



Vätternvårdsförbundet

Gruvvattenrening med hjälp av anrikningssand



Rapport nr 80 från Vätternvårdsförbundet

Gruvvattenrening med hjälp av anrikningssand

Rapport nr 80 från Vätternvårdsförbundet*

Författare: Katarina Andersson

Examensarbete: Utfört och godkänt vid Högskolan i Kalmar 2003

Omslagsbild: Vy över Zinkgruvan Mining, Zinkgruvan

Beställningsadress: Vätternvårdsförbundet
Länsstyrelsen i Jönköpings Län
551 86 Jönköping
Tel 036-395000
Fax 036-167183
Email: Ann-Sofie.Weimarsson@f.lst.se

ISSN: 1102-3791

Rapporterna 1-29 utgavs av Kommittén för Vätterns vattenvård. Kommittén ombildades 1989 till Vätternvårdsförbundet som fortsätter rapportserien fr o m Rapport 30

Vätternvårdsförbundet publicerar relevanta examensarbeten innehållande resultat som passar in i Vätternvårdsförbundets ordinarie rapportserie. Examensarbeten publiceras i den form de godkänts av utbildningsinstitutionen. Redovisade slutsatser är författarens egna och kan inte åberopas som Vätternvårdsförbundets ståndpunkt eller ställningstagande.

Rapporten är tryckt på Länsstyrelsen i Jönköping 2004
Första upplagan 75 ex

Miljö och återvinning: Rapporten är tryckt på svanenmärkt papper och omslaget består av PET-plast, kartong, bomullsväv och miljömärkt lim. Vid återvinning tas omslaget bort och sorteras som brännbart avfall, rapportsidorna sorteras som papper.

Förord

Varför publicerar ett vattenvårdsförbund en rapport om gruvor och gruvvatten? Jo, det finns flera anledningar till detta.

För det första har det funnits gruvverksamhet i norra Vättern under flera hundra år. Verksamheten har lett till att norra Vättern under lång tid har varit påverkat av metaller som tillförts sjön. Tidigare deponerades såväl anrikningssand som malmrester direkt ut i Vättern, rester som fortfarande innehöll stora mängder metaller p g a dåtidens ineffektiva anrikningsmetoder. Dessa kvarlämnade områden fortsätter än idag att påverka Vättern, men ansträngningar görs för att ”ringa in” dem och kvantifiera dess betydelse. Gruvindustrin har på så sätt en aktiv roll i vattenvårdsarbetet och samarbetar aktivt med Vätternvårdsförbundet när det gäller dessa frågor.

För det andra är Zinkgruvan Mining AB aktiva medlemmar i Vätternvårdsförbundet. Sekretariatet och bolaget lanserade för en tid sedan tillsammans olika förslag på examensarbeten som är relevanta för de frågeställningar som berör både gruvindustrin och vattenvårdsarbetet, vi hittade en gemensam ”plattform” för att använda moderna ord. Genom att publicera föreliggande rapport visar vi tillsammans på att vi har en gemensam ambition och målsättning vad gäller Vättern: att minska antropogen påverkan och därigenom öka vattenkvalitén. Det är en förhoppning att fler studier av typen examensarbeten kan komma tillstånd vad gäller t ex enskilda industriers påverkan.

Föreliggande examensarbete av Katarina Andersson är utfört på Kalmar Högskola och studerar hur en samtransport av anrikningssand och gruvvatten påverkar vattenkvaliteten och vilken inblandning av sand i gruvvattnet som är lämpligast för att erhålla optimal fastläggning av metaller under den cirka 4 km långa pumpningen ut till sandmagasinet. Anrikningssandens förmåga att adsorbera metaller är av vital betydelse för att minimera metallinnehållet i det vatten som lämnar sanddeponin och bidrar i hög grad till en mindre miljöpåverkan till Vättern från pågående gruvverksamhet.

Några av frågeställningarna som har studerats har varit vilken inblandning av sand är mest optimal och vilken uppehållstid som krävs för att uppnå en gruvvattenrening med avseende på metaller.. Examensarbete blev nominerat till Svenska Gruvföreningens ”final” för bästa examensarbete där arbetet erhöll mycket goda vitsord.

Vätternvårdsförbundet vill rikta ett särskilt tack till Fred Mellberg på Zinkgruvan Mining AB för all hjälp med ”det praktiska” så att examensarbetet gick att genomföra. Slutligen vill Vätternvårdsförbundet betona att författaren ansvarar för innehållet.

Måns Lindell

Innehållsförteckning

1 INLEDNING	2
2 BAKGRUND	3
2.1 TUNGMETALLER.....	3
2.1.1 Zink.....	3
2.1.2 Bly.....	4
2.1.3 Koppars.....	4
2.1.4 Kadmium.....	4
2.2 FASTLÄGGNING AV TUNGMETALLER.....	4
2.2.1 Olika fastläggningsmekanismer.....	5
2.2.2 Faktorer som påverkar fastläggningen.....	6
2.3 ZINKGRUVAN MINING AB.....	8
3 MATERIAL OCH METOD.....	11
3.1 LABFÖRSÖK	11
3.1.1 Anrikningssand	11
3.1.2 Lösningar.....	11
3.1.3 Skakförsök.....	12
3.2 FÄLTFÖRSÖK - ZINKGRUVAN	13
4 RESULTAT OCH DISKUSSION	14
4.1 LABFÖRSÖK	14
4.1.1 Gruvvattnet	14
4.1.2 Tid.....	14
4.1.3 pH-värde.....	15
4.1.4 Sandmängd	16
4.2 FÄLTFÖRSÖK - ZINKGRUVAN	17
4.3 OSÄKERHETSDISKUSSION.....	19
4.4 FRAMTIDA MILJÖRISKER	19
5 SLUTSATSER.....	21
6 TACK	21
7 REFERENSER.....	22
BILAGA 1: SAMMANSTÄLLNING AV ANALYSRESULTAT FRÅN LABFÖRSÖKEN.....	244

1 Inledning

Metaller utgör en grund för dagens moderna samhälle. De kan dock orsaka allvarliga miljöproblem om de uppträder i allt för höga halter. Av Sveriges totala utsläpp av zink, bly, koppar och kadmium till vatten, svarar gruvindustrin för mer än 60% (SCB, 2000). Den övervägande delen härstammar från metalläckage från äldre gruvavfallsupplag. Från gruvor som är i produktion sker metallutsläppen främst via processavloppsvattnet och gruvvattnet.

För att minska de miljöproblem som är förknippade med gruvdrift, har svensk gruvindustri under en följd av år satsat allt större resurser på miljöförbättrande åtgärder. Sedan 1970 har metallutsläppen från igångvarande anläggningar minskat med 80-95%, medan malmproduktionen under samma tid ökat (*Industriförbundet, 1992*). Zinkgruvan Mining AB, som är studieobjektet i detta arbete, har reducerat sina metallutsläpp avsevärt genom att till fullo utnyttja anrikningssandens förmåga att fastlägga metaller. Zinkgruvan bryter och anrikar zink- och blymalm och har en årlig produktion på ca 750 000 ton malm per år. Gruvan är belägen vid norra Vättern.

Syftet med det här arbetet är att studera anrikningssandens förmåga att fastlägga tungmetaller samt att klargöra faktorer som har betydelse för fastläggningen. Resultaten kan användas för att optimera vattenreningen vid Zinkgruvan men också som underlag för andra företag och gruvor som är intresserade av att använda en liknande reningsmetod.

Undersökningen består dels av labförsök, dels av fältförsök vid Zinkgruvan. I labförsöken undersöks anrikningssandens sorptionsförmåga genom skakförsök där tiden, pH-värdet samt mängden sand varieras systematiskt för att undersöka deras betydelse för fastläggningen. I fältförsöken undersöks anrikningssandens sorptionsförmåga i fullstor skala genom att vattenprover tas ut längs med Zinkgruvans processvattensystem. Undersökningarna har i första hand inriktats på zink, främst av tidsmässiga skäl men också av analystekniska skäl. Halterna av bly, koppar och kadmium är nämligen så låga att det är svårt att få några tydliga resultat.

I ett övergripande perspektiv innebär reningsmetoden vid Zinkgruvan en viss framtida risk, med tanke på de betydande mängder metaller som lagras upp i sandmagasinet. Detta har dock inte varit i fokus i denna studie.

ORDLISTA

Gruvvatten består dels av inläckande grundvatten och ytvatten, dels av tillfört vatten för gruvdriften. Vid gruvdrift måste gruvvattnet pumpas bort ur gruvorna. I vissa fall har detta vatten en sådan kvalitet att det kan släppas ut direkt eller användas som processvatten, medan det ibland måste renas från slam och metaller.

Processavloppsvatten är det avloppsvatten som uppkommer vid industriprocesser, i detta fall vid anrikningen av metallerna.

Anrikningssand är benämningen på den restprodukt som blir över efter att de värdefulla metallmineralen separerats ut ur malmen. Anrikningssand är en finkornig sand som främst utgörs av s.k. gråbergsmineral. En del av sanden kan användas för att återfylla gruvan. Resten måste deponeras och pumpas därför tillsammans med processavloppsvattnet till invallade områden, s.k. sandmagasin. I det invallade området får sanden sedimentera, medan överskottsvattnet avleds till närmaste vattendrag i den mån det inte återanvänds i processen.

2 Bakgrund

Bakgrunden inleds med en översikt av tungmetallerna zink, bly, koppar och kadmium. Därefter ges en beskrivning av hur tungmetaller kan fastläggas på naturliga ytor samt faktorer som påverkar fastläggningen. Avslutningsvis finns en beskrivning av Zinkgruvan Mining AB med inriktning mot deras vattenhantering.

2.1 Tungmetaller

Till tungmetallerna räknas de metaller vars densitet överstiger 5 g/cm^3 . En del tungmetaller, däribland zink och koppar, är essentiella för levande organismer och måste därför tillföras i låga koncentrationer. Andra tungmetaller, såsom bly och kadmium, har ingen känd positiv funktion hos levande organismer och kan vara skadliga redan vid låga koncentrationer. Metallernas negativa effekter på organismer beror främst på att de binds till svavelgrupper på proteiner och enzymer.

I sötvatten är tungmetallhalterna naturligt låga, i sediment och organismer sker däremot en anrikning vilket leder till högre halter. Tabell 1 visar en klassificering av föroreningsgraden hos sötvatten. Då halterna överstiger de i klass 3 finns en ökad risk för biologiska effekter. Effekt har här betydelsen att arter eller artgrupper tar skada genom försämrad reproduktion eller överlevnad i tidiga livsstadier. Överlevnaden hos vattenlevande organismer kan dock påverkas redan vid kort exponering om halterna överstiger de i klass 5 (*Naturvårdsverket, 1999*).

Tabell 1: Bedömningsgrunder för metalltillstånd i sötvatten. Halterna anges i $\mu\text{g/l}$.

KLASS	1 Mycket låga halter	2 Låga halter	3 Måttligt höga halter	4 Höga halter	5 Mycket höga halter
Zink	≤ 5	5 – 20	20 – 60	60 - 300	> 300
Bly	$\leq 0,2$	0,2 - 1	1 – 3	3 - 15	> 15
Koppar	$\leq 0,5$	0,5 – 3	3 – 9	9 - 45	> 45
Kadmium	$\leq 0,01$	0,01 – 0,1	0,1 – 0,3	0,3 – 1,5	$> 1,5$

Tungmetallers giftighet för levande organismer beror inte bara på halten utan även på deras förekomstform. Metallers förekomstform är starkt beroende av faktorer som pH, alkalinitet, redoxpotential, organisk halt o.s.v. Metallers löslighet, och därmed även deras biotillgänglighet, minskar i allmänhet med stigande pH-värde och ökad alkalinitet. Eftersom tungmetaller är grundämnen kan de inte brytas ned till oskadliga ämnen. Det gör att de orsakar en näst intill evig förändring i miljön.

2.1.1 Zink

Zink är en gråblå metall med densiteten $7,14 \text{ g/cm}^3$. Metallen utvinns framförallt ur sulfidmalmen zinkblände, ZnS . Den huvudsakliga brytningen i Sverige sker vid Zinkgruvan (*Landner & Lindeström, 1998*). Zink används främst som rostskydd men även i legeringar, batterier, gummi, färg, läkemedel och kosmetika. I naturen är zink en av de vanligaste och mest lätttrörliga tungmetallerna. Lösligheten är starkt pH-beroende. I sura vatten förekommer zink vanligtvis som fria zinkjoner, Zn^{2+} , vilka lätt tas upp av organismer. Vid basiska pH-värden hittar man främst zink som hydroxidkomplex, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (*vanLoon & Duffy, 2000*). Zink kan även bindas till lermineral, organiskt

material samt oxider av järn, aluminium och mangan. Zink binds dock inte lika hårt som exempelvis bly och koppar och konkurreras därför lätt ut av andra joner (*Alloway, 1995*).

2.1.2 Bly

Bly är en mjuk, blåvit metall med densiteten $11,35 \text{ g/cm}^3$. Metallen används till övervägande del i ackumulatorer, men även i kabel, ammunition, vikter och kemikalier. Blyglans, PbS, är det helt dominerande mineralet för framställning av bly. Det förekommer ofta i komplexmalmer tillsammans med sulfider av zink eller koppar. I vattenlösningar är de mest förekommande formerna av bly Pb^{2+} , Pb(OH)_2 och PbCO_3 beroende på vattnets pH och alkalinitet. Bly binder dessutom starkt till organiskt material och andra naturliga ytor. Då organiskt material finns närvarande är därför bly till största delen bundet till organiska föreningar (*Bäckström, 1999*).

2.1.3 Koppar

Koppar är en rödbrun metall med densiteten $8,94 \text{ g/cm}^3$. Metallen har god ledningsförmåga och korrosionsbeständighet och används därför framförallt i elledningar och vattenledningar. Koppar bryts som sulfider. I vattenlösning dominerar de fria Cu^{2+} -jonerna upp till omkring pH 7, där de hydrolyseras och fälls ut framförallt som Cu(OH)_2 . Koppar bildar dessutom stabila komplex med organiskt material, lerpartiklar samt oxider av järn, mangan och aluminium (*Alloway, 1995*).

2.1.4 Kadmium

Kadmium är en silvervit metall med densiteten $8,64 \text{ g/cm}^3$. Kadmium och dess salter har många användningsområden, exempelvis som färgpigment, för ytbehandling av metaller, som stabiliseringsmedel i plaster samt i batterier. På grund av metallens höga giftighet är dock många av dess användningsområden förbjudna i Sverige sedan 1980-talet. Det finns inga malmer som bryts i det primära syftet att utvinna kadmium. Metallen erhålls istället som en biprodukt vid smältning av zinkmalmer. I mineralet zinkblände är kadmiumhalten ca 1% (*Warfvinge, 1997*). I naturen är halterna av kadmium vanligtvis låga. Liksom zink är det en lättlöslig metall där lösligheten är starkt pH-beroende. Kadmium kan bindas till naturliga ytor men konkurreras relativt lätt ut av andra jonslag (*Alloway, 1995*).

2.2 Fastläggning av tungmetaller

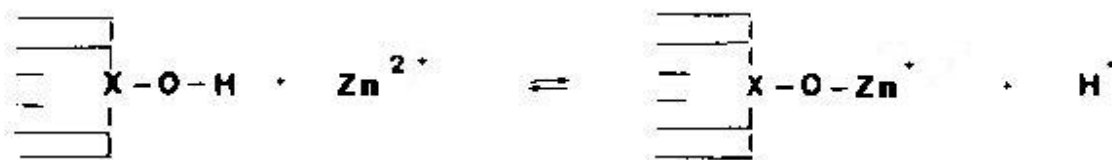
Det är väl känt från olika sammanhang att mineralpartiklar och andra naturliga ytor har en förmåga att fastlägga metaller som finns lösta i det omgivande mediet. I naturen spelar dessa processer en oerhört viktig roll genom att de påverkar fördelningen och transporten av metaller i såväl mark som vattendrag. Då metaller fastläggs minskar både deras spridningsförutsättningar och biotillgänglighet, vilket är högst positivt ur miljösynpunkt. Även industrin har dragit nytta av fastläggningsmekanismer. Mineralpartiklar och andra naturliga substrat används ofta för rening av tungmetallhaltigt avloppsvatten.

2.2.1 Olika fastläggningsmekanismer

Metaller kan fastläggas på naturliga ytor genom tre olika mekanismer: elektrostatisk adsorption, specifik adsorption samt utfällning. Processerna sker i gränsskiktet mellan fast fas och vätskefas, det diffusa dubbelskiktet. Det är ofta svårt att avgöra vilken av de olika fastläggningsmekanismerna som verkar från fall till fall. Generellt sett sker utfällning vid höga pH-värden medan adsorption dominerar vid låga pH-värden (Lundberg mfl, 1994). I de fall fastläggningsmekanismen inte är känd, bör någon av termerna sorption eller fastläggning användas, vilka innefattar samtliga mekanismer (Lundberg & Lindmark, 1993).

Elektrostatisk adsorption (jonbyte)

Elektrostatisk adsorption innebär att en positivt laddad metalljon adsorberas till en negativt laddad partikelyta som en följd av att jonen och partikeln har olika laddningar och därmed attraherar varandra. De krafter som verkar vid elektrostatisk adsorption är svaga. De adsorberade jonerna byts därför lätt ut mot joner i den omgivande lösningen, jonbyte.



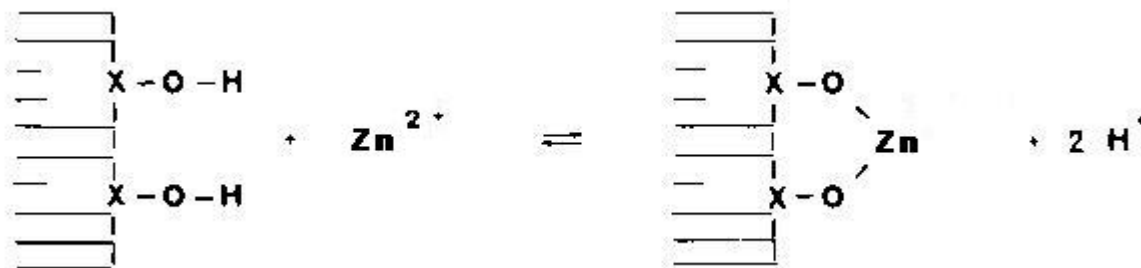
Figur 1: Jonbyte på en metalloxid. X = Si, Al, Fe etc

Då två joner konkurrerar om samma plats, vilket är fallet vid jonbyte, är det koncentrationen och laddningen av jonerna som är avgörande för utfallet. Trevärda joner (ex. Al^{3+}) binds starkare än tvåvärda joner (ex. Zn^{2+} , Cu^{2+}), som i sin tur binds starkare än envärda joner (ex. Na^{+} , H^{+}). Joner med svag bindningsstyrka kan dock förtränga joner med stark bindningsstyrka om de finns i tillräckligt hög koncentration. Detta inträffar vid låga pH-värden där vätejoner, H^{+} , konkurrerar ut metalljoner från platserna på adsorbenten.

En adsorbents förmåga att binda in positiva joner från den omgivande lösningen brukar uttryckas som dess katjonbyteskapacitet eller CEC (cation exchange capacity). Katjonbyteskapaciteten varierar starkt mellan olika material. För organiskt material ligger CEC på ca 200 cmol/kg medan det för kvarts och fältspat endast ligger på ca 2 cmol/kg (vanLoon & Duffy, 2000).

Specifik adsorption

Specifik adsorption innebär att en metalljon binds till en partikel med en jonbindning eller kovalent bindning. En sådan kemisk bindning är, till stor utsträckning, irreversibel. Joner som blivit specifikt adsorberade är därmed inte utbytbara i alls samma utsträckning som de som blivit elektrostatiskt adsorberade. Specifik adsorption sker framför allt till aluminium-, järn- och manganoxider (Alloway, 1990).



Figur 2: Specifik inbindning av zink på en metalloxid.

Fällning

Då ett ämne överskrider sin löslighetsprodukt i vattenlösning fällt det ut som en fast fas. För metaller inträffar detta dels vid höga pH-värden (Lundberg mfl, 1994), men också vid höga metallkoncentrationer (García-Sánchez & Álvarez-Ayuso, 2002). Den vanligaste formen för utfällning av tungmetaller i naturliga vatten är tillsammans med hydroxider av Al, Fe, Mn och Si samt organiskt material (Asplund, 1979). Utfällning kan även ske som hydroxider, karbonater, fosfater, sulfider, oxider och klorider av metaller. Sådan utfällning sker oftast på ytan av omgivande partiklar. Vid pH-värden över 7 är utfällning av karbonater och hydroxider den mest betydelsefulla fastläggningsmekanismen för koppar, zink och kadmium (Lundberg mfl, 1994). Samma sak gäller troligtvis även för bly.

2.2.2 Faktorer som påverkar fastläggningen

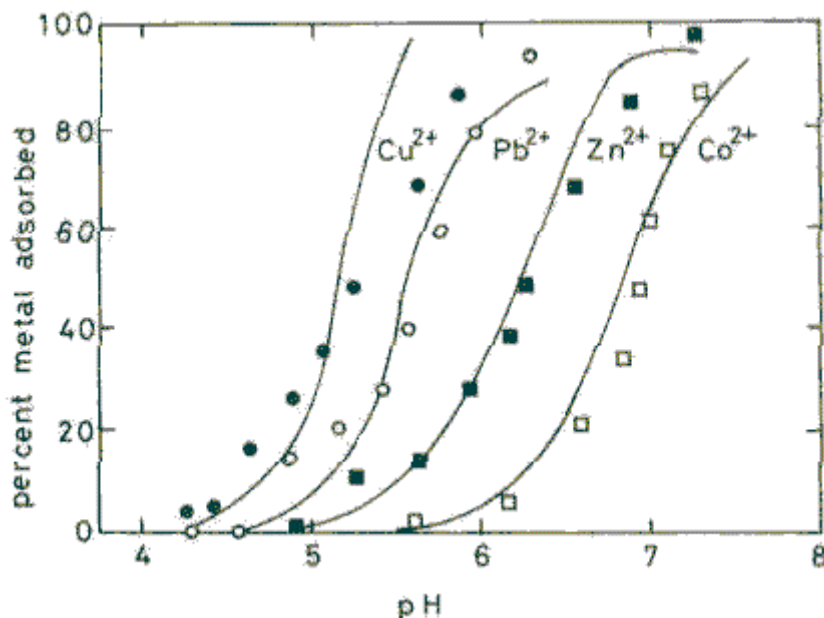
Fastläggningen av tungmetaller påverkas av en rad faktorer varav de flesta kan härledas till lösningen och det sorberande materialet. Några av dessa faktorer är lösningens pH, jonstyrka, redoxförhållande, temperatur, innehåll av ligander och konkurrerande katjoner samt materialets mängd, specifika yta, laddning och funktionella grupper (Lundberg och Lindmark, 1993). Graden av fastläggning varierar även med kontakttiden och mellan olika metaller. Den sorptionsföljd som vanligen kan ses i litteraturen är $Pb > Cu > Zn > Cd$ (Lundberg mfl, 1994). Trots att det gjorts ett stort antal studier om metallers fastläggning på olika typer av sorbenter, har det visat sig mycket svårt att förutsäga graden av fastläggning i ett specifikt system (Jenne, 1998). Detta eftersom sorptionen är så komplex och påverkas av ett stort antal faktorer som växelverkar med varandra. Nedan ges först en kort beskrivning av de faktorer som undersöks i den här rapporten: tid, pH och mängden sorbent. Därefter beskrivs vilken betydelse sorbentens art har för fastläggningen. Anrikningssandens sammansättning är nämligen avgörande för huruvida den kan fastlägga metaller och därmed är lämplig att användas för rening av tungmetallhaltigt vatten.

Tid

Fastläggning av metaller är en relativt snabb process. Den allra största delen av fastläggningen sker inom loppet av några minuter till timmar (Sposito, 1989). Nestor (1992) studerade zinksorption på morän och fann att mer än 90% av zinken fastlades inom 30 minuter. Efter den snabba inledande sorptionen följer ibland en period med betydligt långsammare upptag som kan vara i flera dagar eller till och med veckor. Det långsamma upptaget har förklarats med att joner adsorberas specifikt till substratet medan den snabba inledande sorptionen består av jonbyte (Sposito, 1989).

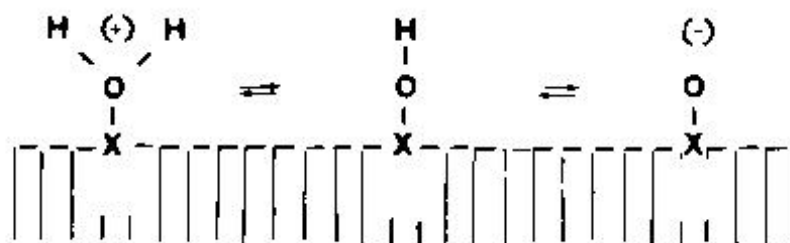
pH-värde

pH är utan tvekan den variabel som är mest undersökt i sorptionssammanhang och också en av de variabler som har störst betydelse för i vilken utsträckning metaller fastläggs. Vid låga pH-värden är fastläggningen försumbar och så gott som all metall återfinns i lösning. En höjning av pH-värdet leder till en ökning i sorptionen från nästan 0 till 100% inom ett smalt intervall på 1-2 pH-enheter (Anderson & Rubin, 1981). Det pH-intervall där denna signifikanta ökning i sorption sker, varierar mellan olika metaller och olika material. Bly och koppar fastläggs vid ett lägre pH-värde än zink och kadmium, figur 3 (Davis & Hayes, 1986).



Figur 3: pH-värdets betydelse för adsorption av tvåvärdade metalljoner på Al₂O₃. Bild från Davis and Hayes (1986).

Den kraftiga ökning i sorption som sker med stigande pH-värde har två förklaringar. Den första är att pH-värdet påverkar sorbentens laddning. Vid låga pH-värden adsorberas vätejoner till ytan vilket får till följd att sorbenten får en positiv nettoladdning och därmed repellerar metalljoner. Allteftersom pH sedan ökar, avges vätejonerna och sorbenten övergår till att bli neutral och så småningom negativt laddad. Därmed ökar fastläggningen av metalljoner (Jenne, 1998).



Figur 4: Schematisk förklaring till hur olika laddningar kan uppkomma på ytan av en metalloxid som en följd av olika pH-värden.

Den andra förklaringen till att fastläggningen ökar med stigande pH-värde har att göra med metallernas förekomstform i vattenlösning. Vid låga pH-värden befinner sig metallerna som fria joner. När pH-värdet sedan ökar, sker en hydrolys av metalljonen. För zinks del innebär det att $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ övergår till $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+$. Det pH-intervall där hydrolys sker, har visat sig sammanfalla med det pH-intervall där det sker en signifikant ökning i metallsorptionen (*Rubin, 1974*). Det förefaller därför vara så att de hydrolyserade jonerna adsorberas lättare än de fria jonerna. Vid en ytterligare höjning av pH-värdet fälls metallerna ut på mineralytorna, främst i form av metallhydroxider och metallkarbonater.

Mängden sorbent

Trots att det är känt att mängden sorbent påverkar i vilken utsträckning metaller fastläggs, har det inte gjorts så många undersökningar inom området (*Chang mfl, 2001*). Några av de undersökningar som gjorts visar att fastläggningen, mätt som procent sorberad metall, ökar när mängden sorbent ökas. Detta eftersom antalet tillgängliga platser för adsorption ökar då mängden sorbent ökas. Ökningen i sorption sker dock endast upp till en viss gräns. När denna gräns är nådd ligger fastläggningen kvar på samma procenttal och det hjälper inte att öka mängden sorbent ytterligare (*Hasany och Chaudhary, 1995; Ajmal mfl, 2001*).

Sorbentens art

Förmågan att fastlägga metaller varierar starkt mellan olika typer av material. Organiskt material samt oxider/oxyhydroxider av järn, mangan och aluminium är mycket effektiva sorbenter, dels eftersom de har en stor reaktiv yta, dels eftersom denna yta är rik på funktionella grupper. I naturliga system sker därför metallsorption till övervägande del till dessa material. (*Coston mfl, 1995*).

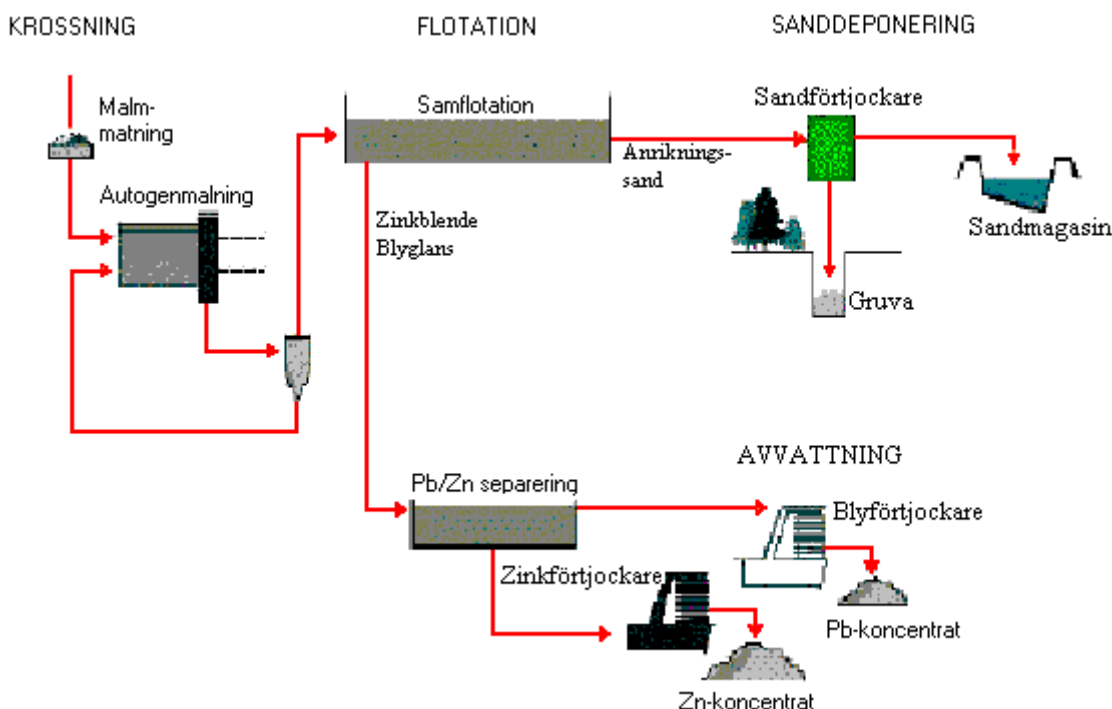
Förutom de material som vanligtvis förknippas med metallsorption kan även de vanligaste bergartsbildande mineralen, såsom kvarts, fältspat och kalcit, fastlägga metaller. Xu m.fl. (1997) studerade vilken betydelse kvarts och kalcit har för sorptionen av tungmetaller från ett surt gruvvatten. Resultaten visade att kalcit spelar en avgörande roll för fastläggningen tack vare dess förmåga att neutralisera det sura gruvvattnet och på så vis främja utfällning och adsorption av metaller. Kvarts stod främst för en yta där utfällning och adsorption kunde ske.

2.3 Zinkgruvan Mining AB

Zinkgruvan Mining AB är beläget vid norra Vättern, ca 14 km söder om Askersund. Gruvdriften i området har en lång historia som går tillbaka ända till 1500-talet. Under de senaste åren har produktionen legat runt 750 000 ton malm per år (*Lindeström, 2001*). Malmen innehåller ca 10% zink och 4% bly i form av zinkblände och blyglans. Resten utgörs till största delen av s.k. gångbergarter som består av gråbergsmaterial såsom kvarts, fältspat och kalciumkarbonat (kalcit).

För att utvinna metallerna måste malmen först krossas och malas till en kornstorlek runt 0,1 mm. Därefter anrikas den i ett anrikningsverk som ligger inom gruvområdet. Anrikningen sker med s.k. kollektiv-selektiv flotation där de värdefulla metallmineralen,

blyglans och zinkblände, separeras från gråbergsgeminaeralen, figur 5. De mineralkoncentrat som producerats, avvattnas innan de transporteras till smältverk i Europa för metallframställning.



Figur 5: Schematisk skiss över anrikningsprocessen i Zinkgruvan

Restprodukten från anrikningen, gråbergsgeminaeralen, är en mycket finkornig produkt som benämns anrikningssand. Nästan 80 viktsprocent av den brutna malmen slutar som anrikningssand. Drygt hälften av sanden blandas med cement och förs tillbaka ner i gruvan för att återfylla de bergum som bildats. Resten pumpas, tillsammans med processavloppsvatten och gruvvatten, genom en 4 km lång rörledning till ett sandmagasin som ursprungligen utgjordes av en mosse (Enemossen). I sandmagasinet sedimenterar sanden varefter vattnet leds vidare till en klarningssjö. Från klarningssjön förs en stor del av vattnet (ca 60%) tillbaka till anrikningsverket, figur 6. Överskottsvattnet leds ut till Ekershyttebäcken, som via Salaån rinner ut i en vik av norra Vättern.

Det utgående vattnet från klarningssjön innehåller tungmetaller som främst utgörs av zink, bly, koppar och kadmium. Halterna är dock betydligt lägre än i processavloppsvattnet och gruvvattnet, tabell 2. Det beror på att anrikningssanden har en förmåga att fastlägga metaller vilket får till följd att metallhalterna sjunker avsevärt på vägen från anrikningsverket till utloppet från klarningssjön. Tack vare anrikningssandens innehåll av kalcit erhåller anrikningssanden och vattnet ett basiskt pH-värde vilket ökar fastläggningen av metaller och därmed minskar deras tillgänglighet för växter och djur.

Tabell 2: Metallhalter i gruvvatten, processvatten och utgående vatten från klarningsjön, samt det totala utsläppet av metaller från Zinkgruvan räknat i kg/år. Angivna värden avser ett genomsnitt av de senaste fem årens registrerade halter.

	Gruvvatten (mg/l)	Processvatten (mg/l)	Utgående vatten (mg/l)	Totalt utsläpp (kg/år)
Zink	5000	3500	300	390
Bly	300	350	35	45
Koppar	30	75	1,2	1,7
Kadmium	25	10	0,15	0,1

Trots den effektiva fastläggningen av metaller, har det visat sig att det utgående vattnet från klarningsjön utövar en viss negativ påverkan på de bottenlevande djuren i Ekershyttebäcken (*Lindeström, 2001*). Längre ner i vattensystemet är dock utsläppen från den pågående gruvverksamheten av underordnad betydelse. Av det totala utflödet av metaller till Norra Vättern svarar den nuvarande verksamheten vid Zinkgruvan endast för några få procent (*Lindeström, 1996*).



Figur 6: Karta över området kring Zinkgruvan.

3 Material och metod

Anrikningssandens sorptionsförmåga studerades dels genom labförsök, dels i fullstor skala vid Zinkgruvan. Provtagningsflaskor och laboratorieutrustning som användes var i förväg syradiskade för att minimera kontamineringsrisken.

3.1 Labförsök

Vid labförsöken bestämdes anrikningssandens sorptionsförmåga genom skakförsök där tiden, pH-värdet respektive sandmängden varierades systematiskt för att undersöka deras betydelse för fastläggningen.

3.1.1 Anrikningssand

Anrikningssanden från Zinkgruvan är en finkorning sand med en kornstorlek på mindre än 0,1 mm. Sanden består till största delen av gråbergsmineral såsom kvarts, fältspat och kalcit, tabell 3.

Tabell 3: Nedanstående tabell redovisar den kemiska sammansättningen av anrikningssand från Zinkgruvan. Analysen är gjord på ett sammanslaget prov från 12 olika provtagningar, 2001-2002.

ÄMNE	VIKTPROCENT	ÄMNE	VIKTPROCENT
SiO ₂	61,7	TiO ₂	0,36
Al ₂ O ₃	11,3	MnO	0,36
K ₂ O	5,4	Zn	0,34
CaO	5,1	Pb	0,28
Fe	4,6	Mn	0,28
MgO	3,1	F	0,18
Na ₂ O	0,81	P ₂ O ₅	0,15
S	0,71		
C	0,48	<i>Summa</i>	<i>95,15</i>

Anrikningssanden som användes i labförsöken togs ut i Zinkgruvans anrikningsverk efter flotationssteget. Vid såväl flotationen som vid malningen tillsätts stora mängder vatten. Anrikningssanden befann sig därför i slurry-form vilket innebär att den innehöll stora mängder processvatten. Processvattnet utgörs dels av råvatten från närläggna sjöar, dels av recirkulerat vatten från klarningssjön.

Slurryn skickades till Högskolan i Kalmar där den förvarades i kyl mellan varje försökstillfälle. Före varje försök filtrerades (00K) en del av slurryn till en fast halt på ca 85%. Fastgodshalten bestämdes genom torkning i 105°C. De mängder sand som anges i den fortsatta rapporten är mängden fast sand.

3.1.2 Lösningar

Vid försöken användes två olika metallösningar: gruvvatten från Zinkgruvan samt en konstgjord zinklösning. Gruvvattnet användes vid samtliga försök utom ett där zinklösningen användes.

Gruvvattnet uttogs ur Zinkgruvans anrikningsverk innan det hade kommit i kontakt med anrikningssanden. Gruvvattnet skickades till Högskolan i Kalmar där det förvarades i kyl mellan varje försökstillfälle. Ett delprov av gruvvattnet togs ut för pH-bestämning och metallanalys. Metallhalterna bestämdes efter filtrering genom ett 0,45µm filter samt efterföljande tillsats av HNO₃. Zinkhalten bestämdes dessutom i ett ofiltrerat prov. Analyserna skedde med en atomabsorptionsspektrofotometer (Perkin Elmer 4100). Zinkanalyserna skedde med flamteknik medan bly-, koppar- och kadmiumanalyserna skedde med grafitugnsteknik.

Zinklösningen bereddades från en stamlösning med koncentrationen 1000 mg/l. Lösningen späddes, med Milli-Q vatten, till en zinkhalt på 3,4 mg/l vilket motsvarade halten i det ofiltrerade gruvvattnet.

3.1.3 Skakförsök

Skakförsöken genomfördes genom att en bestämd mängd sand samt en bestämd volym lösning tillsattes i en E-kolv. E-kolven fick sedan stå på ett skakbord under en viss tid innan ett delprov av vattenfasen togs ut. Delprovet filtrerades genom ett 0,45µm filter med hjälp av en vattensug. Därefter tillsattes HNO₃ till en halt av 0,5% innan lösningens metallinnehåll slutligen analyserades med en atomabsorptionsspektrofotometer.

Tid

50g sand skakades tillsammans med 500ml gruvvatten under 20 timmar. pH-värdet justerades inte utan provet fick anta sitt naturliga pH vilket låg runt 8. För att få en uppfattning om fastläggningens tidsberoende togs delprover ut efter 0 min, 10 min, 20 min, 40 min, 1 timme, 2 timmar, 3 timmar, 4 timmar samt 20 timmar. Proven, som togs ut med en 20ml vollpipett, filtrerades och analyserades med avseende på zink.

pH-värde

pH-värdets betydelse för fastläggningen av metaller undersöktes i tre olika system:

- endast 100ml gruvvatten
- 100ml gruvvatten + 10g sand
- 100ml zinklösning + 10g sand

pH i de olika lösningarna var 5, 7, 8, 9, 10 och 12. pH justerades med HCl alt. NaOH. På grund av sandens och gruvvattnets buffrande förmåga fick syra respektive bas tillsättas kontinuerligt under försökets gång för att lösningarnas pH skulle överensstämma med det förutbestämda. Proverna fick stå på skakbord i 4 timmar och sedan sedimentera i 10 minuter. Därefter togs 50ml av vattenfasen ut för filtrering och analys med avseende på zink. Proverna med gruvvatten + sand analyserades även med avseende på bly, koppar och kadmium.

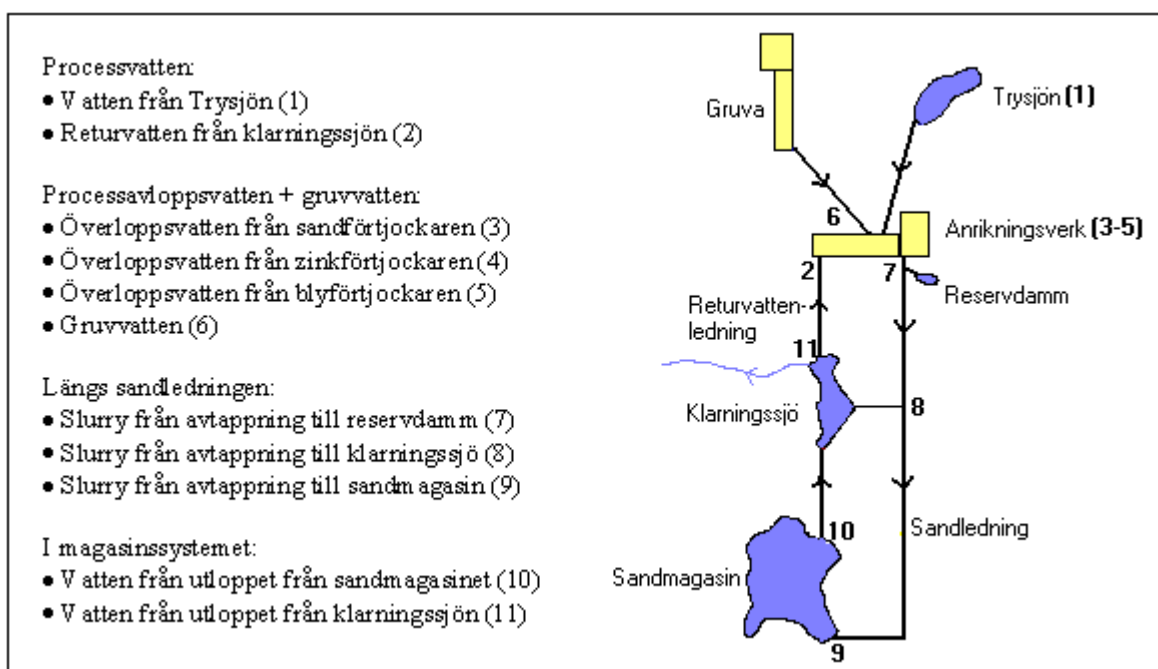
Sandmängd

För att undersöka hur sorptionen påverkas av mängden sand gjordes en serie om 11 prover med 0g, 0.5g, 1g, 2.5g, 5g, 10g, 20g, 35g, 50g, 75g respektive 100g sand per 100ml gruvvatten. Även här fick proverna anta sitt naturliga pH-värde. Proverna skakades på ett skakbord under 4 timmar och fick sedan sedimentera i 10 min. Därefter togs 50ml av vattenfasen ut för filtrering och analys med avseende på zink.

3.2 Fältförsök - Zinkgruvan

För att undersöka anrikningssandens sorptionsförmåga i fullstor skala utfördes provtagning vid Zinkgruvan. Provtagningen skedde i april, 2003. Vid provtagningstillfället rådde normala driftförhållanden.

Vattenprover togs ut längs med det processvattensystem som börjar med råvattenintaget från Trysjön och slutar med utgående vatten från klarningsjön, figur 7. Proven filtrerades direkt ute i fält genom ett 0,45µm filter. Vid hemkomsten mättes pH (Metrohm 691). Därefter tillsattes HNO₃ till en halt av 0,5% innan provens zinkinnehåll slutligen analyserades med en atomabsorptionsspektrofotometer.



Figur 7: Provtagningspunkterna vid Zinkgruvan. Pilarna i figuren anger vattnets flödesriktning.



Foto: Bild från klarningsjön (foto: Fred Mellberg)

4 Resultat och diskussion

4.1 Labförsök

4.1.1 Gruvvattnet

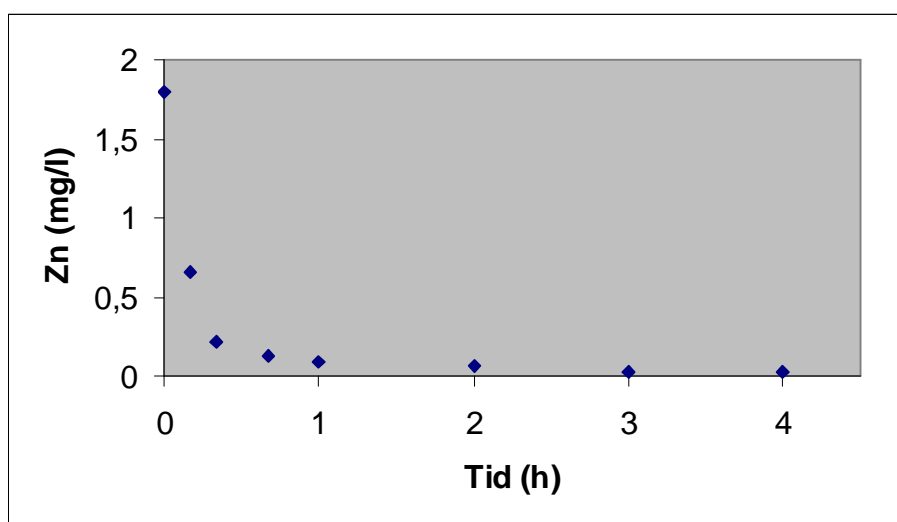
pH i gruvvattnet uppmättes till 7,7. Det höga pH-värdet beror sannolikt på att omgivande berggrund är rik på kalcit.

Metallhalterna i det filtrerade gruvvattnet var följande: zink 1,8 mg/l, bly 10 µg/l, koppar 3,7 µg/l och kadmium 0,69 µg/l. Zinkhalten i det ofiltrerade provet uppmättes till 3,4 mg/l. Orsaken till att zinkhalten var lägre i det filtrerade än i det ofiltrerade provet är att de metaller, som sitter bundna till partiklar i gruvvattnet, fastnar på filtret vid filtreringen och kommer därmed inte med i analysen. Resultaten från denna undersökning visar därför att gruvvattnet innehåller en del partiklar med förmågan att fastlägga tungmetaller.

4.1.2 Tid

Figur 8 visar zinkhalterna i gruvvattnet efter olika kontakttid med sanden. Resultaten visar klart och tydligt att sanden har en renande effekt på vattnet. Redan efter 10 minuters kontakttid hade zinkhalten i gruvvattnet reducerats med mer än 60%. Zinkhalten sjönk sedan successivt som en följd av att sorptionen ökade. Efter tre timmar hade zinkhalten i gruvvattnet stabiliserat sig och halterna förblev oförändrade även efter så lång kontakttid som 20 timmar. Gruvvattnets ursprungliga innehåll av zink hade då minskat med hela 98%.

Resultaten från tidsförsöket med zink visar att sorptionen är en relativt snabb process. Den allra största delen av fastläggningen sker inom den första timman. Detta stämmer överens med litteratur angående jämviktstider för sorption (*Sposito, 1989; Nestor, 1992*).

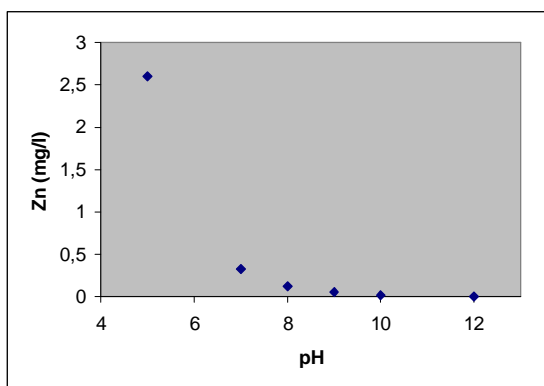


Figur 8: Zinkhalten i gruvvattnet efter olika lång kontakttid med sanden.

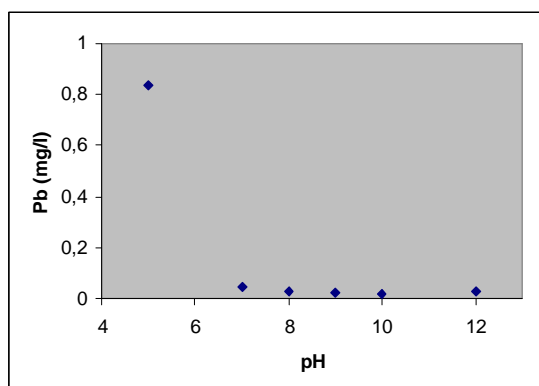
4.1.3 pH-värde

pH-värdet hade, som väntat, stor betydelse för metallernas fastläggning. Figur 9 – 12 visar halterna av zink, bly, koppar och kadmium i gruvvattnet efter fyra timmars kontakttid med sand under varierande pH-förhållanden. För samtliga metaller ökade fastläggningen avsevärt från pH 5 till pH 7, vilket stämmer väl överens med litteratur inom området. Halterna av bly i gruvvattnet minskade exempelvis med mer än 90% i detta intervall medan halterna av zink minskade med något mindre än 90%. Vid pH 5 var metallhalterna så höga att de översteg halterna i det filtrerade gruvvattnet före skakförsöken. Det visar att vid detta låga pH-värde frigörs en del metaller som sitter bundna till partiklar i gruvvattnet och kanske även en del metaller som sitter bundna till sandkornen.

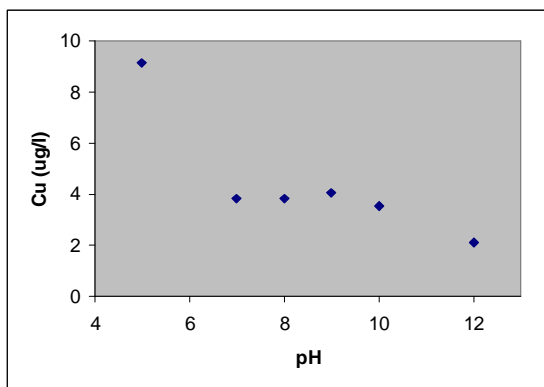
Vid pH-värden på 7 och däröver var metallhalterna i gruvvattnet låga tack vare en effektiv fastläggning. Bly och kadmium hade sin lägsta löslighet vid pH 9 medan zink- och kopparhalterna fortsatte att sjunka ända upp till pH 12.



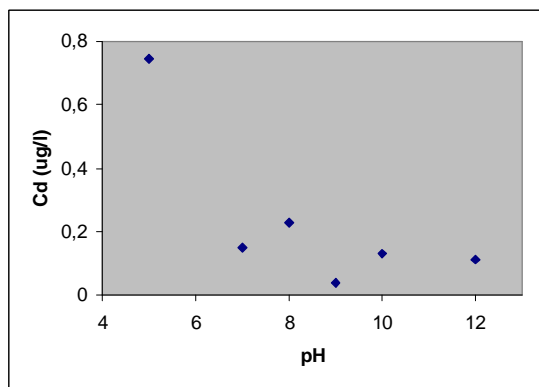
Figur 9: Zinkhalterna i gruvvattnet efter 4 timmars skakning med sand i pH-intervallet 5-12.



Figur 10: Blyhalterna i gruvvattnet efter 4 timmars skakning med sand i pH-intervallet 5-12.



Figur 11: Kopparhalterna i gruvvattnet efter 4 timmars skakning med sand i pH-intervallet 5-12.

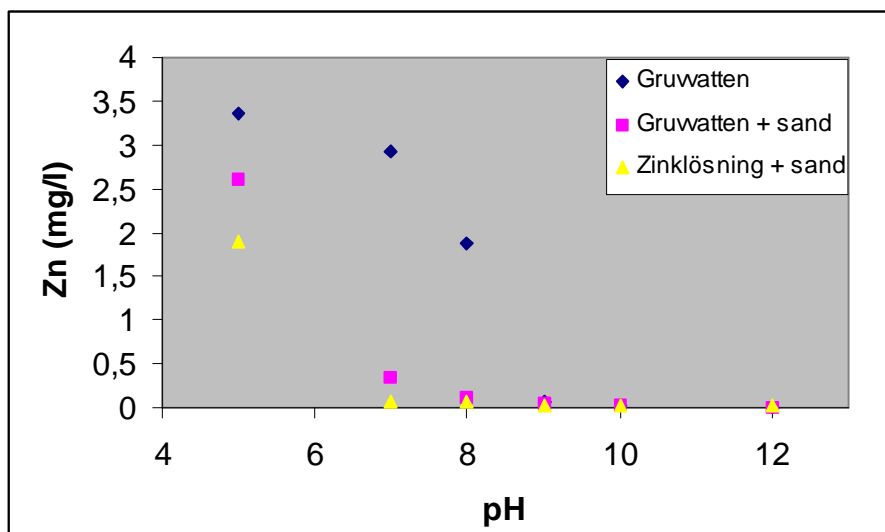


Figur 12: Kadmiumhalterna i gruvvattnet efter 4 timmars skakning med sand i pH-intervallet 5-12.

Resultaten från försöket där fastläggningen av zink studerades i tre olika system och som en funktion av pH visas i figur 13. De tre olika systemen var: endast gruvvatten, gruvvatten + sand samt zinklösning + sand. Vid höga pH-värden var zinkhalterna låga i

samtliga prover. En trolig förklaring till det är att zinken hade fällts ut, antingen som zinkhydroxid eller som zinkkarbonat. Enligt Lundberg m.fl. (1994) är utfällning den dominerande fastläggningsmekanismen för zink vid pH-värden över 7. Det faktum att halterna var låga även i proven med endast gruvvatten visar att utfällningen sker oberoende av sanden.

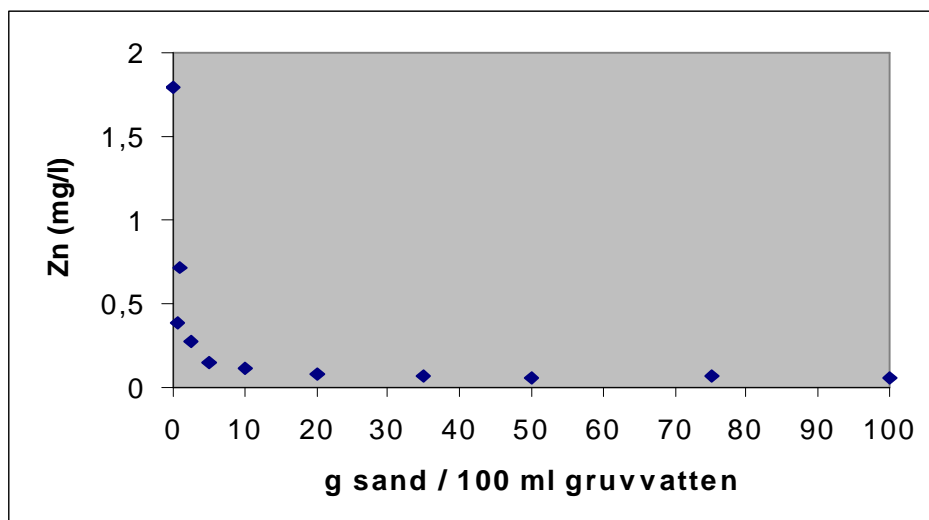
Vid pH-värden på 8 och därunder syns en klar skillnad mellan försöksserierna med sand och den utan. Proverna med endast gruvvatten hade betydligt högre zinkhalter än de med sand. Vid dessa pH-värden är adsorption den dominerande fastläggningsmekanismen (Lundberg mfl, 1994) vilket förklarar sandens stora betydelse. Proverna med zinklösning + sand hade något lägre zinkhalter än proverna med gruvvatten + sand. Det tycks således finnas något i gruvvattnet som reducerar adsorptionen jämfört med en ren zinklösning. En förklaring kan vara att gruvvattnet, förutom zink, även innehåller andra katjoner såsom bly, koppar och kadmium. Dessa joner konkurrerar med zink om inbindningsplatserna på sandkornen. En annan förklaring kan vara att gruvvattnet innehåller negativa ligander som komplexbinder zinkjonerna och därmed hindrar dem från att adsorberas.



Figur 13: Zinkhalterna i vattenfasen efter 4 timmars skakning vid olika pH-värden och i tre olika system: enbart 100ml gruvvatten; 100ml gruvvatten + 10g sand; 100ml zinklösning + 10g sand.

4.1.4 Sandmängd

Figur 14 visar zinkhalterna i gruvvattnet efter 4 timmars kontakttid med olika mängder sand. Resultaten visar att mängden sand har stor betydelse för i vilken utsträckning zink fastläggs. Då mängden sand är liten i förhållande till mängden gruvvatten är fastläggningen inte så stor vilket får till följd att zinkhalterna i gruvvattnet förblir höga. Allteftersom mängden sand sedan ökar, ökar även fastläggningen som en följd av att antalet tillgängliga platser för adsorption ökar. Fastläggningen ökade dock bara upp till en viss gräns. Vid mängder på 20g sand och därutöver var mängden fastlagd zink ungefär densamma oavsett sandmängd. Det tycks således infinna sig en jämvikt mellan sanden och gruvvattnet och denna jämvikt ändras inte oavsett hur mycket sand som tillförs.



Figur 14: Zinkhalten i gruvvattnet efter 4 timmars kontakttid med olika mängder sand. Mängden sand per 100ml gruvvatten varierade från 0g till 100g.

4.2 Fältförsök - Zinkgruvan

Resultaten från provtagningen vid Zinkgruvan visas i tabell 4. pH i de olika provpunkterna låg genomgående runt 8 eller strax därunder. Zinkhalten varierade kraftigt men följer ett klart och tydligt mönster.

Zinkhalten i det rena processvattnet (provpunkt 1-2) hade ett medelvärde på ca 0,25 mg/l. Vid anrikningsprocessen tillförs zink till vattnet varvid halterna stiger. Medelhalten i processavloppsvattnet (provpunkt 3-5) låg på ca 5,6 mg/l då hänsyn tagits till mängdförhållandet mellan de olika processvattnen. Zinkhalten i gruvvattnet (provpunkt 6) låg på 4,4 mg/l.

Zinkhalterna i proven från sandledningen (provpunkt 7-9) är genomgående låga vilket belyser anrikningssandens goda sorptionsförmåga. Redan efter 2 minuters kontakttid med sanden (provpunkt 7) hade zinkhalten sjunkit till 0,06 mg/l vilket är betydligt lägre än för både processavloppsvattnet och gruvvattnet. Zinkhalten låg sedan kvar på ungefär samma nivå genom hela sandledningen.

Det utgående vattnet från sandmagasinet (provpunkt 10) hade en något högre zinkhalt jämfört med det vatten som tillförs via sandledningen. Att zinkhalten stiger på vägen genom sandmagasinet kan förklaras med att det sker en viss vittring och urlakning av metaller från den anrikningssand som ligger lagrad i sandmagasinet. Det kan också vara så att skillnaden i zinkhalt beror på den naturliga variationen. Vattnets uppehållstid i sandmagasinet är några veckor vilket innebär att proven härstammar från olika tidsperioder under vattnets genomströmning i systemet.

Det vatten som lämnade Zinkgruvans processvattensystem via utloppet från klarningsjön (provpunkt 11) hade en zinkhalt på 0,34 mg/l vilket är en högre halt än i utloppsvattnet från sandmagasinet. Orsaken till att zinkhalten stiger på vägen genom klarningsjön kan ha att göra med den naturliga variationen. Det kan också bero på att pH-värdet är lägre i klarningsjön än i sandmagasinet. Lösligheten för zink är starkt pH-beroende

och en sänkning av pH-värdet kan få till följd att metaller, som sitter bundna till partiklar i vattnet, frigörs. Detta resonemang styrks av resultaten från det labförsök där zinkhalten i filtrerat gruvvatten undersöktes som en funktion av pH (figur 13, övre kurvan).

Tabell 4: pH-värde och zinkhalt i vattenproven tagna vid Zinkgruvan

Provpunkt	pH	Zink (mg/l)
Vatten från Trysjön (1)	7,7	0,33
Returvatten från klarningssjön (2)	7,6	0,19
Överloppsvatten från sandförtjockaren (3)	8,1	0,23
Överloppsvatten från zinkförtjockaren (4)	7,6	17
Överloppsvatten från blyförtjockaren (5)	7,4	52
Gruvvatten (6)	7,9	4,4
Slurry från avtappning till reservdamm (7)	8,1	0,059
Slurry från avtappning till klarningssjö (8)	7,7	0,080
Slurry från avtappning till sandmagasin (9)	8,1	0,022
Vatten från utloppet från sandmagasinet (10)	8,0	0,12
Vatten från utloppet från klarningssjön (11)	7,6	0,34

Med utgångspunkt från resultaten i labförsöken och fältförsöket diskuteras nedan möjligheter till förbättringar av vattenreningen vid Zinkgruvan.

Tid

Den tid det tar för sanden och vattnet att pumpas från anrikningsverket till sandmagasinet ligger runt ca 40 minuter. Resultaten från provtagningen visar dock att den allra största delen av metallsorptionen sker inom de första minuterna. Metallsorptionen skedde snabbare i fältförsöket än i labförsöken. En möjlig förklaring kan vara att anrikningssanden från fältförsöket var nymalen och därför mer reaktiv än den sand som användes vid labförsöken. Med utgångspunkt från resultaten i fältförsöken är det knappast troligt att fastläggningen skulle kunna ökas ytterligare om kontakttiden förlängdes.

pH-värde

pH-värdet i Zinkgruvans vatten/sandsystem ligger runt 8, främst tack vare anrikningssandens innehåll av kalcit. Resultaten från labförsöken visar att detta pH-värde är gynnsamt för fastläggningen av metaller. Fastläggningen skulle dock kunna ökas ytterligare om pH-värdet höjdes till ca 9. Det viktigaste är dock att pH aldrig kommer ner till 5 och därunder. Vid dessa låga pH-värden är fastläggningen försumbar och det finns risk för att metaller som sitter bundna till sandkornen frigörs.

Sandmängd

Mängden sand som går genom sandledningen, och därmed är tillgänglig för sorption, varierar beroende på om sanden tas ut för att fylla igen gruvan eller om den pumpas till sandmagasinet. När all sand pumpas till sandmagasinet är sandmängden ca 25g per

100ml vatten (gruvvatten + processavloppsvatten). När det mesta av sanden används till att fylla igen gruvan, är sandmängden genom rörledningen endast ca 5g per 100ml vatten. Vid provtagningstillfället togs sanden ut för att fylla igen gruvan vilket innebär att mängden sand genom sandledningen var liten. Trots det uppnåddes en mycket effektiv rening av vattnet. Med utgångspunkt från resultaten från labförsöken, som visar att fastläggningen ökar med mängden sand, vore det intressant att upprepa fältförsöket då all sand pumpas till sandmagasinet. Resultaten från labförsöket visar att fastläggningen ökar med mängden sand upp till sandmängder på ca 20g per 100ml gruvvatten, för att därefter vara konstant. Om ett liknande mönster finns i fullstor skala, vore det ur reningssynpunkt önskvärt om mängden sand genom sandledningen var mer konstant.

4.3 Osäkerhetsdiskussion

Labförsöken och fältförsöket i den här undersökningen är behäftade med en del osäkerheter där den naturliga variationen utan tvekan utgör den största. Andra möjliga osäkerheter är kontaminering, kemiska störningar samt instrumentella störningar.

Den naturliga variationen är relativt stor när det gäller metallhalterna i Zinkgruvans processvattensystem. Zinkhalten i gruvvattnet kan exempelvis variera från 2 till 7 mg/l. Även anrikningssandens sammansättning varierar något beroende på var i gruvan malmen brutits. Med tanke på den stora naturliga variationen och att undersökningarna inte utgörs av ett antal replikat är det inte de exakta värdena i denna rapport som är intressanta utan trenderna. För att få mer exakta värden på anrikningssandens sorptionsförmåga hade undersökningen behövt utökas med fler replikat, tagna vid olika tillfällen för att få med den naturliga variationen

Kontamineringsrisken vid denna undersökning minimerades genom att provtagningskärl och laboratorietrustning som användes var syradiskade. I samband med fältprovtagningen gjordes ett blindprov med destillerat vatten som behandlades på samma sätt som övriga vattenprover. Blindprovet hade en zinkhalt på 0,004 mg/l vilket är en så pass låg halt att det kan anses försumbart i dessa sammanhang.

Kemiska störningar kan vara en viktig felkälla vid labförsöken. Eftersom en viss tid förflöt från provuttaget till labförsöken finns det risk att anrikningssandens och gruvvattnets kemiska sammansättning hann förändra sig något.

4.4 Framtida miljörisker

Reningsmetoden vid Zinkgruvan innebär en viss framtida miljörisk med tanke på de betydande mängder metaller som lagras upp i sandmagasinet. Gruvvattnets och processavloppsvattnets metalltillskott är dock försumbart (< 1%) jämfört med det metalltillskott som sker via anrikningssanden själv. Anrikningssanden har en zinkhalt på ca 0,34% medan blyhalten ligger på ca 0,28%. Sanden innehåller dessutom mindre mängder av andra tungmetaller. Enligt gällande tillstånd för verksamheten får det i sandmagasinet deponeras maximalt 7 miljoner m³, vilket motsvarar ca 10 miljoner ton anrikningssand.

Då sandmagasinet om några år är fullt, kommer det därmed att innehålla ca 34 000 ton zink, 28 000 ton bly samt betydande mängder av bl.a. koppar och kadmium.

Det finns alltså ett betydande förråd av zink, bly och andra tungmetaller som kan lösas ut, speciellt om förhållandena i sandmagasinet ändras. Den mobiliserbara andelen metall är starkt beroende av pH-värdet. Detta bestäms i sin tur av i vilken mån gruvavfallet innehåller karbonatmineral och andra mineral med buffrande förmåga. Undersökningar från Zinkgruvans tidigare sandmagasin visar att anrikningssanden från Zinkgruvan bibehåller ett pH-värde på över 7, även efter så lång förvaringstid som hundra år (*Ekholm, 2001*). Detta tack vare sandens höga innehåll av kalcit.



Foto: Sandmagasinet bevattnas regelbundet för att minska syresättningen av anrikningssanden vilket leder till minskad adsorption av metaller. (foto: Fred Mellberg)

5 Slutsatser

- Anrikningssanden från Zinkgruvan har en stor förmåga att fastlägga tungmetaller och är därmed väl lämpad att användas för rening av tungmetallhaltigt vatten. Vid såväl labförsöken som fältförsöket uppnåddes en nästan hundra procentig rening av vattnet med avseende på zink.
- Vid höga pH-värden är utfällning den dominerande fastläggningsmekanismen medan adsorption dominerar vid lägre pH-värden.
- Fastläggning av metaller är en relativt snabb process. Den allra största delen av fastläggningen sker inom den första timman.
- Fastläggningen ökar med stigande pH-värde. Vid pH 5 är sorptionen försumbar medan den vid pH-värden på 7 och däröver är mycket effektiv.
- Fastläggningen ökar med mängden sand, dock bara upp till en viss gräns. När denna gräns är nådd ligger fastläggningen kvar på samma procenttal och det hjälper inte att öka mängden sand ytterligare.
- Huruvida en anrikningssand är lämplig att användas för rening av tungmetallhaltigt vatten beror på dess mineralogiska sammansättning. Anrikningssanden från Zinkgruvan är högst lämpad för detta ändamål, till stora delar tack vare dess innehåll av kalcit som upprätthåller ett neutralt pH-värde i vatten/sandsystemet.
- Labförsöken och fältförsöket är behäftade med en del osäkerheter där den naturliga variationen utgör den största. Med hänsyn till denna osäkerhet är det inte de exakta halterna som är intressanta utan trenderna.
- Metallinnehållet i ackumulerad sand utgör en möjlig framtida miljörisk, speciellt om förhållandena i sandmagasinet ändras.

6 Tack

Jag vill rikta ett stort tack till följande personer som på olika sätt hjälpt mig under arbetets gång:

Bo Bergbäck för rådgivning under arbetets gång samt kritisk granskning av arbetet.

Agneta Häggerud för all praktisk hjälp vid laborationerna.

Fred Mellberg vid Zinkgruvan för rådgivning under arbetets gång samt för att alltid ha tagit sig tid att svara på alla mina frågor rörande Zinkgruvan och dess vattenhantering.

Tomas Karlsson vid Zinkgruvan för hjälpen i samband med provtagningen vid Zinkgruvan.

Måns Lindell vid Länsstyrelsen i Jönköping som gav mig uppslaget till detta examensarbete.

7 Referenser

- Ajmal M, Rao R A K, Ahmad R, Ahmad J & Rao L A K (2001). Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, B87: 127-137.
- Alloway B J (1995). *Heavy metals in soils*. Blackie Academic & Professional, London.
- Andersson M A & Rubin A J (1981). *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*. Ann Arbor Science, Michigan.
- Asplund J (1979). *Tungmetaller i naturliga vatten. En litteraturöversikt*. Statens Naturvårdsverk.
- Bäckström M (1999). *Bly – förekomst och fördelning i naturen. En litteratursammanställning*. Rapport nr 56 från Vätternvårdsförbundet, Jönköping.
- Chang T W, Wang M K & Lin C (2001). Adsorption of copper in the different sorbent/water ratios of soil systems. *Water, Air and Soil Pollution*, 138: 199-209.
- Coston J A, Fuller C C & Davis J A (1995). Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 59: 3535-3547.
- Davis J A & Hayes K F (1986). *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. American Chemical Society, Washington.
- Ekholm D (2001). *Kärrafjärden Åmmeberg – Läckage av tungmetaller från deponi*. Rapport nr 68 från Vätternvårdsförbundet, Jönköping.
- García-Sánchez A & Álvarez-Ayuso E (2002). Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. *Minerals engineering*, 15: 539-547.
- Hasany S M & Chaudhary M H (1995). Sorption Potential of Haro River Sand for the Removal of Antimony from Acidic Aqueous Solution. *Appl. Radiat. Isot.*, 47: 467-471.
- Industriförbundet (1992). *Sveriges Industri*. Förlags AB Industrilitteratur, Stockholm.
- Jenne E A (1998). *Adsorption of Metals by Geomedia*. Academic Press, San Diego.
- Landner L & Lindeström L (1998). *Zink in society and in the environment*. Miljöforskargruppen.
- Lindeström L (1996). *Metaller i Vättern. Tillförsel och källfördelning 1993-95*. Rapport nr 39 från Vätternvårdsförbundet, Jönköping.
- Lindeström L (2001). *Zinkgruvan och miljön. Sammanfattning av en miljökonsekvensbeskrivning*. ÅF-Miljöforskargruppen.
- Lundberg K & Lindmark P (1993). *Retention of Metals in Geologic Materials. A laboratory study*. AFR-REPORT 21, Avfallsforskningsrådet.
- Lundberg K, Lindmark P & Abbasi H (1994). *Retention of Metals in Geological Materials. Annual report*. AFR-REPORT 46, Avfallsforskningsrådet.
- Naturvårdsverket (1999). *Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Sjöar och vattendrag*. Rapport 4913.
- Nestor M (1992). *Sorption av zink och kadmium på sand och morän. En metodstudie*. Examensarbete 1992:209 E, Tekniska högskolan i Luleå.
- Rubin A J (1974). *Aqueous-Environmental Chemistry of Metals*. Ann Arbor Science, Michigan.
- SCB (1995). *Naturmiljön i siffror, 6:e utgåvan*. Statistiska centralbyrån och Naturvårdsverket.

Sposito G (1989). *The chemistry of soils*. Oxford university press.

Van Loon G W & Duffy S J (2000). *Environmental chemistry*. Oxford University Press.

Warfvinge P (1997). *Miljökemi, miljövetenskap i biogeokemiskt perspektiv*. Lund KFS.

Xu C Y, Schwartz F W & Traina S J (1997). Treatment of Acid-Mine Water with Calcite and Quarts Sand. *Environmental Engineering Science*, 14: 141-152.

Bilaga 1: Sammanställning av analysresultat från labförsöken

Tabell 1: Gruvvattnets ursprungliga metallinnehåll

	Filtrerat gruvvatten	Ofiltrerat gruvvatten
Zn (mg/l)	2,81	3,41
Pb (ug/l)	10,0	-
Cu (ug/l)	3,71	-
Cd (ug/l)	0,69	-

Tabell 2: Zinkhalterna i gruvvattnet efter olika lång kontaktid med sand. Kontakttiden anges i timmar.

	0	0,166	0,333	0,666	1	2	3	4	20
Zn (mg/l)	1,81	0,66	0,22	0,132	0,084	0,059	0,031	0,030	0,029

Tabell 3: Metallhalterna i gruvvattnet efter 4 timmars kontaktid med sand i pH-intervallet 5-12.

	5	7	8	9	10	12
Zn (mg/l)	2,61	0,335	0,113	0,050	0,017	0,007
Pb (ug/l)	835	45,9	30,1	24,3	20,2	29,7
Cu (ug/l)	9,12	3,86	3,82	4,05	3,55	2,10
Cd (ug/l)	0,75	0,15	0,23	0,04	0,13	0,11

Tabell 4: Zinkhalterna i vattenfasen efter 4 timmars skakförsök i pH-intervallet 5-12.

	5	7	8	9	10	12
Enbart gruvvatten	3,37	2,93	1,88	0,063	0,021	0,011
Sand + gruvvatten	2,61	0,335	0,113	0,050	0,017	0,007
Zinklösning + gruvvatten	1,89	0,060	0,059	0,032	0,016	0,014

Tabell 5: Zinkhalterna i gruvvattnet efter 4 timmars kontaktid med olika mängder sand. Sandmängden anges i g.

	0	0,5	1	2,5	5	10	20	35	50	75	100
Zn (mg/l)	1,81	0,389	0,721	0,271	0,146	0,108	0,085	0,071	0,059	0,068	0,053