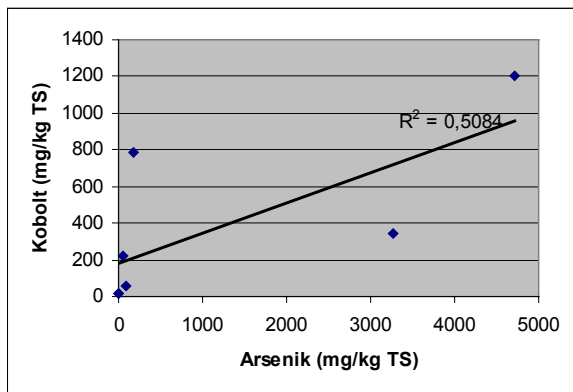
Inga tydliga samband finns mellan bly, zink och svavel. För zink beror det sannolikt på att endast mindre mängder zinkblände finns i avfallen (ZnS). För bly är en möjlig förklaring även här att enbart mindre mängder bly förekommer i blyglans (PbS). Mineralogiska studier av varpen har tidigare visat att bly förekommer i koppar-vismut-bly-sulfider (s.k. sulfosalter).

Även i vaskmullen finns ett visst samband mellan arsenik och kobolthalter. Det absolut tydligaste sambandet finns mellan kobolt och svavel, vilket åter indikerar att koboltglans förekommer i vaskmullen. Sambandet mellan zink, bly och svavel är tydligare i vaskmullen jämfört med varpen, vilket inte är förvånande. De förekommer i de mineral som ratats vid anrikningen. En anrikning sker således i vaskmullen jämfört med varpen. Järn och svavel uppvisar ett bättre samband jämfört med varpen. Åter igen p.g.a. en anrikning p.g.a. att oönskade mineral uppanrikats (t.ex. pyrit och magnetkis). Korrelationen mellan koppar och svavel är dock sämre. En möjlig förklaring kan vara att kopparkisen utvunnits och att majoriteten av kopparen nu förekommer i sulfosalter d.v.s. oönskade mineral.

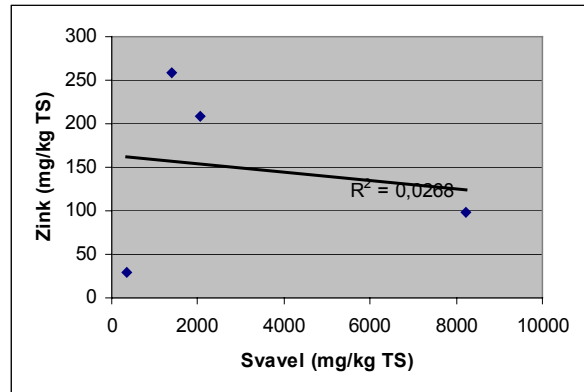
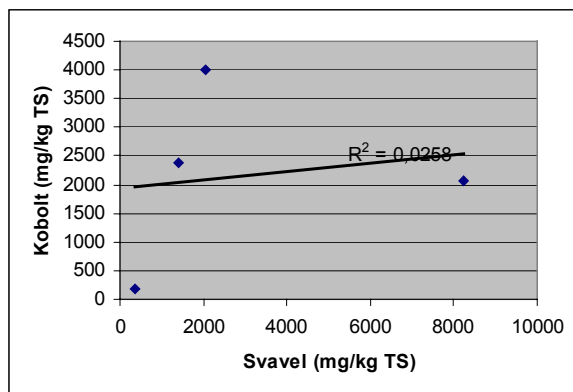
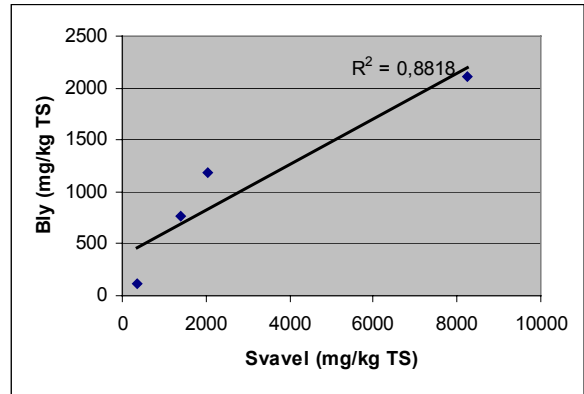
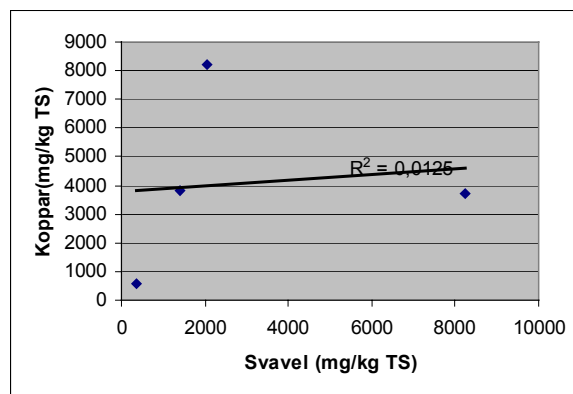
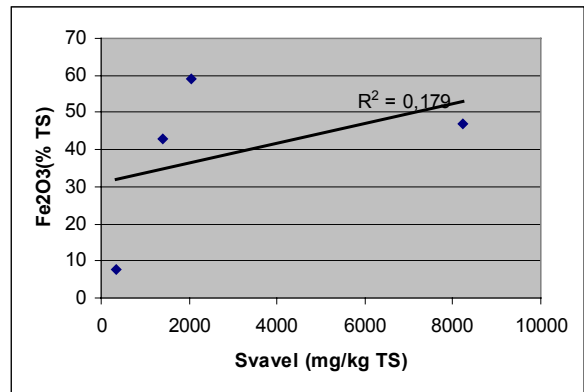
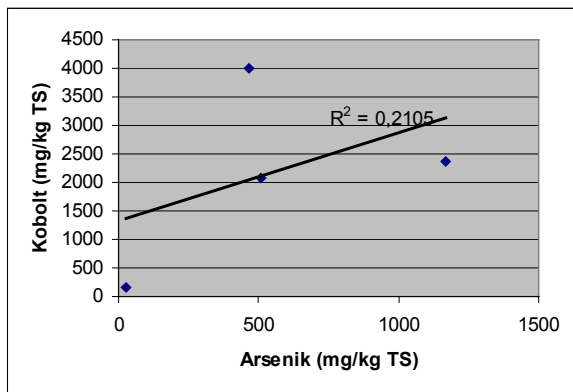
Generellt är sambanden tämligen dåliga i lakresten. Endast bly och svavel uppvisar en god korrelation. Sannolikt är de sämre sambanden jämfört med t.ex. vaskmullen en konsekvens av få analyserade prover. Möjligen kan svaga samband urskiljas för t.ex. kobolt och arsenik.



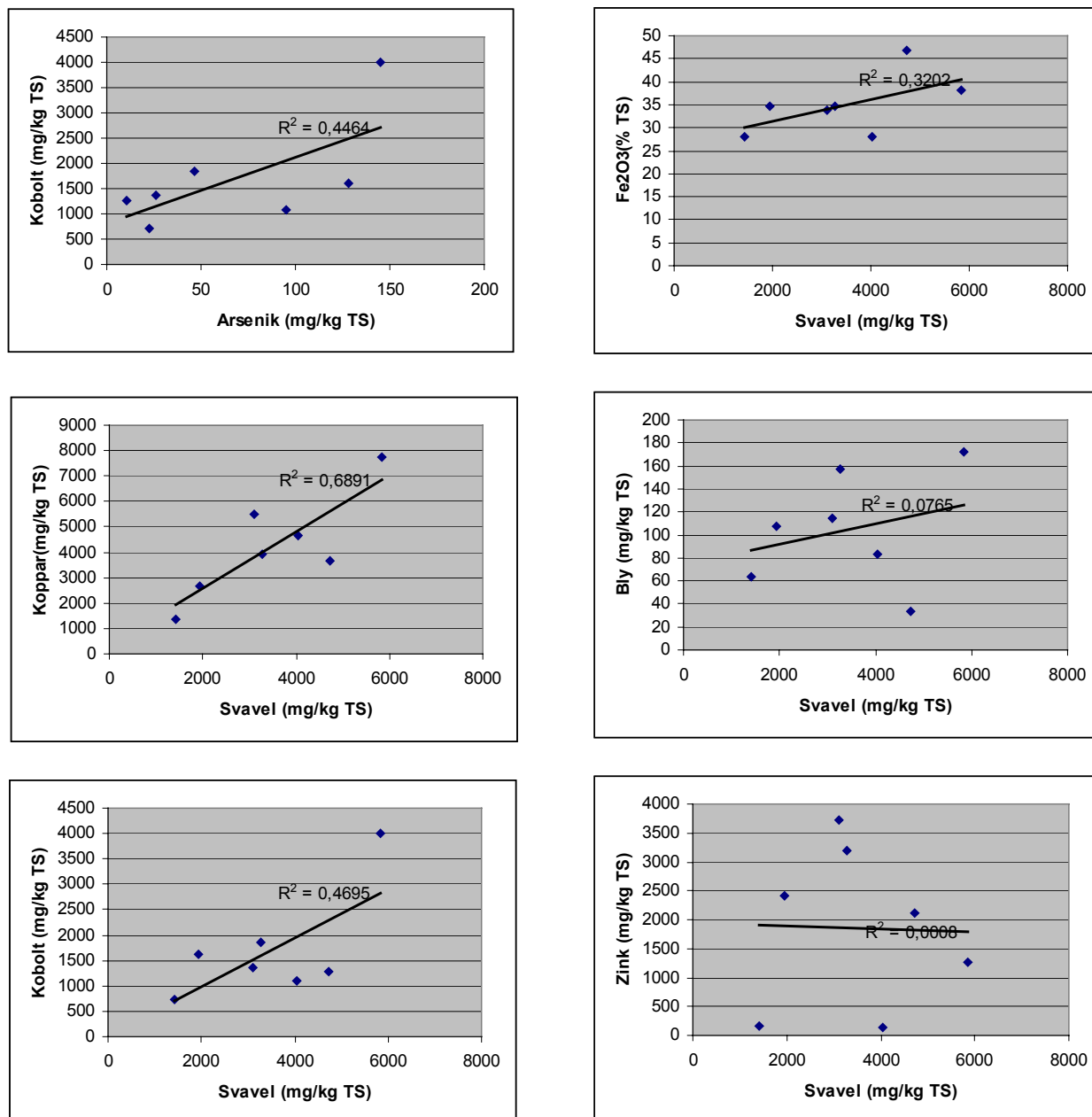
Figur 2. Element och mineralsamband i varp.



Figur 3. Element och mineralsamband i vaskmull.



Figur 4. Element och mineralsamband i lakrest.



Figur 5. Element och mineralsamband i slagg.

Slagg är den slutliga restprodukten som erhålls efter brytning, krossning, malning, anrikning och smältning. I slaggen hamnar oönskade rester. Beroende på hur effektiv denna smältningsprocess har varit kan kvarvarande sulfider finnas i mer eller mindre grad.

Korrelationen mellan arsenik och kobolt är god ($R^2=0,45$) och även mellan kobolt och svavel. Detta visar att en hel del av det kobolt som idag förekommer i slaggen är bundet till svavel d.v.s. sannolikt restsulfider i form av koboltglans. Samma gäller för koppar och järn. Eftersom en hel del restsulfider verkar förekomma verkar anrikningsprocesserna av malmen ha varit tämligen ineffektiva. De kvarvarande restsulfiderna innebär också att slaggen inte kan anses som inert. Slaggen oxiderar och vittrar som de övriga avfallen och beter sig inte som en glasig restprodukt.

Korrelationen mellan zink, bly och svavel är dock dåliga. En sannolik förklaring är att dessa element inte sitter sulfidbundna i samma höga grad som för koppar och kobolt utan t.ex. i oxidform, blyoxid och zinkoxid.

6.2.2. Screeninganalyser

Screeninganalyser har genomförts på två varpprover från Käringryggen och ett prov från slaggen nere vid Tjursbosjöns strand. Syftet har varit att identifiera andra element som kan utgöra problem i avfallen.

Tabell 3. Resultat från screeninganalyser av varp och slagg i Gladhammarsområdet.
Totalt redovisas 62 element.

Element	Varp 39:1	Varp 27:1	Slagg 7:1	Element	Varp 39:1	Varp 27:1	Slagg 7:1
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]		[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Al	14000	9600	14000	Mn	750	470	1200
Sb	5,4	3	1,3	Mo	1100	13	50
As	5	120	31	Na	90	50	180
Ba	40	30	57	Nd	41	43	93
Be	1,6	11	12	Nb	5	3	15
Pb	1600	1100	350	Ni	45	190	210
B	6	10	9	Pr	11	12	25
Ce	96	98	210	Re	0,09	0,008	0,002
Cs	1,4	0,13	0,6	Rb	29	6,4	9
Dy	2,5	2,7	15	Sm	9	10	23
Er	0,7	0,74	6	Se	31	4	2
Eu	1,3	1,2	2,8	Ag	19	20	3,6
P	710	440	2300	Sc	2,3	1,8	3
Gd	6	7,5	22	Sr	4,5	5,4	26
Ga	18	6	32	S	8200	23000	6600
Au	3,1	0,1	0,09	Ta	0,5	0,6	1,5
Hf	9	6	36	Te	18	1,1	0,2
Ho	0,3	0,4	2,3	Tl	0,2	0,08	0,1
Fe	57000	270000	190000	Sn	16	12	6
Cd	0,17	0,13	0,13	Tb	0,7	0,8	3,1
Ca	8000	880	7300	Ti	1200	1100	4700
K	3800	1800	3600	Th	5	5	8,4
Si	380000	260000	250000	Tm	0,08	0,1	0,8
Co	37	1300	2600	U	16	7,5	290
Cu	5000	25000	10000	V	50	62	60
Cr	19	15	72	Bi	3100	2400	30
Hg	0,03	0,11	0,02	W	7	40	5
La	47	42	84	Yb	0,5	0,7	63
Li	13	4,3	21	Y	8	9	9600
Lu	0,06	0,09	0,7	Zn	130	160	910
Mg	11000	5900	10000	Zr	230	150	910

Screeninganalyser visar att avfallen innehåller en hel rad kända och okända element. Avfallen innehåller t.ex. antimon (1,3-5,4 mg/kg TS), tallium (0,5-1,5 mg/kg TS), silver (3,6-20 mg/kg TS) och faktiskt även en del guld (0,1-3,1 mg/kg TS). Även uran finns i mindre mängder (16-290 mg/kg TS).

Uranet verkar främst förekomma i slaggen. Det enda element som förekommer i några högre halter och även mängder är vismut. Halterna av vismut i varpen varierar mellan 2400-3100 mg/kg TS. Halterna bör vara snarlika även i vaskmullen och möjligen även i lakresten. I slaggen ligger halten på 60 mg/kg TS. I Gladhammar sitter vismuten främst i olika sulfosalter t.ex. lillianit ($3\text{PbS}\cdot\text{Bi}_2\text{S}_3$), rezbanyit ($4\text{PbS}\cdot 5\text{Bi}_2\text{S}_3$), galenobismutit (PbBi_2S_4) och aikinit ($2\text{Pb}_5\cdot\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Bi}_2\text{S}_3$).

6.2.3. Mineralogisk sammansättning – avfall

Ett vanligt sätt att bestämma de ingående mängderna (halterna) av olika mineral är genom röntgendiffraktion. Röntgendiffraktion har dock en begränsning genom att mineral som förekommer på spårmineralnivå ofta inte är möjliga att kvantifieras. För att ändå få bättre uppfattning om avfallens sulfidmineralinnehåll har normativa beräkningar utförts. Normativa mineralberäkningar utgår ifrån kemiska totalhaltsbestämningar. I dessa beräkningar har indata bl.a. varit koppar, kobolt och svavelhalterna som omvandlats till respektive sulfidmineral (tabell 4-8). Vid beräkningarna har det vidare antagits att pyrit är den järnsulfid som dominerar i avfallen.

Tabell 4. Innehållet av sulfidmineral i varp enligt normativa beräkningar.

Mineral		Viktandel (%)	Halt (mol/kg)
Pyrit (FeS_2)		0,03	0,003
Kopparkis (CuFeS_2)		1,67	0,091
Blyglans (PbS)		0,14	0,006
Zinkblände (ZnS)		0,01	0,001
Koboltglans (FeAsS)		0,27	0,016

Tabell 5. Innehållet av sulfidmineral i vaskmull enligt normativa beräkningar. Tre analyser med låga svavelhalter är exkluderade.

Mineral		Viktandel (%)	Halt (mol/kg)
Pyrit (FeS_2)		0,03	0,002
Kopparkis (CuFeS_2)		0,55	0,030
Blyglans (PbS)		0,27	0,011
Zinkblände (ZnS)		0,03	0,003
Koboltglans (FeAsS)		0,18	0,011

Tabell 6. Innehållet av sulfidmineral i lakrest enligt normativa beräkningar.

Mineral		Viktandel (%)	Halt (mol/kg)
Pyrit (FeS_2)		0	0
Kopparkis (CuFeS_2)		1,18	0,064
Blyglans (PbS)		0,12	0,005
Zinkblände (ZnS)		0,02	0,002
Koboltglans (FeAsS)		0,61	0,037

Tabell 7. Innehållet av sulfidmineral i slaggen vid Gladhammar enligt normativa beräkningar.

Mineral		Viktandel (%)	Halt (mol/kg)
Pyrit (FeS_2)		0	0
Kopparkis (CuFeS_2)		1,23	0,07
Blyglans (PbS)		0,01	0,0006
Zinkblände (ZnS)		0,32	0,032
Koboltglans (FeAsS)		0,54	0,032

Tabell 8. Innehållet av sulfidmineral i slaggen vid Hyttan enligt normativa beräkningar.

Mineral		Viktandel (%)	Halt (mol/kg)
Pyrit (FeS ₂)		0	0
Kopparkis (CuFeS ₂)		1,20	0,066
Blyglans (PbS)		0,007	0,0003
Zinkblände (ZnS)		0,17	0,017
Koboltglans (FeAsS)		0,33	0,020

De normativa beräkningarna för varpen visar att kopparkis är dominerande. I snitt håller varpen idag en kopparkishalt på cirka 1,67 %. Mängden koboltglans är cirka 0,3 %. Andelen pyrit d.v.s. ett mineral som är syrabildade är tämligen liten, cirka 0,03 %. Beräkningarna visar att det finns ett överkott av järn i varpen. Överskottet beror sannolikt på innehållet av magnetit d.v.s. ”järnmalm”. Den tidigaste brytningen i skedde ju även med avsikten att utvinna järn. Beräkningarna visar också på att det finns ett underskott på arsenik, d.v.s. en av beståndsdelarna i koboltglans (CoAsS). Det förklaras av att all kobolt inte sitter i koboltglans utan även i de s.k. sulfosalterna. Andelen koboltglans är således något överskattat i beräkningarna.

I vaskmullen förekommer kopparkis och koboltglans. Vid beräkningarna har tre analyser exkluderats. Prover som hållit för låga svavelhalter (200-300 mg/kg TS). Dessa prover består möjligen av naturligt material påverkat av lakvatten, eller är utblandade med vaskmull. Andelen pyrit är även här låg.

Lakresten innehåller ett underskott av svavel. Därav är det sannolikt att de beräknade mängderna är överskattade. P.g.a. detta verkar även pyrit-innehållet vara nära noll.

För slaggen är beräkningarna högst teoretiska. Slaggen innehåller visserligen rester av sulfider (jmf. sekventiella lakningar), men metallerna sitter även sannolikt bundna i silikat- och oxidfaser.

6.2.4. Geokemisk modellering – möjliga sekundära mineral

Geokemisk modellering har utförts på grundvatten och även på vatten från stollgången med hjälp av programmet PHREEQC (Parkhurst, 1995) med MINTEQ-databasen (Allison *et al.*, 1991). Kobolt finns inte med i beräkningarna eftersom det elementet saknas i MINTEQ-databasen. Programmet är utvecklat för att utföra geokemiska beräkningar av vattenmiljöer. I denna studie har beräkning av mättnadsindex (SI) utförts. SI (saturation index) anger om ett mineral förekommer i löst eller utfälld form (Clark och Williams Jr, 1991). Om SI är negativt föreligger mineralet i löst form (omättad lösning) medan ett positivt SI anger att mineralet bör falla ut (mättad lösning). Ett SI nära noll indikerar jämvikt mellan mineralet och lösningen. Här antas att mineral med SI>1 föreligger i utfälld form medan ett SI mellan -1 och 1 anger att mineralet och lösningen är i jämvikt med varandra. Detta görs för att försöka ta hänsyn till de osäkerheter som finns avseende geokemisk modellering, provtagning och analys. Jämviktsberäkningar utifrån termodynamiska principer bevisar nämligen inte exakt vad som praktiskt sker i en lösning (Blowes och Jambor, 1990). Resultaten är av teoretisk natur och bör istället användas mer som indikationer och pusselbitar för att få ihop och stärka slutsatserna om vilka processer som kan ske. Utifrån SI kan därför slutsatser dras om vilka mineral som är stabila och därmed styr koncentrationerna av olika metaller i mark och vatten. Vidare fås indikationer på vilka processer, till exempel adsorption och utfällning, som kan reglera respektive metalls koncentration i lösningen. SI är en parameter som används flitigt vid studier av vatten i anslutning till gruvmiljöer (t.ex. Dubrovsky *et al.*, 1985, Blowes *et al.*, 1992 och Holmström *et al.*, 2001).

Beräkningarna av mättnadsindex (SI) visar att grundvattnet uppför sig relativt lika över hela gruvområdet med avseende på järn- och aluminiumhydroxider/oxider. Till exempel är vattnet i samtliga rör i jämvikt eller övermättat avseende på götit, gibbsit och diaspor (AlOOH). Även böhmit

(AlOOH) föreligger i jämvikt eller i utfälld form i flertalet rör. Svavel uppvisar också liknande beteende i grundvattnet inom området. $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ samt alunit ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) föreligger i jämvikt alternativt utfällda i samtliga grundvattenrör. AlOHSO_4 föreligger i jämvikt med grundvattnet i flera grundvattenrör. Baryt (BaSO_4) är i jämvikt med grundvattnet i i stort sett samtliga rör. Även kopparsulfatföreningarna antlerit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$) samt brokantit ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) förekommer i jämvikt. Även azurit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) och malakit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) har påträffats. Dessa mineral är blåfärgade respektive grönfärgade och kan båda påträffas inne i gruvan, på avfallen samt även i stollgångsbäcken (bild 5). Vattnet i samtliga rör är övermättade med lermineralet kaolinit. Ett mineral som t.ex. kan styra de lösta aluminiumkoncentrationerna. Vatten i gruvmiljöer är ofta övermättade med gips och jarosit, men detta har dock inte konstaterats i modelleringen. Gips kan dock påträffas i avfallen och i gruvan (gipskristaller), se bild 1. Ett sekundärt mineral innehållande arsenik ($\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$) har påträffats i modelleringarna.

Ett blymineral, plumbogummit ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2\text{Al}_5 \times \text{H}_2\text{O}$), kan även finnas. Plumbogummit är det enda blyinnehållande mineral som påträffats genom modelleringarna.



Bild 5 Fotografierna visar olika typer av utfällningar på brottväggar i gruvan. Till höger visas sannolika kopparkarbonatutfällningar (azurit) samt järnoxidhydroxidutfällningar. Till vänster visas utfällningar av järnoxidhydroxid och gips.

6.3. Naturlig bakgrund – morän

6.3.1. Naturlig bakgrund – morän

Förenklat finns två typer av dominerande bergarter runt Tjursbosjön och Gladhammars gruvor, en kvartsitisk berggrund samt en mer granitisk. Själva gruvan ligger i den kvartsitiska berggrunden. Moränprover har tagits från båda områdena samt även i direkt anknytning till själva gruvområdet. Halterna i de ingående delproverna visar att haltskillnaderna mellan de olika moränproven från de olika geologiska miljöerna är små. Moränprovet nära gruvområdet, även om det ligger utanför dräneringsstråket från själva gruvan uppvisar dock en hög kopparhalt, 409 mg/kg TS, en halt som även höjer medelvärdet generellt för moränen. Halterna av koppar i övriga moränprover ligger mellan 12,8-27,8 mg/kg TS. Svavelhalterna i den morän som överlagrar den kvartsitiska berggrunden verkar även vara högre jämfört med övrig morän. Halterna ligger mellan 1060-1310 mg/kg TS jämfört med 169-385 mg/kg TS. Halten kalcium eller magnesium uttryckt som oxider skiljer sig inte mycket åt mellan de olika moränproverna. Buffringsförmågan antaget som karbonater skiljer sig således inte nämnvärt. Medelhalten för alla moränprover redovisas i tabell 6. Att notera är medelhalten arsenik, omkring 2,3 mg/kg TS som är relativt hög.

Tabell 6. Medelhalter och standardavvikelser för de olika avfallen i Gladhammarsområdet. I tabellen redovisas även medelhalten för moränen runt Tjursbosjön.

Element	Morän
	medel±std.av. (4 analyser)
[%TS]	
Al ₂ O ₃	15,8±2,69
CaO	1,37±0,30
Fe ₂ O ₃	5,14±2,66
K ₂ O	3,16±0,75
MgO	0,58±0,20
MnO ₂	0,05±0,01
Na ₂ O	2,68±0,72
P ₂ O ₅	0,28±0,26
SiO ₂	61,5±14,4
TiO ₂	0,51±0,04
TS	77,4±15,0
[mg/kg TS]	
As	2,28±0,76
Ba	728±164
Cd	0,10±0,04
Co	4,55±1,83
Cr	53,4±7,2
Cu	117±195
Hg	0,09±0,03 ³
Mo	<6
Ni	7,47±2,85
Pb	14,0±3,2
S	729±544
Sr	262±69
V	54,5±16,5
Zn	34,0±4,9
Zr	239±62

¹ Endast två värden.

² Endast ett värde.

³ Endast två värden.

6.4. Geokemiska undersökningar – Prover för lakförsök

Ett antal lakförsök har utförts på materialen från Gladhammar. Både samlingsprov och enskilda prover har studerats. De typer av tester som genomförts är skakförsök, oxiderade tillgänglighetstester, pasta-pH-mätningar, syra-basräkningar, fukt-kammarförsök samt sekventiella lakningar.

Skakförsök har utförts på fem prover. Proverna har varit följande:

- Ett prov från skruvborrning bestående av ytlig (SB1 0-32 cm) röd lakrest
- Ett prov från skruvborrningar bestående av bedömd vaskmull med låga halter (SB 14 50-100 cm)
- Ett specialprov bestående av vaskmull (Prov E) strax utanför stranden, med höga halter
- samt två prover på naturlig mark delvis påverkad av lakvatten (SB1 100-150 cm samt SB 18 100-200 cm)

Oxiderade tillgänglighetstester (5 st) har genomförts på både samlingsprov och enskilda prover. Proverna har varit följande:

- Samlingsprov på varp
- Samlingsprov på lakrest och vaskmull (mest lakrest).
- Samlingsprov på slagg (Gladhammar)
- samt två enskilda varpprover (21:1 och 38:1)

Pasta-pH (56 st) samt syra-basräkningar (15 st) mätningar har genomförts på både varp, slagg och lakrest samt ett bedömt prov på vaskmull. Vaskmullen bör dock även likna varpen i beteende, men den ligger i huvudsak under vatten.

Sekventiella lakningar (3 st) har genomförts på samlingsprover bestående av varp, slagg samt lakrest. Varpen har fått representera vaskmullen och fukt-kammarförsök har genomförts på samma material och prover.

Syftet med försöken har varit att både bedöma den kortsiktiga lakbarheten samt lakbarheten på sikt, bedöma den nuvarande vittrings- och syrabildande potentialen samt den framtida samt att också ta fram ett underlag för bedömning av huruvida materialen utgör någon risk t.ex. vid direktintag (se riskbedömningsrapport).

6.5. Undersökningar gällande lakbarhet – statistiska försök

6.5.1. Ingående faser, lakbarhet – sekventiella lakningar

Sekventiella lakningar har utförts på material från Gladhammar (figur 6). Varp, lakrest och slagg har lakats. Lakresten har egentligen bestått av ett blandprov (lakrest och vaskmull) där majoriteten av det ingående materialet bestått av lakrest. Bedömningen har gjorts att varpen och vaskmullen till stor del liknar varandra i beteende. Visserligen skiljer sig halterna åt, men elementen bör i stort sitta relativt sett i samma faser. En viss skillnad avseende sulfidinnehållet bör dock finnas. Varpen bör vara något mer sulfidrik.

De sekventiella lakningarna har utförts i flera steg (5 st). De olika stegen har omfattar följande:

Steg 1; I detta steg frigörs ämnen som är lösliga, adsorberade eller karbonatbundna. Kan anses efterlikna ett naturligt försumningstillstånd.

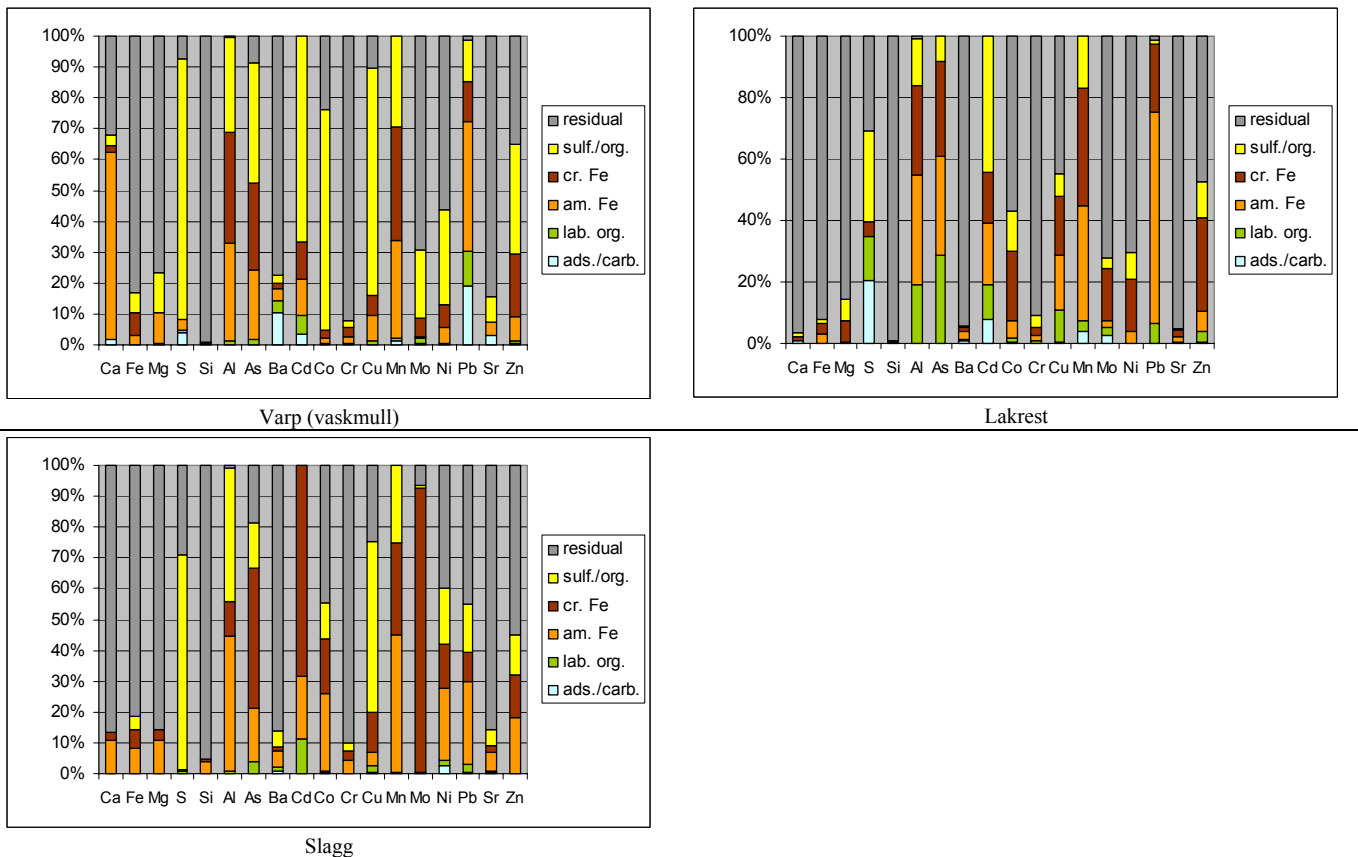
Steg 2, I denna fraktion lakas element som sitter bundna till eller med labila organiska föreningar såsom vissa ”enklare” humus- eller fulvosyror.

Steg 3, Reducerar amorfa järn/mangan oxyhydroxider till lösliga reducerade former (Fe(III) till Fe(II) och Mn(IV) till Mn(II)). Till viss del kan även den sura (lågt pH) miljön som lakvätskan ger bidra till lakningens upplösning. Kan anses efterlikna förhållanden som uppkommer om redox-potentialen sjunker i naturen (minskad syrediffusion, höjd grundvattenyta eller förhöjd syreförbrukning orsakad av organiskt material).

Steg 4, Reducerar mer kristallina Fe-oxider som t.ex. götit, hematit och magnetit. I princip en kraftigare variant av steg 3.

Steg 5, Starkt oxiderande steg som lakar ut stabila organiska föreningar samt löser upp sulfider. Detta laksteg skulle kunna efterlikna det som lakas ut ifall förhållandena går från kraftigt reducerande till oxiderande d.v.s. det som sker i vittringshänseende idag fast i ett långsammare tempo. Detta laksteg är

förhållandevis brutalt och det som finns kvar i residualen är till allra största delen diverse silikater vilka är relativt resistent mot lakningen.



Figur 6. Resultat från sekventiella lakningar på varp, vaskmull och slagg. Varp anses kunna representera vaskmull.

Resultaten visar att stora mängder av de ingående elementen, i alla fall de s.k. ”tungmetallerna” sitter i sulfidfaser. Nästan 39 % av arseniken sitter i varpen bundet till sulfider. Anmärkningsvärt är dock den stora andelen som även sitter i andra faser t.ex. nästan 50 % som sitter bundet i amorfa och kristallina järnfaser. Detta indikerar att arsenik till stor del styrs av hur järn beter sig i omgivningen. Arseniken verkar tämligen väl kunna fastläggas i närheten av varpen. Detta bidrar till att uttransporten och spridningen av arsenik från avfallen är tämligen låg. Bly uppvisar ett liknande beteende. Andelen bundet i sulfider är tämligen lågt, cirka 13 %. Andelen sorberat eller bundet till järnfaser uppgår till nästan 74 %. Bly är även en metall som är känd för att vara tämligen immobil i naturen. Ofta bildas sekundära svårslösliga mineral som t.ex. anglesit (blyulfat) vid vittring, jmf. t.ex. Lin *et al.*, (1995).

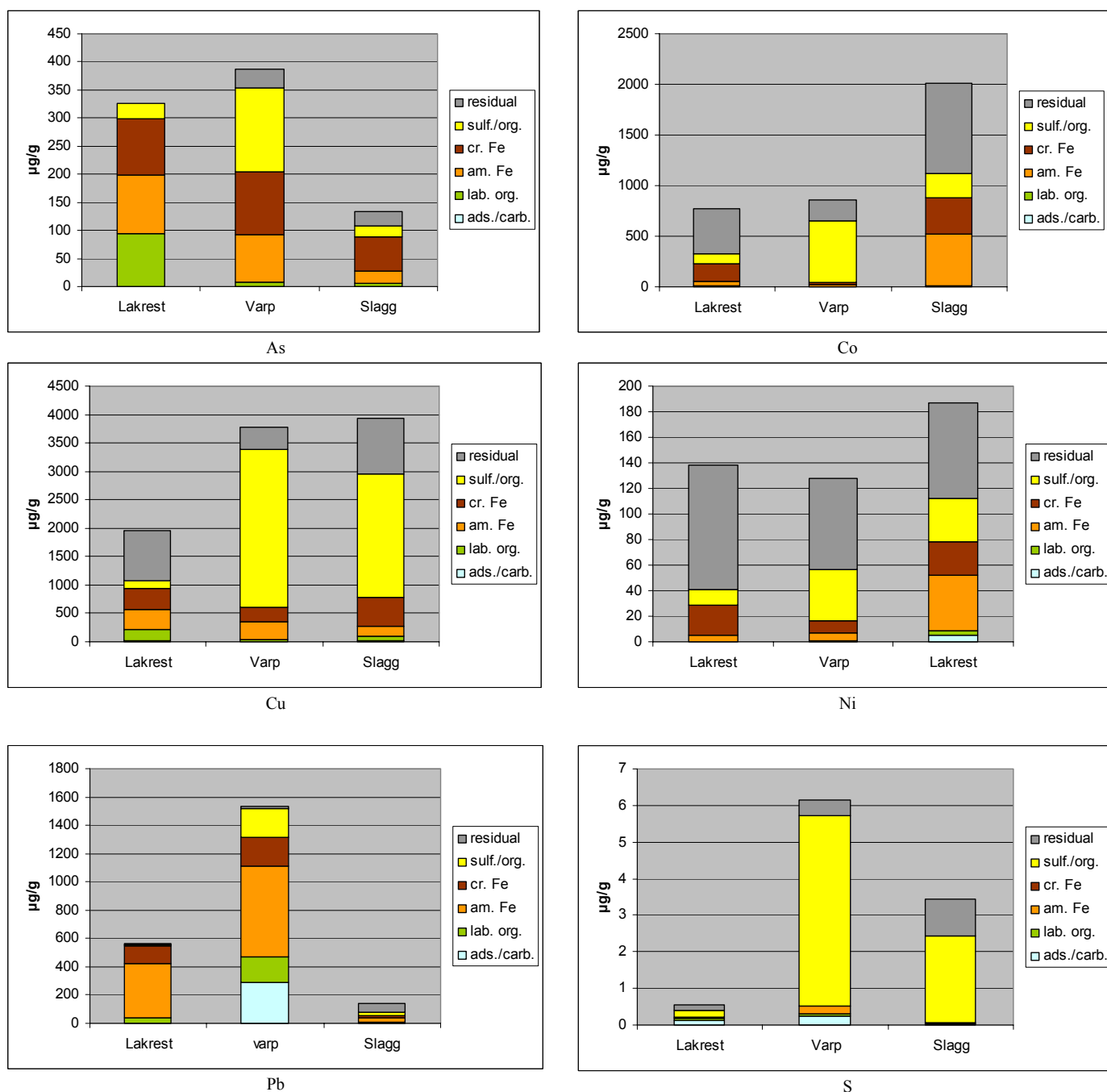
Kobolt och koppar sitter till 71-74 % bundet till sulfider i varpen. Mellan 4-15 % sitter bundet i järnfaser d.v.s. en betydligt lägre andel jämfört med arsenik.

I lakresten/vaskmullen sitter större delen av all arsenik bundet i lättlakade faser eller bundet till järnoxidhydroxider. Nästan 92 % sitter i dessa faser. Detta speglar sannolikt mer förhållandet i lakresten som helhet än vaskmullen som bör mer likna varpen d.v.s. mer sulfidbundet. Omkring 8 % sitter bundet i sulfider i lakresten.

Mellan 30-48 % av koppar och kobolt sitter i lättlakade faser eller bundet till järnfaser. Anmärkningsvärt är att 45-57 % av koppar, respektive kobolt sitter bundet i residualfraktionerna. Sannolikt en effekt av metoden som sådan och det ingående lakade provet.

Slaggen uppvisar ett liknande beteende. Mellan 25-44 %, av koppar respektive kobolt sitter bundet i residualfraktionen. I detta fall är det sannolikt en effekt av processen vid utvinningen av koppar respektive kobolt. Detta kan möjligen visa på att en del kobolt och kopparoxider bildats vid smältningen och processeringen av malmen. Oxider som möjligen inte lakas ut i de tidigare stegen utan hamnar i residualen som består av silikater och oxider.

Nästan 63 % av all arsenik sitter bundet i olika järnfaser vilket är en hög andel. Anmärkningsvärt är också den stora andelen koppar som sitter bundet i sulfidfraktionen, nästan 57 %, vilket tyder på att det finns en del ”obrända” sulfider i slaggen. Slaggen kan med andra ord oxidera och vittra. Detta antyds också av att nästan 70 % av allt svavel, just återfinns i denna fraktion.



Figur 7. Resultat från sekventiella lakningar för elementen arsenik, kobolt, koppar, nickel, bly och svavel.

Om de olika materialen jämförs med varandra (figur 7) är det tydligt att arsenik sitter i betydligt mer lättlakade fraktioner, d.v.s. i de första stegen, inkl. bundet till järnfaser i lakresten jämfört med övriga material. En högre andel arsenik sitter bundet i sulfider i varpen. Det är även tydligt att varpen är betydligt sulfidrikare jämfört med övriga material. Detta gäller för flertalet element kända för att sitta i malmineral t.ex. koppar, kobolt och bly och inte minst svavel.

6.5.2. Lakbarhet/löslighet i vatten – skakförsök L/S 2 och 10

Ett antal prov har utsatts för skakförsök för att på ett enkelt sätt bedöma mängden lätt-tillgängliga element som på kortare sikt kan lakas ut. De olika materialen samt de ingående halterna redovisas i tabell 7.

Tabell 7. Totalhalter i ingående prov.

ELEMENT	SAMPLE	SB 1 0-32 Lakrest	SB 1 100-150 Naturlig mark	SB 14 50-100 Vaskmull	SB 18 100-200 Naturlig mark	Vaskmull Tjurbosjön prov E
As	mg/kg TS	464	2,35	86,7	3,13	3260
Cd	mg/kg TS	0,298	0,0825	0,104	0,0611	0,321
Co	mg/kg TS	4010	9,2	56,9	9,53	343
Cu	mg/kg TS	8220	233	1540	170	1310
Hg	mg/kg TS	0,04	0,04	0,04	0,04	1,72
Ni	mg/kg TS	393	9,74	15,3	8,06	67,9
Pb	mg/kg TS	1180	5,29	16,9	6,94	3610
Zn	mg/kg TS	209	13,3	20,7	18,5	71,3

Ett ytligt prov med lakrest har lakats, SB 1 0-32. Lakresten finns utspridd längs stranden och är även tillgänglig och direktexponering är sannolikt. Till skillnad från vaskmullen, som företrädesvis finns utspridd längs stranden och en bit ut i vattnet och är något mer svåråtkomlig. Provet på lakrest innehåller höga halter arsenik, kobolt, koppar och även bly. Arsenikhalten ligger på omkring 464 mg/kg TS, kopparhalten på omkring 8220 mg/kg TS, kobolthalten på omkring 4010 mg/kg och blyhalten på omkring 1180 mg/kg TS. Två prov på naturlig mark påverkad av lakvatten har undersökts samt även ett prov på vaskmull med lägre halt. Halterna av arsenik och koppar är något förhöjda i detta prov, men kobolt och blyhalterna är tämligen låga. Ett prov som mycket väl även kan vara en blandning mellan påverkad naturlig mark och vaskmull. Ytterligare ett prov på vaskmull har också lakats (prov E).

I tabell 8 redovisas lakbarheten i mg/kg material för de olika materialen. Det är tydligt att lakbarheten både i mängdbasis och i % av totalhalten (tabell 9) på kortare sikt är tämligen liten. Ett material som direkt sticker ut är åter igen lakresten. Vid L/S 10 har cirka 11 mg/kg kobolt respektive 35 mg/kg koppar lakats ut tillsammans med en del nickel. Prov E uppvisar en tämligen dålig lakbarhet. Sannolikt beroende på att provet är taget under vatten. Provet är således inte vittrat eller oxiderat. Detta prov kan t.ex. jämföras med provet SB 14, också ett vaskmullspröv. Ett prov som uppvisar cirka 25 ggr högre utlakning för koppar vid L/S 10. Detta prov är dock sannolikt även påverkad av lakvatten och vittringsprodukter, vilket medför en högre lättlakad andel.

Tabell 8. Lakbara mängder bestämda från skakförsök, L/S 2 och 10.

L/S	Prov	SB 1	SB 1	SB 1	SB 1	SB 14	SB 14	SB 18	SB 18	Vaskmull	Vaskmull
		0-32 Lakrest	0-32	100-150 Naturlig mark	100-150	50-100 Vask- mull	50-100	100-200 Naturlig mark	100-200	Tjurbosjön prov E	Tjurbosjön prov E
		2	10	2	10	2	10	2	10	2	10
As	mg/kg TS	0,014	0,052	0,00022	0,0007	0,0032	0,012	0,00099	0,0032	1,2	3,6
Cd	mg/kg TS	0,0013	0,0027	0,0005	0,001	0,0015	0,0034	0,00024	0,0006	0,0002	0,0005
Co	mg/kg TS	6,57	11	0,56	0,8	1,3	2,6	0,77	1,2	0,21	0,34
Cu	mg/kg TS	13,1	35	2,66	10	4,7	12,4	1,6	6	0,27	0,5
Hg	mg/kg TS	0,00001	0,00003	0,000009	0,00003	0,00001	0,00004	0,0001	0,0001	0,0032	0,0044
Ni	mg/kg TS	0,81	1,5	0,085	0,14	0,14	0,28	0,077	0,17	0,014	0,028
Pb	mg/kg TS	0,022	0,14	0,00039	0,0012	0,01	0,026	0,00078	0,003	0,28	0,38
Zn	mg/kg TS	0,3	0,73	0,09	0,17	0,21	0,43	0,15	0,27	0,0042	0,007

Tabell 9. %-lakbart i jämförelse med totalhalter bestämda från skakförsök, L/S 2 och 10.

L/S	%	SB 1 0-	SB 1	SB 1	SB 1	SB 14 50-	SB 14	SB 18	SB 18	Vaskmull	Vaskmull
		32 Lakrest	0-32	100-150 Naturlig mark	100-150	100 Vaskmull	50-100	100-200 Naturlig mark	100-200	Tjurbosjön prov E	Tjurbosjön prov E
		2	10	2	10	2	10	2	10	2	10
As		0,003	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,03	0,10	0,04	0,11
Cd		0,44	0,91	0,61	1,21	1,44	3,27	0,39	0,98	0,06	0,16
Co		0,16	0,27	6,09	8,70	2,28	4,57	8,08	12,59	0,06	0,10
Cu		0,16	0,43	1,14	4,29	0,31	0,81	0,94	3,53	0,02	0,04
Hg		0,03	0,08	0,02	0,08	0,03	0,10	0,25	0,25	0,19	0,26
Ni		0,21	0,38	0,87	1,44	0,92	1,83	0,96	2,11	0,02	0,04
Pb		0,002	0,01	0,01	0,02	0,06	0,15	0,01	0,04	0,01	0,01
Zn		0,14	0,35	0,68	1,28	1,01	2,08	0,81	1,46	0,01	0,01

6.5.3. Total utlakning – oxiderade tillgänglighetstester

Oxiderade tillgänglighetstester har utförts på samlingsprover på varp, lakrest samt slag. Till detta har två separata varpprover undersökts för att förbättra underlaget för varpen, som är det avfall som dominerar och varierar mest i halt och karaktär. Resultaten från dessa undersökningar visar de teoretiskt totalt utlakningsbara mängderna under oxiderande förhållanden d.v.s. den del som är möjlig att oxidera och vittra loss på längre sikt. I verkligheten kan dessa försök både underskatta och överskatta de totalt utlakningsbara mängderna beroende på att vissa sulfidkorn kan sitta inneslutna i silikater och således inte är möjliga att oxidera upp vid försöken. De utlakningsbara mängderna är således delvis beroende på hur pass finmalda proverna är. I verkligheten är egentligen alla metaller utlakningsbara. Det handlar bara om tidsaspekten. Resultaten från dessa försök ger dock en bra indikation på hur lättillgängliga metallerna är och hur mycket som är utlakningsbart inom en rimlig tid (hundratals till tusentals år).

Kopparutlakningen är relativt låg i alla materialen förutom slaggen (tabell 10). I varpen utlakas cirka 18 % av det totala innehållet, i vaskmullen/lakresten lakas nästan 16 % ut och i slaggen cirka 48 %. En stor del av all koppar i slaggen är således utlakningsbar i ett längre tidsperspektiv. Slagg brukar annars vara relativt svårlakbart. Utlakningen av kobolt ligger på cirka 14 % av innehållet för varp, följt av cirka 7 % för slaggen och cirka 3 % för vaskmullen/lakresten.

Tabell 10. Utlakade mängder från tt-ox försöken med samlingsproverna samt beräknad %-andel av det totala innehållet.

Element	Ingående halt Varp	Lakad mängd Varp	utlakad %	Ingående halt lakrest ¹	Lakad mängd Lakrest ¹	utlakad %	Ingående halt slagg	Lakad mängd Slagg	utlakad %
[mg/kg]									
Ca	8652	141,1	1,63	6320	119,5	1,89	15087	150,2	1,00
Fe	215991	196,2	0,09	120228	17,56	0,01	241854	14,92	0,006
K	3254	383,9	11,8	20086	579,2	2,88	5785	152,4	2,63
Mg	9829	299,5	3,05	3382	30,67	0,91	24542	50,93	0,21
Na	<371	45,02		13653	95,45	0,70	627	30,4	4,85
S	16500	3156	19,1	1560	184,8	11,8	4080	728,7	17,9
Al	23593	582,9	2,47	52054	184,6	0,35	62422	93,81	0,15
As	365	<0,201		271	1,205	0,44	116	<0,201	
Ba	54	3,196	5,92	537	5,045	0,94	136	1,133	0,83
Cd	0,396	0,215	54,3	0,118	0,021	17,8	0,17	0,011	6,47
Co	2230	321,6	14,4	756	23,61	3,12	2710	201,3	7,43
Cr	37,4	0,507	1,36	32,1	<0,101		71,3	<0,101	
Cu	19000	3377	17,8	1810	288,6	15,9	4250	2033	47,8
Hg	<0,04	<0,004		<0,04	0,278		<0,04	<0,004	
Mn	790	35,78	4,53	231	3,471	1,50	1251	9,763	0,787
Ni	213	67,34	31,6	97,5	2,744	2,819	267	67,03	25,1
Pb	5,31	637,2	12000	569	14,79	2,60	163	19,93	12,2
Zn	169	34,97	20,7	79	2,704	3,42	2090	60,01	2,87

¹ Mest lakrest med inslag av vaskmull.

Tabell 11. Utlakade mängder från tt-ox försöken med varp samt beräknad %-andel av det totala innehållet.

Element	Ingående halt Varp 21:1	Lakad mängd Varp 21:1	utlakad %	Ingående halt Varp 38:1	Lakad mängd Varp 38:1	utlakad %
[mg/kg]						
Ca	715	29	4,05	<715	23	
Fe	246048	110	0,04	132810	30	0,02
K	2598	313	12,0	2789	<90	
Mg	6754	120	1,78	3932	71	1,81
Na	<371	<30		<371	<30	
S	8450	2470	29,2	2520	1470	58,3
Al	17245	170	0,99	11691	120	1,03
As	129	<0,7		106	<0,3	
Ba	63,5	1,4	2,20	39	2	5,13
Cd	0,122	0,098	80,3	0,0694	0,061	87,9
Co	1780	190	10,7	279	26	9,32
Cr	74,2	0,5	0,67	59,7	0,24	0,40
Cu	5420	2510	46,3	1600	1030	64,4
Hg	<0,04	0,0008		<0,04	<0,0005	
Mn	380	14	3,68	275	11	4
Ni	211	24	11,4	44,5	3	6,74
Pb	414	170	41,1	2470	1800	72,9
Zn	118	20	16,9	47,9	5,4	11,3

När det gäller svavel så är utlakningen störst för varpen, där cirka 19 % av det totala innehållet lakas ut medan den är minst för vaskmullen/lakresten.

Vid en jämförelse mellan koppar-, kobolt- och svavelutlakningen i de olika materialen verkar det som om det inte är enbart sulfider som lakas ut. I alla material finns det ett underskott på molbasis av svavel om all koppar och kobolt räknas bort. Detta kan bero på att en del tungmetaller föreligger i andra faser t.ex. fastlagda tillsammans med järn- och mangan-oxidhydroxider (jmf. med resultaten från de sekventiella lakningarna). När det gäller slaggen så är underskottet på svavel stort jämfört med koppar vilket visar att det inte enbart är rester av kopparkis i slaggen som oxideras utan även en del andra kopparformer som t.ex. kopparoxid.

Även om de totalt utlakningsbara mängderna är relativt låga jämfört med totalhalterna så är de mängdmässigt relativt betydande. För varpen lakas t.ex. 3377 mg/kg ut för koppar, cirka 322 mg/kg för kobolt och cirka 637 mg/kg ut för bly. Motsvarande siffror för vaskmullen/lakresten är cirka 289 mg/kg ut för koppar, kobolt cirka 24 mg/kg och bly cirka 15 mg/kg och för slaggen cirka 2033 mg/kg ut för koppar, kobolt cirka 201 mg/kg och bly cirka 20 mg/kg.

De två specifika proverna på varp (tabell 11) uppvisar ännu högre lakbarhet för koppar jämfört med samlingsprovet på varp. Lakbarheten ligger på 46 % respektive 64 %. Lakbarheten för kobolt ligger i samma storleksordning, cirka 10 % och lakbarheten för bly varierar mellan 41 % och 73 %.

Generellt är lakbarheten låg för arsenik. Möjligen är detta ett metodfel d.v.s. beror på hur försöken utförs. Det måste dock även betonas att övriga resultat (t.ex. de sekventiella lakningarna) även visar att lakbarheten och mobiliteten för arsenik är tämligen låg. Den kontinuerliga vittringen och oxidationen av avfallen innebär dock även en kontinuerlig fasförändring där arsenik övergår från att vara sulfidbundet till att sitta sorberat till andra faser. Systemet blir således mer instabilt och mer lättpåverkat av yttre faktorer. Riskerna ökar även genom arseniken lätt kan mobiliseras i de fall t.ex. järnfaserna löses upp. Något som kan hända i sura eller reducerande miljöer.

6.5.4. Undersökningar gällande försurningspotential – pasta-pH och syra-basräkning

Varpen vid Gladhammars gruvor innehåller mest svavel av alla material och har således även den högsta syraproducerande potentialen. Neutralisationspotentialen är inte speciellt hög vilket avspeglar bristen på lättbuffrande mineral som karbonater i malmen. Den syrabildande potentialen varierar från cirka 9 upp till 67 kg CaCO₃/ton mtrl. Nettoneutralisationspotentialen är generellt låg och varpen bedöms vara ett potentiellt syrabildande material och har därmed en potential för framtida vittring och produktion av sura lakvatten. Detta inses genom att nettoneutralisationspotentialerna (NNP) varierar mellan -12 och -65 CaCO₃/ton mtrl. Det är även tydligt att varpen idag vittrar och oxiderar samt producerar syra. Mätningar av pasta-pH visar att pH-värdena på materialen varierar från cirka 4,3 till 6,8. Generellt ligger de omkring 5,5-5,7. En viss tendens finns att de finkornigare materialen (prover betecknade med 2 i tabell 12) är något surare. Inte konstigt med tanke på att sulfidmineral är spröda och mycket väl kan finnas i rikligare mängd i finfraktionen, som därmed även är mer vittringsbenäget.

När det gäller vaskmullen/lakresten (tabell 13-14) vid Gladhammar så har två prov en nettoneutralisationspotential som är positiv och två är negativa. Med hänsyn tagen till de låga pasta-pH värdena för båda materialtyperna måste materialen anses ha en försurande potential och härmed en potential för framtida vittring. Pasta- pH varierar mellan 5,1-5,9.

Tabell 12. Resultat från pasta-pH och syra-basräkningar på varp.

Prov	pH	NNP kg CaCO ₃ /ton mtrl	S (% TS)
Saml.prov		-50,3	1,65
10:1 Varp	5,8		0,801
10:2 Varp	5,4		
11:1 Varp	5,8		
12:1 Varp	5,8	-12,3	0,473
12:2 Varp	5,4		
13:1 Varp	5,5		0,288
14:1 Varp	6		
15:1 Varp	6,1	-13,2	0,553
15:2 Varp	5,6		0,417
16:1 Varp	5,8		
17:1 Varp	5,7	-24,4	0,801
18:1 Varp	5,5		
18:2 Varp	5,2		
19:1 Varp	5,4		
20:1 Varp	5		
21:1 Varp	4,9	-23,9	0,845
22:1 Varp	6		
23:1 Varp	5,4		
24:1 Varp	5,3	-14,9	0,558
25:1 Varp	5,5		
25:2 Varp	5		
26:1 Varp	5,3	-65,2	2,15
27:1 Varp	4,7		
28:1 Varp	5,4	-14	0,567
29:1 Varp	5,2	-20,3	0,729
30:1 Varp	5		
30:2 Varp	4,9		
31:1 Varp	5,1		
32:1 Varp	5,6		0,324
33:1 Varp	5,5		
34:1 Varp	5,7		
35:1 Varp	5,9		
36:1 Varp	5,4	-5,4	0,252
37:1 Varp	5,7		0,702
38:1 Varp	6		
38:2 Varp	5,8		
39:1 Varp	6,8		
40:1 Varp	5,4		
SV1 Varp	4,3		1,6
SV2 Varp	4,5		1,17
SO1 Varp	5,5		1,26
SO2 Varp	5,3		1,03

Tabell 13. Resultat från pasta-pH och syra-basräkningar på vaskmull.

Prov	pH	NNP kg CaCO ₃ /ton mtrl	S (% TS)
5:1 Vaskmull	5,9	1,75	0,024

Tabell 14. Resultat från pasta-pH och syra-basräkningar på lakrest.

Prov	pH	NNP kg CaCO ₃ /ton mtrl	S (% TS)
Saml.prov		-4,88	0,156
1:1 Vaskmull	5,9		
1:2 Vaskmull	5,8		
2:1 Vaskmull	5,1	-27,6	0,823
2:2 Vaskmull	5,8	0,83	0,035
3:1 Vaskmull	5,7		
3:2 Vaskmull	5,5		
4:1 Vaskmull	5,3		

Tabell 15. Resultat från pasta-pH och syra-basräkningar på slag (Gladhammar).

Prov	pH	NNP kg CaCO ₃ /ton mtrl	S (% TS)
Saml.prov		13,9	0,408
6:1 Slagg	6,3		0,584
7:1 Slagg	6,8		0,311
7:2 Slagg	7		0,328
8:1 Slagg	7,1		0,194
8:2 Slagg	6,8		
9:1 Slagg	6,3		0,142

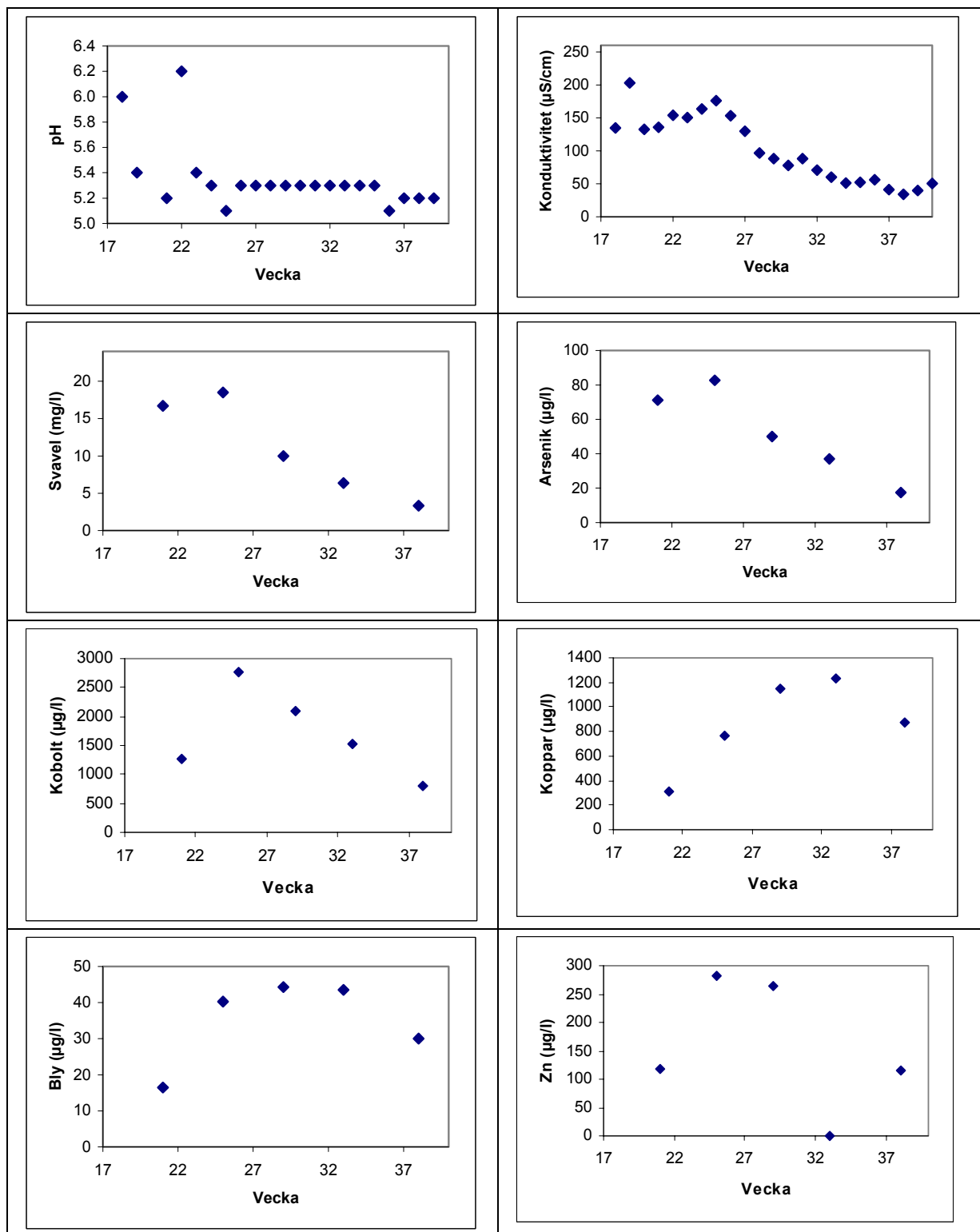
Samplingsprovet för slaggen har en positiv nettoneutralisationspotential (tabell 15). Neutralisationspotentialen är även den betydligt högre jämfört med de andra materialtyperna. Det beror sannolikt p.g.a. de slaggbildande medel som tillsätts i processen vid smältning av kopparmalm. Slaggen uppvisar även en syrapotential i nivå med vissa varpprover beroende på svavelinnehållet som i sin tur sannolikt beror p.g.a. rester av sulfider i slaggen. Bedömningen är dock att slaggen inte har någon framtida försurande potential eftersom nettoneutralisationspotentialen är positiv. Materialet i sig är välbuffrad och bör väl kunna ta omhand ev. bildad syra. Detta verifieras även av de höga pasta-pH-värdena som varierar från 6,3 upp till 7,1.

6.6. Undersökningar gällande lakbarhet – kinetiska försök

6.6.1. Fuktkammarförsök

Fuktkammarförsök är ett kinetiskt test som utförs för att kunna avgöra långtidsvittringen av ett material som funktion av tiden (British Columbia Acid Mine Drainage Task Force, 1989). Utlakade mängder, haltvariationer i tiden samt vittringshastigheter är resultat av vikt. På grund av att vatten tillsätts så att L/S-kvoten blir 1 ska inte halterna i lakvattnet tolkas bokstavligen. Halterna motsvarar således inte de möjliga lakvattenhalterna.

Fuktkammarförsök har utförts på lakrest, varp och slagg från Gladhammar (se även Västerviks kommun, Utökad förstudie, Gladhammars gruvfält, 2003). Alla dessa material ligger i huvudsak på land inom gruvområdet. Fuktkammarförsök har inte utförts på vaskmullen i området p.g.a. att större delen av detta avfall ligger under vatten och därmed inte vittrar och oxiderar i samma grad.



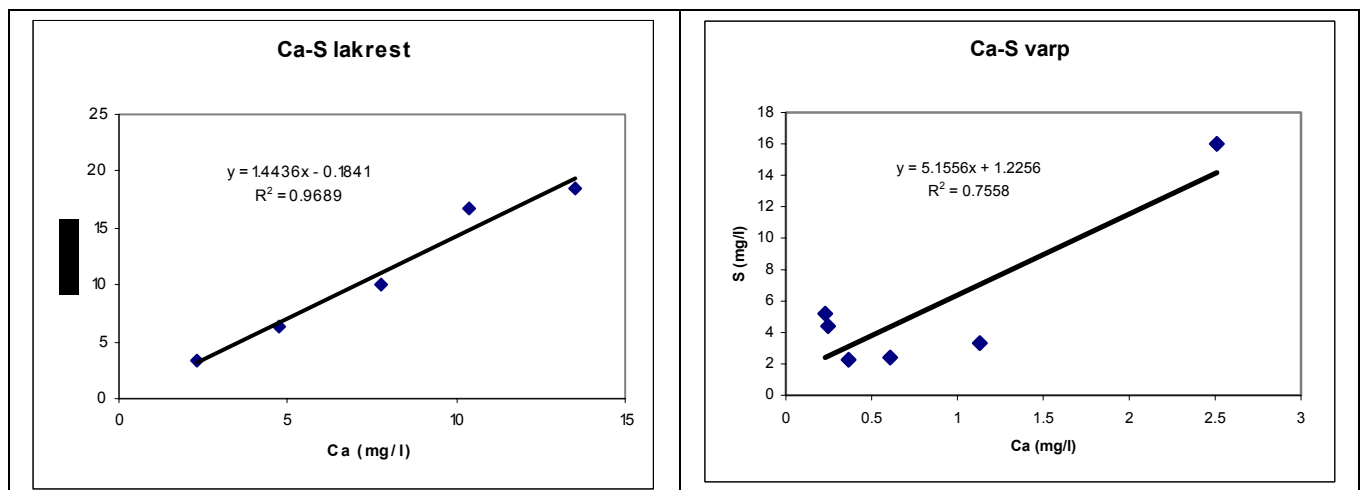
Figur 8. Resultat från fuktkammarförsöket med lakrest.

Lakrest

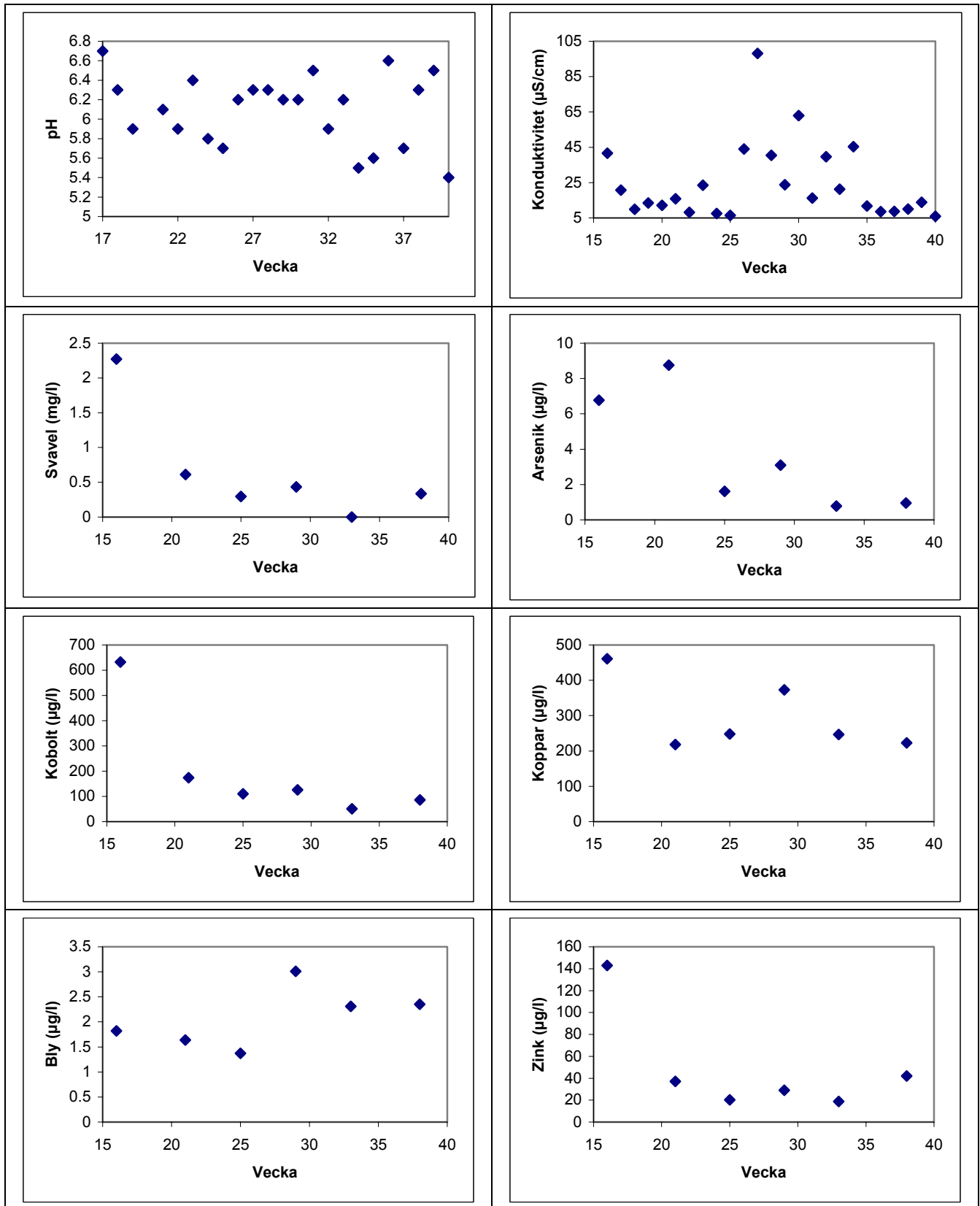
I figur 8 redovisas resultaten från fukt-kammarförsöket med lakrest. pH ligger generellt, undantaget två punkter vid försökets början, på 5,0-5,4, relativt lågt. Det jämna pH-värdet indikerar att syraproduktionen i lakresten även är relativt konstant i tiden.

Konduktivitet, svavel, arsenik och kobolt har en generell tidsvariation där halterna är höga vid försökets början för att sedan sjunka och plana ut till en jämnare nivå (steady-state). Detta är vanligt vid fukt-kammarförsök då en ursköljning av intorkat porvatten och upplösning av metallsalter ofta sker initialt, vilket ger högre halter i lakvattnet (jämför exempelvis Projekt Degerhamn, 2005). Den jämna konduktiviteten, bortsett från ursköljningsperioden i början, visar att metallutlakningen från lakresten är relativt konstant i tiden, vilket är rimligt med tanke på att även syraproduktionen är relativt konstant. Svavelhalten i lakvattnet ligger initialt på 16-19 mg/l för att sedan sjunka ner till drygt 3 mg/l. En betydande andel av svavlet härrör sannolikt från silikatbuffring samt även möjligen upplösning av gips ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), vilket visas sambandet i figur 9 (jämför även Holmström *et al.*, 1999). Molförhållandet mellan kalcium och svavel varierar mellan 0,5 och 0,6. Arsenikhalten sjunker från 70-80 $\mu\text{g/l}$ ner till 20-30 $\mu\text{g/l}$ och kobolthalten från knappt 3000 $\mu\text{g/l}$ ner till knappt 800 $\mu\text{g/l}$. Arsenikhalten i lakvattnet från lakresten är generellt mycket hög i jämförelse med varpen och slaggen. Detta gäller även kobolt.

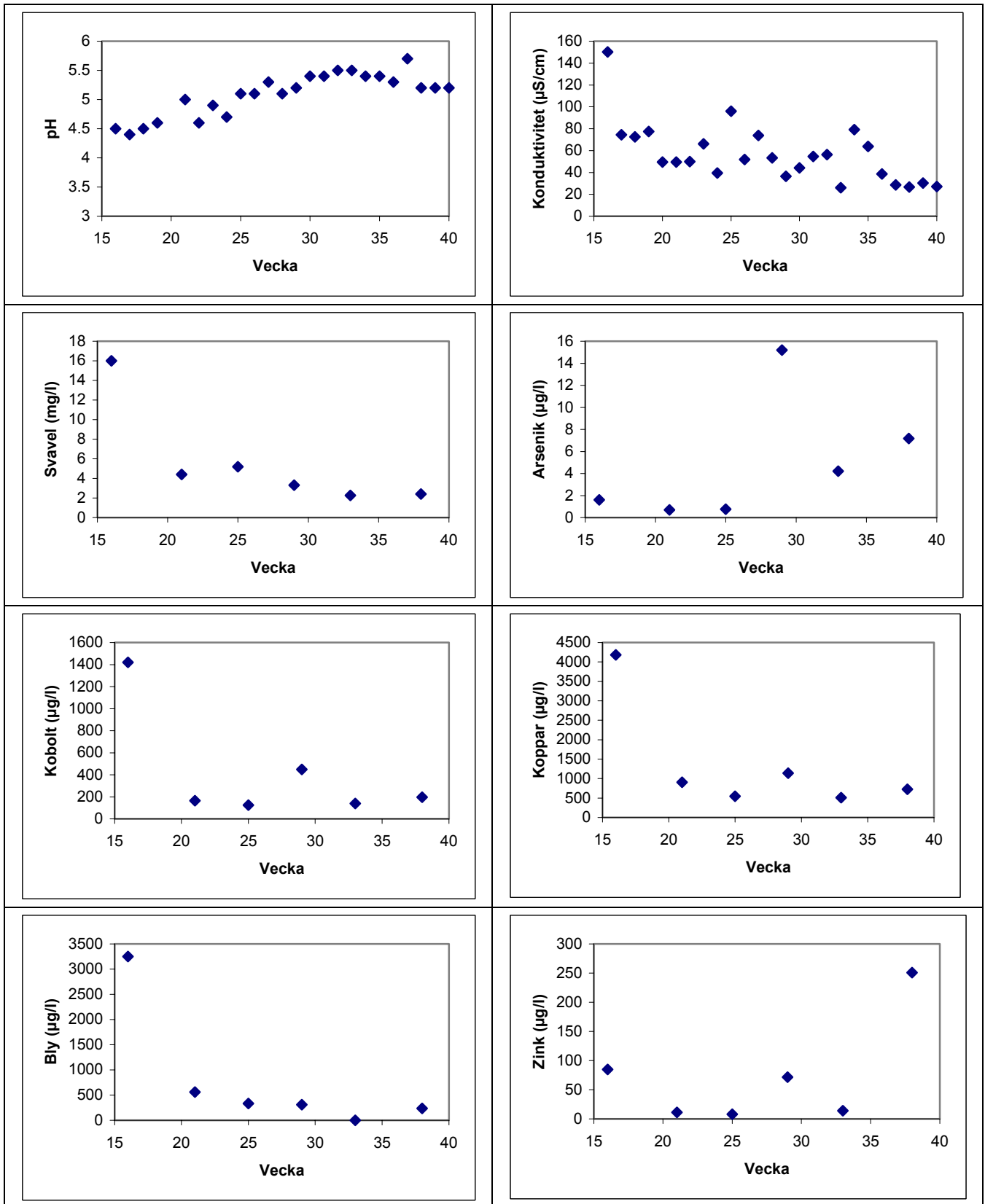
Koppar, bly och zink uppvisar ett annat tidsberoende. Halterna av dessa element i lakvattnet är låga vid försökets början för att sedan öka och nå sitt maxvärde ungefär vid försökets mitt. Sannolikt skulle dessa element uppvisa en sjunkande och utplanande trend, likt bland annat svavel, om försöket fick pågå under längre tid. Kopparhalten uppgår som mest till cirka 1200 $\mu\text{g/l}$, blyhalten till knappt 45 $\mu\text{g/l}$ och zinkhalten till knappt 300 $\mu\text{g/l}$. Halterna av spårelement och tungmetaller i lakvattnet från lakresten är generellt mycket höga.



Figur 9. Sambandet mellan kalcium och svavel i lakrest respektive varp.



Figur 10. Resultat från fukt-kammarsförsök med slagg.



Figur 11. Resultat från fuktkammarförsöket med varp.

Slagg

Även i lakvattnet från slaggen uppvisar flera element en hög initial halt som sedan sjunker och planar ut på en relativt konstant nivå, se figur 10. Detta gäller exempelvis svavel, arsenik, kobolt, koppar och zink. Generellt verkar utlakningen med tiden vara relativt konstant efter den initiala utlakningen av intorkade salter. Konduktiviteten uppvisar inte samma tydliga tidsvariation med en initial topp i början av försöket, utan ligger på en jämnare nivå undantaget några mätningar under försökets mittenperiod. Halterna i lakvattnet från slaggen är generellt något lägre än motsvarande för lakresten. Exempelvis uppgår arsenikhalt som mest till knappt 9 µg/l, kobolthalten till drygt 600 µg/l och kopparhalten till 460 µg/l. pH-värdet varierar mellan 5,4 och 6,7, d.v.s. en större variation än för lakresten. Det höga pH visar att slaggen är välbuffrad. Svavelhalterna är tämligen låga, generellt under 1 mg/l.

Element som kalcium, magnesium och aluminium d.v.s. element som kan sitta i förglasningsprodukten ("silikater/oxider") uppvisar också tämligen låga halter. Kalcium och kaliumhalterna ligger generellt under 0,3 mg/l och aluminiumhalterna varierar mellan cirka 2-7 µg/l d.v.s. låga halter. Detta visar att slaggen ändå är tämligen svårlakad. De höga halterna av bl.a. koppar och kobolt under hela försöksperioden visar att dock att slaggen inte är inert och bidrar med föroreningar. Vad som gör att slaggen ändå släpper så pass mycket föroreningar är svårförklarad. P.g.a. försöksperiodens längd så bedöms det som mindre sannolikt att det fortfarande är salter som sköljs ut, sannolikt är det rester av sulfider som vittrar och lakas ut.

Varp

Resultaten från fuktkammarförsöket med varp redovisas i figur 11. pH uppvisar en ökande trend under försökets gång, från cirka 4,5 vid försöksstart till 5,2 vid dess slut. Variationen i pH-värde är i nivå med lakresten och slaggen och pH kan således även för varpen betraktas som relativt konstant i tiden. det är otvetydigt att varpen oxiderar och vittrar. Varpen uppvisar generellt det lägsta pH i lakvattnet utav de tre materialen. Konduktivitet, svavel, kobolt, koppar och bly uppvisar höga initial halter följt av minskning och utplaning. Arsenik och zink uppvisar relativt konstanta halter undantaget enstaka avvikande mätningar i mitten respektive slutet av försöksperioden. Varpen uppvisar de generellt högsta kopparhalten, med ett maxvärde på drygt 4000 µg/l. Även blyhalterna är högst i lakvattnet från varpen, den initiala halten uppgår till cirka 3300 µg/l, vilken sedan sjunker till 50 µg/l vid försökets slut. Svavel uppvisar, även i varp, samband med kalcium, se figur 9. Molförhållandet uppgår till 0,04-0,21. Svavelhalterna är cirka 4 ggr högre än för slaggen.

Kalcium, magnesiumhalterna är något högre för varpen än för slaggen, men ändå i stort sett i samma nivå. Aluminiumhalterna ligger i stort sett mellan 10-20 µg/l d.v.s. betydligt högre jämfört med slaggen. Detta indikerar att karbonatbuffring inte är någon betydande process utan att det snarare rör sig om en silikatbuffring (med tanke på aluminiumhalterna).

Utlakade mängder

Generellt sett uppvisar de tre olika avfallen liknande vittrings- och utlakningsegenskaper. Halterna av tungmetaller och spårelement är generellt höga i lakvattnet, vilket visar på att vittring och oxidation följt av utlakning sker i materialen. Flertalet element uppvisar höga halter vid försöksstarten, vilka sedan sjunker och stabiliseras på en jämn nivå. pH ligger generellt jämnt under försökets gång. De relativt konstanta halterna, konduktivitet och pH-värdena indikerar att oxidation, syraproduktion och utlakning sker med relativt konstanta hastigheter i tiden.

I tabell 16 redovisas andelen utlakad andel av ett antal element från lakrest, slagg och varp. Generellt är den relativa utlakningen som störst från lakresten. Detta gäller exempelvis svavel, där knappt 13 % av totalmängden lakas ut under försöksperioden jämfört med 0,5-0,7 % för slaggen och varpen. Även

kobolt (3,9 %), koppar (0,9 %) och zink (3,6 %) lakas i störst utsträckning ut från lakresten. De högsta andelarna av arsenik lakas ut från slaggen, knappt 16 % av totalinnehållet. Utlakningen av bly är låg från lakresten och slaggen medan varpen uppvisar en orimligt hög utlakad andel (>100 %). Anledningen till detta är sannolikt att kolloider passerat filtret vid filtreringen av provet och därmed analyserats som en del av den lösta fasen. Detta stöds även av höga halter av järn, mangan och aluminium i detta prov. Kolloidproblematiken har tidigare beskrivits av bland annat Kennedy *et al.* (1974), Kimball *et al.* (1995) och Hall *et al.* (1996).

Tabell 16. Utlakade andelar från lakrest, slagg och varp.

Element	Lakrest	Slagg	Varp
[%]			
S	12,8	0,54	0,69
As	0,32	15,7	0,03
Co	3,86	0,24	0,37
Cu	0,87	0,19	0,14
Pb	0,11	~0	276
Zn	3,61	0,07	1,04

På mängdbasis ligger de utlakade mängderna, under försökstiden, från lakresten för arsenik på 0,2 mg, kobolt 5,8 mg, koppar 3,1 mg, bly 0,1 mg och zink 0,6 mg. För slaggen uppgår motsvarande till 3,6 mg för arsenik, 1,3 mg för kobolt, 1,6 mg för koppar, ~0 mg för bly och 0,3 mg för zink. De utlakade mängderna för arsenik från varpen uppgår till 0,03 mg, kobolt 1,7 mg, koppar 5,4 mg, bly 2,9 mg och slutligen zink 0,4 mg.

6.7. Kvantifiering av oxidation/vittring

6.7.1. Vittringsdiagram för varp – Teoretisk massförlust

Fyra specialprover har tagits från varpen, insamlad främst vid Käringryggen. Proverna slogs samman till två samlingsprover bestående av dels två prov med enbart vittrat material och två prov med enbart ovittrat material. Medelhalterna för de vittrade varpproverna och de ovittrade har plottats mot varandra i fig. 12. Genom detta kan de verkliga totala förlusterna eller av olika element p.g.a. vittringen/oxidationen bedömas och beräknas. I beräkningarna har det antas att elementet zirkonium är ett immobilt element som finns i mineral som är vittringsbeständiga. Nästan all zirkonium i kiselrika bergarter finns i mineralet zirkon, $ZrSiO_4$ (Watson and Harrison, 1983) som är resistent mot lågtemperaturvittring (Nickel, 1973).

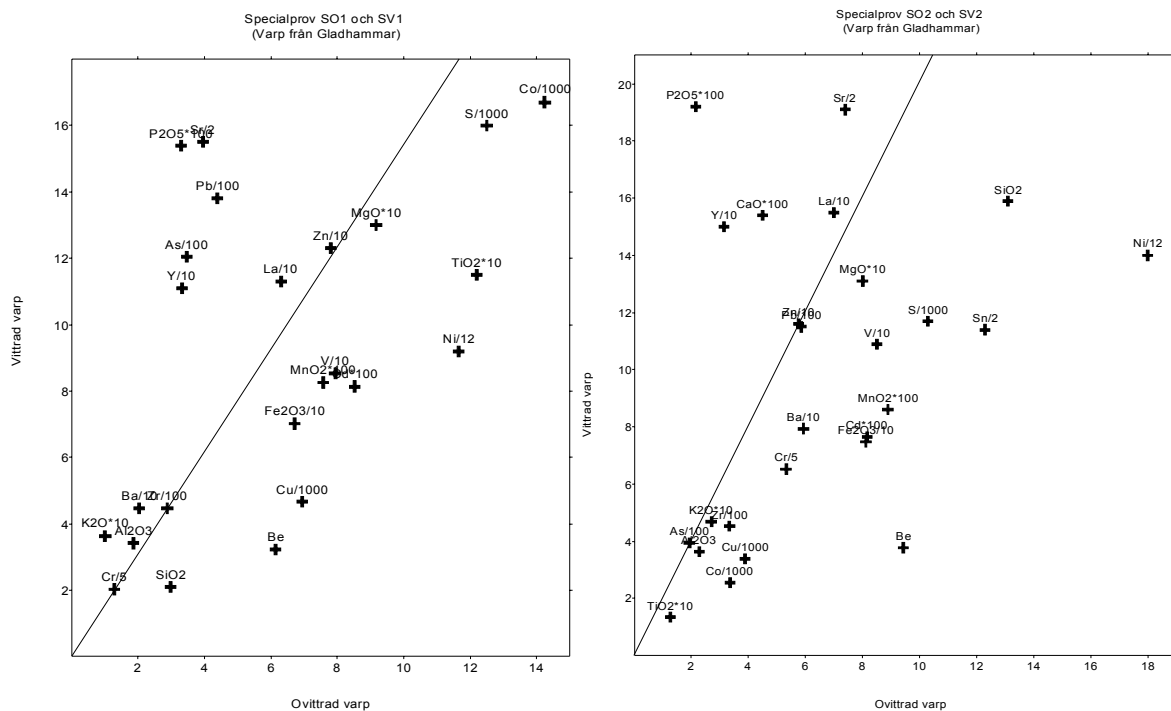
Alla element som faller under zirkoniumlinjen har minskat i koncentration p.g.a. vittring och oxidation. Figurerna visar att detta främst gäller de sulfidbundna elementen som exempelvis kadmium, kobolt, koppar, zink och svavel. Denna skillnad är tydlig när det gäller specialprov SO2 och SV2 men inte lika tydlig för proven SO1 och SV1 där arsenik, zink och bly verkar ha anrikats vilket snarare beror på ett alltför sparsamt datamaterial.

Massförändringen för den vittrade varpen kan beräknas med ekvation 15.

$$Ekv.15 \quad \text{Massförändring (\%)} = [(C_{Zr}^{\text{ovittrad}}/C_{Zr}^{\text{vittrad}})-1]*100$$

där C_{Zr}^0 är zirkonium koncentrationen (Zr) i den vittrade varpen and C_{Zr}^{ovittrad} är samma elements koncentration i den ovittrade varpen. Resultatet visar att massförändringen är cirka 26-35% d.v.s. cirka 30% av den totala massan (för den vittrade varpen) har vittrat bort och transporterats iväg. Denna

massförlust är inte per definition det som lakats ut från varpen eftersom fastläggning kan ske på vägen mot recipienten.



Figur 12. Vittringsdiagram för vittrad och ovittrad varp från Gladhammar (samlingsprov). Alla element som faller under zirkoniumlinjen visar på en massförlust och har vittrad och transporterats bort.

Om zirkonium antas vara immobilt och resistent vid vittring kan även de relativa koncentrationsförändringarna beräknas för alla element med hjälp av ekvation 12. (modifierad från Grant, 1986; Öhlander et al., 1989; Öhlander et al., 1991 and Land, 1998).

Ekv. 16.
$$\text{massförändringen (\%)} = ((C_i^{\text{vittrad}}/C_i^{\text{ovittrad}}) * (C_{\text{Zr}}^{\text{ovittrad}}/C_{\text{Zr}}^{\text{vittrad}})) - 1$$

där C_i^{vittrad} är koncentrationen av element i, för vittrad varp, C_i^{ovittrad} är koncentrationen av element i, för ovittrad varp, $C_{\text{Zr}}^{\text{vittrad}}$ är zirkoniumkoncentrationen för vittrad varp och $C_{\text{Zr}}^{\text{ovittrad}}$ är zirkoniumkoncentrationen för ovittrad varp.

Specialprov 1 (tabell 17) uppvisar massförluster för sulfidbundna element som järn, kadmium, kobolt, koppar, nickel och svavel. Massförlusterna är högst för koppar, cirka 57 %. Även kobolt uppvisar en hög massförlust cirka 25 %. I koboltglansen finns även arsenik. Arsenik uppvisar dock ingen direkt massförlust. Sannolikt eftersom arsenik är ett tämligen immobilt element vid dessa pH och i dessa järnrika miljöer. Arseniken frigörs, men fastläggs åter i närheten av varpen. Svavel uppvisar en massförlust på cirka 18 %. Kadmium och nickel uppvisar förluster på cirka 39 % respektive cirka 49 %. Även silikatbundna element som magnesium och kisel uppvisar massförluster, vilket indikerar att silikatbuffring är en betydande process i högarna.

Trenden är likartad för specialprov 2 (tabell 18) Även i detta prov uppvisar koppar, 36 %, kobolt 44 % massförluster tillsammans med kadmium, 31 %, nickel 43 % och svavel 16 %. Även i detta prov finns indikationer på att silikatbuffring skett genom massförluster på cirka 10 % för kisel.

Tabell 17. Ingående halter i vittrad och ovittrad varp samt massförlusten för specialprov 1. Gråmarkerade element uppvisar massförluster.

ELEMENT	SO 1 Ovittrat Specialprov	SV 1 Vittrat Specialprov	massförlust %
[% TS]			
Al ₂ O ₃	1,87	3,42	17,8
CaO	<0,1	0,129	66,2
Fe ₂ O ₃	67,2	70,2	-32,7
K ₂ O	0,101	0,364	132
MgO	0,917	1,3	-8,66
MnO ₂	0,0758	0,0826	-29,8
Na ₂ O	<0,05	0,0454	17,0
P ₂ O ₅	0,0329	0,154	202
SiO ₂	29,9	21	-54,7
TiO ₂	0,122	0,115	-39,3
[mg/kg TS]			
As	139	482	123
Ba	20,3	44,7	41,9
Be	6,14	3,23	-66,1
Cd	0,0853	0,0814	-38,5
Co	2850	3340	-24,5
Cr	12,8	20,3	2,18
Cu	6950	4660	-56,8
Hg	<0,04	<0,04	
La	63,1	113	15,4
Mo	<6	<5	
Nb	<6	<5	
Ni	233	184	-49,1
Pb	439	1380	103
S	12500	16000	-17,5
Sc	<1	<1	
Sn	<20	<20	
Sr	7,91	31	153
V	79,4	85,3	-30,8
W	<60	<50	
Y	33,2	111	115
Zn	78,1	123	1,47
Zr	288	447	

Tabell 18. Ingående halter i vittrad och ovittrad varp samt massförlusten för specialprov 2. Gråmarkerade element uppvisar massförluster.

ELEMENT	SO2 Ovittrat Specialprov	SV 2 Vittrat Specialprov	massförlust %
[% TS]			
Al ₂ O ₃	2,27	3,63	18,2
CaO	<0,09	0,154	153
Fe ₂ O ₃	81,2	74,8	-31,9
K ₂ O	0,27	0,468	28,1
MgO	0,8	1,31	21,0
MnO ₂	0,0889	0,0861	-28,4
Na ₂ O	<0,05	<0,04	
P ₂ O ₅	0,0215	0,192	560
SiO ₂	13,1	15,9	-10,3
TiO ₂	0,127	0,134	-22,0
[mg/kg TS]			
As	193	394	50,9
Ba	59,3	79,4	-1,06
Be	9,43	3,77	-70,5
Cd	0,0816	0,0764	-30,8
Co	3360	2550	-43,9
Cr	26,6	32,6	-9,44
Cu	3890	3390	-35,6
Hg	<0,04	<0,04	
La	70	155	63,6
Mo	<6	<6	
Nb	<6	<6	
Ni	216	168	-42,5
Pb	585	1150	45,3
S	10300	11700	-16,1
Sc	<1	1,62	139
Sn	24,6	22,8	-31,5
Sr	14,8	38,2	90,7
V	85	109	-5,24
W	<60	<60	
Y	31,5	150	252
Zn	57,6	116	48,8
Zr	334	452	

En del element i båda proverna uppvisar massökningar, något som i praktiken är omöjligt vid vittring om inte andra källor för metallerna finns. Dessa massökningar ska således inte tolkas bokstavligen. Exempel på sådana sulfidbundna element i proverna är arsenik, bly och zink. Haltökningarna för dessa element beror sannolikt på viss orepresentativitet i proverna. Provtagning av varp är komplicerat, speciellt om vittringen ska bedömas. Enskilda varpstycken är inte homogena till sin sammansättning. På vissa stycken kan frigjorda element ha sorberats, vilket medför att halterna i den vittrade ytan blir högre än i själva varpstycket som helhet. Felen vid beräkningarna blir större för sulfidbundna element som antingen finns i mindre halter (t.ex. zink) eller är svårörliga (t.ex. arsenik och bly).

6.7.2. *Kvantifiering av vittringshastigheten för alla avfall*

Utifrån fuktkammarförsöken har vittringshastigheten för kobolt och koppar i respektive avfall vid steady-stateförhållanden (utplanade delen av kurvorna) beräknats. Beräkningarna bedöms som relativt säkra för slagg och varp. Steady-state förhållanden har inte helt uppnåtts för lakresten. Beräkningarna visar att vittringshastigheten i lakresten (ej steady-state) uppgår till 14,0 mg kobolt/kg och år respektive 12,6 mg koppar/kg och år. Motsvarande för slaggen är 1,3 mg kobolt/kg och år respektive 2,8 mg koppar/kg och år och för varpen 1,8 mg kobolt/kg och år respektive 7,1 mg koppar/kg och år.

7. REFERENSER

- Ahonen L., Touvinen O. (1995) *Bacterial leaching of complex sulfide ore samples in bench-scale column reactors*. *Hydrometallurgy* 37:1-21.
- Ahonen L., Tuovinen O. (1989) *Microbiological oxidation of Ferrous iron at low temperatures*. *Applied and Environmental Microbiology* 55:312-316.
- Allison J. D., Brown D. S., Novo-Gradac K. J. (1991) *MINTEQA2/PRODEFA2, a Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual* U.S. Environmental Protection Agency Environmental Research Laboratory Office of Research and Development Athens, Georgia, 107 pp.
- Blowes D. W., 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.
- Blowes D. W., Jambor J. L., Appleyard E. C., Reardon E. J., Cherry J. A. (1992) *Temporal observations of the geochemistry and mineralogy of a sulfide-rich mine-tailings impoundment, heath steele mines, New Brunswick* *Exploration and Mining Geology Journal* 1:251-264.
- Bowell R.J., Bruce I. (1995) *Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant mine, Cornwall*. *Applied Geochemistry* 10:237-250.
- British Columbia Acid Mine Drainage Task Force (1989) *Draft Acid Rock Drainage Technical Guide Volume 1* British Columbia Acid Mine Drainage Task Force Report.
- Clark G. M., Williams Jr. R. S. (1991) *Identification of dissolved-constituent sources in mine-site ground water using batch mixing* *Water Resources Bulletin* 27:93-100.
- Dubrovsky N. M., Cherry J. A., Reardon E. J., Viyurka A. J. (1985) *Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake Uranium District* *Canadian Geotechnical Journal* 22:110-128.
- Envipro Miljöteknik AB (2005) *Nautanen – Täckning av deponin*. PM till företaget MRM inför tillståndsansökan för efterbehandling av Nautanens gruvområde.
- Grant J.A. (1986) *The isocon diagram-A simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration*. *Economic Geology* 81: 1976-1982.
- Hall G. E. M., Bonham-Carter G. F., Horowitz A. J., Lum K., Lemieux B., Quemerais B., Garbarino J. R. (1996) *The effect of using different 0.45 µm filter membranes on 'dissolved' element concentrations in natural waters* *Applied Geochemistry* 11:243-249.
- Holmström H., Ljungberg J., Öhlander B. (1999) *The role of carbonates for mitigation of metal release from mining waste: Evidence from Humidity cells tests* *Environmental Geology* 37:267-280.
- Holmström H., Salmon U. J., Carlsson E., Petrov P., Öhlander B. (2001) *Geochemical investigations of sulfide-bearing tailings at Kristineberg, northern Sweden, a few years after remediation* *The Science of the Total Environment* 273:111-133.

Johansson Åsa, Willaredt Jonas. 1992, Metallutlakning från Gladhammars gruva – påverkan på nedströms belägna sjöar, Examensarbete 1992:M11 Institutionen för naturvetenskap, Högskolan i Kalmar.

Johansson K.F. (1924). *Bidrag till Gladhammar-Gruvornas mineralogi*. Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi 9:8.

Kennedy V. C., Zellweger G. W., Jones B. F. (1974) *Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn and Ti in water* Water Resources Research 10:785-790.

Kimball B. A., Callender E., Axtmann E. V. (1995) *Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A.* Applied Geochemistry 10:285-306.

Kinniburgh D.G., Jackson M.L. (1981) *Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay: I* Anderson M.A., Rubin A.J. editors. Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc. Sid 91-160.

Kooner Z.S (1993) *Comparative study of adsorption behaviour of copper, lead and zinc onto goethite in aqueous systems*. Environmental Geology 21:242-250.

Lamke L. och Nilsson H. (2004) *Projekt Gladhammars gruvor, Kulturhistorisk utredning av Gladhammars gruvor*. Rapport 2004:09.

Land M. (1998) *Weathering of till in northern Sweden and its implications for the geochemistry of soil water, groundwater and stream water*. Doktorsavhandling 1998:35, Luleå tekniska universitet.

Lin Z., Comet B., Qvarfort B., Herbert R. (1995) *The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden*. Environmental Pollution 89:303-309.

Nickel E. (1973) *Experimental dissolution of light and heavy minerals in comparison with weathering and intrastitial solution*. Contributions to Sedimentology 1: 1-68.

Öhlander B, Billström K, Hålenius E. (1989) *Geochemistry of the Proterozoic wolframite-bearing greisen veins and the associated granite at Rostberget, northern Sweden*. Chemical Geology 78: 135-150.

Öhlander B, Ingri J, Pontér C. (1991) *Geochemistry of till weathering in the Kalix river watershed, northern Sweden*. In: Rosén K, editor. Chemical weathering under field conditions, Swedish University of Agricultural Sciences, Report 63, Uppsala, Sweden, 1991, pp. 1-18.

Parkhurst D. L. (1995) *User's Guide to PHREEQC – a Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective Transport, and Inverse Geochemical Calculations* U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227 Denver, 143 pp.

Projekt Degerhamn (2005) *Karaktärisering av rödfyr och den naturliga omgivningen i Degerhamn, Mörbylånga kommun – Undersökning av halter, vittringsbenägenhet och lakegenskaper*. Projekt Degerhamn rapport 2005:04.

Scracek O, Bhattacharya P., Jacks G., Gustafsson J-P, von Brömssen M. (2004) *Behaviour of arsenic and geochemical modelling of arsenic in aqueous environments*. Applied Geochemistry 19:169-180.

Singer P., Stumm W. (1970) *Acid Mine Drainage: The rate-determining step* Science 167:1121-1123.

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

Västerviks kommun (2003) *Gladhammars gruvfält, utökad förstudie*.

Watson EB, Harrison TM. (1983) *Zircon saturation revised: temperature and composition effects in a variety of crystal magma types*. Earth Planet and Science Letters 64: 295-304.

Welin, E. (1966) *Notes on the mineralogy of Sweden 5 (Bismuth-bearing sulphosalts from Gladhammar, A revision)*. Arkiv för Mineralogi och Geologi 4:13.

Bilagor:

Bilaga 1. Karta över skruvborrningar och slagsonderingar

Bilaga 2. Redovisning av geoteknisk undersökning 2004-04-20 -- 22