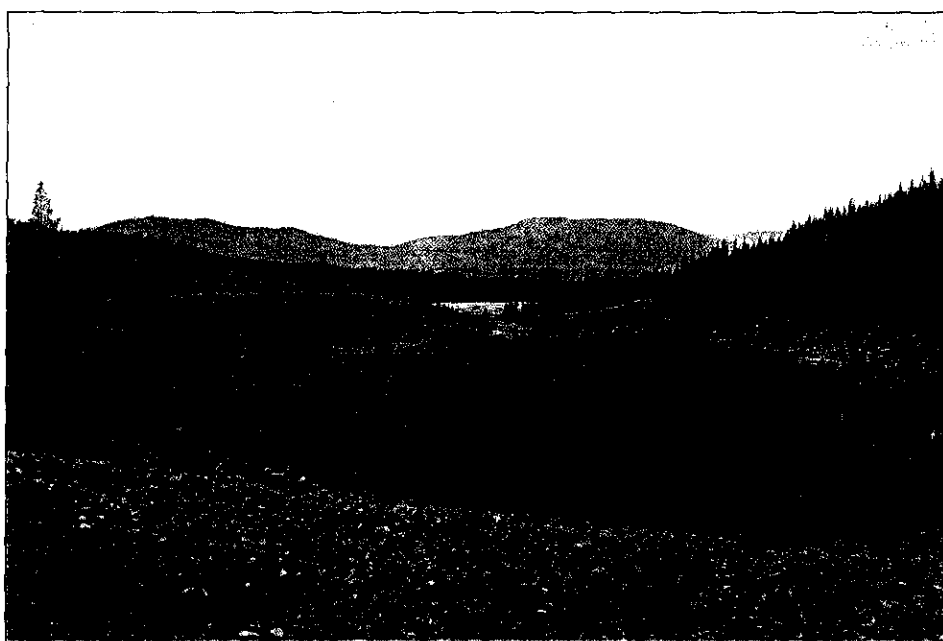


VITTRANDE GRUVAVFALL

Den geokemiska dynamiken och spridningen
av tungmetaller från sandmagasinet vid
Lavergruvan i södra Norrbotten



JOHAN LJUNGBERG



LÄNSSTYRELSEN
I NORRBOTTENS LÄN

RAPPORTSERIE
NUMMER 12/1995

L TEKNISKA
HÖGSKOLAN I LULEÅ
LULEÅ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
AVDELNINGEN FÖR TILLÄMPAD GEOLOGI

Vittrande gruvavfall

Den geokemiska dynamiken och spridningen av
tungmetaller från sandmagasinet vid Lavergruvan
i södra Norrbotten

Författare:	Johan Ljungberg
Redigering:	Milan Vnuk
Omslag:	Lavergruvans sandmagasin
Utgivningsår:	1995
Tryck:	Högskolans Tryckeri, Luleå 1995
Upplaga:	150 ex
ISSN:	0283-9636

Länsstyrelsen i Norrbotten
Telefon: 0920-960 00
Postadress: 971 86 Luleå
Besöksadress: Stationsgatan 5

Tekniska Högskolan i Luleå
Avd. Tillämpad Geologi
Telefon: 0920-910 00
Postadress: 971 87 Luleå
Besöksadress: Prospekteringsvägen 11

SAMMANFATTNING

Lavergruvan, med dess restprodukter från brytning och anrikning av sulfidmalm, har undersökts för att identifiera och klarlägga de geokemiska processer som styr utläckaget och transporten av vittringsprodukter från ett gruvavfall. Brytningsperioden var mellan 1936 till 1946, och efterlämnade cirka 1 Mton sulfidhaltig anrikningssand.

De metaller som frigörs av oxidation och vittring av sulfidmineral fastläggs inom sandmagasinet. Denna fastläggningsprocess är mycket effektiv för närvarande, vilket medför att endast ca 10% av den totalt oxiderade och vittrade mängden metaller varje år förs ut till ytvattenssystemet. Zink, kadmium, kobolt och nickel är troligen adsorberade i en stor volym av sandmagasinet. Koppar är däremot anrikat i en tunn zon direkt under eller i fronten för oxidationen av sulfidmineral. Denna sekundära anrikningszon rör sig med oxidationsfronten nedåt i sandmagasinet med en hastighet av ca 2,8 cm/år.

Adsorption är ingen permanent fastläggning utan är beroende av att pH i grundvattnet i sandmagasinet är över pH 5. Vid lägre pH kommer alla de adsorberade jonerna att desorbera och transporteras ut till ytvattenssystemet. Sandens pH-buffrande förmåga är mycket begränsad jämfört med den försurande potentialen. Detta medför att sandmagasinets grundvattenakvifer på lång sikt kommer att få ett lågt pH med en omfattande uttransport av desorberade tungmetalljoner till ytvattnet.

De metallmängder som transporteras i ytvattenssystemet idag har troligen sin källa i de områden av sandmagasinet där pH i grundvattnet är lågt och den sekundärt anrikade kopparzonen har nått grundvattenytan. Laboratiestudier av den sekundärt anrikade kopparzonen visar att den är mycket lättlakad i en oxiderande miljö. Förmärkande är uttransporten av koppar ca 120 kg/år, av zink ca 350 kg/år och av kadmium ca 1,4 kg/år.

Fuktkammarförsök av sanden från Laver visar att sulfidmineralen oxiderar lätt och buffringen av pH är låg. Man kan utifrån fuktkammarförsöken räkna ut upplösningshastigheten för de sulfidbundna metallerna och svavel. Dessa uträknade hastigheter stämmer mycket bra överens med observerade vittringshastigheter i sandmagasinet.

Tidsserier över utflödet av metaller från sandmagasinet visar att pulser av koppar är korrelerade till flödesmaximum i bäcken. Detta kan tolkas som att grundvattenytan i sandmagasinet höjs vid stor nederbörd och en större area av den sekundärt anrikade kopparzonen kommer i kontakt med grundvattnet och koppar transporteras ut till ytvattnet. Myren som vattnet från sandmagasinet rinner igenom är mättad på metaller och fungerar inte som en fälla för metaller.

Sjösedimenten ger inget svar om vittringen och uttransporten av metaller har ökat eller minskat de senaste åren. Det står dock helt klart att sjön Småträskan är påverkat av gruvverksamheten. Ytsedimentet i hela sjön har klart förhöjda halter mot de naturliga bakgrundshalterna.

FÖRORD

Forskningsprojektet "Studier av gruvavfall och eventuella spridningseffekter vid Lavergruvan, södra Norrbotten" initierades av länsstyrelsen i Norrbottens län. Projektet har drivits som ett samarbetsprojekt mellan länsstyrelsen i Norrbotten, avdelningen Tillämpad Geologi vid Tekniska Högskolan i Luleå, Boliden Mineral AB och Statens Naturvårdsverk. Finansiärer av projektet har varit länsstyrelsen i Norrbotten och Tekniska Högskolan i Luleå. Boliden Mineral AB har ställt teknisk personal och laboratorium vid Rönnskärsverken till förfogande vid fuktkammarförsöken. Projektet inleddes i januari 1993 och avslutades 30 juni 1995. Den skriftliga rapporteringen omfattar två rapporter till länsstyrelsen i Norrbotten, varav föreliggande rapport är del ett i denna rapportering. Vidare kommer mer detaljerade tolkningar att publiceras i vetenskapliga tidsskrifter.

Ett stort tack riktas till min handledare Prof. Björn Öhlander och min kontaktperson vid länsstyrelsen i Norrbottens län Richard Holmgren. Vidare vill jag tacka berörd personal vid Boliden Mineral AB, Svensk Grundämnesanalys AB och alla mina kollegor vid avd. för Tillämpad Geologi samt avd. för Tillämpad Geofysik.

Luleå, den 30 juni 1995.

Johan Ljungberg

1	INLEDNING	1
2	OMRÅDESBESKRIVNING	3
2.1	Historisk	3
2.2	Geografisk och hydrologisk	3
2.3	Geologisk	3
2.4	Brytningshistoria	5
3	PROVTAGNINGSFÖRFARANDE	6
3.1	Sandprover	6
3.2	Röntgenanalyser på anrikningssand	6
3.3	Porvatten från sandmagasinet	7
3.4	Grundvatten från sandmagasinet och morän	7
3.5	Suspenderad och löst fas från Gråbergsbäcken	8
3.6	Löst fas inom sandmagasinsområdet	10
3.7	Torv och vattenprover från myren	10
3.8	Sjösediment från Småträskan	10
3.9	Fuktkammarförsök (humidity cell) och syra-bas räkning (ABA) på anrikningssand	12
4	RESULTAT OCH DISKUSSION	14
4.1	Metallbalansen inom sandmagasinet	14
4.2	Lakförsök	28
4.3	Ytvattnets geokemi	37
4.4	Myrens geokemi	46
4.5	Sjösedimentens geokemi	49
5	SLUTSATSER	59
	REFERENSER	61
	ANTECKNINGAR	64

1 INLEDNING

Målsättningen med denna studie är att identifiera och klarlägga de geokemiska processer som styr utläckaget och transporten av vittringsprodukter från ett gruvavfall. Metallflödena inom deponin och ut från deponin har studerats. Hastigheten i vittringsförloppen har uppskattats och jämförts med laboratorietester av avfallsmaterialet. Studien omfattar även en utvärdering av en myrs förmåga att ackumulera restprodukter från sulfidvittring. I sjön Småträsken har ett flertal sedimentproppar tagits för att utröna huruvida sjöns sediment kan användas för att beskriva föroreningshistorien i området.

Lavergruvan med dess restprodukter från brytning och anrikning av sulfidmalmen är ett utmärkt studieobjekt. Dels är den begränsad mängd restprodukter, cirka 1 Mton, och dels är det mycket väl geografiskt och hydrologiskt avgränsat. Hela gruvområdet med restprodukter ligger i en väl definierad dalsänka som avvattnas av en bäck, Gråbergsbäcken. Brytningsperioden var mellan 1936 till 1946, vilket gör att vittringsförloppen har avancerat under en tillräckligt lång tid för att man skall kunna se vilka kemiska processer som är verksamma i upplaget. Vidare finns det dokumentation bevarad hos Boliden mineral AB som gör det möjligt att spåra händelser som åtgärder, ras och äldre provtagningar. En stor fördel är även det relativt korta, se fig 2.2.1, avståndet till Luleå vilket möjliggjort en tät tidsserieprovtagning.

Ett flertal olika provtagningsförfarande har utnyttjats för att inhämta den nödvändiga informationen till föreliggande arbete. En viktig del i arbetet har varit att löst och suspenderad fas i vatten särskiljts före analys. Genom att studera fasövergångar, och i vilka kemiska miljöer dessa inträffar, kan man särskilja naturliga haltanrikningar från antropogen påverkan samt föreslå åtgärdsåtgärder för avfallsupplag. Vidare är en tillräcklig provtagningsstäthet av stor vikt under arbetet med att modellera de olika geokemiska processerna. Tidsserier över utflödet från sandmagasinet är av yttersta vikt vid mängdberäkningen av metallflödena ut ur gruvavfallsområdet.

Rapporten inleds med att beskriva Lavergruvan historiskt, geografiskt och hydrologiskt, geologiskt och gruvans brytningshistoria. Därefter följer en redogörelse och beskrivning över provtagningsmetodik och vilka prov som tagits. I resultat och diskussionsdelen har jag valt att beskriva de olika delmomenten i den ordning som vattnet med de olika elementen färdas genom systemet av olika geokemiska miljöer. Det börjar med sandmagasinet och dess oxidation och vittring av mineral. Därifrån transporteras de olika elementen som partiklar eller lösta joner ner genom bäcksystemet. Bäckens rinner sedan in i en liten myr som påverkar kemin för de olika elementen. Från myren transporteras elementen ut i en sjö där de antingen deponeras i sjösedimentet eller fortsätter vidare.

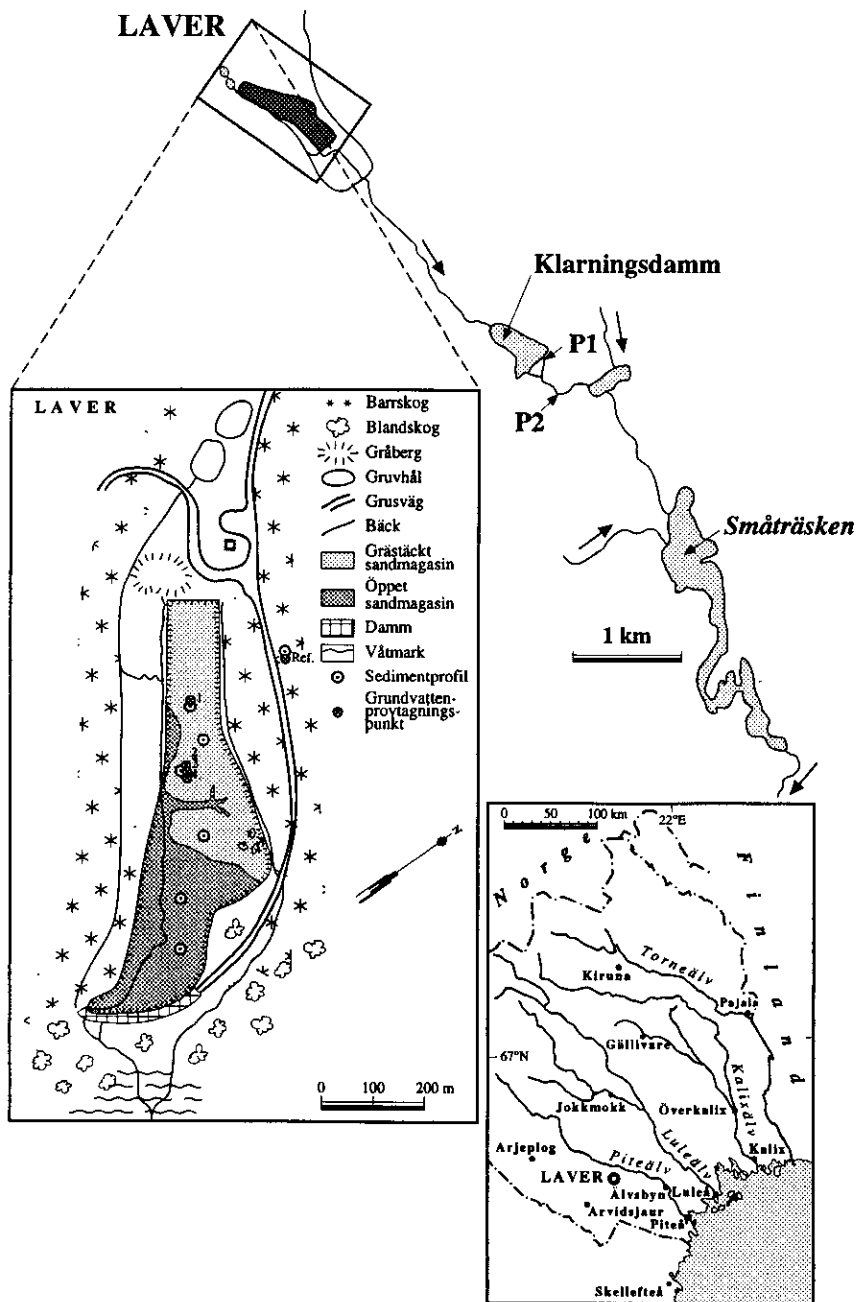


Fig. 2.2.1 Karta över Lavers geografiska läge samt detaljkarta över avrinningsområdet och gruvområdet.

2 OMRÅDESBESKRIVNING

2.1 Historisk

1929 hittade två blockletare från Bolidenbolaget ett kopparmalmsblock på Nattberget, drygt en mil sydost om Laver. Följande år utfördes undersökningar i området för att hitta moderklyftet. Fram till 1933 gjordes geofysiska mätningar och provbormingar för att malmberäkna fyndigheten. Den genomsnittliga kopparhalten (1,5 %) i fyndigheten var egentligen för låg för att vara brytvärd, men Rönnskärsverken hade ett akut behov av kopparkoncentrat till sin process för att inte förlora så mycket guld från Bolidenmalmen. Detta blev till slut avgörande för att brytningen skulle sätta igång 1936.

Industrianläggningen och ett gruvsamhälle med moderna bostäder, skola, Konsumbutik och Folkets hus byggdes upp. Efter några år började malmen sina, och 1946 beslutade man att lägga ner gruvan. Det sista skipet malm uppfodrades den 2 november 1946. Samhället hade då 242 invånare. Industrianläggningarna monterades ned och de olika byggnaderna flyttades till andra platser (Hembygdsföreningen i Älvsbyn, 1992).

2.2 Geografisk och hydrologisk

Lavergruvan ligger ca 45 kilometer väster om Älvsbyn i södra Norrbotten (Fig. 2.2.1). Koordinaterna i rikets nät är X=73 04 00, Y=17 03 00, kartbladet: 25K SV Harads. Gruvområdet är beläget på 350 meters höjd över havet och avvattnas av Gråbergsbäcken som rinner ihop med Laverbäcken i sjön Småträskan. Från Småträskan rinner Vistbäcken som rinner ut i Nörd-Vistträsket som avvattnas av Vistån som rinner ut i Piteälven (Fig. 2.2.1).

Årsmedeltemperaturen i området är 0,5°C. Den årliga medelnederbörden i området är 460 mm per år och den årliga medelevaporationen är 300 mm per år. Avrinningsområdet för Gråbergsbäcken i punkt 2 (se fig. 2.2.1) är ca 5,44 km², och gruvområdet svarar för ca 0,2 km² av det totala området. Medelvattenföringen i punkt 2 i Gråbergsbäcken under den isfria tiden är ca 92 l/sek vilket resulterar i ett årlig vattenvolym av 1,735*10⁹ l. Dräneringsområdet domineras av barrskog med inslag av lövskog och myrområden. Moränen i dräneringsområdet är podsolvitträd. Det har inte förekommit någon jordbruksmark i området.

2.3 Geologisk

Lavergruvan är belägen i ett område där berggrunden består av 1,89 till 1,86 miljarder år gamla bergarter. Mest utbredda är granitiska bergarter (fig. 2.3.1), men även dioriter och metamorfoserade vulkaniska bergarter är vanliga. Såväl sura som basiska och intermediära metavulkaniter förekommer. Laver ligger i ett stort område med sura

metavulkaniter.

Malmen kan delas in i fyra olika delar: 1) brecciamalm, 2) malmgångar, 3) malmförande förkastningar och 4) impregnationer av zinkblände. Brecciamalmen är den volymsmässigt största delen och uppträder i lipariten som tillsammans med bandad tuff är den förhärskande bergarten i gruvområdet. Malmmineralen i brecciamalmen är kopparkis och magnetkis. Brecciamalmen förekommer ofta tillsammans med skarn. Malmgångar är den andra dominerande malm typen. Gångar av kompakt malm, 1-2 m breda, fanns i kontakten mellan lipariten och den överlagrande bandade tuffen. Malmen var finkornig och bestod av kopparkis samt magnetkis, men det förekom även större ansamlingar av zinkblände och smärre mängder arsenikkis. Malmförande förkastningar uppträder där förkastningar övertvårar breccia- eller gångmalm. Malmtypen innehåller samma malmmineral som gångmalmen. Zinkbländeimpregnationer tillsammans med lite blyglans fanns, men bara i en mycket liten omfattning.

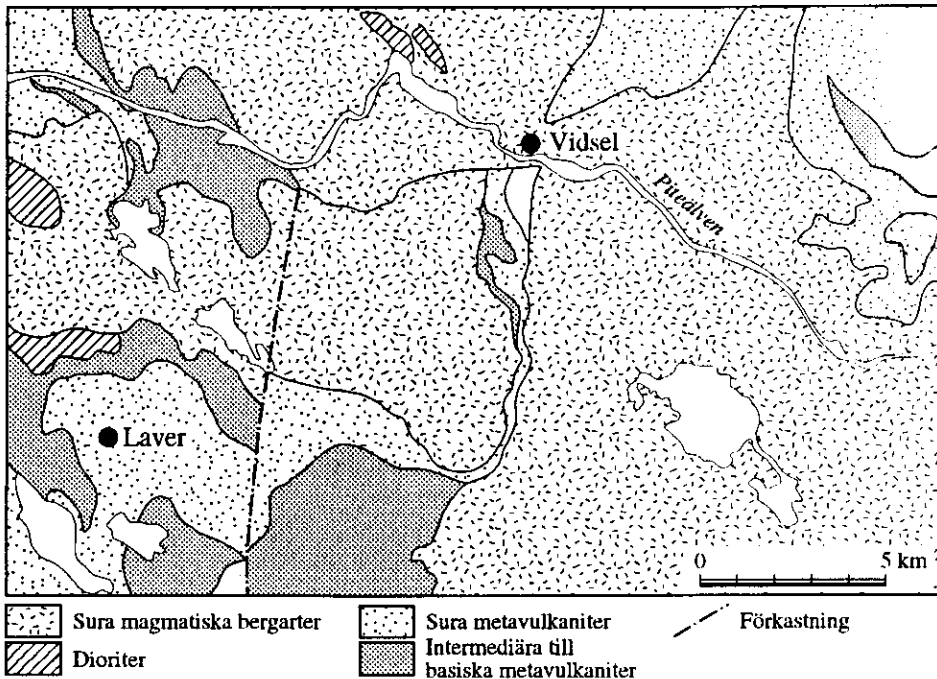


Fig. 2.3.1 Geologisk karta över Laverområdet (förenklad efter ett original framtaget av SGAB). Samtliga bergarter har en ålder mellan 1,89 och 1,86 miljarder år.

2.4 Brytningshistoria

Den ursprungliga kvantiteten malm i Laver var 1.537 Mton med en kopparhalt av 1.51 %. Gruvan var i drift mellan 1936-46. Under brytningsperioden på tio år producerades ca. 1.2 Mton anrikningssand som är deponerat i en dalsänka i anslutning till gruvområdet. Det finns även två vattenfyllda dagbrott samt smärre mängder gråberg i anslutning till gruvområdet.

Ett större ras i sandmagasinet inträffade under snösmältningen 1951-52, vilket medförde att uppskattningsvis 20 % av volymen spolades iväg och deponerades i klarningsbassängen strax nedanför sandmagasinet. Stora delar av finfraktionen ($\leq$ silt) i anrikningssanden spolades dock vidare långt ner i vattensystemet. Det finns rapporterat att observationer av grumligt vatten iakttogs mellan Grundträsket och Manjärv cirka 30 kilometer nedströms gruvområdet (Fahlström, 1952). Pga dammbrottet 1951-52 var Boliden AB tvingade att bygga en ny klarningsbassäng nedströms sandmagasinet. Den nya klarningsdammen stod färdig i slutet av 1950-talet och är belägen 3 kilometer nedströms magasinet.

Sandmagasinet låg helt utan åtgärder fram till 1973 då omfattande schaktningsarbeten utfördes för att jämna till ytan (Lindgren, 1975). Efter schaktningen såddes hela magasinet in med en gräsfröblandning, kalkades och gödlades med en NPK blandning. Det finns i dagsläget ett tunt humustäcke som är gräsbevuxet i de torrare partierna av sandmagasinet. På de blötare delarna finns inget humustäcke eller växtlighet. I dagsläget ligger ungefär 1 Mton i sandmagasinet. Magasinsytan är ca. 12,2 ha varav den igenfyllda klarningsdammen är 3,2 ha. 8,1 ha av magasinet ligger över grundvattenytan. Sandmagasinet har ett medeldjup om 9 m.

3 PROVTA GNINGSFÖRFARANDE

3.1 Sandprover

Under sista veckan i oktober 1992 borrades 6 profiler i sandmagasinet samt 2 profiler i moränen jämte sandmagasinet, se fig. 2.2.1. Borrningarna utfördes av NAB i Luleå med undertecknad och MRM Konsult AB som övervakare. Varje borrprofil inom sandmagasinet har ett djupgående till morän/torv underlaget så att hela profilen av anrikningssand blev uppborrad. Sanden borrades upp med en stor skruvborr. En meter i taget borrades upp och besiktades okulärt samt mättes in i 0,2 meters avsnitt som överfördes till plastpåsar. Hela profilen sparades således från ytan ner till morän/torv underlaget för att prover kunde tas ut efter ett i efterhand uppgjort mönster. Kolvprovtagning utnyttjades i 3 av profilerna på vissa nivåer. Detta provtagningssätt garanterar ostörda prover för noggrannare besiktning i mikroskop. För mikroskopundersökning framställdes 20 polerade tunnslip av sanden. I en av profilerna konserverades sanden i en syrefri atmosfär för att porvatten skulle kunna tas ut (se nedan). Totalt för de 6 profilerna blev det en sammanlagd borrlängd om 43 meter.

I augusti 1994 grävdes en detaljerad profil genom vittringszonen ner till den ovittrade sanden. Genom hela profilen togs volymsbestämda prover ut och överfördes till plastpåsar. Vid samma tillfälle togs två prover på sekundärt utfällda mineral som hade anrikats vid överytan på sandmagasinet pga den torra sommaren. Det togs även ett prov på ett sandmaterial som hade sköljt över ett skärmdike och förmodligen orsakat en vegetationsdöd i ett smärre område i kanten av sandmagasinet.

Totalt har 60 prover på sanden analyserats med multielement-teknikerna ICP-AES och ICP-MS. Ca 20 polerade tunnslip har studerats.

3.2 Röntgenanalyser på anrikningssand

I ett försök att identifiera vilka mineral som finns i anrikningssanden utfördes 5 röntgenanalyser på sanden. Fyra av analyserna utfördes på sand från den detaljerade profilen som grävdes i augusti 1994. Två prov togs från den oxiderade och tydligt rostfärgade delen av profilen samt två prov från en zon i sanden som ligger direkt under den oxiderade zonens slut. Det femte provet togs ut från ett sekundärt bildat mineral som hade bildats på ytan av sandmagasinet. Proverna var lufttorkade och malda innan analys.

Totalt har 5 prover på sanden analyserats med röntgendiffraktion.

3.3 Porvatten från sandmagasinet

Det vatten som finns mellan sandkornen i sandmagasinet kallas porvatten och är antingen kapillärt bundet vatten i sjunkvattenzonen ovanför grundvattenytan eller i grundvattenzonen under grundvattenytan. Vattnet i sjunkvattenzonen är mycket svårt att separera från sandkornen. I detta projektet har vi valt att enbart studera porvattnet under grundvattenytan. Porvatten har separerats från 12 argonkonserverade sandprover från skruvbormingen. Argonkonserveringen är nödvändig för att upprätthålla den syrefria miljö som råder under grundvattenytan.

Separationen av porvatten utfördes i en handskbox i argonatmosfär för att förhindra oxidation av t ex löst järn som drastiskt förändrar de ursprungliga halterna av metaller i vattnet. Sanden läggs i en behållare, en modifierad Reeburghprovtagare (Reeburgh, 1967), som utsätts för ett riktat tryck uppifrån och vattnet vandrar mot det lägre trycket på nederdelen av behållaren. För att skilja sanden från porvattnet filtreras provet med ett 0,45 µm membran av fria protoner i lösningen.

Totalt har 12 porvattenprover analyserats med multielement-teknikerna ICP-AES och ICP-MS.

3.4 Grundvatten från sandmagasinet och morän

Grundvattenprovtagningen i sandmagasinet och moränen studerades i en tidsserie som sträcker sig från april till november 1993. Totalt var det 30 provtagningstillfällen under denna tiden. Provtagningen syftar till att studera hur tungmetaller och svavel i grundvattnet rör sig inom deponin. I samband med bormingen av sandprofiler sattes 5 grundvattenrör ner i sandmagasinet och 1 grundvattenrör i den intilliggande moränen. Grundvattenrören är av typen BAT® Groundwater Monitoring System (Torstensson och Petsonk, 1988). Läget av varje rör, se fig. 2.2.1, bestämdes med utgångspunkt från den geofysiska resistivitetskarteringen (Land och Ljungberg, 1992; Fahller och Persson, 1994). I en av grundvattenstationerna sitter 3 rör med 1 meters separation i horisontell led och på 5, 7 respektive 8,65 meters djup för att studera den vertikala utbredningen av lösta metall- och svaveljoner. Det sitter ytterligare 2 grundvattenrör i sandmagasinet. Ett rör sitter på djupet 3 meter i en zon som indikeras av resistivitmätningen som lågresistiv. Rör nummer 5 sitter i den djupaste delen av sandmagasinet på 12 meters djup. Olyckligtvis har detta rör ej kunnat provtas. Referensröret sitter i moränen, som bildar underlag för sandmagasinet, och är beläget cirka 200 meter norr om magasinet.

Provet tas ut med hjälp av evakuerade teflonrör med en dubbelsidig kanyl som nedsänks i röret och punkterar ett återförslutningsbart gummisepta, se fig. 3.4.1. BAT-spetsen omsättningspumpas en gång, därefter uttages provet. Temperatur, pH och Eh mäts in situ med ett portabelt multiinstrument. Provet hålls på syradiskade provflaskor.

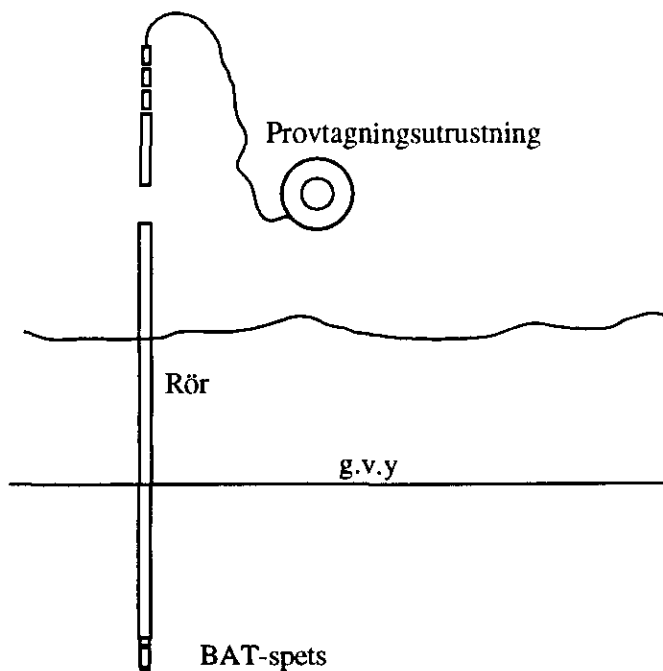


Fig. 3.4.1 Översiktsbild av provtagningsförfarandet med BAT-systemet.

Totalt har 95 grundvattenprover analyserats med multielement-teknikerna ICP-AES och ICP-MS.

3.5 Suspenderad och löst fas från Gråbergsbäcken

För att kunna studera fasövergångar, av metaller och andra element, mellan löst och suspenderad fas i vattenmassan måste man särskilja dessa faser. Den i dagsläget bästa tekniken för att åstadkomma detta är att filtrera provvattnet genom ett $0,45\ \mu\text{m}$:s filter. Porstorleken $0,45\ \mu\text{m}$ är en vedertagen och accepterad skiljelinje mellan löst och suspenderad fas.

Vid filtreringen av vatten i fält användes en peristaltisk pump av märket Masterflex© som sög vatten från bäcken. På trycksidan monterades två parallella filterhållare av polykarbonat tillverkade av Geotech© (se fig. 3.5.1). Alla filter som har använts i suspenderatprovtagningen är av märket Sartorius© och har en diameter om 142 mm. Slangarna som använts är av silikon. För att undvika kontamination från slangar, filterhållare mm har alla detaljer som är i kontakt med provvattnet lakats i 10 %-ig

salpetersyra och sköljts med dubbeldestillerat vatten. Inför och efter varje provtagningsomgång har filtren laddats resp tagits ur filterhållarna i renrum för att undvika partikelkontamination.

Gråbergsbäcken som dränerar Laver gruvområde, har provtagits för löst och suspenderad fas vid två olika punkter (Fig 2.2.1) P1 och P2. Provtagningen av bäcken började den 21 april 1993 när det tinade och vattnet började flöda och fortsatte till den 18 november 1993 då bäcken bottenfrös. Totalt blev det 35 provtagnings-omgångar. Varje provtagning börjar med att en multifunktionssond, en Hydrolab Surveyor II, läggs ut nedströms sugledningen från den peristaltiska pumpen. Sonden registrerar temperatur, pH, löst syre och konduktiviteten i vattnet. För att få en exakt bestämning av mättnaden av syre i vattnet avläses även lufttrycket vid provtagningsstillfället. Alla silikonslangar in till filterhållarna pumpas igenom med provvatten i 5 minuter. Därefter monteras filterhållare med filter, och 1 liter provvatten får passera filtren. Efter den första litern tas tre 100 ml syradiskade provflaskor med löst fas ut efter filtren. Filtren får nu fortsätta att filtrera provvatten tills det att tryckskillnaden över filtret blir så stor att läckage vid sidan om filtret inträffar. Den filtrerade mängden vatten registreras. I punkt 2 har även flödet i bäcken registrerats vid varje provtagningsomgång.

Suspenderatproverna med filter löses upp med två olika tekniker. Lakanalys för spårelement innebär att man löser upp två filter i konc. suprapur salpetersyra och 40%-ig suprapur väteperoxid i en teflonbägare. Denna blandning körs sedan i en mikrovågsugn i 2 timmar och 40 minuter. För huvudelementbestämningen löser man upp två filter i konc. suprapur salpetersyra i en platinadegel. Därefter indunstar man provet i ca en vecka. Den rest som finns i platinadegeln blandar man med litiummetaborat och hettar upp till 1000°C i en halvtimme (Burman et al., 1978). Pärlan som har bildats i degeln löses upp i salpetersyra och analyseras. Totalt åtgår det fyra filter för varje provtagningspunkt, två filter till lakanalys samt två filter för totalanalys.

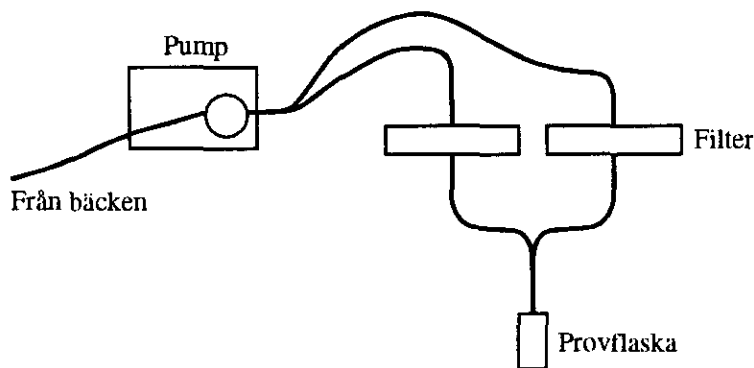


Fig. 3.5.1 Schematisk bild över vattenfiltreringen.

Totalt har 70 filtrerade vattenprov samt 70 suspenderatprov analyserats med multielement-teknikerna ICP-AES och ICP-MS.

3.6 Löst fas inom sandmagasinsområdet

I augusti 1994 togs 5 vattenprover av löst fas i området runt och inom sandmagasinet. Dessa prover filtrerades genom ett 0,45 µm membranfilter för att avskilja den fasta fasen i vattnet. pH samt redox registrerades vid varje provpunkt. Vid filtreringen användes en 60 ml:s spruta i plast med en filterhållare i polykarbonat. All filtrerutrustning var tvättad i syra och sköljd med ultrareny vatten innan provtagningen.

Totalt har 5 sprutfiltrerade vattenprov analyserats med multielement-teknikerna ICP-AES och ICP-MS.

3.7 Torv och vattenprover från myren

För att undersöka en myrs förmåga att ta upp metaller och svavel samt höja pH genomfördes en provtagning i en myr mellan punkt 1 och punkt 2 (se fig. 2.2.1). Denna myr är cirka 200 gånger 300 meter till ytan.

Provtagningen i myren utfördes vid två tillfällen under 1993, försommaren (v25) samt hösten (v38). Prover togs av både fast material och löst fas. Vid varje provtagningstillfälle utfördes *in situ* mätningar jämt fördelade över myrens yta. Provtagningen av varje punkt började med att ett hål grävdes i myren och en multifunktionssond Hydrolab Surveyor II lades i det vattenfyllda hålet och temperatur, pH, löst syrgas samt konduktivitet registrerades.

I 12 av provpunkterna togs volymsbestämda prov på det fasta myrmaterialet samt prov på den lösta fasen. Den lösta fasen kunde inte filtreras i fält utan provflaskorna fylldes till brädden och fördes till laboratorium där de fick sedimentera och sedan filtreras.

Totalt har 24 filtrerade myrovattenprov och 24 prov på torvmaterial analyserats med multielement-teknikerna ICP-AES och ICP-MS.

3.8 Sjösediment från Småträskan

Sjösedimentundersökningarna i Laverprojektet har varit koncentrerat till sjön Småträskan som ligger cirka 4 kilometer nedströms gruvområdet. Sjön är ingen naturligt bildad sjö utan är en dämnd del av Laverbäcken. Dämningen gjordes på 1900-talets början för att underlätta flottningen av timmer i området.

Sedimentet i sjön har provtagits på 7 olika platser jämnt fördelade över sjöns yta. Provtagningen utfördes den 29/3 -93 då sjön var istäckt. Vid provtagningen av sediment har två olika tekniker används, dels en modifierad kajak-provtagare (Blomqvist and Abrahamsson, 1985) och en *in situ* frysning av sedimentet enligt Renberg (1981).

Den modifierade kajak-provtagaren (se fig. 3.8.1) består av ett plexiglasrör med längden 0,5 m och diametern 62,5 mm. Röret får sjunka ned i sedimentet med hjälp av

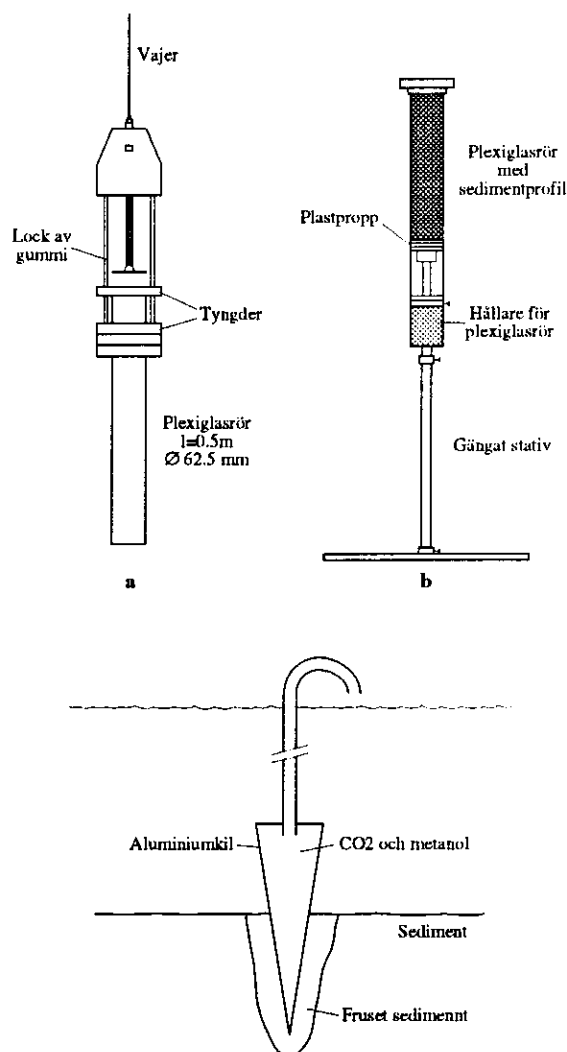


Fig. 3.8.1 Skiss över de två sedimentprovtagare som har används för att plocka upp sediment från sjön Småträskan. Överst visas den modifierade Kajakprovtagaren, under syns provtagaren för in situ frysning av sediment.

tyngder monterade på provtagarens övre del. Ett lock tillsluter plexiglasröret när det sjunkit så djupt i sedimentet som tyngderna tillåter. Därefter kan sedimentproppen tas upp. När sedimentproppen tagits upp sätts plexiglasröret i en gängad hållare som möjliggör en kontrollerad utskruvning av sedimentet och uppdelning i skikt av önskad tjocklek.

I alla 7 propparna som togs med den modifierade kajak-provtagaren delades sedimentproppen in i 1 cm skikt och överfördes till 1-liters frysplastpåsar. Innan finindelningen av sedimentproppen gjordes en okulär besiktning och beskrivning.

In situ frysning av sjösedimentet utfördes i en av punkterna i sjön. Denna teknik innebär att man trycker ner en ihålig kil av aluminium som är fylld med kolsyreis och metanol i sedimentet (se fig. 3.8.1). Sjösedimentet fryser sedan fast på utsidan av aluminiumkilen och kan plockas upp till ytan i ett helt ostört skick.

För att bestämma TS-halten i sedimentet har alla prover torkats vid 105°C. Torkningen av prover för de kemiska analyserna av spårelementen när kvicksilver ingår kräver att sedimentet torkas i högst 50°C.

Totalt har 41 sedimentprov analyserats med multielement-teknikerna ICP-AES och ICP-MS.

3.9 Fuktkammarförsök (humidity cell) och syra-bas räkning (ABA) på anrikningssand

I Boliden Mineral AB:s laboratorium på Rönnskärsverken har laktester utförts på anrikningssanden. De test som används är fuktkammarförsök (humidity cell) och syra-bas räkning (ABA) på anrikningssanden (Sobek, 1978).

Utifrån de kemiska analyserna från sandmagasinet har 8 stycken prov valts ut som representerar olika kemiska förhållande inom sandmagasinet. Fyra av proverna representerar en medelsammansättning för ovittrad sand. Sanden i dessa prov var grå till färgen och utan synliga tecken på oxidation av sulfidmineralen. Två av proverna togs ut från den oxiderade zonen. Dessa prover är tydligt roströda och har mycket låga halter av sulfidbundna metaller. Ett sandprov togs från en zon i sandmagasinet som innehåller höga halter av koppar och svavel. Det sista provet togs ut från den igenfyllda klarningsdammen strax nedströms sandmagasinet. Detta prov saknar finfraktionen som blev bortspolad i raset 1951-52, och innehåller mer sulfider än medelsanden i sandmagasinet. Provet visade inga tecken på sulfidoxidation.

För att bestämma de 8 sandprovernars statiska buffrande respektive försurande balans av reagerande mineral gjordes en syra-bas räkning (ABA). Metoden innebär att sandprover torkas vid rumstemperatur för att förhindra en forcerad oxidation och sönderbrytning av mineral. Om det är nödvändigt mals alternativt krossas materialet ned till under 2 mm. Sanden från Laver var i alla prover under 2 mm vilket uteslöt malsteget. Sedan väger man in 2,00 g av den torkade sanden som överförs till ett glaskärl. I glaskärlet med sanden tillsätts HCl och glaskärlet ställs i ett vattenbad som håller 90°C. Denna lösning får stå i 30 min, därefter kyls det hela till rumstemperatur. Saltsyran har nu förbrukat de buffrande mineralen och överskottet titreras bort med NaOH till pH 7. Den förbrukade mängden saltsyra räknas om till en neutralisationspotential (NP) som ges i kg CaCO₃/ton material.

För att bestämma den försurande potentialen (AP) i ett material utgår man ifrån den kemiska analysen av sandprovet. Svavelhalten i ett prov räknas om till den

ekvivalenta mängd CaCO_3 som behövs för att neutralisera den svavelsyra som bildas vid oxidation av sulfidmineral. Detta gör att även den försurande potentialen anges i $\text{kg CaCO}_3/\text{ton material}$.

Fuktkammarförsöken kräver 200 g sand som har torkats vid rumstemperatur. Denna sandmängd överförs till en plastlåda med lock som har två anslutningar, en för inkommande luft och en för utgående. Alla 8 sandproverna ansluts via en fördelare till en tryckluftskälla (se fig. 3.9 1). Den första lakomgången inleds med att sandproven fuktas med destillerat vatten, därefter låter man torr tryckluft passera genom laklådan i 3 dagar. Efter dessa dagar låter man fuktig luft passera i 3 dagar, på den 7:e dagen tillsätts 200 ml destillerat vatten till lådan. Det destillerade vattnet får stå i lådan i 1 timme, sedan dekanteras lakvattnet av och filtreras genom ett $0,45\mu\text{m}$ filter. Filtrerad mängd vatten, konduktivitet och pH registreras för varje laklåda. Efter lakningen av sanden sätts åter den torra luften på i 3 dagar och fuktig luft i 3 dagar och lakning med destillerat vatten. Denna sekvens upprepas 30 gånger för de 8 olika sandproverna.

Utifrån sambanden mellan pH och konduktivitet mot tiden valdes representativa prover ut för metall- och svaveljonanalys. Sanden från varje låda analyserades efter de fullbordade 30 lakomgångarna för att studera förändringen i kemisk sammansättning jämfört med ursprungsmaterialet.

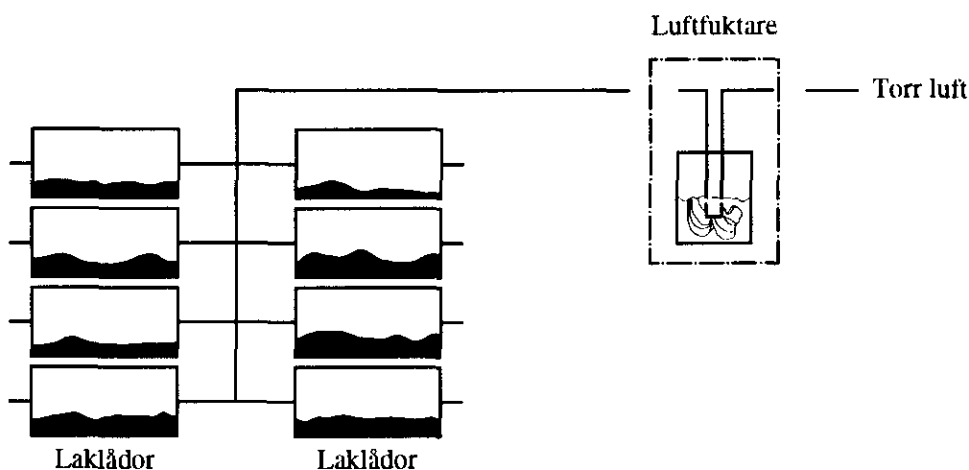


Fig. 3.9.1 Skiss över fuktkammarlakningens försöksuppställning.

Totalt har 98 filtrerade lakvattenprov och 8 sandprov analyserats med multielementteknikerna ICP-AES och ICP-MS.

4 RESULTAT OCH DISKUSSION

4.1 Metallbalansen inom sandmagasinet

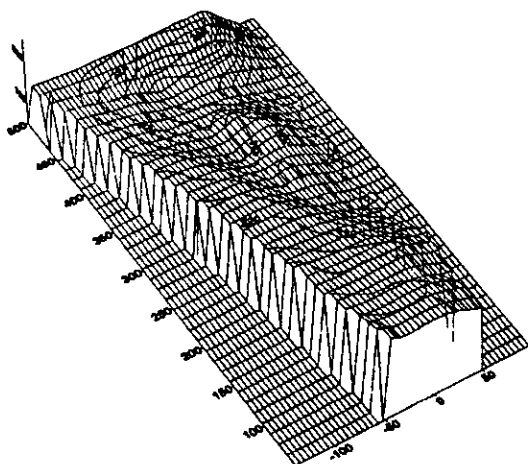
Studien av sandmagasinet i Laver har omfattat tidsserier av grundvatten, kemiska analyser av sanden, mineralogiska studier, röntgenanalyser, lakförsök, ytvattenanalyser, geofysiska och hydrologiska undersökningar. Detta omfattande datamaterial möjliggör en god förståelse för sandmagasinets geokemiska dynamik. Varje del av studien är värdefull och bidrar till att skapa en modell för sandmagasinets geokemiska utveckling och påverkan av omgivande ytvatten i framtiden.

Sandmagasinet i Laver ligger i en väl avgränsad dalsänka som kanaliserar grundvattenflödet i sänkans längsriktning. Dammraset 1951-52 rev med sig den sydliga sidan av sandmagasinet och skapade rasbranter. Ungefär mitt på magasinet finns ett grundvattenuppströmningsområde som har skapat en ravin in i magasinet. Vid schaktningarna som föregick revegeteringsarbetet 1974 avjämnades de högsta rasbranterna, men det är fortfarande idag en relativt ojämn överyta på magasinet (se fig. 4.1.1). Grundvattenytan i sandmagasinet är bestämd utifrån bormningarna och de områden där grundvattnet går idag (se fig. 4.1.1). Utifrån grundvattenytans lutning och permeabilitetsbestämningar har en ungefärlig transporthastighet för vattnet i grundvattenzonen bestämts. Den framräknade transporthastigheten är cirka 15 m/år. Blowes och Jambor, 1990 redovisar från en geokemisk och hydrologisk undersökning av sandmagasinet i Waite Amulet, Kanada, transporthastigheter för vatten i anrikningssanden på 0,004 till 5 m/år beroende på var i sandmagasinet man befinner sig. I kanterna av magasinet är den hydrauliska tryckgradienten stor och transporthastigheten 5 m/år gäller, i mitten av magasinet är tryckgradienten låg och transporthastigheten låg. Kornstorleksfördelningen i Waite Amulet överrensstämmer med kornstorleksfördelningen i Laver, tryckgradienten i sandmagasinet i Laver är dock högre än i Waite Amulets sandmagasin vilket ger högre transporthastigheter i Laver. Transporthastigheten 15 m/år verkar vara en rimlig uppskattning för sandmagasinet i Laver.

Från röntgenanalyserna och tunnslipen har den grundläggande mineralogin bestämts. Tunnslip från sanden visar att sulfidmineralen är i det närmaste helt bortoxiderade i den översta klart rostfärgade delen av sanden. De enda sulfider som finns kvar är enstaka korn av blyglans och sulfidkorn som är inneslutna i silikatmineral. Alla mineralkorn i oxidationszonen synes vara täckta av en rostbrun hinna av järnhydroxider. Om sulfidmineralen är täckta av oxider kan detta reducera vittringshastigheten avsevärt (Nicholson, 1990). Det går inte att avgöra utifrån tunnslipen om sulfiderna i sanden är täckta av oxider. Silikatmineralet biotit är också något angripet av vittring i den oxiderade zonen.

Tunnslip från sanden som inte är synligt oxiderad eller vittrad uppvisar ett antal sulfidmineral såsom magnetkis, kopparkis, pyrit, zinkblände och blyglans. Silikatmineral från den opåverkade zonen uppvisar inga förändringar. Det finns järnhydroxid utfällningar även på dessa nivåer i sanden, dock i en mindre omfattning än i den oxiderade zonen. I ett av tunnslipen, precis under grundvattenytan i en av profilerna,

Topografi



Grundvattenytans höjd

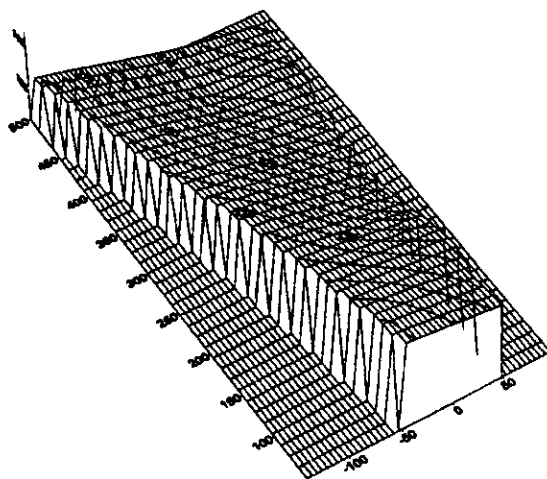


Fig. 4.1.1 3-dimensionell topografisk karta över sandmagasinets överyta och grundvattenyta.

fanns det sekundärt utfällda gipskristaller.

Några av tunnslipen var tagna från sanden i den igenfyllda klarningsdammen. Dessa tunnslip hade en större andel grovkomiga sulfider än sanden i övrigt och saknade finandelen av silikatmineralen. Sulfidmineralen har gravitativt anrikats pga sin högre densitet när klarningsdammen fylldes.

I tabell 4.1.1 redovisas de viktigaste mineralen i sandmagasinet. Mineralen är ordnade i fallande ordning efter förekomst.

Tabell 4.1.1 Ingående mineral i sandmagasinet i Laver.

Silikater och oxider		Sulfider	
Kvarts	SiO_2	Magnetkis	FeS
Plagioklas	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Kopparkis	CuFeS_2
Biotit	$\text{K}(\text{Fe,Mg})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Pyrit	FeS_2
Muskovit	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Zinkblände	ZnS
		Blyglans	PbS

Den kemiska analysen av de 60 sandproverna bekräftade att sanden är indelad i två distinkta zoner, en vittrad och oxiderad zon samt en ovittrad zon. Dessa två zoner skiljer sig åt genom dess innehåll av sulfidbundna metaller. Den oxiderade sanden är utarmad på sulfidbundna metaller i förhållande till den ovittrade sanden. Det finns även en övergångszon mellan dessa ytterligheter. De kemiska analyserna från denna övergångszon har utelämnats i medelvärdesbildningen. Tabell 4.1.2 visar medelvärdet av de två zonernas kemiska sammansättning. De silikatbundna elementen såsom kisel, aluminium, kalium, magnesium etc uppvisar inga förändringar i den oxiderade zonen jämfört med den ovittrade zonen. Det har givetvis skett en vittring av silikatmineralen men det är så små skillnader att det inte går att statistiskt säkert påvisa förändringen.

De sulfidbundna metallerna, kadmium, kobolt, koppar, nickel, zink samt svavel och uran uppvisar däremot stora förändringar.

Tabell 4.1.2 Medelvärden för den kemiska sammansättningen för anrikningssanden i Laver. Uppskattningen baseras på 29 prov och osäkerheten anges som $\pm$ en standardavvikelse.

	<u>Ovittrad sand</u> <u>vikts %$\pm$s</u>	<u>Oxiderad sand</u> <u>vikts %$\pm$s</u>
SiO_2	$69,9 \pm 0,9$	$70,5 \pm 0,7$
Al_2O_3	$12,7 \pm 0,3$	$12,7 \pm 0,6$
CaO	$2,39 \pm 0,16$	$2,05 \pm 0,19$
Fe_2O_3	$7,08 \pm 0,7$	$6,93 \pm 0,85$
K_2O	$1,89 \pm 0,16$	$2,20 \pm 0,27$
MgO	$1,50 \pm 0,15$	$1,21 \pm 0,14$

MnO	$0,25 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,04$
Na ₂ O	$2,75 \pm 0,22$	$2,57 \pm 0,23$
P ₂ O ₅	$0,08 \pm 0,008$	$0,08 \pm 0,012$
TiO ₂	$0,19 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$
LOI	$1,3 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$

	<u>ppm±s</u>	<u>ppm±s</u>
As	≈70	≈70
Ba	270 ± 39	337 ± 57
Be	$1,69 \pm 0,08$	$1,52 \pm 0,06$
Cd	$4,3 \pm 1,2$	$0,3 \pm 0,1$
Co	16 ± 5	$3,5 \pm 1,7$
Cr	59 ± 9	37 ± 10
Cu	1112 ± 372	183 ± 54
Hg	≈0,05	≈0,05
La	57 ± 16	35 ± 19
Li	$12,8 \pm 1,2$	$9,2 \pm 1,5$
Mo	29 ± 7	25 ± 8
Ni	$37,3 \pm 4,6$	$13,4 \pm 6,3$
Pb	$32,3 \pm 6,8$	$46,7 \pm 16,5$
Rb	$68,8 \pm 5,9$	$80,0 \pm 11,3$
S	7300 ± 1637	2142 ± 1033
Sc	$4,9 \pm 0,9$	$4,1 \pm 0,6$
Sn	$16,7 \pm 3,4$	$28,9 \pm 8,8$
Sr	147 ± 20	133 ± 23
Th	$6,5 \pm 0,4$	$4,5 \pm 1,5$
U	$4,4 \pm 0,6$	$1,9 \pm 0,1$
V	$43,2 \pm 3,9$	$39,9 \pm 3,4$
W	$23,4 \pm 6,3$	$20,1 \pm 5,7$
Y	$20,1 \pm 1,7$	$11,0 \pm 1,8$
Yb	$2,8 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$
Zn	1116 ± 233	194 ± 70
Zr	$117,5 \pm 8,3$	$106,5 \pm 8,4$

Om man plottar den vittrade sandens kemiska sammansättning mot den ovittrade ser man tydligt vilka element som har försvunnit från den vittrade zonen (se fig. 4.1.2). Alla element som faller under linjen med lutningen 1 har försvunnit i olika mängd. Denna plot visar att element som yttrium, lantan och litium också har vittrat bort från den oxiderade zonen.

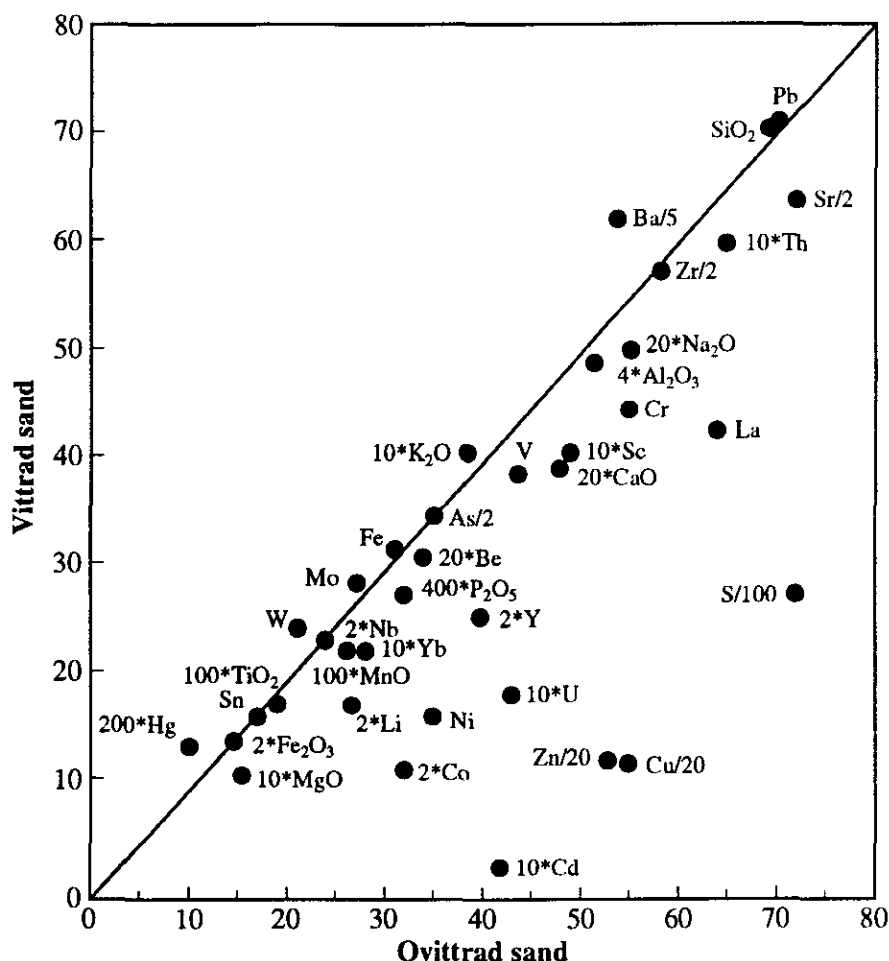


Fig. 4.1.2 Vittrad sand mot ovittrad sand. Alla element som faller under linjen med lutningen 1 har vittrat och försvunnit i olika mängder från den vittrade sanden. Alla huvudelement (SiO₂ osv.) anges i viktprocent och alla spärelement anges i ppm. Notera att flera element är skalade (10*Cd, 20*CaO osv.).

Vid besiktningen av borrhprofilerna såg man att det fanns två olika djup till vilket oxidationszonen hade nått. De profiler som borrhades vid den sydliga kanten av sandmagasinet hade oxidationszonen en mäktighet om cirka 0,55 m. I de borrhprofiler som var placerade i den norra delen av området uppmättes en mäktighet på 1,35 m. Man kan anta att den mindre mäktigheten på 0,55 m motsvarar oxidation från 1974 och framåt och mäktigheten 1,35 m från 1946 och framåt. Detta antagande bygger på att

schaktningsarbetena skalade av oxidationzonen i de sydliga områden och ovittrat material kom i dagen så att oxidationen började om. Från dessa antaganden kan man beräkna hur fort oxidationszonen avancerar nedåt varje år. De olika djupen ger samma värde på hastigheten för oxidationszonens utbredning nedåt, nämligen 2,8 cm/år. Detta tyder på att hastigheten av förloppet är linjärt med djupet.

Oxidationszonen kommer att avancera nedåt tills den träffar på grundvattenytan. Under denna är tillgången på syre starkt begränsad och oxidationen avstannar. Arean av sandmagasinet som ligger över grundvattenytan idag är 8,1 ha. Densiteten på sanden är bestämd till 1,45 g/cm³ och med en oxidationshastighet på 2,8 cm/år ger det att 3300 ton av sanden årligen är utsatt för oxidation. Från tabell 4.1.2 fås skillnaden i halt mellan ovittrad sand och vittrad. Man kan nu beräkna vilka mängder av de sulfidbundna metallerna och svavel som frigörs från oxidationszonen varje år (se tabell 4.1.3).

Tabell 4.1.3 Beräknad oxidation och borttransport av metaller och svavel från oxidationszonen i Laver sandmagasin. Arean av oxidationszonen är 8,1 ha vilket ger en mängd av oxiderad sand per år om ca 3300 ton .

Element	Oxidation/år (Kg/år)	Transport i bäcken idag (Kg/år)
Cd	13 ± 4	1,4
Co	40 ± 20	4,2
Cu	3000 ± 1400	120
Ni	80 ± 35	4,5
S	16900 ± 8800	16500
U	8 ± 2	0,35
Zn	3000 ± 1000	350

Vid en jämförelse av transporten av metaller och svavel i bäcken som avvattnar gruvområdet (se tabell 4.1.3, se även sektion 4.3 för vidare information) ser man att ungefär 5-10 % av metallerna lämnar sandmagasinet, resten ackumuleras i sanden. Vittringen av svavel stämmer väl överens med transporten i bäcken. Vilket visar att svavlet som frigörs av vittring går rätt igenom sandmagasinet.

I sandmagasinet har 4 grundvattenrör provtagits i en tidsserie som startade i slutet av april och varade till mitten av oktober (se sektion 3.4). Rören som sitter i magasinet har beteckningarna 1, 2, 3 och 4. Rör 1 sitter på djupet 3 m, vilket är 2 m under grundvattenytan (se fig. 4.1.3). Rör 2, 3 och 4 sitter på samma ställe i magasinet men på olika djup (se fig. 2.2.1 och 4.1.3).

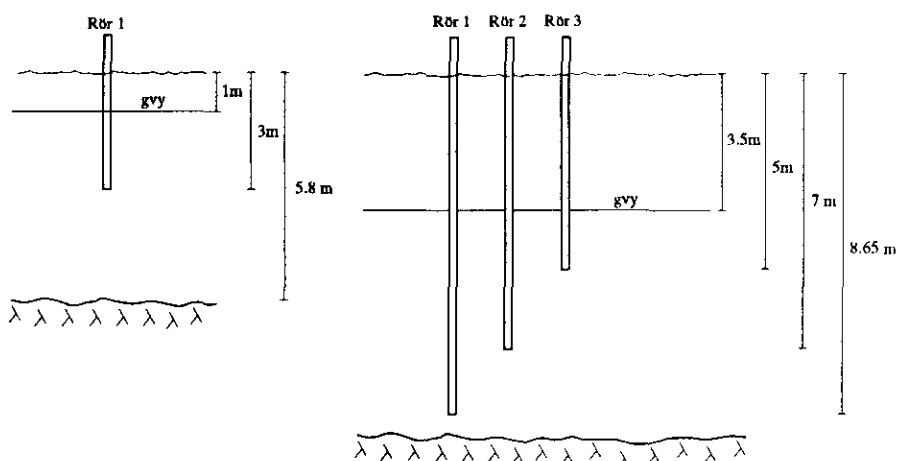


Fig. 4.1.3 Bild över grundvattenrörens vertikala placering i sandmagasinet. Se även figur 3.2.1 för rörens placering på sandmagasinets yta.

pH-mätningarna från grundvattnet visar att det inte är försurat (se fig. 4.1.4). Den buffertkapacitet som finns i sanden håller pH på en hög nivå. Rör 3 och 4 som ligger närmare grundvattenytan har ett något lägre pH än rör 2 som är beläget djupast, vilket tyder på att buffertkapaciteten i de ytligare rören sakta håller på att förbrukas. En annan förklaring till att pH är högt kan vara att de försurande vittringsprodukterna inte har hunnit ner till dessa nivåer i sandmagasinet.

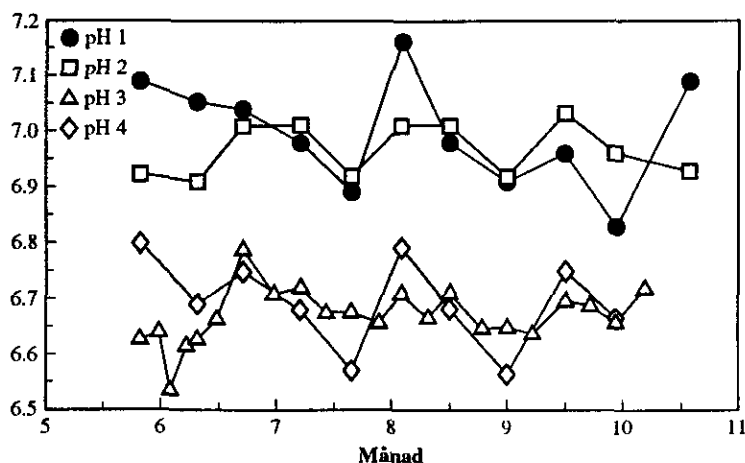


Fig. 4.1.4 Tidsvariationen av pH i grundvatten från sandmagasinet i Laver.

Av figur 4.1.5, där kalcium och svavel för de tre rören i profilen är plottade mot tiden, framgår att halterna av dessa joner har ett djupberoende. I rör 4 är det mycket höga halter av kalcium och svavel, vilket kan förklaras som nedsipprande surt vatten från oxidationzonen som neutraliseras på vägen. Rör 3 som ligger 2 m djupare har lägre halter och rör 2 som ligger djupast har de lägsta halterna. Denna haltförändring mot djupet i sanden tyder på att enbart de ytligare delarna av grundvattenzonen är påverkad av vittringsprodukter från oxidationszonen. Detta kan ha två förklaringar. Antingen har vattnet från vittringszonen inte hunnit ner till de djupare nivåerna, eller så är strömningen av vatten i grundvattenzonen koncentrerad till de ytligare delarna.

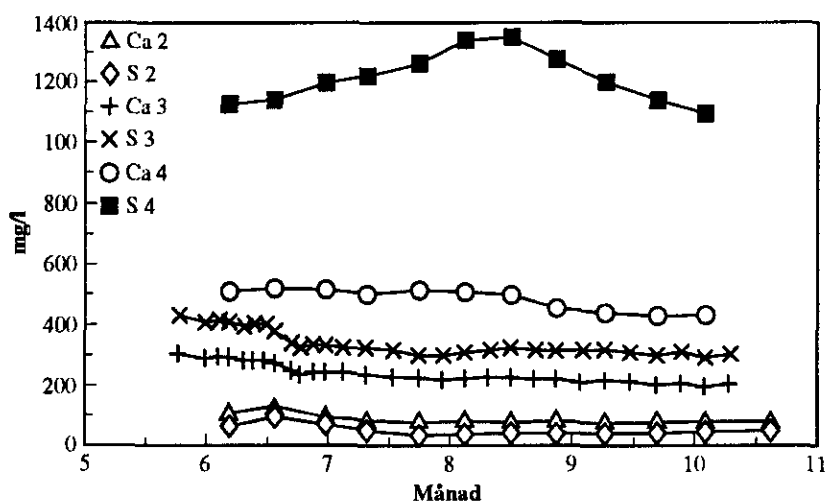


Fig. 4.1.5 Tidvariationen av löst kalcium och sulfat i grundvattnet från sandmagasinet i Laver. Halterna av kalcium och sulfat är angivna i mg/l.

Tungmetallhalterna i grundvattnet stöder beräkningarna från tabell 4.1.3, som säger att huvuddelen av de sulfidbundna metallerna stannar inom sandmagasinet. I figur 4.1.6 är kopparhalterna i rör 2, 3 och 4 plottade mot tiden. Halterna i grundvattnet är mycket låga i rör 2 och 3 som ligger djupast. I rör 4 är halterna något högre men fortfarande under halten i bäcken. De låga kopparhalterna i grundvattnet tyder på att det finns en sekundär anrikning av koppar någonstans mellan oxidationszonen och grundvattenzonen.

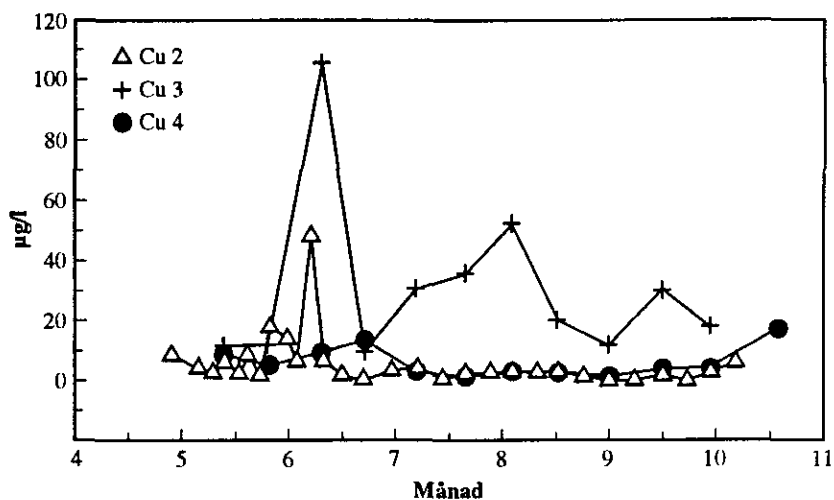


Fig. 4.1.6 Tidsvariationen av löst koppar i grundvattnet från sandmagasinet i Laver. Halten koppar är angiven i µg/l.

Zink uppför sig något annorlunda än koppar (se fig 4.1.7). Rör 2 och 3 har förhållandevis låga halter, dock betydligt högre än bäcken, men rör 4 uppvisar höga halter av zink under hela året. Troligtvis finns ingen distinkt sekundär anrikningszon för zink utan zink faller ut eller adsorberas över hela profilen.

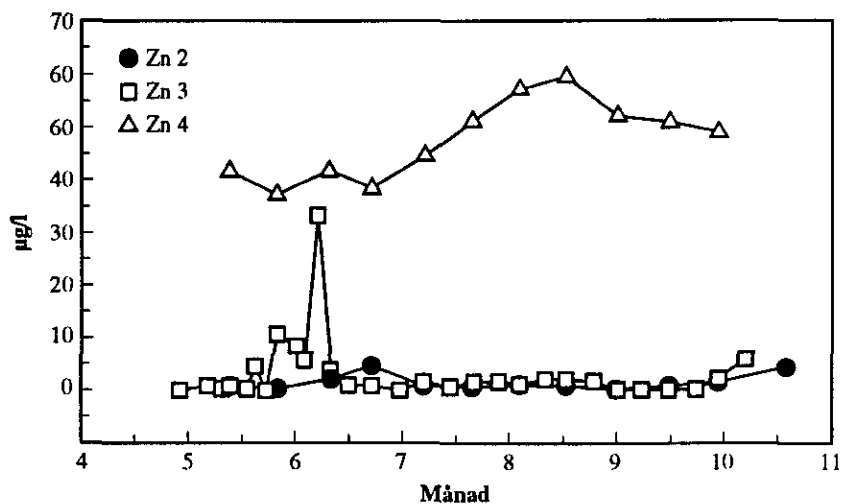


Fig. 4.1.7 Tidsvariationen av löst zink i grundvattnet från sandmagasinet i Laver. Halten zink är angiven i µg/l.

Utifrån de resultat som de kemiska analyserna av sanden och grundvattnet gett beslutades att en detaljerad profil i sanden skulle provtas. Denna profil skulle identifiera och vederlägga den sekundära anrikningszonen för koppar (se sektion 3.1). Den detaljerade profilen grävdes ner till 1 meters djup i sandmagasinets sydliga sida. I profilen fanns tre distinkta zoner, en rostfärgad oxidationszon ned till 0,55 m, under den en gråblå zon som var 0,1 m tjock och under det "vanlig" grå sand. I figur 4.1.8 är koppar och zink halterna plottade mot djupet i den detaljerade profilen. Man ser tydligt att

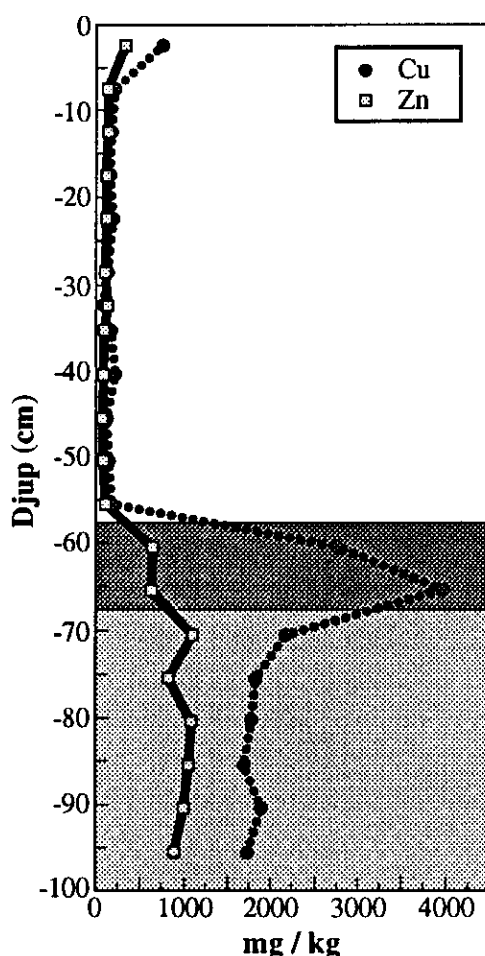


Fig. 4.1.8 Koppar- och zink halten i en profil i sandmagasinet tagen från överytan ner genom oxidationszonen, den sekundärt anrikade kopparzonen och en bit in i den ovittrade zonen. Koppar- och zinkhalterna är angivna i mg/kg (ppm).

koppar uppvisar en sekundär anrikning precis under den rostfärgade oxidationszonen. Under den 10 cm tjocka tydligt anrikade zonen är kopparhalterna också något förhöjda. Om man räknar ut summan av det masstillskott av koppar som finns i sekundäranrikningszonen, finner man att det nästan exakt stämmer med den förlorade mängden koppar i oxidationszonen. Detta tyder på att sekundäranrikningen av koppar är mycket effektiv. Zink uppvisar inga tendenser till sekundär anrikning i profilen utan vittrar och transporteras bort från oxidationszonen. Genom att gå tillbaka till de borrhprofiler som togs i oktober -92 kan man identifiera samma sekundäranrikning av koppar i alla profiler.

Genom att kombinera resultaten från de olika undersökningarna kan man ta fram en modell av hur sandmagasinet kemiskt uppför sig. Denna modell bygger på att koppar effektivt anrikas sekundärt i en distinkt zon, och att zink och de andra sulfidbundna metallerna fastnar i hela den ovittrade zonen (se fig. 4.1.9). Vittringsfronten i oxidationszonen avancerar nedåt med en hastighet av 2,8 cm per år och skjuter den sekundärt anrikade kopparzonen framför sig tills grundvattenytan nås. När dessa zoner når grundvattenytan är troligen all buffertförmåga i sanden slut och pH i grundvattnet blir lågt. Oxidationen av sulfidmineral avstannar också när oxidationszonen når grundvattenytan, dvs sanden som är deponerad under grundvattenytan kommer inte att bli oxiderad.

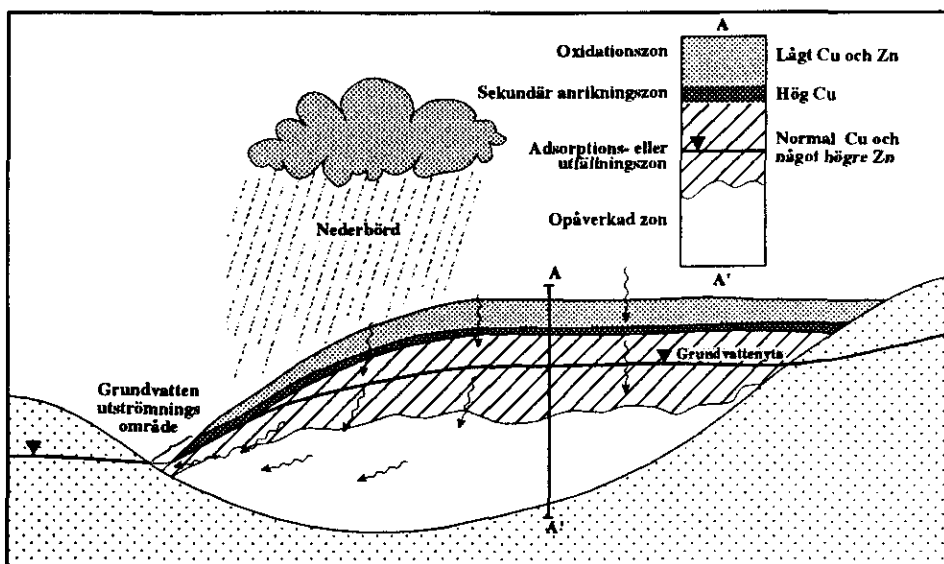


Fig. 4.1.9 En tvärsektion av en trolig modell av sandmagasinets dynamiska oxidation, vittring och transportmekanismer av tungmetaller.

Den geofysiska resistivitetskarteringen som utfördes i september -93 stöder denna tolkning. I denna undersökning mättes resistiviteten i sandmagasinet med en elektrisk metod. Resultatet är redovisat i figur 4.1.10. Man ser tydligt att resistiviteten är låg i de områden av sandmagasinet som ligger i svackor i terrängen. I dessa områden av sandmagasinet har troligtvis den sekundärt anrikade kopparzonen nått grundvattenytan och pH i grundvattnet är lågt. Vidare framgår att det är låg resistivitet i grundvattnet i den igenfyllda klarningsdammen, vilket tyder på att vatten med höga halter av joner och lågt pH transporteras ut mot utskoven.

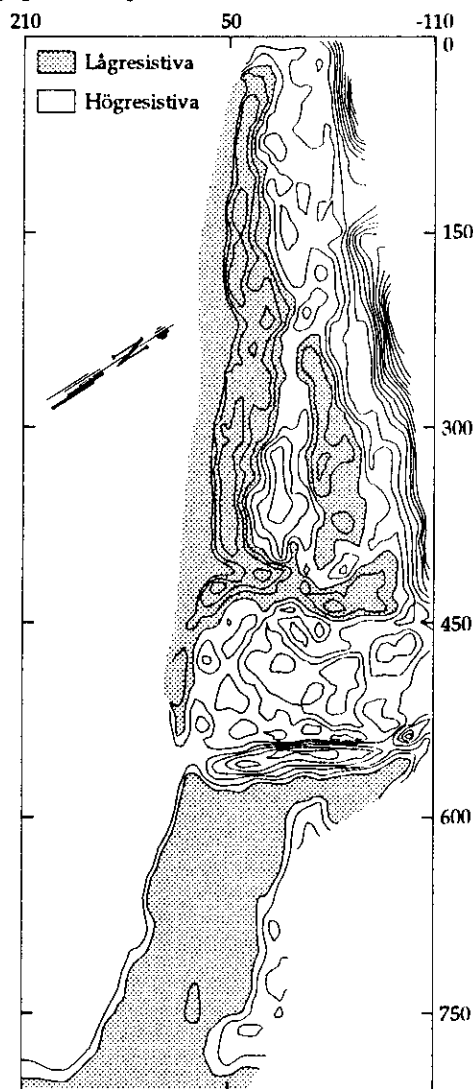


Fig. 4.1.10 Anomalikarta över den skenbara resistiviteten i sandmagasinet i Laver.

För att prediktera utläckaget av koppar och andra metaller i framtiden krävs en undersökning av hur den sekundärt anrikade kopparzonen uppför sig när den når grundvattenytan. Det är av största vikt att klarlägga om zonen löser upp sig och transporteras ut till ytvattnet. Fördröjningen av utläckaget som orsakas av den hydrauliska uppehållstiden i sandmagasinet är också svår att uppskatta, men från permeabilitetsbestämningen och grundvattenytans lutning verkar en fördröjning på 20 år inte vara orimligt.

Från de båda ytkartorna av topografin respektive grundvattenytan (se fig. 4.1.1) kan man beräkna hur stor del av arean av sandmagasinet som når grundvattenytan varje år om man antar att oxidationen avancerar med 2,8 cm/år nedåt. Från början är hela magasinssytan över grundvattenytan men inom 100 år har mer än 90% av arean nått grundvattenytan och den kraftiga oxidationen av sulfidmineral har upphört.

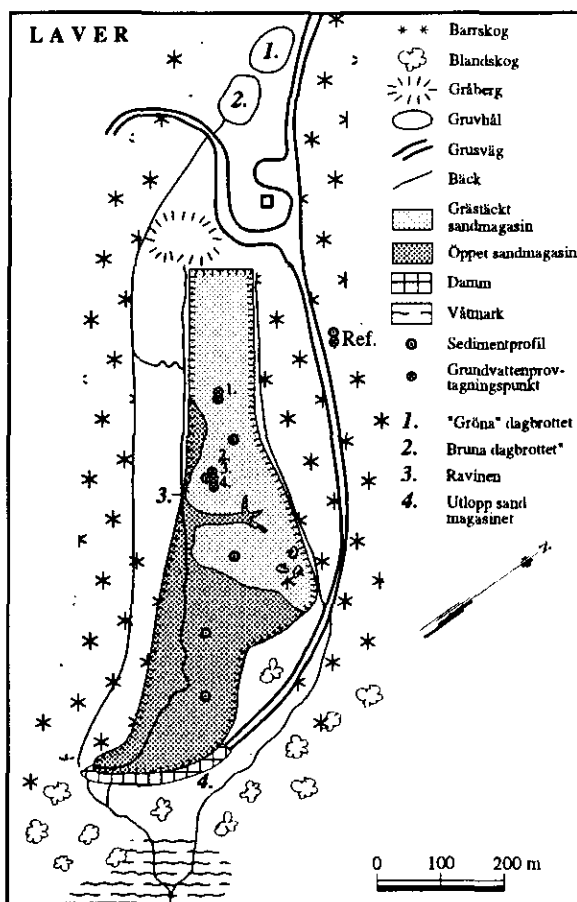


Fig. 4.1.11 Karta över de provtagningspunkter av löst fas inom gruvområdet som togs i augusti 1994.

Det finns då i princip två olika extremscenarier som kan inträffa. I det första antas den sekundära anrikningszonen inte lösa upp sig, utan den koppar som når ytvattnet idag beror på att den sekundära fastläggningen inte är total utan släpper igenom cirka 5-10% koppar. Detta betyder att utläckaget kommer att minska hela tiden pga att oxidationszonen når grundvattenytan och oxidationen upphör.

I scenario två antas den sekundärt anrikade kopparzonen lösa upp sig när den når grundvattenytan. Modellberäkningar med detta antagande säger att kopparhalterna och utläckaget kan komma att mångdubblas i framtiden. Ytterligare studier behövs för kinetiken av upplösningen av sekundärzonen när den stöter på grundvattenytan.

De fyra prov (se fig. 4.1.11) av den lösta halten som togs inom sandmagasinet visar på måttliga metallhalter (se tabell 4.1.4). Prov 1 och 2 togs i dagbrotten och har höga pH-värden och låga kopparhalter. Det prov som är taget i ravinen hade lågt pH-värde och en måttlig kopparhalt. Provpunkt 4, som är vid utskovet från magasinet, hade lågt pH-värde och måttlig kopparhalt. De kopparhalter som finns i dessa prover kan inte förklara den halt som finns uppmätt i bäcken längre nedströms om man tar hänsyn till utspädningen längs bäcken.

Tabell 4.1.4 De fyra provpunkterna av löst fas inom sandmagasinet.

Punkt	pH	Cu (µg/l)	Zn (µg/l)
1	6,35	73	251
2	6,30	22	138
3	3,45	356	3860
4	3,04	291	1310

Det är av yttersta vikt att klarlägga hur den sekundärt anrikade kopparzonen kommer att uppföras sig när den når grundvattenytan. Följande tre undersökningar, som inte har inrymts i föreliggande projekt, måste genomföras för att kunna prediktera utläckaget av koppar och andra metaller i framtiden:

- Fastställa om sekundäranrikningszonen löser upp sig genom:
 - Fältundersökning av profil i sandmagasinet med sekundäranrikningszon som har nått grundvattenytan.
 - Labförsök för att fastställa med vilken hastighet och i vilka kemiska miljöer som upplösningen sker.
 - Termodynamisk löslighetsmodellering utifrån kända kemiska data.

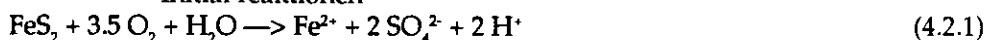
- Upprätta en mer detaljerad topografisk karta över mark- samt grundvattenytans läge.
- Försöka "hitta" grundvattenflöden som har höga kopparhalter.

4.2 Lakförsök

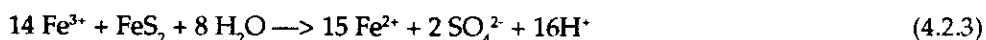
I gruvavfall och andra geologiska material finns det ett antal primära mineral som är syraproducerande. Till denna grupp av mineral räknas pyrit, markasit (FeS_2), magnetkis (FeS), kopparkis (CuFeS_2), arsenikkis (FeAsS) och en del andra metallsulfider. Mängden syra som produceras är beroende av metall/svavel förhållandet i sulfiderna, vilken oxidant som är aktiv (O_2 resp. Fe^{3+}) och vilka sekundära amorfa eller kristallina mineral som fälls ut.

Vid oxidation av t ex pyrit är det en stor skillnad på mängden syra som produceras beroende på vilket oxidant som används, enligt Singer och Stumm, 1970;

Initial reaktionen



Bakteriellt katalyserad



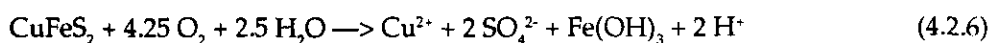
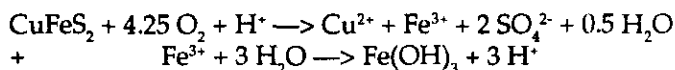
I reaktion 4.2.1 produceras 2 mol protoner för varje mol pyrit som oxideras med molekylärt syre, men i reaktion 4.2.3 produceras 16 mol protoner för varje mol pyrit som oxideras av trevärd järnjoner. Reaktion 4.2.2 ger att 1 mol protoner konsumeras för att oxidera upp tvåvärt järn till trevärt. Denna serie av reaktioner visar att oxidation av pyrit kan fortsätta så länge det finns enkälla för trevärda järnjoner, även om syretillförseln skärs av. Möjliga källor för trevärda järnjoner är sekundärt utfällda järnsulfater och järn oxid-hydroxider. Trevärda järnjoner kan oxidera även andra sulfidmineral med syraproduktion som följd enligt;



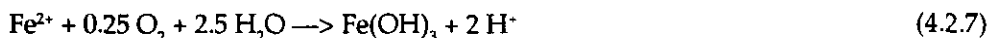
Denna reaktion (4.2.4) ger 8 mol protoner i lösning, till skillnad från oxidation av blyglans med syre enligt reaktion 4.2.5 som inte ger något syratillskott;



När antalet protoner i lösning ökar, m a o pH sjunker, påskyndas oxidationen av andra sulfider. Om pH sjunker till under 4 blir även acidofila (syraälskande) bakterier mer aktiva och kan katalysera oxidationsförloppet till mångdubbla hastigheter. Reaktion 4.2.6 är ett exempel på en mikrobiellt katalyserad oxidation av kopparkis med syre och utfällning av järn oxid-hydroxid.



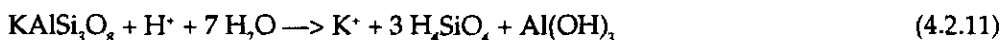
Hydrolysis och utfällning av metallkationer som frigjorts till den lösta fasen genom sulfidvittring är en viktig syraproducent. De utfällda oxid-hydroxiderna kan även fungera som en källa för oxidationsmedel. Reaktionerna 4.2.7, 4.2.8 och 4.2.9 är exempel på utfällning av oxid-hydroxider av metalljoner.



Den syra som produceras av oxidation och utfällningsreaktioner buffras av ett antal olika mineral och adsorptionsprocesser. De olika buffrande mineral som finns delas in i tre grupper; karbonater, aluminiumsilikater och oxidhydroxider. Upplösning av karbonater som kalcit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) och aragonit (CaCO_3) ger Ca^{2+} , Mg^{2+} , H_2CO_3 , HCO_3^- eller CO_3^{2-} i lösning. Karbonatbuffring sker i pH-intervallet 5,5 till 6,9.



Upplösning av aluminiumsilikater som kalifältspat (KAlSi_3O_8) och muskovit ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) frigör Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ och Si och konsumerar protoner enligt reaktion 4.2.11 och 4.2.12. Aluminiumsilikaternas upplösning och buffertkapacitet ökar med sänkt pH.



Upplösningen av oxid-hydroxider konsumerar protoner och frigör Fe^{3+} , Al^{3+} och adsorberade element. Aluminium oxid-hydroxider buffrar i pH-intervallet 3,7 till 4,3 (4.2.13) medan järn oxid-hydroxider buffrar i intervallet 3,0 - 3,7 (4.2.14).



Från de olika borrprofilerna i sandmagasinet har 8 prov tagits ut för att bestämma vittringsbenägenheten. Tabell 4.2.1 visar vilka åtta prov som tagits ut. De finns närmare beskrivna i sektion 3.9.

Tabell 4.2.1 Beskrivning av de olika laklådorna från fuktkammarförsöket.

Provnr.	Lådnr.	Djup	Beskrivning	NP	AP	APP
92732	5	-9	rost, oxiderat	2,1	9,4	-7,3
92760	6	-6,9	medelsand	6,8	31,2	-24,4
92810	7	-1,3	sek.anrik.	5,1	34,4	-29,3
92824	8	-5	rost, oxiderat	6,0	9,4	-8,8
92844	9	-5,5	medelsand	5,6	21,9	-16,3
92861	10	-8,1	medelsand	9,2	34,4	-25,2
92886	11	-2,9	medelsand	5,6	34,4	-28,8
92899	12	-3	mycket sulfider	4,1	50	-45,9

Syra-bas räkningen (ABA) på de åtta proverna visar att alla prov faller inom kategorin syraproducerande. Proverna 5 och 8 som är tagna från oxidationszonen och borde vara helt förbrukade på buffrande kapacitet visar ändå på neutralisationpotentialer (NP) på 2,1 respektive 6 kg. Detta kan förklaras med en buffring av oxid-hydroxider enligt reaktionerna 4.2.13 och 4.2.14, vilket stämmer bra överens med de uppmätta pH-värdena på 4,0-4,5. Den syraproducerande potentialen (AP) på 9,4 i de oxiderade proven kan förklaras med rester av sulfidmineral samt sekundära sulfatmineral. Analysmetoden för sanden skiljer inte mellan sulfidbundet och sulfatbundet svavel utan läser enbart totalhalten av svavel. Provet 7 som är sekundärt anrikt på koppar och svavel har också en viss buffertkapacitet, 5,1, men ett betydligt högre värde på AP, 34,4. Detta värde behöver inte betyda att allt svavel föreligger som sulfider utan mer troligt är svavelinnehållet representerat av sekundärt utfällda sulfater eller adsorberade sulfationer.

Lakningen av proverna 6, 9, 10 och 11, som representerar ett medelvärde av ovittrad sand visar att alla prov har en nettoproduktion av syra. Det finns ett samband mellan NP och vilket djup i sandmagasinet som provet är hämtat. I de två prover, 6 och 10, som är tagna på djupet finns en något högre buffertkapacitet än för de två prover, 9 och 11, som är tagna lite mer ytligt. Detta tyder på att proven 9 och 11 inte är opåverkade av vittring utan buffertkapaciteten har påverkats. Sandprovets som innehåller mycket sulfider visar också tydligt att så är fallet. Ett AP på 50 samt NP på 4 gör detta prov till den starkaste kandidaten för att producera syra.

Fuktkammarförsök är en metod som har visat sig fungera väl med att förutsäga om ett gruvavfall kommer att generera surt vatten. Resultaten från fuktkammarförsöken visar att alla åtta proven genererar surt lakvatten. I de två proven, 5 och 8 som är tagna från oxidationszonen, ligger pH på 4 till 4,5 under alla 30 veckor (fig. 4.2.1). Denna pH-nivå tyder på att aluminium oxid-hydroxider buffrar den lilla mängd syra som produceras av de kvarvarande sulfiderna. Halterna av kationer och löst kisel tyder på att även silikaterna buffrar protoner. De lösta halter av koppar och zink, 0,5-1,0 mg/l, som finns i lakvattnet är troligen en kombinerad effekt av sulfidvittring och desorption från oxid-hydroxider när dessa löser upp sig vid buffringen.

Det prov som betecknas sekundär anrikning håller ett konstant pH på 3,7 under de första 20 veckorna följt av en lätt uppgång till cirka 3,8-3,9 de sista 10 veckorna (fig. 4.2.1). Detta prov uppvisar mycket höga lösta halter av koppar och svavel.

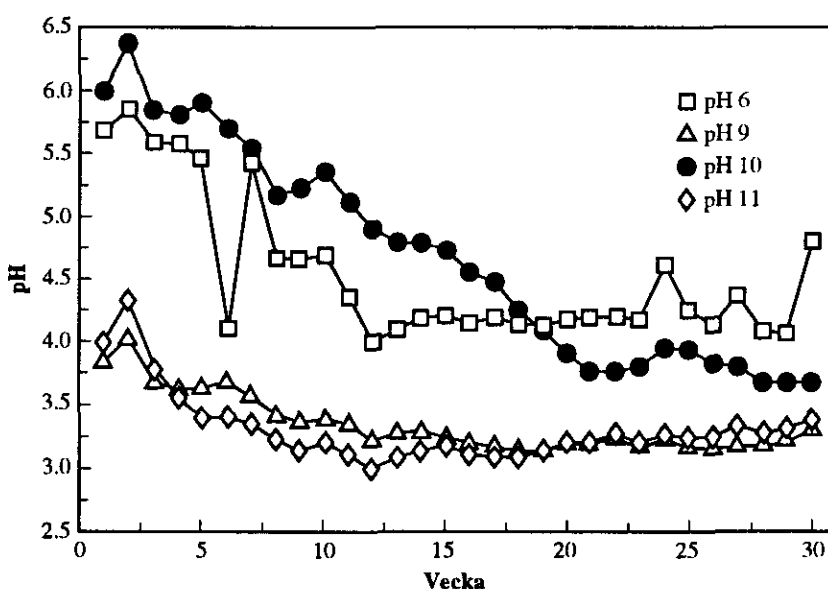


Fig. 4.2.1 pH-utvecklingen med tiden i fuktkammarförsöken för cellerna med oxiderad sand, sekundärt anrikad sand och sand från den igenfyllda klarningsdammen. Försöket löpte över 30 veckor.

Kopparhalterna är mellan 70-180 mg/l och svavelhalterna 90-250 mg/l under hela lakperioden. Koppar och svavel är de dominerande jonerna i laklösningen. Dessa höga halter visar att den sekundärt anrikade zonen i sandmagasinet är löslig under oxiderande förhållande. Från de prover som togs på sekundärt utfällda mineral på sandmagasinets överyta (se sektion 3.1) visar röntgenanalyser att det är kopparsulfat, chalcantit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Denna sulfat finns också omnämnd i litteraturen som ett

vanligt förekommande sekundärt mineral i gruvavfall (Williams, 1990). Utifrån löslighetsdata kan man beräkna jämviktskonstanten för upplösning av chalcantit enligt:



Log K för denna reaktion är lika med -2,65. Om man beräknar produkten för de koppar och svavelhalter som finns i laklösningarna och logaritmerar dessa finner man att det blir ungefär -2,6. Detta tyder på att chalcantits löslighetsjämvikt styr halterna av koppar och svavel i laklösningen från den sekundärt anrikade zonen.

I figur 4.2.1 ses pH-utvecklingen med tiden för de fyra prov som är ett medelvärde för en icke oxiderad sand från sandmagasinet. Det finns en klar skillnad i både start pH och vidare pH-sänkning mellan de prov som är tagna från de djupare nivåerna i sandmagasinet (6 och 10) och de något ytligare proven. Start-pH för de helt opåverkade sandproverna är cirka 5,7-5,9, vilket motsvarar buffring av karbonater enligt reaktion 4.2.10. pH-sänkning för dessa prov går sedan snabbt. Efter 12 respektive 20 veckor är pH cirka 4 för bägge proven och all karbonat är förbrukad som buffring. pH buffras nu av upplösning av aluminiumoxid-hydroxider och silikater enligt reaktionerna 4.2.11-13. Skillnaden på 8 veckor mellan proven kan förklaras med en liten skillnad i NP. Båda proven har likvärdig AP. Att denna lilla skillnad i neutralisationpotential kan slå igenom i fuktkammarförsöken tyder på att ABA är en mycket väl fungerande metod för anrikningssanden i Laver.

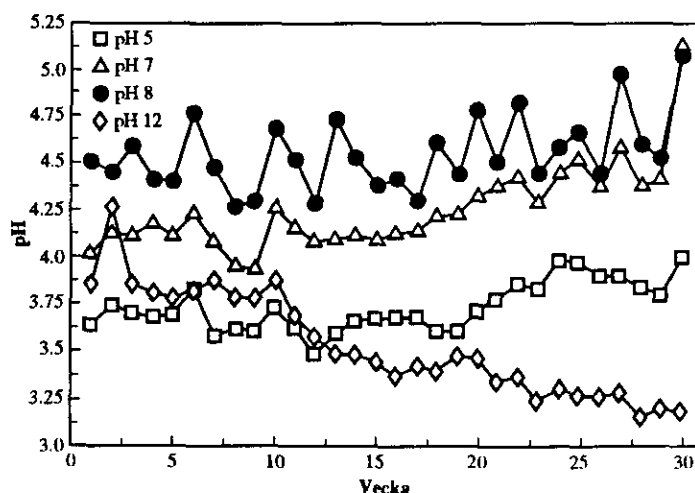


Fig. 4.2.2 pH-utvecklingen med tiden i fuktkammarförsöken för cellerna med "opåverkad" anrikningssand. Försöket löpte över 30 veckor.

De två prov som har lägre NP, 9 och 11, har också ett mycket lågt start-pH på cirka 4. I detta läget sker buffringen av aluminiumoxid-hydroxider och silikatupplösning. Efter cirka 5 veckor sker ytterligare en pH-sänkning till pH 3,1 vilket motsvarar buffring av järnoxid-hydroxider enligt reaktion 4.2.14. För att nå detta pH för de prov som har den högre NP, 6 och 10, skulle man troligen varit tvungen att låta försöket fortgå ytterligare 30 veckor. Genom att kombinera prov 9 och 10 kan man få en uppfattning om hur en lakning av proven 6 och 10 skulle uppfört sig vid en testlängd om 60 veckor (se fig. 4.2.3). Detta ger då en bra bild av resultaten för en helt opåverkad sand.

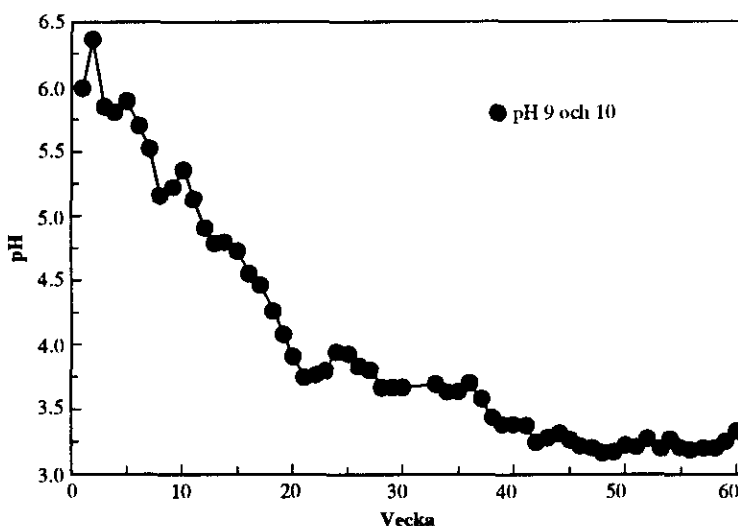


Fig. 4.2.3 Trolig pH-utvecklingen för cell 10 om försöket fått fortgå i 60 veckor.

När man plottar de analyserade halterna av koppar, zink och svavel för prov 9 (se fig. 4.2.4) ser man att halterna stabiliserar sig på en hög och konstant nivå. Detta gäller för alla sulfidbundna metaller och vissa av huvudelementen. Om man utgår från denna konstanta haltnivå och säger att det motsvarar vittrings-hastigheten för sulfider och silikater kan man räkna ut vilka mängder av lösta joner som frigörs till vattenfasen i lakförsöken enligt:

$$X_i = (C_i \cdot V) / m$$

X_i = Vittringsproduktionen av ett element (mg/g vecka)

C_i = Halten av elementet i lakösningen (mg/l)

V = Volymen av laktösningen (l)

m = Invägd mängd material i laklådan (g)

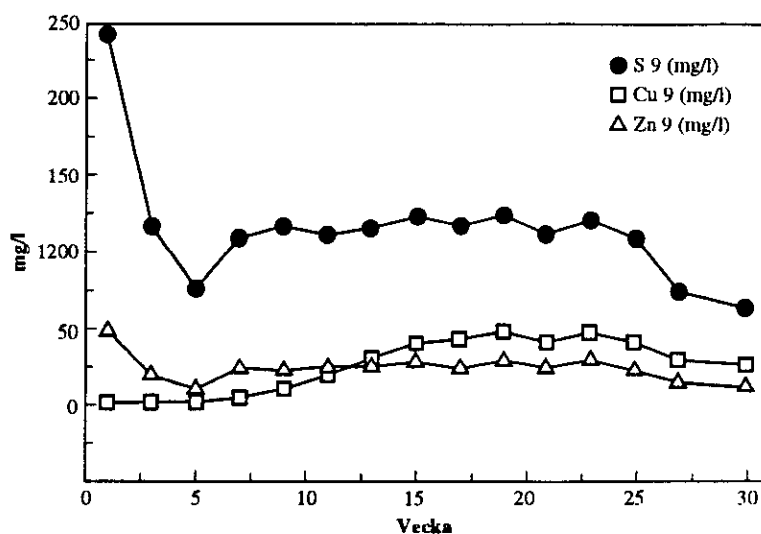


Fig. 4.2.4 Hållutvecklingen, under 30 veckor, av koppar, zink och svavel i cell 9. Halterna är angivna i mg/l.

Från försök 9 och 11 där pH har gått ner till cirka 3,1 har 8 analyser tagits ut för att beräkna utlakningsmängderna. Vid detta låga pH är vittringen maximal. Medelvärdet av dessa beräkningar finns redovisade i tabell 4.2.1.

Tabell 4.2.2 Medelvärden för utlakningshastigheten av silikat och sulfidbundna element.

Element	Utlakningshastighet g/ton vecka (mg/ton vecka)*	El. forts.	Utlakn. forts.
Si	4,1 ± 0,7	Co	0,3 ± 0,1
Ca	12 ± 3	Cu	31 ± 7
K	2,3 ± 0,4	Li*	46 ± 7
Mg	7,7 ± 1,3	Ni	0,3 ± 0,1
Mn	1,4 ± 0,3	Rb*	92 ± 15
Na	0,7 ± 0,1	S	88 ± 12
Ba*	1,6 ± 0,5	Sr*	5,5 ± 2,2
Cd*	110 ± 20	U*	38 ± 16
Al	17 ± 3	Zn	20 ± 4

I sektion 4.1, tabell 4.1.3 är oxidationen och frigörandet av element per år från oxidationszonen beräknat utifrån data i sandmagasinet. Om man använder samma värde på mängden oxiderad sand per år, 3300 ton, och antar att vittringen pågår under 52 veckor/år kan man jämföra *in situ* vittringen med utlakningshastigheten från lakförsöken (tabell 4.2.2). Denna jämförelse finns redovisad i tabell 4.2.3.

Tabell 4.2.3 *In situ vittringen jämfört med utlakningshastigheten från lakförsöken.*

Element	Oxidation/år (Kg/år)	Beräknat från FK-lakn.
Cd	13 ± 4	19 ± 3
Co	40 ± 20	50 ± 15
Cu	3000 ± 1400	5400 ± 1300
Ni	80 ± 35	50 ± 20
S	16900 ± 8800	15100 ± 2000
U	8 ± 2	6 ± 3
Zn	3000 ± 1000	3500 ± 700

Överensstämmelsen mellan lakförsök och fältobservationen är mycket god för de sulfidbundna metallerna och svavel. Fuktkammarförsöken fungerar således mycket bra vad gäller att beskriva de kemiska förhållanden som råder i sandmagasinet i Laver.

I figur 4.2.5 är löst svavel i försök 6, 9, 10, 11 och 12 plottat mot pH. Det framgår tydligt att halten av löst svavel ökar kraftigt när pH sjunker under 4. Detta kan bero på ökad bakteriellt katalyserad lakning, frisläppande av adsorberade joner eller en upplösning av ett sekundärt utfällt mineral.

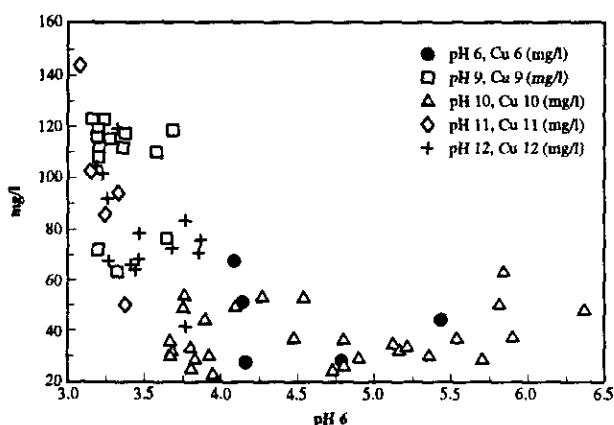


Fig. 4.2.5 *pH-beroendet av löst svavel för cellerna 6, 9, 10, 11 och 12. Halterna är angivna i mg/l.*

Koppar och zink uppvisar ett liknande pH beroende som svavel, men har en brantare övergång från låga halter i lösningen till höga halter i lösningen se figur 4.2.6 och 4.2.7. Det är viktigt att kunna fastställa vilka sekundära mineral som styr lösligheten för tungmetallerna och i vilka pH intervall som detta sker. Adsorptionens bidrag till att styra lösligheten för tungmetaller är också viktig att fastställa. En termodynamisk och kemisk löslighetsmodellering är nödvändig att genomföra. Frisläppande av adsorberade joner och upplösning av ett sekundärt mineral ger ett extra tillskott av joner i laktlösningen som inte är direkt relaterade till sulfidoxidation och man överskattar utlakningshastigheten given i tabell 4.2.2.

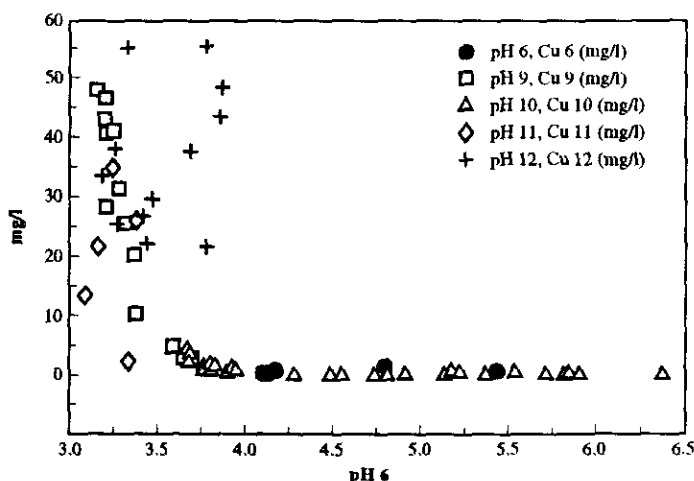


Fig. 4.2.6 pH-beroendet av löst koppar för cellerna 6, 9, 10, 11 och 12. Halterna är angivna i mg/l.

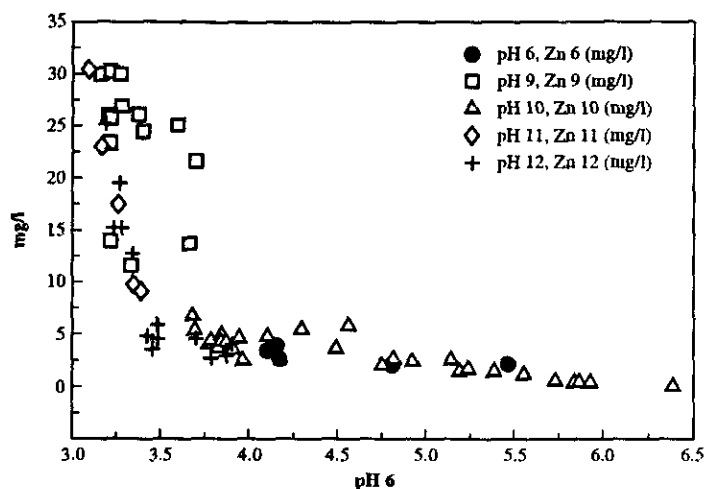


Fig. 4.2.7 pH-beroendet av löst zink för cellerna 6, 9, 10, 11 och 12. Halterna är angivna i mg/l.

Vid jämförelsen av den kemiska sammansättningen på de åtta olika sanderna före respektive efter fuktkammarförsöket, visar det sig att alla huvudelement såsom Ca, K, Mg, Fe, Si etc inte uppvisar någon detekterbar massförändring. De sulfidbundna tungmetallerna Cu, Cd, Co, Zn etc visar däremot på en massförlust om 20-50% av det totala innehållet. Svavel är det element som uppvisar den största massförlusten.

4.3 Ytvattnets geokemi

Tidsserieprovtagningen i Gråbergsbäcken resulterade i en stor mängd data både från löst och fast fas. I denna rapport kommer den lösta fasen att redovisas och en smärre del av tolkningarna av den suspenderade fasta fasen. Den fullständiga tolkningen av suspenderad fas och samspillet mellan suspenderad och löst fas har inte kunnat inkluderas i denna rapport.

Gråbergsbäcken är en liten bäck som avvattnar ett 5,44 km² stort område (se fig. 2.2.1). Provtagningssäsongen -93 var något nederbördsrikare än ett normalår. I figur 4.3.1 ser man regntillfällena och vilka mängder som kom vid varje tillfälle. Flödet i Gråbergsbäcken är inlagt i samma figur. Man ser tydligt att bäcken svarar direkt på nederbörd genom högre vattenföring. Nederbörden i slutet av maj, början på juni resulterade i en kraftig flödestopp. Att detta regn ger ett så kraftigt svar i flödet beror på att marken är mättad på vatten från snösmältningen och inget vatten magasineras i marken. Under sommaren kan liknande mängd nederbörd enbart ge måttliga öknings i bäckens flöde. Under den senare delen av sommaren och början på hösten ökar nederbörden och marken mättas återigen på vatten. Några dagars ihållande regn i mitten av augusti ger en markerad flödestopp i bäcken. Från första veckan i oktober faller nederbörden som snö, och inga större förändringar i flödet i bäcken kan noteras.

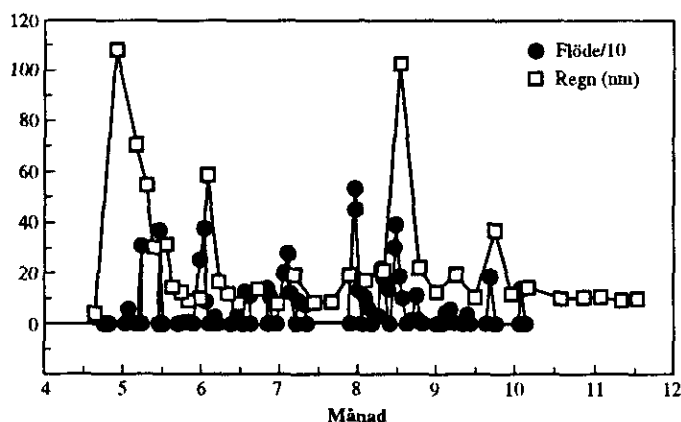


Fig. 4.3.1 Tidsserie över vattenflödet i Gråbergsbäcken och nederbörden i avrinningsområdet. Regnmängderna vid varje nederbördsstillfälle är angivna i mm. Vattenflödet i Gråbergsbäcken är givet i l/s (observera att flödet är skalat för att passa mot skalan för nederbörds mängden).

Vattentemperaturen i Gråbergsbäcken redovisas i figur 4.3.2. Den varma början på maj månad höjer temperaturen i bäcken till nästan 15°C direkt efter snösmältningen. Sedan blev det kallare igen och temperaturen steg sakta till cirka 20°C i mitten av juli. Därefter är sommaren slut i Laver och väntan på isläggningen börjar. Från mitten av oktober var bäcken isbelagd, och i slutet av november bottenfrös bäcken och provtagningen avslutades för säsongen.

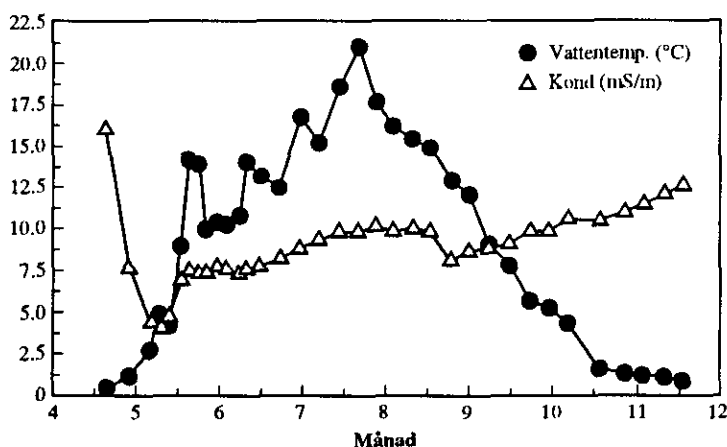


Fig. 4.3.2 Tidsserie över vattentemperatur och konduktiviteten i Gråbergsbäcken. Temperaturen är given i °C och konduktiviteten är given i mS/m.

Konduktivitetsens tidsvariation i Gråbergsbäcken under säsongen ses i figur 4.3.2. Den höga konduktiviteten innan snösmältningen beror av en hög andel grundvatten från dräneringsområdet och bottenvatten från den uppströms liggande dammen. När snösmältningen börjar sjunker konduktiviteten snabbt när smältvattnet späder bäckvattnet. Under sommaren stiger sedan konduktiviteten tills det börjar regna mer ihållande i augusti. Regnet späder bäckvattnet och konduktiviteten sjunker. Om man jämför flödesökningen i augusti (se figur 4.3.1) med nedgången i konduktivitet kan man notera att det är en liten förskjutning dem emellan. När flödesmaximum infaller är konduktiviteten fortfarande hög och den sjunker först efter det att flödet kulminerat. Detta beror på att det vatten som står för den största delen av flödesmängden är grundvatten som trycks ut av den sk. kolveffekten. När nederbörden infiltrerar de höglänta områdena i avrinningsområdet trycks grundvattnet upp i de låglänta områdena där bäckarna oftast är belägna. Marken i avrinningsområdet blir sedan delvis mättat, och ett yttligare grundvatten samt ytavrinning når bäcken och späder ut densamma. När de regniga dagarna är över stiger konduktiviteten kontinuerligt ända fram till provtagningen avslutats.

pH variationen över säsongen är plottade i figur 4.3.3, både punkt 1 och punkt 2 är redovisade. Punkt 1 är belägen före myren och punkt 2 efter myren (se sektion 3.5).

I punkt 1 börjar pH på 4,6 och stiger sedan under hela snösmältningen. Under hela sommaren ligger pH nära på konstant runt 5,2 för att under hösten gå ner mot 5. pH variationen i punkt 2 och myrens inverkan på bäckvattnet behandlas i sektion 4.4. Vidare kommer enbart tidsvariationen av elementen i punkt 1 att behandlas. Elementen uppför sig likadant i bägge punkterna med ett fåtal undantag. Det är dock värt att notera att pH i de bägge punkterna närmar sig varandra vid höglödestillfällena.

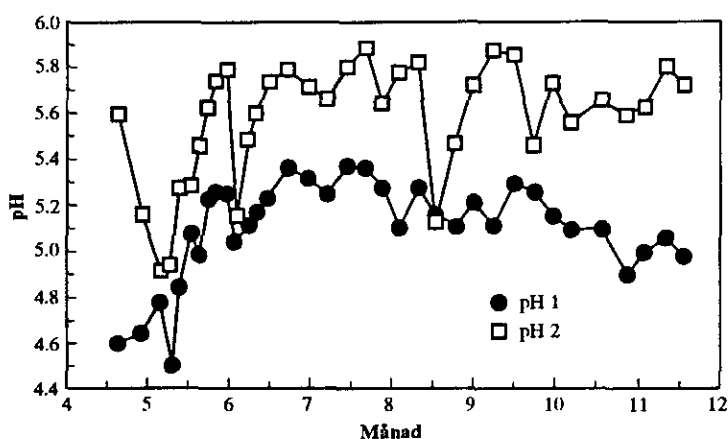


Fig. 4.3.3 Tidserie av pH i de två provtagningspunkterna P1 och P2., som är belägna före respektive efter myren i Laver. Provtagningen sträcker sig från slutet av april till slutet av november.

Medelvärden av halterna i bäcken över tidsseriens hela utsträckning från april till och med november finns redovisade i tabell 4.3.1. I denna tabell finns även medelhalten i löst fas från Kalixälven (Ingri, 1995 pers. kommunikation) som referensmaterial för ett vattendrag som inte är påverkat av vittringsprodukter från sulfidvittring. I tabellen ser man att nästan alla huvudelement, med undantag för natrium, är förhöjda i Gråbergsbäcken. Tillskottet av Ca-, K-, Mg- och Si-joner härrör från buffringsreaktioner från sulfidvittringen. Anledningen till att natrium inte visar någon förhöjning är att den natriumrika plagioklasmineralet albit är mer svårvittrat än kalciumrik plagioklas. Svavel i form av sulfat är kraftigt förhöjt pga sulfidvittring. Vad gäller spårelementen är de sulfidbundna metallerna och semimetallerna As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb och Zn förhöjda. Co, Cu och Zn är kraftigt förhöjda, troligtvis är även Cd kraftigt förhöjt mot den normala bakgrunden.

Tabell 4.3.1 Medelhalter av lösta fas i Laver och Kalixälven. Löst fas definieras som filtrerat vatten som passerar ett 0,45 µm filter. Bedömningsgrunder för metallhalter i ytvatten från Allmänna råd 90:4, 1990.

Element	Kalixälven (66 prov)	Laver (35 prov)	Laver/ Kalixälven	SNV:s bedömningsgrunder 90:4 (gäller för Laver)
mg/l				
Ca	4,6	8,7	1,9	
Fe	0,43	0,54	1,2	
K	0,6	1,4	2,3	
Mg	1,1	1,7	1,5	
Na	1,8	1,8	1	
S	1,6	11	6,9	
Si	2,7	4,9	1,8	
µg/l				
Al	16	439	27	
As	0,14	0,66	4,7	Låga halter (0,2-1,0)
Ba	8	8	1	
Cd	-	1,04	-	Mycket höga halter (>0,3)
Co	0,04	2,8	70	
Cr	-	0,1	-	Mycket låga halter (≤0,4)
Cu	0,47	83	177	Mycket höga halter (>5)
Li	-	2,25	-	
Mn	8	305	38	
Mo	0,34	0,22	0,65	
Ni	0,33	3,1	9,4	Låga halter (1-5)
Pb	0,04	0,17	4,2	Mycket låga halter (≤0,2)
Rb	1,1	3,4	3,1	
Sr	17	27,8	1,6	
Th	-	0,26	-	
U	0,19	0,22	1,1	
Zn	0,74	237	320	Mycket höga halter (>75)

Det stora flertalet av huvudelementen och vissa spårelement har ett likartat uppträdande i löst fas. Närmare bestämt gäller det Ca, K, Mg, Na, S, och Si av huvudelementen och Co, Li, Mn, Ni, Rb, Sr och Zn av spårelementen. I figur 4.3.4 är Ca, S och Si plottade mot tiden. Tidsberoendet är mycket likt konduktivitetens tidsberoende. Alla element som uppträder på detta viset har troligen samma källa, nämligen grundvattentillströmningen från avrinningsområdet. Denna tillförsel är

relativt konstant i sin kemiska sammansättning och mängd. Variation som finns i bäcken beror av spädning med regnvatten. Elementen med detta konservativa beteende är heller inte utsatta för några redoxreaktioner i bäckens pH intervall och redox nivå. Det finns heller inga sekundära mineral som dessa element är övermättade på i löst fas. Den mekanism som kan ändra deras uppträdande från det idealt konservativa är adsorptionsreaktioner med den suspenderade fasen och bäcksedimentet.

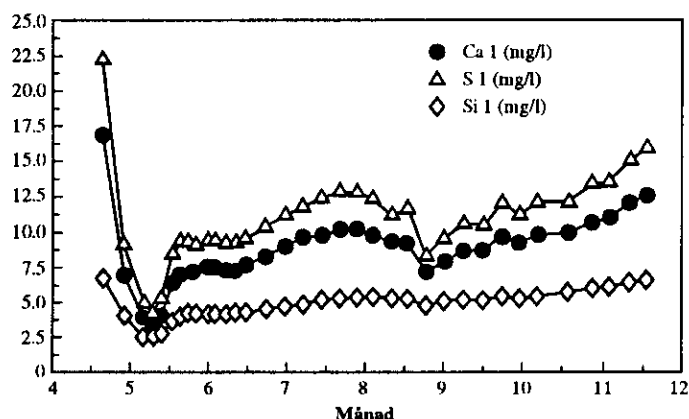


Fig. 4.3.4 Tidsserie av löst kalcium, svavel och kisel i Gråbergsbäcken, provpunkt 1. Alla halter är angivna i mg/l.

I figur 4.3.5 ses koppars och zinks tidsberoende i löst fas. Zink uppträder mycket likt Ca, S och Si i figur 4.3.4. Koppars har däremot ett helt annat uppträdande med nästan konstanta halter med hopp till andra nivåer som enda förändring.

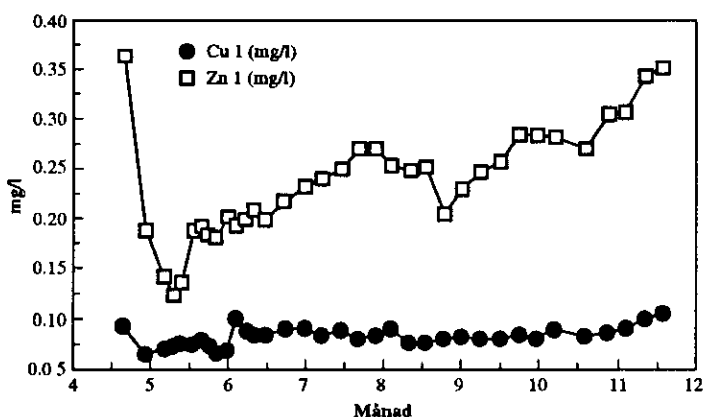


Fig. 4.3.5 Tidsserie av löst koppar och zink i Gråbergsbäcken, provpunkt 1. Alla halter är angivna i mg/l.

Ett idealt uppträdande konservativt element är svårt att hitta, men ett vedertaget antagande är att magnesium uppträder konservativt i den kemiska miljön som råder i bäcken. Genom att använda Mg som ett facit för hur ett konservativt element uppträder kan man normalisera bort spädningsförändringen för alla andra element. Normaliseringen går ut på att man dividerar alla element i provet med magnesiumhalten i provet. I figur 4.3.6 är koppar och zink magnesiumnormaliserade. Man ser tydligt alla förändringar från det konservativa beteendet genom att kvoten Cu/Mg eller Zn/Mg går upp eller ner. Båda elementen visar en kraftig uppgång under snösmältningen, vilket tyder på att sandmagasinets ytavrinning innehåller höga Cu och Zn halter. Därefter uppträder Zn nästan konservativt bortsett från en nivåförändring när nederbörds mängderna ökar i augusti. Koppar däremot har två kraftiga språng i kvoten. Efter varje språng tar det 4-6 veckor för kvoten att nå den nivå som var före språnget. Dessa språng i kvoten sker vid varje kraftig flödesökning i bäcken. Vid stor nederbörd och infiltration höjs grundvattenytan i sandmagasinet och når, i vissa delar, den sekundärt anrikade kopparzonen. I de partier av sandmagasinets yta som ligger nära grundvattenutströmningsområden kan uttransporten av kopparjoner vara snabb. Regnet tvättar också av sekundärt utfällda kopparsulfater på sandmagasinets överyta.

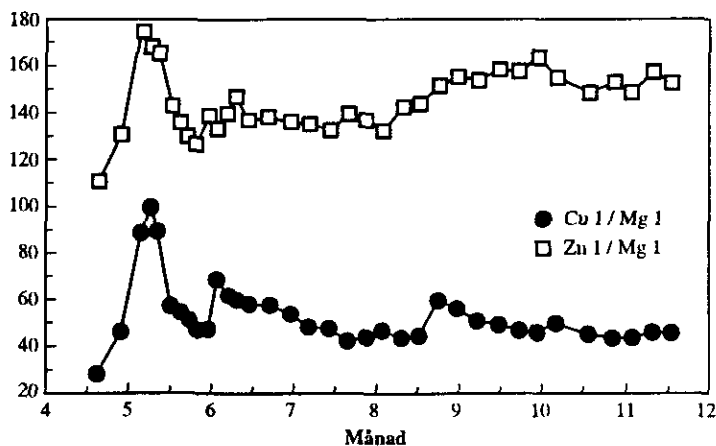


Fig. 4.3.6 Tidsserie av de magnesiumnormaliserade halterna av löst koppar och zink i provpunkt 1.

Genom att göra en enkel flödesmodell utifrån de uppmätta flödena (se fig. 4.3.1) över året, och genom att man vet halterna kan man mängdberäkna transporten i bäcken av alla element, se tabell 4.3.2. Provtagningen av flöde och halter har utförts i en tidsserie med högst en vecka mellan mätningarna. Detta medför att mängdberäkningen av metalltransporten har ett maximalt fel på 10 %.

Tabell 4.3.2 Transporten av metaller och soavel i Gråbergsbäcken.

Element	Transporten i bäcken kg/år	Element forts.	Transporten forts.
Ca	13300	Cr	0,27
Fe	1600	Cu	120
K	2300	Li	3,2
Mg	2600	Mn	480
Na	2900	Mo	0,3
S	16500	Ni	4,5
Si	7900	Pb	0,3
Al	650	Rb	5,5
As	1,3	Sr	44
Ba	14	Th	0,5
Cd	1,4	U	0,3
Co	4,2	Zn	350

Den suspenderade fasens uppträdande styr vissa spårelements geokemi (Karlsson et al, 1988; Johnson, 1986). Medelvärdet av hela tidseriens suspendatanalyser i tabell 4.3.3 ger en uppfattning om partiklarnas kemiska sammansättning. Den klart dominerande beståndsdelen i suspendaten är järn, till största delen järnoxid-hydroxider. Kisel är näst största komponenten och sitter troligtvis i detritalt silikatmaterial. Aluminium och kalcium har ungefär lika stora andelar av partiklarnas massa. Både aluminium och kalcium sitter troligen till största delen i det detritala materialet, men det kan också förekomma sekundärt bildade faser som aluminiumoxid-hydroxider och gips.

Tabell 4.3.3 Medelvärdet av den kemiska sammansättningen för partiklarna i Gråbergsbäcken.

Huvudelement som oxider, koppar och svavel	%
SiO ₂	10
Al ₂ O ₃	7,7
CaO	6,6
Fe ₂ O ₃	39
K ₂ O	1,9
MgO	1,9
MnO	0,12
Na ₂ O	0,9
P ₂ O ₅	0,6
TiO ₂	0,15
Cu	0,5
S	2,7

En suspenderad partikel består grovt sett av detritalt material (primära mineral såsom silikater), autigent material (sekundärt bildade mineral som oxid-hydroxider) och organiskt material. För att kunna studera övergången mellan löst fas och partiklar måste man normalisera bort den detritala komponentens andel av partikelns kemiska sammansättning. Detta görs genom att man identifierar ett element som i det närmaste enbart förekommer i det detritala andelen. Exempel på sådana element är Al, Ti och Zr. Aluminium är inget bra val i denna studie då det finns en stor andel icke-detritalt Al i suspendaten från den intensiva vittringen i sandmagasinet. Zirkonium är ett spårelement med låga halter i suspendatet så det är heller inget bra val. Titan är dock ett element som uppfyller alla kriterier för normaliseringen. I figur 4.3.7 är halten TiO₂ i suspendat plottad mot tiden. Här ser man tydligt en uppgång under snösmältningen då mycket detritalt material eroderar och sköljs med bäcken. Vid varje flödesökning ökar erosionen av detritalt material och halten Ti i partiklarna stiger.

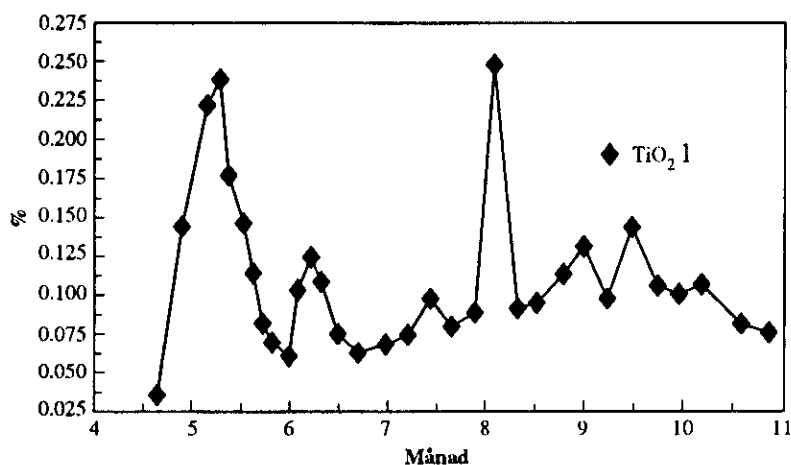


Fig. 4.3.7 Tidsserie av den partikulära transporten av TiO_2 i Gråbergsbäcken, provpunkt 1. Titanhalten i partiklarna är given i viktsprocent.

Adsorptionen av spårelement till oxid-hydroxider är ett välkänt fenomen (Karlsson et al, 1988; Johnson, 1986). Figur 4.3.8 visar andelen koppar som finns i löst fas som funktion av pH. Detta visar att adsorptionen av koppar till partiklar ökar när pH ökar. Huvuddelen av kopparn transporteras ändå i löst fas.

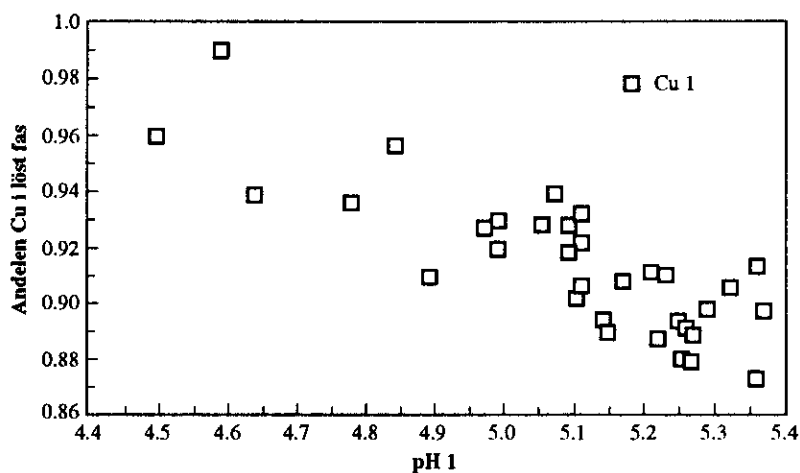


Fig. 4.3.8 Andelen koppar i löst fas av den totala koppartransporten som funktion av pH, uppmätt i provpunkt 1.

4.4 Myrens geokemi

Myrmark har en viss förmåga att adsorbera lösta tungmetalljoner. Denna förmåga beror på att torven i myren kan binda kationer till funktionella grupper såsom karboxylsyror, fenol hydroxyler, =NH och -SH (Aho, 1986). Hur stor adsorptionskapacitet torven har beror av torvens sammansättning och humifieringsgrad, det genomströmmande vattnets flödes hastighet och pH. Försök från konstgjorda myrar (Machemer och Wildeman, 1991; Aho, 1986) visar på följande rangordning av kationers adsorption förmåga till torv;

$\text{Fe} > \text{Al} > \text{Pb} \approx \text{Cr} > \text{Sr} \approx \text{Cu} > \text{Hg} \approx \text{Ni} > \text{Zn} \approx \text{Cd} \approx \text{Mn} \approx \text{Co} > \text{Mg} > \text{Ag} > \text{Li} \approx \text{Ca} > \text{Ba} \approx \text{Na} \approx \text{K}$

När adsorptionsförmågan är slut och redox-potentialen är tillräckligt låg börjar sulfider att fällas ut i följande generella ordning; $\text{CuS} > \text{ZnS} > \text{FeS} > \text{MnS}$.

Det fasta provet från myren består, förenklat sagt, av tre komponenter. 1) Silikatmaterial eller detritalt material, vilket är fasta partiklar som inte har bildats i myren utan transporterats dit av vind, vatten etc. 2) Autigena partiklar som genom kemiska reaktioner har fällts ut i myren, t ex järn och mangan oxid-hydroxider. 3) Torv och annat organiskt material som antingen har bildats i myren eller transporterats dit. För att kunna särskilja i vilken av dessa tre fasta faser som de olika tungmetallerna sitter brukar man använda normalisering. En normalisering bygger på att man försöker hitta ett grundämne som enbart finns representerat i en av komponenterna och är kemiskt stabilt i den miljö som undersöks. I detta fallet är grundämnet titan enbart närvarande i silikatmaterialdelen av ett myrprov. Genom att utföra följande räkneoperation på alla grundämnen i alla myrproverna, och genom att man samtidigt vet kvoten i silikatmaterialet kan man se om ämnet är anrikat i den icke-detritala fasen.

$$X_{\text{myr}}/Ti_{\text{myr}} = (X_{\text{sil}} + X_{\text{aut}} + X_{\text{torv}})/(Ti_{\text{sil}} + Ti_{\text{aut}} + Ti_{\text{torv}}) = (X_{\text{aut}} + X_{\text{torv}})/Ti_{\text{sil}} + \text{konst}$$

X_{myr}	= Halten i myrprovet av ett grundämne
Ti_{myr}	= Halten titan i myrprovet
X_{sil}	= Halten av ett grundämne i silikatdelen
X_{aut}	= Halten av ett grundämne i den autigena delen
X_{torv}	= Halten av ett grundämne i torvdelen
Ti_{sil}	= Halten titan i silikatdelen
Ti_{aut}	= Halten titan i den autigena delen (=0)
Ti_{torv}	= Halten titan i torvdelen (=0)
konst	= $X_{\text{sil}}/Ti_{\text{sil}}$

Vid provtagningen av myren kunde man observera (Karlsson, 1995) att det ligger en hel del sand som härrör från sandmagasinet i myren. Sanden transporterades troligen dit vid dammgenombrotten 1951-52. Även det detritala material som transporteras dit idag härrör från erosion av sandmagasinet. Från de 60 kemiska analyserna från sandmagasinet får man fram den kvot som gäller det detritala materialet. De grundämnen som till största delen är representerade i den detritala fasen i myren är Si, Al, K, Mg, Mn, Na, Ba, Cr och Zr (Karlsson, 1995).

För att kunna särskilja mellan den autigent bundna delen och den till torv bundna delen av ett grundämne beräknar man andelen järn som sitter i oxid-hydroxider. Då man vet kvoten för järn-titan i sanden är den överskjutande halten av järn ett mått på järnoxid-hydroxider om det är en oxiderande miljö. Om man nu plottar denna framräknade järnoxid-hydroxid andel mot de grundämnena som inte är silikatbunda får man fram en god korrelation för Be och Yb. Även As är till viss del bundet till järn oxid-hydroxider (Karlsson, 1995).

Övriga ämnen; Ca, P, Cd, Co, Cu, Hg, La, Ni, Pb, S, Sr, Th, U, Y och Zn är troligen till största delen adsorberade till torven (Karlsson, 1995)

I tidsserieprovtagningen som pågick mellan april -93 till november -93 provtogs två stationer P1 och P2. Dessa två stationer var belägna före respektive efter myren. Genom att studera dessa två stationers förändring i vattenkemi med tiden kan man se om ett ämne fastnar i myren, och under vilka tider som fastläggningen är effektivast. I figur 4.4.1 ses pH tidsberoende i de två provtagnings-stationerna. Man ser att skillnaden i pH innan snösmältningen är nästan en pH-enhet. När sedan snösmältningen börjar, närmar sig pH varandra i de båda punkterna. Myren har nu ingen pH- höjande effekt pga det höga flödet. Under sommaren håller sig pH cirka 0,5 enheter högre efter myren. Vid högt flöde som i början på juni och mitten av augusti tappar myren förmågan att höja pH. Det tar upp till 2-3 veckor för att förhållandena i myren ska stabilisera sig igen. Myren i Laver fungerar pH-höjande vid flöden under cirka 100 l/s.

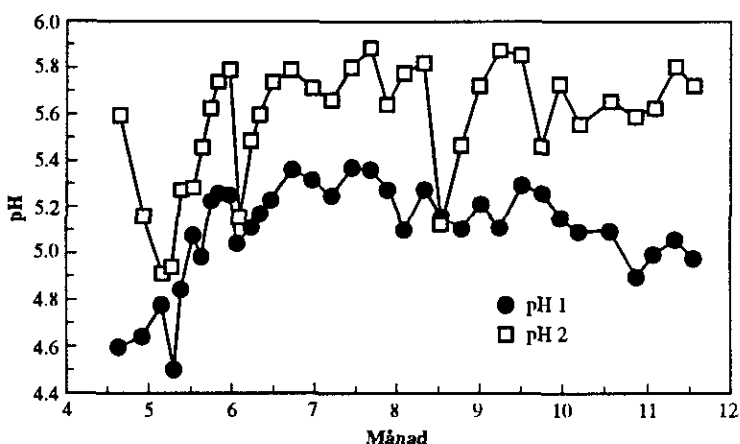


Fig. 4.4.1 Tidserie av pH i de två provtagningspunkterna P1 och P2, som är belägna före respektive efter myren i Laver.

Genom att jämföra metallhalterna i de två provtagningsstationerna kan man räkna fram fastläggning av metaller i myren. I figur 4.4.2 är fastläggningen av koppar och zink plottade mot tiden. Figuren visar att fastläggningen är stabil under sommarmånaderna när det är en hög organisk produktion och temperaturen är hög i myren. De toppar i fastläggning som finns under snösmältningen och vid högflöde kan förklaras med ökad adsorption. När vattnet svämmas över sina bräddar blir nya och stora ytor tillgängliga för adsorption.

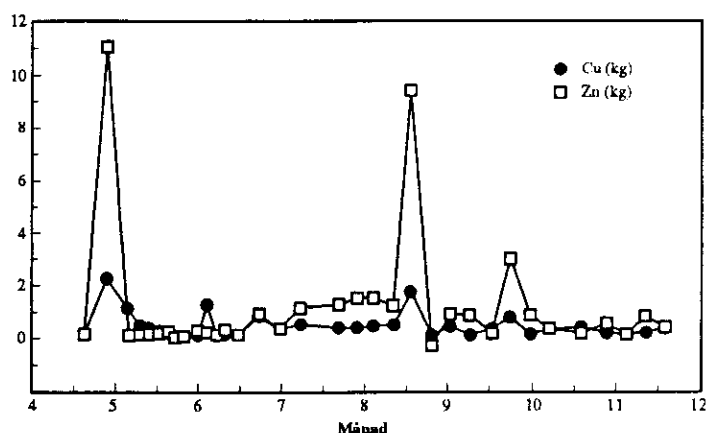


Fig. 4.4.2 Tidsserie över fastläggningen av koppar och zink i myren. ΔCu och ΔZn är skillnaden i transporterad mängd koppar och zink mellan punkt 1, belägen före myren, och punkt 2 efter myren. Positiva Δ -värden motsvarar en fastläggning i myren.

För att uppnå effektiv bortförsel av metaller samt en god pH-kontroll krävs en mikrobiologisk inverkan. Sulfatreducerande bakterier och rötningsbakterier är de viktigaste faktorerna i mikrobiologin. I anoxisk miljö oxiderar sulfatreducerande bakterier löst organiskt material tillsammans med sulfat för att vinna energi. Denna process konsumerar vätejoner och ger koldioxid samt svavelväte. Svavelväte migrerar uppåt i myren och reagerar med syre eller metall oxid-hydroxider. Rötningsbakteriers reaktioner konsumerar vätejoner och producerar molekylärt väte och koldioxid. Rötningsprocessen producerar även ammoniak som reagerar med vätejoner och bildar ammonium.

Myren i Laver är inget effektivt filter för tungmetaller och svavel från vittringen av sandmagasinet. Den pH-höjande effekt som myren har på Gråbergsbäckens vatten beror troligen på rötnings- och sulfatreducerande bakteriers inverkan. Den mängd svavelväte som produceras i dessa processer är dock inte tillräckligt stor för att binda tungmetaller i någon större utsträckning. Den adsorptionskapacitet som finns i myrmaterialet är otillräcklig för att binda de mängder av tungmetaller som passerar myren. Under den isfria perioden binds enbart några procent av den totala mängden tungmetaller som passerar myren. Detta visar att myren i Laver är ett dåligt filter för

tungmetaller och svavel. Dess dåliga kapacitet är en effekt av att myren är för liten i jämförelse med de mängder av metaller som passerar och att myren är uttömd på adsorptionsplatser.

4.5 Sjösedimentens geokemi

Ett sjösediments geokemi kan under gynnsamma förhållanden betraktas som en spegelbild av de kemiska, biologiska och fysiologiska förhållanden som råder i sjön och dess avrinningsområde. Genom att studera sjösediment kan man få information om föroreningshistorien i området. I Småträskan har 7 sedimentprofiler tagits (se sektion 3.8). Inga porvattenstudier är gjorda i sedimenten. Jämförelsen mellan den suspenderade fasen och sedimenten är inte utvärderad i denna rapport.

Adsorption av spårelement är en välkänd mekanism som binder metaller i sedimentet (Tessier et al, 1985; Salomons et al, 1987). I huvudsak är det metalloxid-hydroxider som är den fasta fas som adsorptionen sker på. Adsorption på oxid-hydroxider sker i den oxiska zonen i ett sediment. Denna zon har en hög redoxnivå, och det finns syre närvarande. När sedimentet övergår från den oxiska zonen till den reducerande zonen löser oxid-hydroxiderna upp sig och de adsorberade metallerna övergår till porvattnet. Om det finns tillräckligt med sulfat i porvattnet som kan diffundera ner i den reducerade zonen bildas sulfider. Vid sulfidbildning binds metallerna som sulfider, främst bildas järnsulfider men även sulfider av t ex Cu, Cd och Zn bildas.

In situ frysprovtagningen av sedimentet gav en mycket detaljerad och ostörd sedimentprofil. Från denna profil kunde sedimentprover tas ut för att kemiskt undersöka de olika skikt beskrivna nedan. Den exakta och täta provtagningen av de olika skikten som *in situ* frysprovtagningen medger är helt avgörande för tolkningen av föroreningshistorien i sjön. De 20 multielementanalyserna av sedimentet gav en mycket bra bild av föroreningshistorien i avrinningsområdet.

Figur 4.5.1 är en skiss av sedimentproppen från *in situ* frysprovtagningen. Den översta centimetern av sedimentet är väl oxiderat och rödbrunt till färgen. Från 1 cm till 5 cm:s djup är sedimentet svart och varvigt. Varven är tjocka men diffusa, vilket omöjliggör en varvräkning. Mellan 5 och 7,5 cm:s djup är varven tydligare. Vid 7,5 cm börjar det lerlager som visar när sandmagasinet brast 1951-52. Detta lager är 1-1,5 cm tjockt och mycket homogent. Under detta lager finns en laminerad sekvens av sediment. Det är växelvis gråa och svarta lager, som återkommer cirka 10 ggr. Detta är sedimenten från tiden då gruvan var i drift. Det svarta sedimentet i sekvensen är vinterackumuleringen när erosionen från sandmagasinet är mycket liten. Det gråa skiktet innehåller mycket erosionsprodukter, och har avlagrats under vårflod, sommar och höst. Den laminerade sekvensen når till cirka 11 cm:s djup. Därefter är det svarta ej laminerade sediment från tiden innan gruvverksamheten. Dessa sediment sträcker sig ner till 16 cm:s djup. Från 16 cm och till proppens slut var sedimentet något mer rödbrunt i färgen. En gissning, då inga absoluta dateringar finns, är att detta sediment är från bäckfåran innan dämningen som genomfördes på 1900-talets början (se sektion 3.8).

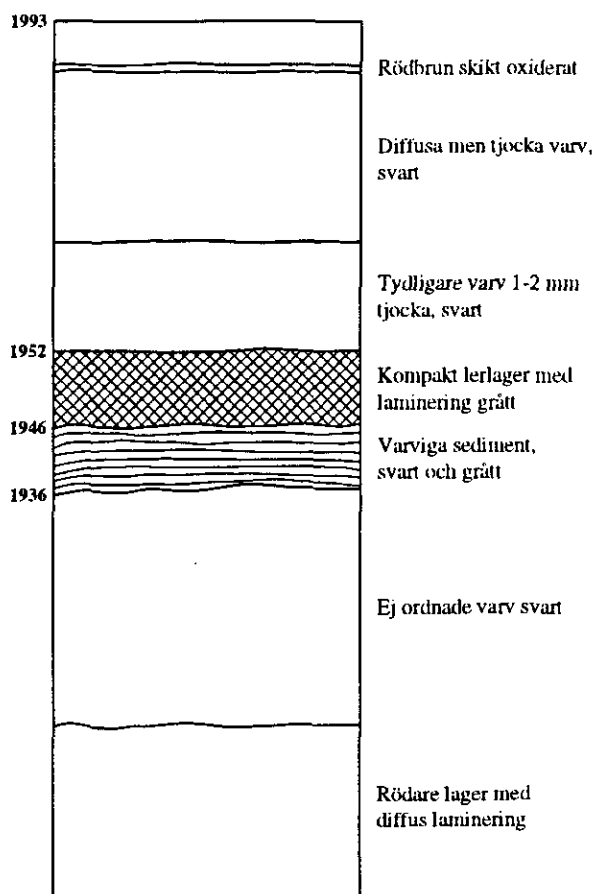


Fig. 4.5.1 *Figur ritad efter den okulära besiktningen av sedimentproppen i sjön Småträskan. Tidsskalan bygger på den tydliga påverkan som gruvdriften medförde.*

I figur 4.5.2 är halterna av koppar plottade mot djupet i sedimentet. Man ser tydligt att proppen har nått ner till förindustriella nivåer i sedimentet. Bakgrundshalten av koppar i sjösedimentet ligger på 25-30 ppm. När gruvan startar 1936 stiger koppar halten dramatiskt. Momentant går halten i sedimentet upp till 1500 ppm. Under driftperioden på 10 år går halten i sedimentet stadigt nedåt. Denna nergång i halt är troligtvis en effekt av att partiklarna fångades upp i sandmagasinet när detta växte i storlek. Från början pumpades i princip anrikningssanden rätt ut i bäcken. Utbytet i anrikningsverket har troligen också ökat under drifttiden, vilket resulterar i mindre koppar i partiklarna som lämnar verket. Dammraset som inträffade 1951-52 har satt sina tydliga spår i sedimentkemin. Sedimentkemin i proverna från dessa nivåer är

identiska med de kemiska analyserna av sanden från sandmagasinet. Efter dammraset är halten av koppar i sedimentet cirka 700 ppm ända fram till 6 cm djup. Därifrån ökar halten kraftigt och når upp till över 1000 ppm för att sedan snabbt gå ner till 700 ppm igen. Denna halt ökning kan relateras i tiden med schaktningsarbetena som gjordes 1974-75. Vid dessa arbeten blottade man den sekundärt anrikade zonen i sandmagasinet. En omfattande vittring, erosion och transport av partiklar med höga kopparhalter ut i bäcken och vidare ner till Småträsken blev resultatet. Efter denna händelse avtar kopparhalterna, för att idag ligga på drygt 200 ppm i ytsedimentet i denna punkt.

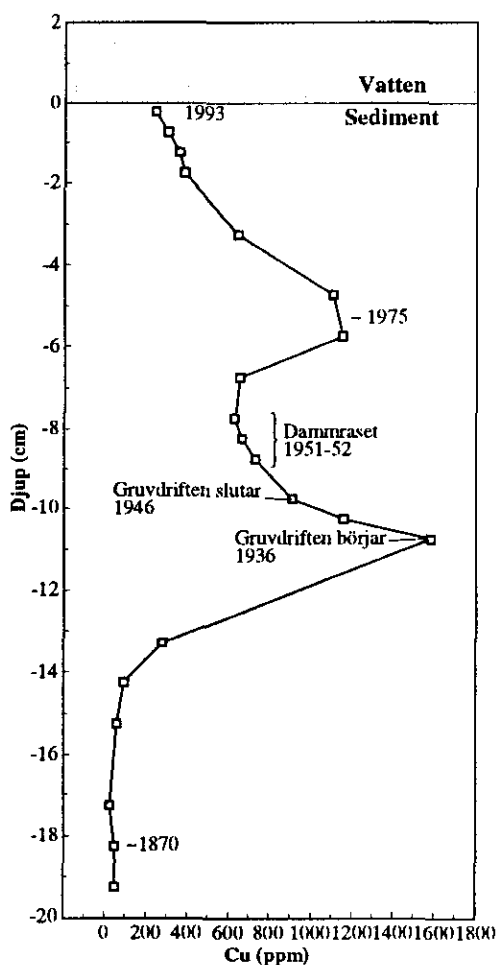


Fig. 4.5.2 Halten koppar i sedimentet som funktion av djupet. Kopparhalten är angiven i mg/kg TS (ppm).

Djupprofilerna i sedimentet för Zn (fig. 4.5.3) och Cd (fig. 4.5.4) har en liknande föroreningshistoria som koppar. Det finns ett par viktiga skillnader dock. Cd och Zn uppvisar inga förändringar i halter under driften, vilket stöder förklaringen om förbättrat utbyte i anrikningsverket. Lavergruvan bröts enbart för sitt kopparinnehåll, vilket medför att inga ansträngningar gjordes för att anrika zink och kadmium från malmen. Följdaktligen är halten av zink och kadmium konstant i sedimentet under driften. Zink visar ingen förhöjd halt vid tiden för schaktningsarbetena därför att ingen sekundär anrikningszon för zink finns i sandmagasinet. Det gör däremot Cd vilket är svårförklarat, då Cd inte uppvisar någon uttalad sekundär anrikningszon i sandmagasinet.

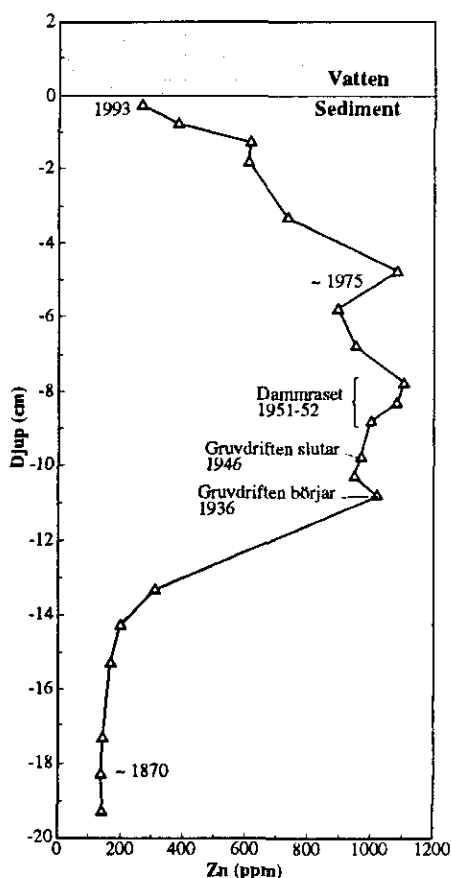


Fig. 4.5.3 Halten zink i sedimentet som funktion av djupet. Zinkhalten är angiven i mg/kg TS (ppm).

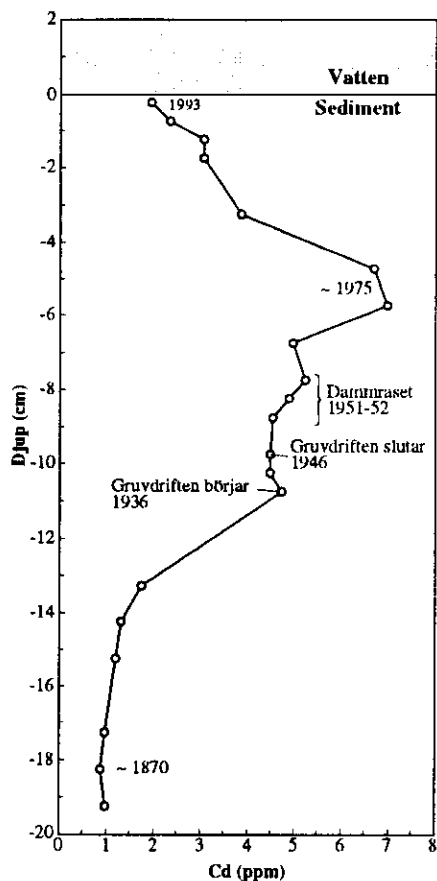


Fig. 4.5.4 Halten kadmium i sedimentet som funktion av djupet. Kadmiumhalten är angiven i mg/kg TS (ppm).

Från ytsedimentanalyserna i de 7 profiler som tagits i sjön kan man tydligt se att området runt utloppet för Gråbergsbäcken är kraftigt förhöjt på metaller. Figur 4.5.5 och 4.5.6 visar halterna i ytsedimentet för Cu och Zn. Liknande utbredning av halter gäller för alla tungmetaller. Laverbäcken, som också har sitt utlopp i Småträskan, späder halterna av tungmetaller i sedimentet med sitt tillskott av detritalt material. Denna spädningseffekt är dock endast tydlig i närområdet av utloppet. I stort sett kan man säga att Gråbergsbäcken med sitt avsevärt lägre flöde ändå styr tungmetallhalterna i sjöns sediment.

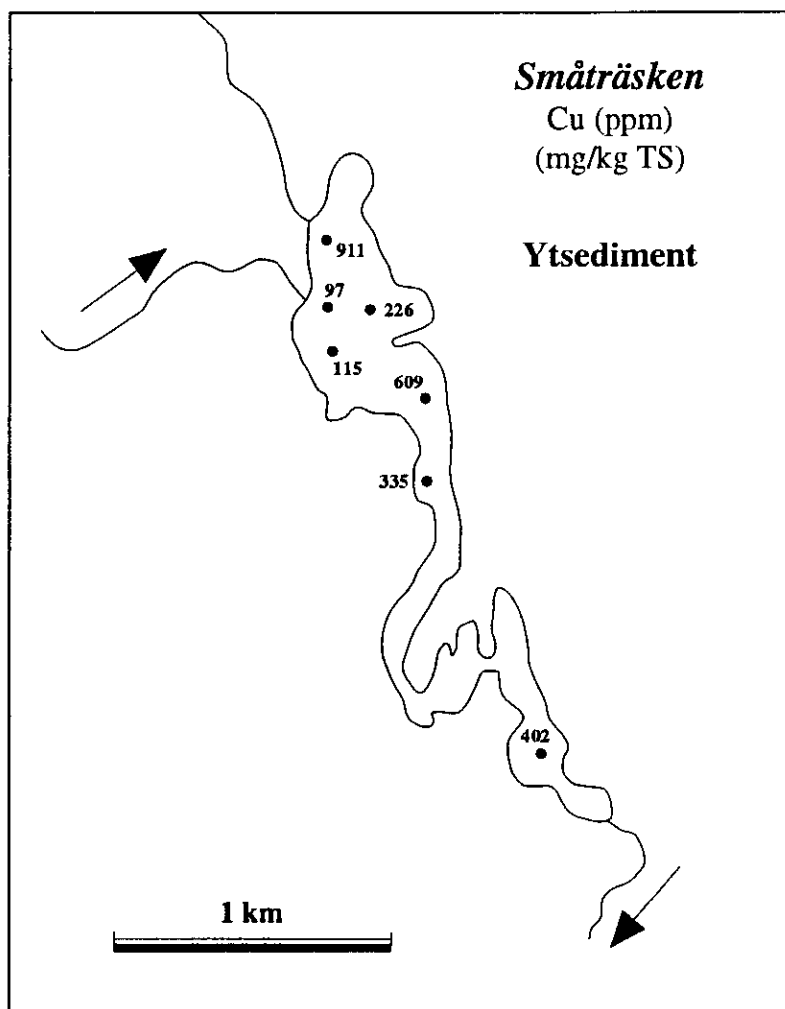


Fig. 4.5.5 Ytkarta över sjön Småträsken med halten av koppar i ytsedimentet (mg/kg TS eller ppm) i varje provtagningspunkt.

Genom att jämföra den kemiska sammansättning av sedimentet före respektive efter gruvverksamheten kan man få en uppfattning om hur sjöns kemiska förhållande har ändrats. I tabell 4.5.1 är medelvärden för sedimenten före resp. efter gruvverksamheten redovisade. Alla sedimentanalyser representerar lugna sedimentationsbetingelser. Proven från gruvbrytningsperioden, raset och schaktningsarbetet är uteslutna.

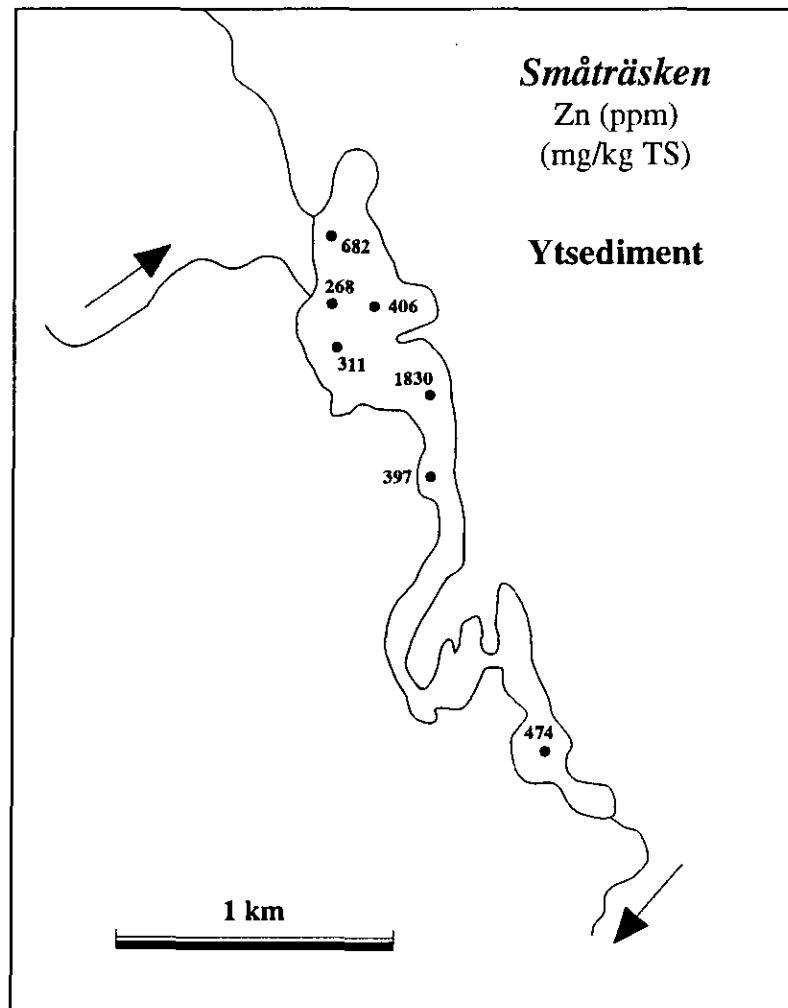


Fig. 4.5.6 Ytkarta över sjön Småträsken med halten av zink i ytsedimentet (mg/kg TS eller ppm) i varje provtagningspunkt.

Tabell 4.5.1 Medelvärden av sedimentprov före resp. efter gruvversamheten.

Oxid / Element	Före gruvan vikt%	Efter gruvan vikt%
SiO ₂	43	35
Al ₂ O ₃	3,8	6,3
CaO	0,6	0,95
Fe ₂ O ₃	12,7	10,9
K ₂ O	0,23	0,8
MgO	0,18	0,48
MnO	0,14	0,2
Na ₂ O	0,24	0,78
P ₂ O ₅	0,55	0,36
TiO ₂	0,08	0,16
LOI	38	44
	ppm	ppm
As	21	37
Ba	112	200
Be	2,3	2,5
Cd	0,7	4,9
Co	13	26
Cr	17	23
Cu	55	870
Hg	0,06	0,4
La	61	100
Mo	24	12
Ni	5	15
Pb	6	48
Rb	9	24
S	4300	7300
Sc	3,5	4
Sr	32	58
Th	4,5	4,8
U	9,4	9,8
V	48	50
Y	41	48
Yb	5,5	5,1
Zn	170	790
Zr	34	66

Förändringen i huvudelementsammansättningen är i huvudsak en ökad andel detritalt material. Element som Al, Ca, K, Mg, Na och Ti, som i huvudsak sitter i silikatmaterial, ökar alla efter gruvverksamheten. Erosionen och transporten av sand från sandmagasinet ger ett tydligt bidrag till sedimentkemin i sjön. Nedgången av Si halten i sedimentet efter det att gruvan avslutades har troligen en biologisk orsak. Förändringar i vattenkemin kan påverka produktionen av kiselalger i sjön (Pontér, 1993) som leder till en minskad deposition av kiselalgskal till sedimentet. En förändring av den kemiska miljön i sedimentet kan också leda till att de deponerade kiselalgsskalen löser upp sig i en större omfattning med en minskad halt kisel i sedimentet som följd.

Den tydligaste förändringen av halter uppvisar spårelementen, och särskilt As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb och Zn. Dessa metaller och semimetaller har blivit förhöjda med mellan 2-15 ggr mot halterna före gruvverksamheten. Den enda tungmetall som hade en högre halt innan gruvbrytningen var molybden. Detta indikerar att pH var högre i vattnet innan, då Mo är mer mobilt vid högre pH. Svavelhalterna i sedimentet har nästan fördubblats. Orsaken till detta kan vara sulfidbildning i sedimentet eller deposition av primära sulfider från sandmagasinet.

Vid en bedömning av halter i sediment bör man alltid beakta att vissa metaller anrikas i vissa nivåer av sedimentet genom ett internt kretslopp. Adsorption av metaller till oxid-hydroxider som sedan begravs och löser upp sig frigör metalljoner som diffunderar upp och återutfälls. På detta sätt kan mycket höga halter av metaller finnas i ytsediment utan att det är en antropogen tillförsel. För att kunna studera förändringar i den kemiska sammansättningen som inte innefattar den detritala fasen måste man titannormalisera halterna. Detta förfarande finns beskrivet i sektion 4.3 och 4.4. I figur 4.5.7 är den titannormaliserade järnhalten plottad mot den titannormaliserade fosforhalten. Man ser tydligt att fosfor är associerat till icke-detritalt järn.

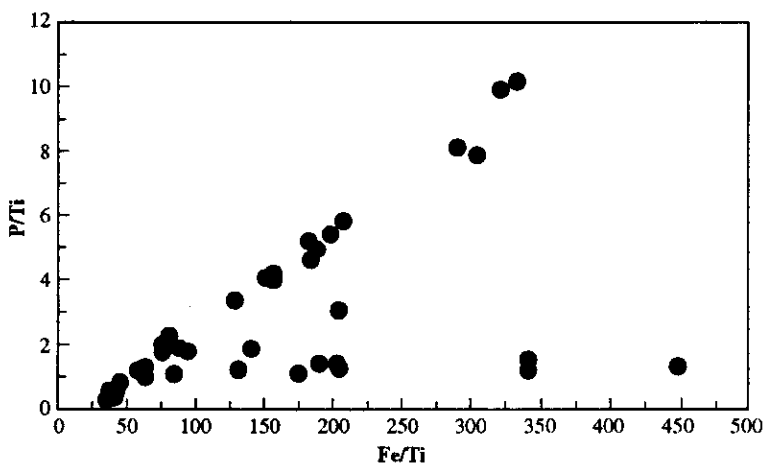


Fig. 4.5.7 Titannormaliserade fosforhalter mot titannormaliserade järnhalter i sedimentet från Småträskan.

Ba, Co och Ni är associerat till icke-detritalt mangan istället för järn, vilket man ser i figur 4.5.8. Zink och kadmium har också en tendens att vara anrikat där sedimentet är väl oxiderat och höga manganhalter finns. Även om den sekundära anrikningsprocessen i sedimentet förstärker metallinnehållet i ytsedimentet, står det helt klart att Småträskens sediment är påverkade av gruvdriften i Laver.

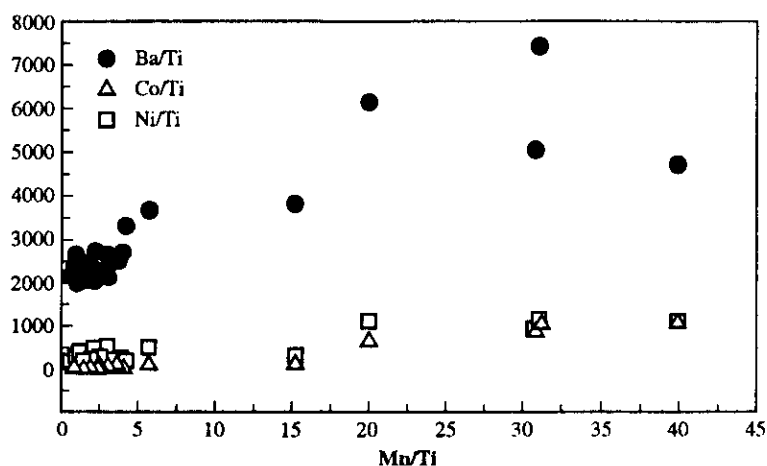


Fig. 4.5.8 Titannormaliserade barium-, kobolt- och nickelhalter mot titannormaliserade manganhalter i sedimentet från Småträsken.

5 SLUTSATSER

De metaller som frigörs av oxidation och vittring av sulfidmineral fastläggs inom sandmagasinet. Denna fastläggningsprocess är mycket effektiv för närvarande, vilket medför att endast ca 10% av den totalt oxiderade och vittrade mängden metaller varje år förs ut till ytvattensystemet. Det är inte i denna undersökning möjligt att fastställa hur metallerna är bundna i sandmagasinet. Adsorption på mineralytor är en möjlighet, utfällning av en sekundär metallfas är också en möjlig fastläggningsmekanism för tungmetaller. Adsorption verkar vara den fastläggningsmekanism som är verksam för t ex zink, kadmium, kobolt och nickel. Det finns ingen diskret zon av sekundäranrikning av dessa tungmetaller utan adsorptionen har skett i en stor volym av sandmagasinet. Koppar är däremot anrikat i en tunn zon direkt under eller i fronten för oxidationen av sulfidmineral. Denna sekundära anrikningszon rör sig tillsammans med eller framför oxidationsfronten nedåt i sandmagasinet med en hastighet av ca 2,8 cm/år.

En förutsättning för att adsorptionen skall vara en permanent fastläggning är att pH inte får sjunka under ca 5. Vid lägre pH kommer de adsorberade jonerna att desorbera och transporteras ut till ytvattensystemet. Sandens pH-buffrande förmåga är mycket begränsad jämfört med den försurande potentialen. I medeltal är den försurande potentialen tre gånger större än den buffrande förmågan. Detta medför att sandmagasinet på lång sikt inte kommer att kunna neutralisera det nedsipprande sura vattnet från sulfidoxidationen, vilket innebär att hela sandmagasinets grundvattenakvifär kommer att få ett lågt pH. Vid ett lågt pH kommer de adsorberade tungmetallerna att desorbera och bli mobila.

De metallmängder som transporteras i ytvattensystemet idag har troligen sin källa i de områden av sandmagasinet där pH i grundvattnet är lågt och den sekundärt anrikade kopparzonen har nått grundvattenytan. Laboratoriestudier av den sekundärt anrikade kopparzonen visar att den är mycket lättlakad i en oxiderande miljö. För närvarande är uttransporten av koppar ca 120 kg/år, av zink ca 350 kg/år och av kadmium ca 1,4 kg/år.

Fuktkammarförsöken av sanden från Laver visar att sulfidmineralen oxiderar lätt och buffringen av pH är låg. Även om sanden oxiderar och vittrar lätt tar det upp till 60 veckor att nå de utlakningshastigheter av tungmetaller som råder i fält. Man kan utifrån fuktkammarförsöken räkna ut upplösningshastigheten för de sulfidbundna metallerna och svavel. Dessa uträknade hastigheter stämmer mycket bra överens med observerade vittringshastigheter i sandmagasinet.

Tidsserier över utflödet av metaller från sandmagasinet visar att pulser av koppar är korrelerade till flödesmaximum i bäcken. Detta kan tolkas som att grundvattenytan i sandmagasinet höjs vid stor nederbörd och en större area av den sekundärt anrikade kopparzonen kommer i kontakt med grundvattnet och koppar transporteras ut till ytvattnet.

Myren som vattnet från sandmagasinet rinner igenom är mättad på metaller och fungerar inte som en fälla för metaller.

Sjösedimenten ger inget svar om vittringen och uttransporten av metaller har ökat eller minskat de senaste åren. Det står dock helt klart att sjön Småträskan är

påverkat av gruvverksamheten. Ytsedimentet i hela sjön har klart förhöjda halter mot de naturliga bakgrundshalterna.

En självklar slutsats från studien av sandmagasinet i Laver är att obuffrade gruvavfall, även om sulfidinnehållet är lågt, inte kan deponeras i en oxiderande miljö med vattengenomströmning.

De åtgärder som bör vidtas med bakgrund av dagens kunskaper om de dynamiska processer som styr utläckaget av metaller och svavel är att erosionsskydda de delar av sandmagasinet som är blottade. Ett erosionsskydd är av största vikt för att förhindra att den sekundärt anrikade kopparzonen blottas och löser upp sig. Vidare är en rensning och förbättring av de befintliga skärmdikena runt sandmagasinet nödvändig. Denna åtgärd är viktig för att förhindra vidare erosion. Den klarningsdamm som byggdes nedströms sandmagasinet är idag fylld med sand. Jorddammen som håller tillbaka den sanden idag är otillräcklig för att tjäna som ett skydd för erosion i ett längre tidsperspektiv och ett dammräs kan bli följden. Därför bör denna damm förstärkas för att förhindra ett dammräs, med omfattande erosion av sandmagasinet som följd.

REFERENSER

- Aho, M (1986). *The ion exchange and adsorption properties of sphagnum peat under acid conditions*. Jyväskylä: Department of chemistry, University of Jyväskylä. Research report no. 24.
- Allmänna råd 90:4 (1990). *Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag. Klassificering av vattenkemi samt metallhalter i sediment och organismer*. Statens naturvårdsverk, Solna.
- Blomqvist, S & Abrahamsson, B (1985). An improved Kajak-type gravity core sampler for soft bottom sediments. *Schweiz. Z. Hydrol.*, 47 (1), 81-84.
- 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.
- Burman, J-O, Pontér, C & Boström, K (1978). Metaborate digestion procedure for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Anal. Chem.*, 50, 679-680.
- Fahller, M & Persson, A (1994). *En geofysisk undersökning av lakvattnets utbredning i sandmagasinet vid den nedlagda Lavergruvan*. Luleå: Tekniska Högskolan i Luleå. Examensarbete 1994:037 E ISSN 0349-6023.
- Fahlström, P H:son (1952). *P.M. betr. besök i Laver den 17/7 1952 för besiktning av avfallsdammarna och nedom dessa liggande vattensystem* Boliden: PM från Boliden AB.
- Hembygdsföreningen i Älvsbyn (1992). *Laver gruvsamhälle*. Älvsbyn: Informationsblad.
- Ingri, J (1995). *Personlig kommunikation*. Avdelningen Tillämpad Geologi, Tekniska Högskolan i Luleå, Tel(vxl). 0920-91000.
- Johnson, C A (1986). The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: The adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 2433-2438.

- Karlsson, A (1995). *En geokemisk undersökning av myrmark vid den nedlagda Lavergruvan*.
Luleå: Tekniska Högskolan i Luleå.
Examensarbete 1995:098 E
ISSN 0349-6023.
- Karlsson, S, Allard, B. & Håkansson, K (1988). Characterization of suspended solids in a stream receiving acid mine effluents, Bersbo, Sweden. *Applied Geochemistry*, 3, 345-356.
- Land, M & Ljungberg, J (1992). *En geofysisk undersökning av sandmagasinet vid den nedlagda gruvan i Laver*.
Luleå: Tekniska Högskolan i Luleå.
Projektarbete
- Lindgren, Å (1975). *Revegeteringsförsök av Lavers anrikningssandmagasin*.
Boliden: PM från Boliden AB.
- Machemer, S D & Wildeman, T R (1992). Adsorption compared with sulfide precipitation as metal removal processes from acid mine drainage in a constructed wetland. *Journal of contaminant hydrology*, 9, 115-131, Elsevier science publishers B V, Amsterdam.
- Nicholson, R V, Gillham, R W & Reardon, E J (1990). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 395-402.
- Pontér, C (1993). *Geokemisk status i Luossajoki/Torneälvs vattensystem*.
Luleå: Svensk Grundämnesanalys AB.
- Reeburgh, W S (1967). An improved interstitial water sampler. *Limnol. Oceanogr.*, 12, 163-165.
- Renberg, I (1981). Improved methods for sampling, photographing and varvecounting of varved lake sediments. *Boreas* 10, 255-258.
- Salomons, W de Rooij, N M, Kerdijk, H & Bril, J (1987). Sediments as a source for contaminants?. *Hydrobiologia*, 149, 13-30.
- Singer, P C & Stumm, W (1970). Acid mine drainage: The rate-limiting step. *Science*, 167, 1121-1123.
- Sobek, A A. et al (1978). *Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils*. U.S. department of commerce, PB-280 495.

- Tessier, A, Rapin, F & Carignan, R (1985). Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 183-194.
- Torstensson, B-A & Peterson, A M (1988). "*A hermetically isolated sampling method for ground-water investigations*," Ground-water contamination: Field methods, ASTM STP 963, A. G. Collins and A. I. Johnson, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 274-289.
- Williams, P. A (1990). *Oxide zone geochemistry*, Ellis Horwood Limited, ISBN 0-13-647553-1.

ANTECKNINGAR