

En vurdering av forurensningspotensialet fra sulfidholdig gruveavfall fra Storwartz

Mari Elise Furuheim Bryn

Tekniske geofag Innlevert: juni 2018 Hovedveileder: Bjørn Frengstad, IGP Medveileder: Hanne Kvitsand, Asplan Viak AS Maria Thornhill, IGP

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet Institutt for geovitenskap og petroleum

Sammendrag

De siste årene har det vært økt fokus på å hindre forringelse av vannkvaliteten i norske vassdrag, som har medført økt oppmerksomhet på negative miljøkonsekvenser av nedlagt sulfidgruvedrift. Sur og tungmetallholdig avrenning fra sulfidholdig gruveavfall har resultert i betydelige negative miljøeffekter i flere norske vassdrag (Iversen *et al.* 2003). Storwartzfeltet på Røros var et av Røros Kobberverks viktigste gruveområder, med kobberdrift fra 1644 - 1972/73. Avrenning fra gruveavfall inneholder betydelige mengder kobber, sink, kadmium og bly. Røros Bergstad inkludert Storwartz, er vernet av kulturminneloven, og er på UNESCOs verdensarvliste. Det medfører store kulturminneinteresser, som er årsaken til at det er ikke er gjennomført forurensningsforbedrende tiltak. Det er gjort lite undersøkelser av gruveavfallet som er kilden til forurenset avrenning fra Storwartz til Hittervassdraget. Arbeidet i denne oppgaven er utført som følge av et ønske om økt kunnskap og datagrunnlag om forurensningskildene på Storwartz.

Det er tatt prøver av avgangsmaterialer (finkornet masse) og gråberg (grovkornet fraksjon) fra Storwartz. Prøvetakingen var begrenset, da området er fredet etter kulturminneloven. Forurensningspotensialet er undersøkt ved å benytte to kinetiske utlekkingstester; ristetesten og tilgjengelighetstesten. Det er også utført mineral- og elementanalyse med XRD og XRF, samt analyse av jern- og svovelinnhold. Resultatene viser betydelig innhold av tungmetaller, der kobber og sink er de viktigste i forurensningssammenheng. Det er også påvist høyt innhold av svovel, som har stor betydning for syredannelse og frigjøring av tungmetaller til vannfasen.

Hovedkonklusjonene fra undersøkelsene, er at det er et langsiktig potensial for utlekking til vassdraget med høye konsentrasjoner av kobber og sink, dersom syredannelse og lav pH opprettholdes. Det er behov for å utføre tiltak, for å forbedre miljøtilstanden i vassdraget, nå miljømålene i vannforskriften, og nå Miljødirektoratets mål om å redusere kobberutslippet til 10 µg Cu/l. Undersøkelsene viser at forurensningsbidraget er høyest fra oksiderende sone, og viktigheten av å unngå inngrep som øker utlekking fra masser som ikke er oksidert, understrekes.

Abstract

There has been an increased focus on preventing deterioration of the water quality in the Norwegian watercourses. This has led to an increased attention towards the negative environmental impacts of closed down sulfide mines. Effluent from sulfide tailings is both acidic and has a high content of heavy metals and is thereby of major environmental concern for several Norwegian watercourses. Storwartz at Røros was one of the most important mining areas for the Røros Copper Works and was mined from 1644-1972/73. Runoff from tailings contains considerable amounts of copper, zink, cadmium, and led. Røros Bergstad, including Storwartz, is protected by the Cultural Heritage Act in Norway and is on UNESCOs Cultural Heritage List. Because of the conservation of cultural property there has not been conducted any inspection of the contents of the tailings nor any improvements regarding the pollution from the effluent. Runoff from the Storwartzmine drain down to the Hitter watercourse. This thesis has been carried out following a desire for increased knowledge and information on the environmental impacts of runoff from Storwartz.

Samples have been taken from tailings milled in flotation and from rock deposits left after the mining from Storwartz. The sampling was rather confined, as the field is in a conservation area. The pollution potential was investigated by using two kinetic leakage tests; batch test and availability test. Mineral and element of minor and major elements analysis with XRD and XRF was conducted, as well as analysis of iron and sulfur content. The results showed high content of heavy metals, where copper and zinc are the most important when regarding pollutants. There was also detected a high sulfur content, which have a great impact on acid generation and the release of heavy metals to the water phase in the deposits.

The main conclusion from the tests, is that there is a significant potential for leakage into the Hitter watercourse in the long term. This runoff will contain high concentrations of copper and zinc, if acid formation and low pH is maintained over time. Measures need to be taken in order to; improve the environmental condition of the watercourse, reach the environmental objectives in the water regulation, and reach the Norwegian Environment Agency's goal of reducing copper emissions to $10 \ \mu g \ Cu/l$. Leaching of heavy metals is highest from the oxidizing zone. This further emphasize the importance to avoid interventions which will increase leaching of non-oxidized compounds.

Innholdsfortegnelse

| Sa | ammendrag | I | | | | | | |
|--|---|-----------|--|--|--|-----|-------|---------|
| Abstract | | | | | | | | |
| Figurliste Tabelliste Definisjoner og forkortelser | | | | | | | | |
| | | | | | | | arard | |
| | | | | | | г (| | IA A |
| 1 | Innledning | 1 | | | | | | |
| | 1.1 Bakgrunn 1.2 Formål og omfang | 1 | | | | | | |
| | 1.2 Formul by omjung | 3 | | | | | | |
| | 1.5 Gjennomjøring 1.4 Avgrensninger | 4 | | | | | | |
| | 1.4 Avgrensninger | 5 | | | | | | |
| 2 | Områdebeskrivelse | 7 | | | | | | |
| | 2.1 Om Storwartz | 7 | | | | | | |
| | 2.2 Gruvedrift og flotasjon | 9 | | | | | | |
| | 2.3 Berggrunnsgeologi og kvartærgeologi | 10 | | | | | | |
| | 2.4 lidligere undersøkelser | 12 | | | | | | |
| | 2.4.1 Holigere undersøkelser av gruveavtall på Storwartz | 14 | | | | | | |
| 3 | Teori | 17 | | | | | | |
| | 3.1 Utlekking av tungmetaller | 17 | | | | | | |
| | 3.1.1 Likevekt og stoffutvasking | 18 | | | | | | |
| | 3.1.2 pH | 19 | | | | | | |
| | 3.1.3 Redokstorhold | 20 | | | | | | |
| | 3.1.4 Tungmetallenes mobilitet | 22 | | | | | | |
| | 3.1.5 Overflate/ volum-forhold | 22 | | | | | | |
| | 3.1.6 Permeabilitet og strømningsforhold | 23 | | | | | | |
| | 3.2 Wilherdiogi og jorvitringsprosesser på Storwartz | 24 | | | | | | |
| | 3.2.1 Sumunimerater og syreuannerse | 25 | | | | | | |
| | 3.2.2 Nyyttaisetende filletalet 3.3 Tunametaller som miliøgifter | 27 | | | | | | |
| | 3.5 Tungmetaller som miljøgijter | 30 | | | | | | |
| | 3.4 1 Kinetiske tester | 32 | | | | | | |
| | 3.4.2 Statisk analyse | 36 | | | | | | |
| | 3.5 Lovverk | 37 | | | | | | |
| | 3.6 Klassifiseringsverktøy | 39 | | | | | | |
| | 3.7 Strategi for tiltak | 41 | | | | | | |
| л | Motodikk | 45 | | | | | | |
| 4 | 1 Dravetsking | 43 | | | | | | |
| | 4.1 Freverening A 2 Preparering og karakterisering av prøvemateriale | 45 | | | | | | |
| | 4.2 Kornfordelingsanalyse | 40 47 | | | | | | |
| | 4.2.2 Vanninnhold og tørrstoff | 47 49 | | | | | | |
| | 4.3 Mineral- oa elementanalyse | 50 50 | | | | | | |
| | 4.3.1 Formål | 50 | | | | | | |
| | 4.3.2 XRD – Røntgendiffraksjon | 50 | | | | | | |
| | 4.3.3 XRF – Røntgenfluorescence-spektrometri | 50 | | | | | | |
| | | | | | | | | |

| | 4.4 Kjemiske analyser | 51 |
|---|---|-----------|
| | 4.5 Utlekkingstester | 51 |
| | 4.5.1 Ristetest (NS-EN 12457-2) | 53 |
| | 4.5.2 Tilgjengelighetstest (NT ENVIR 003) | 58 |
| | 4.6 Analyse av jern- og svovelinnhold | 61 |
| 5 | Resultater | 63 |
| | 5.1 Karakterisering av prøvematerialet | 63 |
| | 5.2 Mineralogi | 65 |
| | 5.2.1 Mineralogisk analyse (XRD) | 65 |
| | 5.2.2 Hoved- og sporelementanalyse (XRF): | 67 |
| | 5.3 Utlekkingspotensial | 70 |
| | 5.3.1 Kinetiske tester | 70 |
| | 5.3.2 Bestemmelse av Jern og svovel-innhold | 12 |
| 6 | Diskusjon | 75 |
| | 6.1 Vurdering av variasjoner ved mineral- og elementinnhold | 75 |
| | 6.2 Vurdering av utlekkingspotensial og metallenes mobilitet | 76 |
| | 6.2.1 Vurdering av resultater fra tilgjengelighetstesten | 76 |
| | 6.2.2 Vurdering av resultater fra ristetesten: | 77 |
| | 6.2.4 Vurdering av forvitring ved forholdet mellom iorn og svovel | /8/ 00 |
| | 6.2.5 Sammenligning med aktuelt klassifiseringsverktøv og grenseverdier | 00 80 |
| | 6.2.6 Sammenligning med resultater fra tidligere undersøkelser | 83 |
| | 6.2.7 Årsak til utlekking med hensyn nå klimatiske og fysiske forhold | 85 |
| | 6.3 Tiltaksvurderina | 86 |
| | 6.4 Feilkilder og prøvenes representativitet | 88 |
| 7 | Konklusion | 89 |
| 0 | | 01 |
| 0 | | 91 |
| 9 | Referanseliste | 93 |
| V | EDLEGG | 97 |
| A | Vanninnhold | 98 |
| В | XRD | 99 |
| С | XRF | 100 |
| D | ICP-MS | 101 |
| | D1 Tilgjengelighetstest | 101 |
| | D2 Ristetest | 103 |
| E | Analyser fra Eurofins | 104 |
| F | Tidligere undersøkelser | 105 |
| | F. 1 Resultater fra vannanalyser utført 2017 | 105 |
| | F.2 Analyseresultater av avgangsmasser på Storwartz fra 1990 | 108 |
| | F.3 Analyseresultater av avgangsmasser på Storwartz fra 1984 | 110 |

Figurliste

| Figur 2-1 Temperatur og nedbørsgraf for Røros i perioden september 2016-november 2017 | . 7 |
|---|------------|
| Figur 2-2 Oversiktskart over Storwartz. Avgangsdeponiene er markert med stiplet linje. Stiplet linje i gul og | |
| svart viser snitt for høydeprofil, merket A-A' i denne og i figur 2-2. Modifisert etter (Kartverket 2018) | . 8 |
| Figur 2-3 Høydeprofil over avgangsdeponiene på Storwartz. Snittet er markert i figur 2-1. Modifisert etter | |
| Kartverket, 2018. | . 8 |
| Figur 2-4 Berggrunnskart over Røros og Storwartz, hentet fra NGU (2017). | 11 |
| Figur 2-5 Kvartærgeologisk kart over Storwartz-området (NGU 2018). | 11 |
| Figur 2-6 Vannprøvestasjoner i Hittervassdraget for prøvetakingsprogrammet 2017 | 12 |
| Figur 2-7 Grafen viser gjennomsnittsverdier for kobber og sink målt ved Nedre dam, Storwartz i perioden 197 – 2017. (Arnesen 1990; 1996; Iversen 2004; Bryn 2017) | 8 14 |
| Figur 2-8 Kart over de to avgangsdeponiene på Storwartz, med prøvemerking i deponi A og B (Arnesen 1990) | 15 |
| Figur 3-1 Stabilitetsområder for faste og oppløste jernforbindelser i vannfasen, avhengig av Eh og pH (Fetter | - |
| 2001) | 21 |
| Figur 3-2 Prinsippet for økning av reaktivt overflateareal med avtagende kornstørrelse illustrert ved | |
| fragmentering av en kube (Brattli 2015) | 23 |
| Figur 3-3 Hydraulisk konduktivitet for løsmasser Brattli (2009) modifisert etter Carlson og Gustafson (1984) | 24 |
| Figur 3-4 Silikatmineralenes løselighet og stabilitet. Modifisert etter Jambor et. al (1999). | 29 |
| Figur 3-5 Forenklet fremstilling av dannelse av et aurhellelag i sulfidholdide avfallsmasser. Modifisert etter | |
| Lottermoser (2010) | 30 |
| Figur 3-6 Forenklet skjematisk fremstilling av spredning fra sediment/avgangsmasser til resten av | |
| næringskjeden. Modifisert etter Miljødirektoratet (Breedveld et al. 2015) | 32 |
| Figur 3-7 Skjematisk fremstilling tilstandsklasser og behov for tiltak (Direktoratsgruppen 2015) | 40 |
| Figur 3-8 Prinsippskisse for å benytte vann som oksygenbarriere for å hindre oksidasjon av sulfidmineraler | |
| (Sørmo et al. 2015) | 42 |
| Figur 4-1 Flyfoto over Storwartz med merking av prøvepunkter (kartverket.no) | 45 |
| Figur 4-2 Nedmalt gråberg til XRD analyser. Bildet viser at det ytterste laget er oksidert, og at det er dannet e | n |
| tynn film, antageligvis jernutfelling | 46 |
| Figur 4-3 Prinsipp for sikteanalyse. Det er benyttet andre siktesatser i denne oppgaven, og prøvematerialenes | |
| kornstørrelse er av annen karakter (ngi.no) | 48 |
| Figur 4-4 Skjematisk fremstilling av hensikt med utlekkingstestene | 53 |
| Figur 4-5 Oppsett for omrøring for riste- og tilgjengelighetstest | 57 |
| Figur 4-6 Oppsett for filtrering av eluater fra tilgjengelighetstest og ristetest. | 57 |
| Figur 5-1 Prøvemateriale fra prøve A5-1, 0-3cm dyp (t.v.) og A5-4, 20-35 cm (t.h.) Fargeforskjell mellom | |
| prøvematerialet i toppsjiktet og prøvematerialer under antatt forvitringsdyp og oksiderende sone | 63 |
| Figur 5-2 Kornfordelingskurve for sikteanalyse av avgangsmassene. Skillet mellom silt - og sandfraksjonen er | |
| markert med rød stiplet linje. A1, A3 og A4topp er prøver tatt i toppsjiktet. A2 er tatt i en bekk, A4topp og | |
| A4bunn er profil (økende dyp), det samme gjelder A5-1 – A5-4. | 64 |
| Figur 5-3 Mineralfordeling i gråberg | 66 |
| Figur 5-4 Mineralfordeling i avgangsmasser. Informasjon om prøvene finnes i tabell 4-1 | 66 |
| Figur 5-5 Hovedelementanalyse av graberg og avgangsmasser. Informasjon om prøver finnes i tabell 4-1 | 68 |
| Figur 5-6 Konsentrasjon av tungmetaller i eluatene fra tilgjengelighetstesten (L/S= 100) i mg/kg. Se tabell 4-1 | 7 0 |
| for informasjon om prøvene. | 70 |
| Figur 5-/ Konsentrasjon av tungmetaller i eluatene fra ristetesten $(L/S = 10)$ i mg/kg | /2 |
| Figur 5-8 Forholdstall mellom jern og svovel i avgangsmassene fra 1984, 1990 og 2017. 1984-data er hentet f | ra |
| Iversen og Johannessen (1985), og 1990- data er hentet fra Arnesen (1990) | /3 |
| Figur 6-1 Avgangsdeponiene på Storwartz, betegnet A og B (Kartverket 2018) | 83 |

Tabelliste

| Tabell 2-1 Resultater med klassifisering av tungmetallkonsentrasjonen i vannprøver på Storwartz fra 2 | 017. |
|---|-------------|
| Tabell 2-2 Resultater på fysisk-kjemiske parametere i vannprøver fra Storwartz fra 2017 | 13 |
| Tabell 3-1 Korndiameter i mm for sand, silt og leire (Brattli 2015) | 23 |
| Tabell 3-2 Sulfidmineraler av størst forekomst på Røros. Reaksjonsligningene illustrerer frigjøring av tungmetaller fra sulfidmineraler som oksiderer i kontakt med oksygen. Mengden syredannelse varierer | |
| avhengig av sulfidmineralenes sammensetning | 26 |
| Tabell 3-3 Eksempler på utlekkingstester. Benyttede tester er uthevet | 34 |
| Tabell 3-4 Klassifiseringssystem for vann og sediment (Miljødirektoratet 2016) | 40 |
| Tabell 3-5 Tilstandsklasser for aktuelle tungmetaller i sediment, gitt i mg/kg TS (Miljødirektoratet 2010 | 5).41 |
| Tabell 4-1 Prøvenavn og beskrivelse av prøvematerialene fra avgangsmassene | 47 |
| Tabell 4-2 Analyseparametere som inngår i utlekkingstestene, både av eluatene og underveis i forsøken Tabell 6-1 Resultater fra ristetesten sammenlignet med grenseverdier for deponering av avfall | 1e.52 |
| (Avfallsforskriften 2004) | 81 |
| Tabell 6-2 Resultater fra ristetesten gitt i mg/kg klassifisert etter grenseverdier for sedimenter i ferskva | ann 82 |
| Tabell 6-3 Grenseverdier for aktuelle tungmetaller i drikkevannsforskriften, samt resultater fra vannprøvene 2017, tatt ved Storwartz og ved Hittersigen utløp er presentert | 82 |
| Tabell A-1 Generell karakterisering av prøvematerialet. Verdiene er benyttet ved beregning av | 02 |
| gjennomsnittlig vanninnhold | 98 |
| Tabell B-1 XRD-resultater av gråberganalyser | 99 |
| Tabell B-2 XRD-resultater, analyser av avgangsmasser | 99 |
| Tabell F2-1 Analyseresultater av vannløselig komponenter i avgangsmasser på Storwartz. Metallinnho gitt i mg/kg (Arnesesen, R.T. 1990) | ld . 108 |
| Tabell F2-2 Analyseresultater, tungmetallinnhold i avgangsmasser fra Storwartz. Oppsluttet med lunge væske Resultatene er oppgitt i % av tærstoffinnhold (Arnesen R T 1990) | ?S 108 |
| resse. resultatione er oppgat i 70 år istristigjännista (innesen, 101, 1770). | . 100 |

Definisjoner og forkortelser

- AA-EQS: Årlig gjennomsnittskonsentrasjon
- Avgangsmaterialer: Finkornet gruveavfall (< 20 µm)
- Bergvelter: Gruveavfall i grove fraksjoner
- EQS: Miljøkvalitetsstandarder
- Gråberg: Grove fraksjoner
- MAC-EQS: Maksimal årlig konsentrasjon
- Kation: Positivt ladet ion
- Korndiameter: d
- **ppm** (parts per million) tilsvarer mg/kg og mg/L
- **rpm** (rounds per minute): her benyttet om omrøringshastighet
- Sekundærmineral: Dannes ved kjemisk forvitring
- **Primærmineral:** Dannet ved mineraldannende prosesser i jordskorpen eller i mantelen.

Forord

«En vurdering av forurensningspotensialet fra sulfidholdig gruveavfall fra Storwartz» er en masteroppgave skrevet av Mari Elise Furuheim Bryn våren 2018. Oppgaven er utført i forbindelse med faget *TGB4935 Miljø og hydrogeologi – masteroppgave*, og er skrevet ved Institutt for geovitenskap og petroleum (IGP) ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU). Oppgaven er på totalt 105 sider.

Masteroppgaven er gjennomført som et resultat av et ønske om økt informasjonsgrunnlag om forurensningskildene på Storwartz, og er en videreføring av arbeidet utført i prosjektoppgaven. Hovedveileder under arbeidet har vært Bjørn Frengstad ved NTNU. Tusen takk for konstruktive tilbakemeldinger og faglige diskusjoner underveis.

En stor takk rettes til medveileder Hanne Kvitsand ved Asplan Viak AS for ideen til oppgaven. Tausen takk for god veiledning i felt, og for konstruktive faglige råd og motiverende tilbakemeldinger underveis i arbeidet.

Jeg vil også takke Håkon Havskjold, Laurentius Thijuis, og Torill Sørløkk for god hjelp og veiledning under laboratoriearbeid.

Tusen takk til Petter Bryn for gode faglige diskusjoner og råd.

Mari Elise Furuheim Bryn

Trondheim, 2018

1 Innledning

1.1 Bakgrunn

Fra begynnelsen av 1600-tallet var bergverksindustrien med utvinning av tungmetaller og eksport av malm en viktig del av næringslivet i Norge. Driften på malmmineraler ble drevet frem til lønnsomheten sank på 1970- og 80-tallet (Dahl *et al.* 2018). De gamle malmgruvene står i dag igjen som viktige kulturminner fra tidligere bergverksdrift og det samfunnet som ble bygget opp rundt driften (Miljødirektoratet 2017c).

Gruvedrift på kismineraler (sulfidmineraler) førte etter hvert til betydelige forurensning av vassdragene i Norge, og utover 1960- og 70-tallet var avrenning fra norske sulfidgruver svært høy (Iversen *et al.* 2003). Den største utfordringen i forbindelse med sulfidholdig gruveavfall, er dannelsen av surt sigevann med høyt innhold av tungmetaller. I avrenning til vassdragene er det målt høyest konsentrasjoner av kobber, sink, jern, bly, nikkel og kadmium. Spesielt kobber utgjør en miljørisiko, da det er akutt toksisk for vannlevende organismer. Lav pH og høye konsentrasjoner av tungmetaller som tilføres vassdragene, har ført til tap av vegetasjon, bunndyr, samt fiskedød (Aanes *et al.* 2014; Miljødirektoratet 2017c).

De siste årene er det satt i gang et større arbeid ved flere gruver i Norge for å redusere forurensende utslipp, opprettholde biologisk mangfold og nå miljømålene som er definert i vannforskriften. For å sikre biologisk mangfold, har Miljødirektoratet fastsatt et mål om å redusere kobberutslippet til 10 µg Cu/l *i* nærmeste vassdrag *(Miljødirektoratet 2013;2017c)* Det har pågått gruvedrift flere tusen steder i Norge. Ved ni av gruveområdene, blant annet Løkken Gruber, Folldal Verk og Nordgruvefeltet, er det registrert høyt forurensningspotensial. Det er gjennomført tiltak ved alle ni gruveområdene, med unntak av Storwartzfeltet. Dette kommer av at Storwartz med circumferensen er vernet av kulturminneloven, og er på UNESCOs verdensarvliste (Miljødirektoratet 2017c).

Storwartzfeltet var et av Røros Kobberverks viktigste gruveområder, med kobberdrift i perioden 1644-1972/73 (Geithe 2013). Gruvedriften har ført til at store mengder sulfidholdig gråberg og avgang er deponert på overflaten. Overvåkning av miljøtilstanden i form av vannundersøkelser har foregått sporadisk siden sent på 1960-tallet (Miljødirektoratet 2017a), siste undersøkelse i 2017. I 1990 ble det foretatt undersøkelser av deponert gruveavfall rundt Storwartz, der målet var å kartlegge langsiktig utlekkingspotensial for tungmetaller (Arnesen 1990). Høsten 2017 ble det utført nye undersøkelser av miljøtilstanden i vassdraget som mottar avrenning fra Storwartz, etter et pålegg fra Miljødirektoratet til Klima- og miljødepartementet som er grunneiere av Storwartz. Bakgrunnen for arbeidet er økt fokus på å hindre forringelse av vannkvaliteten i norske vassdrag, og å etterfølge krav etter rammer for vannforvaltning (vannforskriften). Vannforskriften trådte i kraft i 2007, og gjennomfører EUs vanndirektiv i norsk rett.

Vannundersøkelsene i Hittervassdraget 2017 ble utført av Asplan Viak AS. I sammenheng med dette ble prosjektoppgaven «*En vurdering av forurensningstilstanden i vannforekomster som mottar avrenning fra Storwartz»* skrevet av undertegnede, som også deltok i kartleggingsarbeidet til på Røros fra august til november. Resultatene fra vannanalysene viste svært dårlig tilstand på kobber og sink i de øvre delene av Hittervassdraget, altså Øvre og Nedre dam, på Storwartz og i Prestbekken. Tungmetallkonsentrasjonene avtar og vannkvaliteten forbedres nedover i vassdraget, men de høyeste konsentrasjonene av kobber overstiger Miljødirektoratets mål om 10 µg Cu/l. Kulturminneinteressene på Røros har resultert i at det er utført lite undersøkelser av gruveavfallet på Storwartz, og det er behov for å øke kunnskapskapsgrunnlaget for å drive en «*kunnskapsbasert vannforvaltning» (Riksrevisjonen 2016).* Masteroppgaven er gjennomført etter ønske om å øke kunnskapsgrunnlaget om kilden til forurensning.

1.2 Formål og omfang

Formålet med masteroppgaven er å fremskaffe data som gir informasjon om kort- og langsiktig utlekkingspotensial av tungmetaller fra avgangsmassene på Storwartz til Hittervassdraget. Oppgavens tema er basert på videre arbeid fra prosjektoppgaven, og oppgavens formål er formulert i samarbeid med Hanne Kvitsand ved Asplan Viak AS.

Oppgavens formål kan deles i tre delmål:

- 1. Gjennomføre geokjemiske analyser av gruveavfall fra Storwartz for å undersøke:
 - a. Eventuelle forskjeller i mineral- og tungmetallinnhold i utvalgte avgangsmasser, herunder variasjoner med dyp og mellom prøvepunktene.
 - b. Utlekkingspotensialet (mobiliteten) til tungmetallene ved utlekkingstester, og undersøke variasjoner med dyp og mellom prøvepunkter.
- 2. Sammenligne resultatene fra de geokjemiske analysene med resultater fra tidligere vannmiljøovervåkning for å vurdere utvikling av utlekking over tid.
- 3. Informasjonen benyttes til å vurdere tiltaksbehov på kort og lang sikt, samt hvorvidt man kan forvente en eventuell endring i forurensningsbidraget på sikt.

Prøver av avgangsmassene og gråbergsvelter på Storwartz er analysert ved mineralogisk analyse (XRD), samt hoved- og sporelementanalyse (XRF). Resultatene fra mineral- og elementanalyse er benyttet til å vurdere variasjoner i prøvene, og vurdere hvorvidt mineral- og elementinnhold har en innvirkning på utlekking av tungmetaller til vannfasen. Generell Kornfordelingsanalyse benyttes i helthetsvurderingen av utlekkingspotensialet.

Metallenes mobilitet i avgangsmassene og utlekking til vannfasen er undersøkt ved å benytte to utlekkingsforsøk: ristetest og tilgjengelighetstest. Hensikten er å vurdere kort- og langsiktig utlekkingspotensial. Det er også utført analyser for jern og svovelinnhold. Analyseresultatene fra laboratorieforsøkene, tilgjengelige resultater fra tidligere undersøkelser, og resultater fra prosjektoppgaven gir grunnlaget for å vurdere utvikling over tid, vurdere fremtidig forurensningspotensial og hvilken miljørisiko forurensningen utgjør. Et sammendrag av resultatene fra vannprøvene tatt høsten 2017 er presentert i kapittel 2: *Tidligere undersøkelser*. Dette inkluderer både analyseresultater fra undersøkelser utført av Asplan Viak AS før august, og resultater fra analyser der undertegnede deltok i prøvetakingsarbeidet. Resultatene fra vannanalysene inkluderes i den endelige vurderingen av forurensningspotensialet.

1.3 Gjennomføring

Masteroppgaven er gjennomført i perioden 15.01.2018 til 11.06 2018.

Feltarbeidet i forbindelse med masteroppgaven ble utført 08.11.2017 med veiledning fra Hanne Kvitsand ved Asplan Viak AS. Prøvematerialene ble lagt i fryser samme dag for å konservere prøvematerialenes kjemiske egenskaper.

Det ble tatt prøver fra fem punkter, der en prøve ble tatt fra en bekk, to prøver med dybdeprofil, altså prøver med økende dyp, og 2 prøver i frosne topplag. I tillegg ble det tatt prøver bergvelter. Disse utgjør totalt 15 prøver, hvorav ni jordprøver og seks bergartsprøver. Frost i grunnen vanskeliggjorde prøvetaking, slik at planen måtte justeres noe. Det ble gitt dispensasjon fra Riksantikvaren til prøvetaking på Storwartz, som tillot prøvetaking innenfor et dyp på 0,5 m og maksimal vekt 1 kg.

Sikting av massene er utført ved oppredningslaboratoriet på NTNU, og gir grunnlag for kornfordelingskurver.

Mineralogisk analyse ved XRF og XRD og kjemisk analyse av utlekkingsvæskene fra utlekkingsforsøkene er utført ved kjemisk-mineralogisk laboratorium ved Institutt for geovitenskap og petroleum (IGP) på NTNU. ICP-MS og XRD er utført av overingeniør Laurentius Thijuis, og XRF er utført av overingeniør Torill Sørløkk.

Utlekkingstester og preparering til XRF og XRD er utført av masterstudent Elise F. Bryn med veiledning fra Laurentius Thijuis og Torill Sørløkk.

Analyser av jern, svovelinnhold og uorganisk karbon (TIC) er utført ved akkreditert laboratorium (Eurofins).

1.4 Avgrensninger

I denne oppgaven vurderes utlekkingspotensialet i hovedsak på bakgrunn av analyseresultater fra avgangsmassene, ettersom tidligere undersøkelser har vist at avgangsmasser deponert over grunnvannsspeilet utgjør største kilde til forurensning i området (Iversen 2004; Arnesen 1990). Prøvetakingen var begrenset da området er fredet etter kulturminneloven.

Det er ikke utført utlekkingstester av gråberg eller av avgangsmasser i deponiet på nordøstsiden av flotasjonsverket. Valgte utlekkingstester og laboratorieundersøkelser er gjort med hensyn på hva som praktisk lot seg gjennomføre, og tiden til rådighet. Resultatene og undersøkelsene i denne oppgaven gir i så måte kun et bidrag til å øke kunnskapen og informasjonsgrunnlaget når tiltaksbehov og tiltak eventuelt skulle vurderes.

2 Områdebeskrivelse

2.1 Om Storwartz

Storwartz ligger i Røros kommune i Sør-Trøndelag, nord-øst for Røros sentrum. Røro kommune ligger mellom 600 – 800 moh., og har et typisk innlandsklima med store variasjoner i temperatur mellom sommer og vinter.

Normal årsnedbør ligger på 504 mm (ssb.no). I 2016/2017 kom det 556 mm nedbør, altså litt over normalen. Storwartzområdet er preget av høyfjellslandskap med lavvegetasjon og lite trær (Daugstad u.å.). Avrenning fra Storwartz drenerer til Hittervassdraget, som renner videre ut i Glomma. Mesteparten av nedbøren kommer i perioden juni til september. Temperaturdata for 2016/2017 viser at gjennomsnittstemperaturen var under null fra oktober til april. Nedbørsfeltet som drenerer Storwartzområdet gjennom Prestbekken og ned til Djupsjøen, er relativt begrenset. Prestbekken er den viktigste transportåren for tungmetalltransport til Hittervassdraget, og mottar avrenning direkte fra slamdammen. To bekker renner gjennom avgangsdeponiene. Vann som infiltrerer avgangsmassene kommer derfor i hovedsak i forbindelse med nedbør. Figur 2-2 og 2-3 viser oversiktskart og høydeprofil over området rundt flotasjonsverket på Storwartz. På kartet er avgangsdeponiene merket med stiplet linje, slamdammen (betegnet til som Øvre dam i figur 2-6) er markert med blått, og høydeprofil er markert med svart og gul stiplet linje, merket A-A'.



Figur 2-1 Temperatur og nedbørsgraf for Røros i perioden september 2016-november 2017.



Figur 2-2 Oversiktskart over Storwartz. Avgangsdeponiene er markert med stiplet linje. Stiplet linje i gul og svart viser snitt for høydeprofil, merket A-A' i denne og i figur 2-2. Modifisert etter (Kartverket 2018).



Figur 2-3 Høydeprofil over avgangsdeponiene på Storwartz. Snittet er markert i figur 2-1. Modifisert etter Kartverket, 2018.

2.2 Gruvedrift og flotasjon

Bakgrunnen for gruvedriften på Røros er forekomsten av sulfidmineraler, der den viktigste malmverdien lå i kobberkisen. Gjennomsnittlig gehalt på kobber var 2,7 % Cu på Storwartz (NGU 2013). Svovelkis, sinkblende og andre sulfidmineraler ble i hovedsak deponert som avgangsmasser. Sidebergartene som ble tatt ut, er i all hovedsak silikatmineraler (Sandvik og Sandvik 2010). Avgangsmasser er gruveavfall som er malt ned i flotasjon. Prinsippet i flotasjonsteknikken går ut på å benytte mineralenes fysiske og kjemiske egenskaper. Malmen ble knust ned til kornstørrelse < 1 µm slik at hver partikkel i prinsippet kun besto av et mineral. Deretter ble det tilsatt vann, luftbobler og flotasjonskjemikalier til suspensjon i en flotasjonscelle. Enkelt forklart fester de vannavstøtende kjemikaliene seg til kobberkisen, som igjen fester seg til luftboblene og flyter til overflaten, og tas av. Silikatmineraler, jern og andre sulfidmineraler sank til bunn i flotasjonscellen, og ble skylt direkte ut i naturen. Disse massene kalles avgangsmaterialer, og ligger deponert rundt flotasjonsverket på Storwartz (Sandvik og Sandvik 2010).

Sulfidmineralene sitter tett sammen, og var vanskelig å skille. Frem til flotasjonsteknikken kom, måtte sulfidmineraler og silikatmineraler skilles fra sideberget ved håndsortering. Da flotasjonsteknikken kom rundt 1920, kunne man skille kobbermineralene fra de andre sulfidmineralene. Det første flotasjonsverket kom på Storwartz i 1926, og utvinningsgraden økte. Dårlig økonomiske tider, førte til at materialvalget til nedknusing ikke var optimalt, slik at tapet av kobber til avgangsmassene var høyt og i perioder kan tapet av kobber ha vært på 500 kg per døgn (Sandvik og Sandvik 2010). I 1946 brant det første flotasjonsverket ned, men det ble bygget nytt allerede samme år, og driften var i gang fra 1947. Med det nye flotasjonsverket økte utvinningsgraden betydelig sammenlignet med tidligere drift. Likevel var tapet av kobber og andre sulfidmineraler høyt, og flotasjonsteknikken ble ikke utnyttet optimalt på Storwartz. Kobberverket gjennomgikk flere økonomiske kriser, som var årsaken til at eksisterende teknologi for å øke utvinningsgraden, og flotere sink, ikke ble utnyttet. Teknikkene var relativt uforandret frem til produksjonen ble lagt ned i 1972 (Sandvik og Sandvik 2010).

Det er to avgangsdeponier på Storwartz. Det er noe usikkerhet rundt tidsperiodene for deponering i de to deponiene, og massene fra første og andre flotasjonsverk er trolig blandet i noen grad. Avgangsmassene på nordøstsiden av flotasjonsverket stammer i hovedsak fra flotasjon i perioden 1926-1946, mens avgangsmassene på sørsiden av flotasjonsverket i hovedsak stammer fra flotasjon fra 1947 frem til driften opphørte (Pers. Kom. Erik Roll, Røros museum 06.06.18). Massene i fra første flotasjonsverk har som følge av dårlige nedknusing og utvinning en annen karakter enn massene fra andre flotasjonsverk.

Kildene til forurensning på Storwartz er avgangsmasser produsert ved flotasjon, bergvelter og gruvevann, men hovedkilden er avrenning fra avgangsmassene (Arnesen 1996).

2.3 Berggrunnsgeologi og kvartærgeologi

Berggrunnsgeologien rundt Storwartz og Røros domineres av metamorfe sedimentære bergarter, omdannet ved den Kaledonske fjellkjedefoldingen for ca. 400 millioner år siden. Berggrunnen domineres av kalkspatholdig fyllitt og amfibolitt (figur 2-1) (ngu.no 2017). De sedimentære metamorfe bergartene består hovedsakelig av kalkspatholdig fyllitt, mens de magmatiske bergartene domineres av amfibolitt. Det er også intrusjoner av gabbro, som på Storwartz og områder med dioritt (ngu.no 2017). De lavmetamorfe fyllittene i Rørosområdet er del av Trondhjemsdekket. Fyllittene inneholder mineraler som muskovitt, biotitt, kloritt, kvarts og kalkspat (SNL 2018). De magmatiske bergartene finnes i de nordvestre delene av Røros. Hovedmineralet i slike bergarter er kalsiumrik plagioklas, men kloritt er også vanlig. Karbonatmineraler er registrert som aksessorisk mineral i Storwartzforekomsten, men berggrunnen på Røros for øvrig betegnes som kalkrik (Larsen og Holtan 2010; Norges geologiske undersøkelser 2013). Sulfidmalmene er dannet i overgangen mellom i fyllitt og de magmatiske bergartene (Haugen 2017; Fossen et al. 2013). Sulfidmalmene er dannet ved hydrotermale prosesser, og opptrer ofte sammen andre typiske hydrotermale mineraler som kalsitt og kvarts (Prestvik 2005). Siden de magmatiske bergartene er metamorfosert vil de hydrotermalt dannede kalsittene opptre som dolomitt i forbindelse med sulfidmalmer.

I området rundt Storwartz domineres kvartærgeologien av tynt morenedekke og delvis bart fjell over ca. 800 moh., og tykkere moreneavsetninger under 800 moh. (figur 2-2). Utover det finnes det noe torv, myr og ellers bart fjell. På Storwartz er avsetningen betegnet som *antropogen fyllmasse*. Nedenfor Storwartz, i om områdene rundt Prestbekken, er det morenemateriale, tynt dekke over 800 moh., og tykkere avsetninger under 800 moh. (NGU 2018). Morenedekket består vanligvis av samme materiale som berggrunnen. Løsmassene kan ha rensende effekt i områder der sigevann er i direkte kontakt (Brattli 2015). I Prestbekken og Djupsjøen er det deponert gruveavfall over naturlige løsmasser og berggrunn (Iversen 2004).



Figur 2-4 Berggrunnskart over Røros og Storwartz, hentet fra NGU (2017).



Figur 2-5 Kvartærgeologisk kart over Storwartz-området (NGU 2018).

2.4 Tidligere undersøkelser

Det er utført vannkjemiske undersøkelser på Storwartz og i Hittervassdraget ved tidligere anledninger (Arnesen 1996; Iversen 2004). Undersøkelser i 1994 og 2004 viste at transporten av kobber og sink fra Storwartz lå på henholdsvis 1-2 tonn Cu/år, og 3-9 tonn Zn/år. Transporten avhenger i stor grad av nedbørsmengder, og de høyeste konsentrasjonene er målt i forbindelse med vårflommen (Iversen 2004).

Siste undersøkelse av vannkvaliteten i Hittervassdraget ble utført, fullstendig resultater fra undersøkelsene finnes i vedlegg xx. Et sammendrag av resultatene fra Storwartz er vist i tabell 2-1 og 2-2. Presenterte verdiene for Nedre dam er et gjennomsnitt av observasjonene for 2017. Undersøkelsene ble gjennomført i perioden mai – november. Det ble tatt vannprøver ved 16 prøvepunkter i Hittervassdraget, vist i figur 2-6. På hver stasjon ble det tatt to vannprøver, en ufiltrert og en filtrert med 0,45 µm membranfilter. Filtrerte vannprøver ble analysert for syv tungmetaller, og ufiltrerte vannprøver ble analysert for fysisk-kjemiske støtteparametere. Hensikten med filtrering, er å analysere andelen løste metallioner i vannfasen, altså den mest biotilgjengelige andelen (Fjeld *et al.* 2014).



Figur 2-6 Vannprøvestasjoner i Hittervassdraget for prøvetakingsprogrammet 2017.

Resultatene ble klassifisert i henhold til Miljødirektoratets veileder for *klassifisering av vann, sediment og biota* (M-608). Klassifiseringssystemet er presentert i kapittel 3.6. De øvre delene av vassdraget, altså Øvre og Nedre dam på Storwartz, samt Prestbekken ble klassifisert som *meget sterkt forurenset* (tilstandsklasse V) på tungmetallene sink (Zn), kobber (Cu), og kadmium (Cd). Bly (Pb) ble klassifisert som *sterkt forurenset* (tilstandsklasse IV). Resultatene viser avtagende tungmetallkonsentrasjon i vassdraget med økende avstand til Storwartz, men de høye verdiene på kobber og sink fører til at vannforekomsten klassifiseres som moderat forurenset.

Analyseresultater på fysisk-kjemiske støtteparametere viser pH < 4 på Storwartz, med økende pH nedover i vassdraget. I innsjøene nøytraliseres pH (pH mellom 6-7). Alkaliteten viste verdier under deteksjonsgrense Storwartz, men viser også økende verdier med økende avstand til Storwartz. Generelt forbedres vannkvaliteten med økende avstand fra forurensningskilden. Dette skyldes fortynning, antageligvis utfelling som følge av økende mengde organisk materiale og pH. Økende pH kan komme av at det finnes kalk i berggrunnen (Larsen og Holtan 2010).

I prosjektoppgaven ble resultater på sink- og kobberkonsentrasjoner målt i perioden 1966 – 2017 sammenstilt. Dette er vist grafisk i figur 2-7 Grafen er basert på middelverdier i perioden. Resultatene viser avtagende konsentrasjoner på sink, og noe avtagende konsentrasjoner på kobber.

| | Arsen (As) ICP-MS | Bly (Pb) ICP-MS | Kadmium (Cd) ICP-MS | Kobber (Cu) ICP-MS | Krom (Cr) ICP-MS | Nikkel (Ni) ICP-MS | Sink (Zn) ICP-MS |
|--------------------------------------|----------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| Prøvereferanse/dato | µg/l | μg/l | µg/l | µg/l | μg/l | μg/l | μg/l |
| Øvre, dam Storv. Utløp 16.10.2017 | 0,53 | 34 | 10 | 1800 | 0,67 | 15 | 5200 |
| Nedre Dam, Storwartz 31.05.2017 | 0 | 34 | 9 | 1643 | 1 | 14 | 5200 |

Tabell 2-1 Resultater med klassifisering av tungmetallkonsentrasjonen i vannprøver på Storwartz fra 2017.

| | pH målt ved 23 +/- 2°C | Konduktivitet/ledningsevne | Alkalitet til pH 4,5 | Løst organisk karbon (DOC) | Kalsium (Ca) |
|---|---------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| Prøvereferanse | | mS/m | mmol/l | mg/l | mg/l |
| Øvre, dam Storwartz. Utløp. 16.10.17 | 3,6 | 46,3 | <0,03 | 0,79 | 44 |
| Nedre Dam, Storwartz 02.05.17-08.11.17 | 3,8 | 38,9 | <0,03 | 0,92 | 35 |

Tabell 2-2 Resultater på fysisk-kjemiske parametere i vannprøver fra Storwartz fra 2017.



Figur 2-7 Grafen viser gjennomsnittsverdier for kobber og sink målt ved Nedre dam, Storwartz i perioden 1978 – 2017. (Arnesen 1990;1996; Iversen 2004; Bryn 2017)

2.4.1 Tidligere undersøkelser av gruveavfall på Storwartz

I 1984 og 1990 ble det utført undersøkelser av forurensningskildene ved Storwartz. Kartleggingen er begrenset for begge tilfeller, og tar ikke høyde for sesongvariasjoner (Iversen og Johannessen 1985; Arnesen 1990). Resultatene gir likevel en indikasjon på forurensningstilstanden på daværende tidspunkt. I 1984 ble en del av prøvene analysert med HCl, kalt vannuttrekk, og en del ble analysert med halvkonsentrert HNO₃ (Iversen og Johannessen 1985). I 1990 ble konsentrasjon av jern, kobber og sink bestemt med våtoppslutning med HNO₃ og HCl (3:1) (Arnesen 1990). Data fra undersøkelsen finnes i vedlegg F. Formålet i 1984 var å kartlegge tilstanden i de ulike deponiene og hvilken innvirkning avrenningen hadde på resipienter, samt vurdere forurensningspotensialet. Konklusjonen for Storwartz var at forurensningen måtte betraktes som betydelig, og at man ikke hadde kontroll på utviklingen. Det ble konstatert at vesentlige deler av konsentrasjonene av sink og kadmium var vasket ut i overflatelagene, men at mye av avgangen over grunnvannsspeilet fortsatt var upåvirket. Det ble kun tatt prøver ved to punker.

I 1990 ble forurensningspotensialet fra gruvevann, bergvelter og avgangsmasser kartlagt. Kart over prøvetakingspunker i 1990 er vist i figur 2-8. Undersøkelsene viste at forurensningsbidraget fra gruvevann og bergvelter var neglisjerbart sammenlignet med avgangsmassene. Hovedbidraget kom fra deponerte avgangsmasser over grunnvannsspeilet. Resultatene fra 1990 viste innbyrdes variasjoner, men høyest verdier på sink og kobber i avgangsmassene (Arnesen 1990).



Figur 2-8 Kart over de to avgangsdeponiene på Storwartz, med prøvemerking i deponi A og B (Arnesen 1990).

3 Teori

I denne delen omtales teoretiske prinsipper for miljøproblemer tilknyttet gruvedrift på sulfidmineraler, slik man finner på Storwartz, geokjemiske prinsipper for laboratorietestene som utføres, samt klassifiseringsverktøy og lovverk som setter rammer og krav til vurdering av resultatene.

3.1 Utlekking av tungmetaller

Utlekking defineres som prosessen der fast stoff løses opp og overføres til en væskefase (Engelsen *et al.* 2002). Prosessen styres av geokjemiske og geofysiske faktorer, som avhenger av utlekkingssystemets to deler: faststoffet og væskefasen. Utlekkingshastigheten påvirkes av hastigheten på forvitringsprosesser, eksempelvis oksidasjon. Ytre faktorer som påvirker hastigheten er nedbør, temperatur og vegetasjon (Brattli 2015). Indre faktorer som påvirker utlekking, er mineralenes stabilitet og strukturen på massene i utlekkingssystemet (Brattli 2015; Engelsen *et al.* 2002). Vann er den viktigste faktoren for oppløsning, utlekking og spredning av tungmetaller (Nordtest 1995).

De viktigste geokjemiske faktorer som påvirker utlekking er (Eggen *et al.* 2006; Heasman *et al.* 1997b):

- Mineralogi
- Ionekonsentrasjon
- Redoksforhold
- pH
- Likevekt og kinetiske mekanismer
- Kompleksdannelse

De viktigste fysiske faktorer som påvirker utlekking er:

- Kornstørrelse
- Vannmengde, strømningsforhold, permeabilitet og porøsitet
- Tidsaspekt
- Temperatur

I det følgende presenteres faktorer som påvirker utlekking fra faststoffet til vannfasen.

3.1.1 Likevekt og stoffutvasking

Hastigheten på utlekking drives av konsentrasjonsgradienter mellom fast stoff og væskefasen, og styres av faststoffets struktur. Det skilles mellom diffusjonstyrt og likevektstyrt utlekking. Diffusjonsstyrt utlekking oppstår når det er en konsentrasjonsgradient mellom fast stoff og omgivelsene. Denne typen utlekking observeres ved monolittisk materiale, eksempelvis sement. Med avtagende konsentrasjonsgradient, vil hastigheten etter hvert avta, slik at systemet går mot likevekt, men det vil sjelden innstilles likevekt. Dersom prosessen styres av likevekt, vil det etter hvert ikke være noen konsentrasjonsgradient mellom fast stoff og væske, og konsentrasjonen av en gitt komponent antas å være konstant (Engelsen *et al.* 2002; Fällman og Aurell 1996). Når konsentrasjonen av kjemisk forbindelse øker i vannfasen, avtar etterhvert drivkraften for utlekking. En viktig antagelse i flere utlekkingstester, er at det oppstår likevekt mellom faststoff og vannfasen. Likevektstyrt utlekking er vanligvis dominerende drivmekanisme i granulære masser med hydraulisk permeabilitet > 10⁻⁹ m/s (Engelsen *et al.* 2002). Permeabilitet, kornstørrelse og strømningshastighet påvirker om utlekking domineres av likevektstyrte eller diffusjonsstyrte prosesser (Engelsen *et al.* 2002). Videre i oppgaven antas likevektstyrte prosesser.

For et utlekkingssystem av granulære masser i likevekt, er utlekkingsraten enten løselighetskontrollert eller tilgjengelighetskontrollert (Heasman *et al.* 1997a). Løselighetskontrollert utlekking er avhengig av mineralfasen løselighet ved bestemte betingelser, som pH, strømningshastighet og oppholdstid (Appelo og Postma 1996). Dette er ofte tilfellet når forholdet mellom væske og fast stoff (L/S) er lavt, fordi løsningen går i metning før likevekt innstilles. Tilgjengelighetskontrollert utlekking er avhengig av hvor store mengder av en gitt komponent som er tilstede, og som kan løses ved bestemte forhold. Utlekking kontrolleres av kjemiske likevekter, og styres av fast stoffets egenskaper. Tilgjengelighetskontrollert utlekking er ofte tilfellet ved høy L/S (Heasman *et al.* 1997a). Vann er et amfolyttisk stoff, som betyr at det kan opptre både som syre og base. Vannets egenprotolyse i væskeform opptrer etter ligningen:

$$H_2 0 \to H^+ + 0 H^- \tag{1}$$

Når konsentrasjonen av H⁺ > OH⁻ er løsningen sur, og når H⁺ < OH⁻ er løsningen basisk. Konsentrasjonen av H⁺ i løsningen angir H⁺-aktiviteten, og defineres som pH. Det er et mål på surhetsgraden, og er gitt ved den negative logaritmen til konsentrasjonen av H⁺-ioner. Når pH > 7 er løsningen alkalisk eller basisk, og domineres av OH⁻-ioner. pH < 7 betyr at løsningen er sur, og systemet domineres av H⁺-aktiviteten. pH er definert som (Zumdahl og DeCoste 2013):

$$pH = -\log\left[H^+\right] \tag{2}$$

Tilførsel av H⁺-ioner (syre) eller OH⁻-ioner (base) påvirker geokjemiske prosesser og naturlige prosesser ved å kontrollere pH. Direkte effekt av konsentrasjon av H⁺-ioner er endring i pH. pH vil videre ha en innvirkning på oppløsning og utfelling. I mange geokjemiske og naturlige prosesser er pH avgjørende for systemets sammensetning og virkning. I denne sammenheng er pH interessant i to systemer: Det geokjemiske systemet og det økologiske systemet. H⁺-ioner har stor evne til å oppta og bytte plass med andre kationer. Når pH avtar, øker konkurransen mellom oppløste metallioner og H⁺-ioner. Ved høy H⁺-aktivitet vil metallenes evne til å adsorberes på overflaten av andre partikler, utkonkurreres av H⁺-ionets evne til å okkupere ledige sorpsjonsseter. Dermed tvinges metallionene til å forbli oppløst slik at konsentrasjonen av biotilgjengelige ioner øker. Lav pH forsterker vannets egenprotolyse, som videre bidrar til at pH avtar. Vannets egenprotolyse er en av de viktigste forvitringsmekanismene av silikatmineraler (Brattli 2015). Dersom vannfasen fortynnes med mer basisk vann eller påvirkes av andre mekanismer som gir økt pH, vil metallionene naturlig felles eller adsorberes på overflaten av andre partikler (Appelo og Postma 1996)

Lav pH fører til høy løselighet av tungmetaller, og økte konsentrasjoner av biotilgjengelige komponenter i vannfasen (omtales videre i avsnitt 3.3). De fleste vannlevende organismer er best tilpasset forhold med pH mellom 6,5 - 9. Når pH endres, enten øker eller avtar, kan dette

føre til avtagende forplantningsevne og forstyrre organismens funksjoner. Desto lenger vekk fra optimal pH, desto høyere blir dødeligheten (Smith og Smith 2015)

3.1.3 Redoksforhold

Redoksreaksjoner defineres som overføring av elektroner fra et molekyl til et annet (Zumdahl og DeCoste 2013), og involverer en oksidasjon og en reduksjon. Stabiliteten av en rekke naturlige forbindelser avhenger av redoksforholdene, og er kontrollerende for ionekonsentrasjonen til enhver tid. Systemets tendens til å avgi eller ta opp elektroner, kalles redokspotensial, og definerer om systemet domineres av oksiderende eller reduserende forhold. Redokspotensialet uttrykkes ved Nernst ligning:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} * \ln K_{sp}$$
(6)

, der E^0 (volt) er standard potensial for hydrogencellen ved 25 ° C og 1 atm, R en gasskonstant, T er absolutt temperatur, n er antall elektroner som overføres, F er Faradays konstant, og Ksper løselighetskonstanten for den aktuelle redoksreaksjonen. Parameteren behandles ikke i detalj videre i oppgaven, men måles i laboratorium. Eh er definert ut i fra redokspotensialet til en standard hydrogen celle, og er definert som $E^0 = 0$ V ved standard betingelser (Fetter 2001). Ved oksiderende forhold gir Eh positive verdier, mens det ved reduserende forhold gir negative verdier. Oksiderende forhold vil si at systemet har en tendens til å avgi elektroner. Ved reduserende forhold vil systemet derimot ta opp elektroner for å oppnå likevekt (Appelo og Postma 1996). Sammenhengen mellom stabiliteten for en forbindelse, pH og oksidasjonspotensial, kan illustreres med Eh-pH-diagram (figur 3-1). Metaller kan opptre med flere valenser, eksempelvis jern. Jern opptrer enten som Fe²⁺, Fe³⁺ eller faste forbindelser. Stabiliteten av ionet avhenger av ladningen, og hvilke forbindelser som dannes (Fetter 2001). Dette tydeliggjøres ved oksidasjon av svovelkis, illustrert i ligning (3)-(5) avsnitt 3.2.1.1, der Fe³⁺ enten felles ut som tungt løselige jernhydroksider ved pH > 3, eller virker som en oksidant for videre oksidasjon av svovelkis ved pH < 3 (Appelo og Postma 1996). Utlekking av metaller i sedimenter kontrolleres i stor grad av sammenhengen mellom pH og redoksforhold, illustrert med jern i figur 3-1. Mobilitet beskrives ytterligere i avsnitt 3.1.4.



Figur 3-1 Stabilitetsområder for faste og oppløste jernforbindelser i vannfasen, avhengig av Eh og pH (Fetter 2001).

<u>Alkalitet</u>

Alkalitet beskriver kapasiteten en løsning har til å motstå endringer i pH når det tilsettes syre (H⁺) eller base (OH⁻). Dette defineres som løsningens bufferkapasitet, og i naturlig vann uttrykkes dette forholdet ved karbonatsystemets sammensetning av basene HCO_3^- , CO_3^{2-} og OH⁻ (Stumm og Morgan 1996). Dersom løsningen tilføres syre, bindes H⁺ til tilgjengelig CO_3^{2-} eller til HCO_3^{2-} og danner H_2CO_3 . Dersom systemet har en overvekt av H⁺-ioner, vil det ikke være tilstrekkelig med karbonationer (CO_3^{2-}), slik at systemer ikke klarer å motstå endringer i pH, altså synker alkaliteten (Appelo og Postma 1996).

Når berggrunnen ikke inneholder betydelig mengder karbonatmineraler, er den naturlige bufferkapasiteten i systemet dårligere enn i områder med mye kalk. Høye konsentrasjoner på Ca²⁺ i slike områder, kan komme av forvitring av silikatmineraler som kalsiumrik plagioklas (Brattli 2009).

3.1.4 Tungmetallenes mobilitet

Dannelsen av tungt løselige kompleksforbindelser vil fjerne metallioner fra vannfasen. Dette kan imidlertid hindres av høy konsentrasjon H⁺-ioner, og metallionene blir mer biotilgjengelig Organisk materiale og leirpartikler har høy evne til å bindes til kationer. Fravær av organisk materiale og lav pH, fører til at konsentrasjonen av løste metallioner i vannfasen øker (Alloway og Ayres 1997).

Metallenes mobilitet påvirkes av sorpsjonsprosessene adsorpsjon, absorpsjon og ionebytte. Hvor sterkt metallene bindes, avgjør mobiliteten og dermed biotilgjengeligheten Prosessene er avhengig av systemets mineralske sammensetning, pH og redoksprosesser. Tungmetallenes mobilitet i sedimenter og vannfasen kontrolleres i stor grad av redoksforhold og pH. Når miljøet går fra reduserende til oksiderende, og surhetsgraden øker, øker mobiliteten for Hg, Zn, Pb, Cu og Cd. Sink har høy mobilitet ved basiske til sure forhold, mens kadmium, kobber og bly har medium mobilitet ved sure betingelser. Nikkel har medium mobilitet ved oksiderende forhold, og er mindre avhengig av pH. Mobilitet av jern avtar ved oksiderende forhold (Förstner 1995). Metallene kan opptre som oppløste ioner, danne kompleksforbindelser eller felles ut. Formen metallene opptrer på, kalles spesiering, og er avgjørende for fysiske og kjemiske egenskaper, biotilgjengelighet og graden av giftighet (Benjamin 2015).

3.1.5 Overflate/ volum-forhold

Sedimentenes spesifikke overflateareal defineres som areal per tetthet (Selmer-Olsen 1976). Generelt gjelder det at avtagende kornstørrelse, resulterer i økt reaktivt overflateareal (figur 3-2). Ettersom oksidasjon og forvitring skjer på mineralenes overflate, vil stort overflateareal øke forvitringshastighet og likevekt innstilles raskere (Heasman *et al.* 1997b). Økt overflateareal er en viktig konsekvens ved nedknusing av bergartsmaterialer ved flotasjon, og som følge av mekanisk forvitring. Dette øker intensiteten av forvitring og oksidasjonshastigheten (Brattli 2015; Jambor og Blowes 1999). Kornstørrelse (d) for de de fineste fraksjonene er vist i tabell 3-1 (Brattli 2015).

| Fraksjon | Kornstørrelse [mm] |
|----------|-----------------------|
| Sand | 0,06-2 |
| Silt | 0,002 - 0,06 |
| Leir | < 0,002 |

Tabell 3-1 Korndiameter i mm for sand, silt og leire (Brattli 2015)



Figur 3-2 Prinsippet for økning av reaktivt overflateareal med avtagende kornstørrelse illustrert ved fragmentering av en kube (Brattli 2015).

3.1.6 Permeabilitet og strømningsforhold

Permeabilitet uttrykker en jordarts strømningsegenskaper, og påvirker vannets oppholdstid i systemet (Celius *et al.* 1978). Parameteren er en funksjon av sorteringsgrad og partikkelstørrelse i jordarten. Når kornstørrelsen avtar, øker kontaktflaten med væsken, slik at friksjonsmotstanden øker, og permeabiliteten avtar. Samtidig vil økende porediameter, redusere strømningsmotstanden. På den måten kan sorteringsgraden (ligning 3) benyttes som en indikasjon på permeabilitet. Permeabiliteten i velgraderte materialer (jevn fordeling mellom kornstørrelse), har generelt lavere permeabilitet enn ensgraderte masser (en dominerende fraksjon). Dette skyldes at porerommene fylles av finstoffet i velgraderte masser, og dermed avtar permeabiliteten (Fetter 2001). Vannets strømningshastighet og oppholdstid i løsmasser avhenger av permeabilitet, hydraulisk gradient og tverrsnittarealet vannet beveger seg gjennom. Dette beskrives ved hydraulisk konduktivitet, som er uttrykt ved Darcys lov:

$$Q = -kA\frac{dh}{dl} \tag{3}$$

, der Q er strømningsraten (m³/dag), A er tverrsnittareal gitt i m², k er hydraulisk konduktivitet eller permeabilitet (m/dag), dh/dl er hydraulisk gradient. Figur 3-2 viser hydraulisk konduktivitet for løsmasser, og viser hvordan sammensetningen av finere og grovere masser påvirker strømningshastigheten(Brattli 2009). Masser i finsilt-sand-fraksjonen har en hydraulisk konduktivitet mellom 10⁻⁶ til 10⁻⁹ m/s. Parameterne påvirker vannets oppholdstid og kontakt med reaktive overflater, og påvirker på den måten utlekking av tungmetaller.



Figur 3-3 Hydraulisk konduktivitet for løsmasser Brattli (2009) modifisert etter Carlson og Gustafson (1984).

3.2 Mineralogi og forvitringsprosesser på Storwartz

Forvitringsegenskapene påvirkes av bergartenes og avgangsmassenes mineralske og mekaniske egenskaper. Hovedmineralene har vanligvis størst innvirkning på forvitringsegenskapene. Aksessoriske mineraler (< 1%) har vanligvis liten innvirkning på forvitringsegenskapene. I sulfidholdige bergarter kan imidlertid selv små mengder være dominerende for forvitringsegenskapene som følge av syredannelse som følge av syredannelse (Endre og Sørmo 2015).

Prediksjon av utlekkingsforløp fra sulfidholdig gruveavfall, krever kunnskap om massenes mineralsammensetning og mengdeforhold. Forholdet mellom mineraler som generer H⁺ioner, og de som kan ta opp H⁺-ioner, kan gi en indikasjon på varigheten og intensiteten av syredannelse og utlekking av tungmetaller til vannfasen (Sørmo *et al.* 2015; Dold 2017). Mengdeforholdet mellom mineralene er viktig, men minst like viktig er reaktiviteten og forvitringshastigheten til mineralene i det aktuelle systemet (Dold 2017; Jambor og Blowes 1999). Mineralenes struktur påvirker stabiliteten, og forvitringshastighet og reaktivitet (illustrert ved silikatmineraler i figur 3-4).

3.2.1 Sulfidmineraler og syredannelse

Sulfidmineraler består av svovel og tungmetaller som sink kobber, jern, nikkel, bly, kadmium og arsen. Det finnes en rekke ulike sulfidmineraler, der de viktigste som opptrer på Storwartz, fremgår av tabell 3-1 (Geithe 2013; Sandvik og Sandvik 2010). Sulfidmineralene er ustabile ved atmosfæriske forhold, og forvitrer ved oksidasjon. Oksidasjonsprosessen fører til dannelse av svovelsyre, og frigjøring av tungmetaller (Appelo og Postma 1996). Lav pH i forbindelse med avrenning fra gruveavfall, skyldes i hovedsak oksidasjon av svovelkis (FeS₂) og magnetkis (Fe_{1-x}S) (tabell 3-1) (Jambor og Blowes 1999). Fordi svovelkis er det vanligste sulfidmineralet, er dette det viktigste for dannelse av sur avrenning (Lottermoser 2010b). Som tabell 3-1 viser, vil ikke alle sulfidmineraler bidra til syredannelse ved oksidasjon, men effekten av syredannelse fra svovelkis og magnetkis bidrar til økt løselighet av andre sulfidmineraler.

I avgangsmasser fra flotasjonsprosessen, vil kjemisk forvitring forsterkes som følge av nedknusing, da dette resulterer i betydelig økt spesifikk overflate. Laboratorieforsøk på sulfidmineraler, som viser at sinkblende og kobberkis forvitres langsomt, mens blyglans, svovelkis og magnetkis reagerer raskere. Stabiliteten for sulfidmineralene gitt i økende rekkefølge: magnetkis \rightarrow sinkblende \rightarrow blyglans \rightarrow svovelkis \rightarrow kobberkis (Jambor og Blowes 1999). Sinkblende forvitrer relativt raskt, og har en tendens til å løses opp fullstendig, fremfor å danne sekundærmineraler (Andersson *et al.* 2004). Dannelsen av
sekundærmineraler i gruveavfall kan påvirke syredannelse, oksidasjonshastighet forvitringshastighet i systemet (Dold 2010). Sammensetningen i et slikt system er komplekst, men sekundærmineralenes virkning omtales i ikke ytterligere her.

Tabell 3-2 Sulfidmineraler av størst forekomst på Røros. Reaksjonsligningene illustrerer frigjøring av tungmetaller fra sulfidmineraler som oksiderer i kontakt med oksygen. Mengden syredannelse varierer avhengig av sulfidmineralenes sammensetning.

| Sulfidmineral (kjemisk formel) | Trivielt navn | Oksidasjon ved atmosfærisk O2 | Mol H ⁺ |
|-----------------------------------|---------------|---|--------------------|
| Pyritt (FeS2) | Svovelkis | $FeS_2 + 15/4O_2 + 7/2 H_2O = Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$ | 4 |
| Chalkopyritt (CuFeS2) | Kobberkis | $CuFeS_2 + 4O_2 + 3H_2O = Cu^{2+} + Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 2H^+$ | 2 |
| Sfaleritt (Zn ₂ S) | Sinkblende | $ZnS + 2O_2 + = Zn^{2+} + SO_4^{2-}$ | 0 |
| Pyrrhotitt (Fe _{1-x} S) | Magnetkis | x = 0.1: Fe _(0.9) S + 2.175O ₂ + 2.35H ₂ O = 0.9Fe(OH) ₃ + SO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ | 2 |
| Galena (PbS) | Blyglans | $PbS + 2O_2 + = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ | 0 |

Oksidasjon av svovelkis (pyritt)

Oksidasjonsprosessen for svovelkis er best kjent, da det er viktigst med hensyn på syredannelse, og i tillegg er det vanligste sulfidmineralet.

Oksidasjon av svovelkis kan skje ved direkte oksidasjon med oksygen, eller indirekte oksidasjon med Fe³⁺. Direkte oksidasjon (ligning 4) med oksygen frigjør toverdig jern (Fe²⁺) og fire mol H⁺-ioner, slik at pH avtar. Videre oksideres Fe²⁺ til Fe³⁺, og det forbrukes 2 mol H⁺-ioner (ligning 5). Dersom pH > 3 vil Fe³⁺ felles ut som tungt løselig jernhydroksid Fe(OH)₃, og frigjør 3 mol H⁺-ioner (ligning 6) (Appelo og Postma 1996). Denne prosessen bidrar også i stor grad til den totale produksjonen av H⁺-ioner (Dold 2010). Når pH < 3 vil Fe³⁺ forbli i løsning, og oksiderer svovelkis (ligning 7). Oksidasjon med Fe³⁺ er en langt raskere reaksjon enn oksidasjon ved oksygen, og bidrar til at konsentrasjonen av toverdig jern og H⁺-ioner i vannfasen øker, slik at pH avtar. Totalreaksjonen er sterkt pH-avhengig, men

direkte oksidasjon fortsetter så lenge det er oksygen og svovelkis tilstede. Denne prosessen er avgjørende for syredannelse og frigjøring av tungmetaller i sulfidhold gruveavfall. (Appelo og Postma 1996; Lottermoser 2010).

Direkte oksidasjon med oksygen som oksidasjonsmiddel beskrives med følgende ligninger:

$$2FeS_{2(g)} + 7O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \to 2Fe_{(aq)}^{2+} + 4SO_{4(aq)}^{2+} + 4H_{(aq)}^{+}$$
(4)

$$2Fe_{(aq)}^{2+} + \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H_{(aq)}^{+} \to Fe_{(aq)}^{3+} + H_2O$$
⁽⁵⁾

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+_{(aq)}$$
 (6)

Indirekte oksidasjon med Fe³⁺ som oksidasjonsmiddel beskrives ved følgende ligning:

$$FeS_{2(s)} + 14Fe_{(aq)}^{3+} + 8H_2O_{(l)} \to 15Fe_{(aq)}^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H_{(aq)}^+$$
(7)

Oksidasjonshastigheten av sulfidmineraler øker med temperatur, og reaksjonshastigheten for svovelkis dobles med en temperaturøkning på 10°C (Lottermoser 2010).

3.2.2 Nøytraliserende mineraler

De viktigste syrenøytraliserende mineralene er karbonater, silikater og hydroksider.

<u>Karbonater</u>

Kalkspat (kalsitt, CaCO₃) er vanligvis en av de viktigste mineralene for nøytralisering av H⁺ioner, da det ofte forekommer i store mengder, og løses lett i vann (Pedersen 2017) vist i ligning (1) og (2). I tilstrekkelige mengder kan karbonater ha stor evne til å nøytralisere syredannelse fra sulfidmineraler. Når berggrunnen ikke inneholder betydelig mengder karbonatmineraler, er den naturlige bufferkapasiteten i systemet dårligere enn i områder med mye kalk. Høye konsentrasjoner på Ca²⁺ i slike områder, kan komme av forvitring av silikatmineraler som kalsiumrik plagioklas (Brattli 2009). I et dynamisk system, slik man finner i umettet sone i avgangsmassene, vil HCO₃⁻vaskes ut slik at nøytraliseringskapasiteten er fraværende i oksiderende sone (Jambor og Blowes 1999).

$$CaCO_{3(s)} + H^+_{(aq)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)}$$

$$\tag{8}$$

$$CaCO_{3(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + H_2CO_{3(aq)}$$

$$\tag{9}$$

Så lenge systemet inneholder kalsitt, vil H+-ionene løse opp kalsitten, slik at det dannes bikarbonat eller karbonsyre, avhengig av pH (Appelo og Postma 1996). Når kalsitt løses i vann, reagerer CO_3^{2-} med H⁺-ioner i løsning (ligning 1 og 2), og produsere bikarbonat i svakt sure løsninger eller H₂CO₃ i sterkt sure løsninger. På den måten bufrer kalsitten syredannelse (Lottermoser 2010b)

<u>Silikater:</u>

Silikatmineralene er den dominerende mineraltypen i jordskorpen, og representerer en viktig kilde til naturlig bufferkapasitet (Dold 2017). Kjemisk forvitring av silikatmineraler forbruker H⁺-ioner, og frigjør løste ioner og kiselsyre (Lottermoser 2010b). Selv om forvitringshastigheten for silikatmineraler generelt er lavere enn karbonatmineralene, kan forvitring av silikatmineraler bidra til å opprettholde pH fordi forekomsten ofte er høy (Jambor og Blowes 1999). Kvarts (SiO₂), som er et av de aller vanligste mineralene i jordskorpen, antas å være tilnærmet inert. Forvitring av kvarts forbruker ikke H⁺-ioner, og bidrar derfor ikke til syrenøytralisering. De viktigste silikatmineralene som kan ha syrenøytraliserende virkning, er feltspatene, og spesielt plagioklas. Forvitring av plagioklas (albitt og anortitt) fører til en anrikning av Ca²⁺ og Na⁺, og forbruker H⁺. Kalsiumrik plagioklas (anortitt) forvitrer raskere enn natriumrik plagioklas (albitt) (Brattli 2015). Kloritt og biotitt kan i noen tilfeller ha et betydelig nøytraliseringspotensial (Dold 2017). Kalkspatholdig fyllitt, som dominerer berggrunnen rundt Storwartz, inneholder hovedsakelig kvarts og glimmer (muskovitt og biotitt), og noe biotitt og karbonater (SNL 2018).



Figur 3-4 Silikatmineralenes løselighet og stabilitet. Modifisert etter Jambor et. al (1999).

Hydroksider

Hydroksidmineraler kan ha både nøytraliserende og syredannende rolle i ulike geokjemiske systemer. De kan virke nøytraliserende ved å ta opp H⁺-ioner, eller øke graden av pH, som følge av hydrolyse. De viktigste nøytraliserende hydroksidene i et surt miljø, kommer av utfelling av sekundærmineraler av jern (Fe³⁺) og aluminium (Al³⁺). Disse danner tungt løselige forbindelse ved normal til sur pH, og oksiderende forhold (Dold 2017). Ved pH > 3, felles treverdig jern, som fører til at konsentrasjonen synker i vannfasen, og hindrer treverdig jern fra å katalysere oksidasjon av svovelkis. Utfelling av metallhydroksider er altså nøytraliserende i et surt miljø (Dold 2017).

Utfelling av jernhydroksider kan danne et såkalt aurhellelag (figur 3-5). Aurhellelaget kan dannes på overflaten i avgangsmassene eller som usammenhengende lag nedover i jordprofilet. I sulfidmineralene vil laget typisk bestå av jernhydroksid i tillegg til andre sekundære mineraler. Siden jernhydroksider er tungt løselig, dannes en vertikal barriere, både for oksygentilførsel og vertikal strømning av vann. Andre sekundærmineraler kan senere gå i oppløsning, og er kun en midlertid oppholdsplass for tungmetallene. En distinkt fargeendring i avsetningen er en tydelig indikasjon på om massene er oksidert eller ikke. Fargeendringen kan skyldes vannmetning, mangel på tilførsel av oksygen som en funksjon av dyp og kornstørrelse, eller tilstedeværelse av et aurhellelag. Denne mekanismen kan benyttes til å forhindre oksidasjon og hindre frigjøring av tungmetaller (Lottermoser 2010a).



Figur 3-5 Forenklet fremstilling av dannelse av et aurhellelag i sulfidholdide avfallsmasser. Modifisert etter Lottermoser (2010).

3.3 Tungmetaller som miljøgifter

Tungmetaller regnes som miljøgifter i konsentrasjoner som overstiger naturlige konsentrasjoner (Vannforskriften 2007). Utvalgte miljøgifter er på listen over prioriterte stoffer i vannforskriften. Det vil si at metallene regnes som en trussel mot miljøet, er lite nedbrytbare eller hoper seg opp i næringskjeden (Miljødirektoratet 2017b). Metaller kan ikke degraderes til mindre giftige komponenter, men kan ufarliggjøres ved at de bindes til andre molekyler eller organisk materiale. Biotilgjengeligheten av tungmetaller er størst når de opptrer som frie ioner. pH er en viktig faktor for løseligheten av metaller i sedimenter og vannfasen, og ved lav pH er løseligheten og biotilgjengeligheten stor. Ved pH < 4,5 øker løseligheten for de fleste metaller betraktelig (Walker 2001).

De fleste tilfeller av forurensning fra metaller er tilknyttet menneskelig aktivitet i forbindelse med gruvedrift eller smelteverk, men det forekommer tilfeller med naturlig forhøyede konsentrasjoner (Walker 2001). I forbindelse med norsk gruvedrift måles høyest konsentrasjoner på kobber, sink, bly, nikkel og kadmium (Miljødirektoratet 2017c). Høye konsentrasjoner og lav pH fører til at vegetasjon forsvinner, reproduserbarheten hos fisk avtar, og dødeligheten øker, og bunndyr og bunnfauna forsvinner (Iversen *et al.* 2003; Walker 2001).

Biotilgjengelighet, bioakkumulering og eksponeringen er sentrale faktorer for tungemetallenes toksiske effekt på organismen. Videre er organismens evne til å ta opp og skille ut et stoff, avgjørende for bioakkumulering av susbtansen. Metaller betraktes vanligvis som giftige, men de fleste metaller er også essensielle sporstoffer for levende organismer. Dosen avgjør den toksiske effekten, og både for lave og for høye konsentrasjoner er skadelige. Essensielle sporelementer vil si at metallet har en biologisk funksjon hos organismer, men også at organismene har kapasitet til å skille det ut. Ikke-essensielle sporelementer vil typisk akkumuleres i mye større grad, og tålegrensen er lavere. Jern, sink, kobber, krom og arsen er eksempler på essensielle sporelementer, mens kadmium, kvikksølv, bly, nikkel og er eksempler på ikke-essensielle sporstoffer.

Metallenes toksiske effekt varierer i organismene. Kobber er akutt toksisk for vannlevende organismer, mens sink er skadelig i store doser. Kadmium opptrer nesten alltid sammen med sink, men i mye lavere konsentrasjoner. Til gjengjeld viser kadmium negative effekter ved 1/10 av sinkkonsentrasjon. Siden kadmium ikke er et essensielt sporstoff, bioakkumuleres det i mye større grad enn sink, og på den måten øker konsentrasjonene oppover i næringskjeden. Kadmium vil blant annet bytte ut sink i flere enzymer, og på den måten kan mangelsykdommer forekomme (Walker 2001). Figur 3-6 viser en forenklet skjematisk fremstilling av spredning av tungmetaller fra sedimenter (avgangsmasser) til omgivelsene.



Figur 3-6 Forenklet skjematisk fremstilling av spredning fra sediment/avgangsmasser til resten av næringskjeden. Modifisert etter Miljødirektoratet (Breedveld et al. 2015)

3.4 Utlekkingstester

Utlekkingstester benyttes som verktøy for å undersøke utlekking av uorganiske komponenter fra granulære masser i simulerte naturlige omgivelser (Heasman *et al.* 1997b). Forhold som påvirker utlekkingen, er pH, forholdet mellom væske og fast stoff (L/S), kornstørrelse, eksponeringstid (Engelsen *et al.* 2002). Ved å endre på testbetingelser kan ulike aspekter ved utlekking undersøkes. Undersøkelsene kan gi svar på utlekkingstrender på kort og lang sikt, hvilke mekanismer som driver utlekking, hvordan pH og redoksforhold påvirker, samt hvordan materialene endres ved eksponering for naturgitte forhold (Fällman og Aurell 1996).

Systemene er ofte sammensatt, og det kreves ofte flere enn én test for en fullstendig karakterisering av utlekkingspotensiale og utlekkingstrender. Det finnes en rekke utlekkingstester som kan benyttes i miljøkartlegging, men det er per i dag ingen norske standardiserte utlekkingstester (Eggen *et al.* 2015; Engelsen *et al.* 2002). Aktuelle metoder er presentert i tabell 3-3. Hvilken metode som benyttes vil påvirke resultatene, og må derfor velges med hensyn på formålet. Karakterisering av prøvematerialene deles i tre kategorier etter hvilken hensikt testen har (CEN 2002):

- Basiskarakterisering: Gir informasjon om massenes egenskaper og utlekking i kortsiktig og langsiktig perspektiv. Tidsaspektet for kort- og langtidseffekter varier for de ulike testene.
- 2) Samsvarstesting: Resultatene sammenlignes med fastsatte. grenseverdier, og benyttes i karakterisering og vurdering av resultatene
- 3) Verifiserer av massene i felt.

| Test | Aktuelle tester | Formål/bruksområde | Ønsker å finne ut | Eksponeringstid | Tidsaspekt |
|---------------|--|---|---|------------------|--|
| Kinetisk test | Tilgjengelighetstest | Maksimal utlekking av uorganiske komponenter ved ekstreme forhold Miljøkartlegging | Ovre grense for mengden tungmetaller som potensielt kan lekke ut, gitt følgende parametere: Liten kornstørrelse, høy L/S, pH slik at løselighet øker | 24 h | Langsiktig perspektiv |
| | Kolonne | Naturlig utlekking Stabilisert utlekkingspotensial Utlekkingstrender | Vurdere/karakterisere utlekking som funksjon av tid for ulike komponenter | Uker til måneder | Medium- til langsiktig perspektiv |
| | Ristetest Samsvarstesting | Initiell til stabil utlekking av uorganiske komponenter ved tilnærmet naturlig forhold. Karakterisering av avfall. | Samsvar mellom utlekking av tungmetaller og bestemte grenseverdier under gjeldende betingelser, gitt følgende parametere: Reell kornstørrelse, medium L/S, naturlig pH. | 3 + 18 timer | Kort til langtidsperspektiv |
| | Sekvensiell ekstraksjon | Karakterisering av avfall, økt bruk i kartlegging av utlekking fra sulfid holdig avfall. | Hvordan ulike mineralfaser (sekundære og primære mineraler) påvirker sammensetning og utlekking i gruveavfall. | | |
| | Lysimeter | Karakterisering av naturlig utlekking i felt. | Naturlig utlekkingstrender over tid. Kan benyttes til modellering av forurensningstransport. | År | Kort- til langsiktig perspektiv |
| Statisk | Syredannende potensial Basiskarakterisering | | I hvilken grad sulfidholdig materiale produserer syre, gitt karbonater og svovel. | | Teoretisk potensial, uten tidsperspektiv. |

Tabell 3-3 Eksempler på utlekkingstester. Benyttede tester er uthevet.

(CEN 2003; Nordtest 1995; Heasman et al. 1997a)

3.4.1 Kinetiske tester

Hensikten med utlekkingstestene i denne sammenheng er å kartlegge tungmetallenes utlekkingspotensial og mobilitet granulære avfallsmasser. Kjennskap til metallenes mobilitet er en viktig del av vurderingsgrunnlaget dersom tiltak skal iverksettes (Karstensen og Nåmdal 1999). Prinsippet for kinetiske utlekkingstester er å eksponere prøvematerialet for en utlekkingsvæske. Når utlekkingsvæsken etter en bestemt eksponeringstid domineres av oppløste komponenter, defineres væsken som et eluat (Heasman *et al.* 1997a). Videre blir eluatet separert fra faststoffet ved filtrering gjennom et 0,45 µm membranfilter, og deretter analysert ved kjemisk analyse, induktiv koblet plasma (ICP-MS). Konsentrasjonen av utlekket komponent i eluatet beregnes som en funksjon av L/S-forholdet i den aktuelle testen (CEN 2002).

Utlekkingstester der utlekking akselereres ved omrøring eller risting, omtales som batch test, eller ekstraksjonstest. Det antas at likevekt innstilles mellom fast stoff og væske i løpet av ekstraksjonstiden. I laboratorium optimaliseres utlekking ved å redusere kornstørrelse, og benytte et tilstrekkelig forhold mellom væske og faststoff (L/S) (CEN 2002; Nordtest 1995; Perera *et al.* 2018). Konsentrasjonene av komponentene er en funksjon av væske-faststoff-forholdet (L/S-forholdet) (CEN 2002). Ved å variere L/S-forholdet kan tidsaspektet ved utlekkingen endres. I denne oppgaven benyttes ristetest og tilgjengelighetstest, som begge er ekstraksjonsforsøk.

<u>Ristetest</u>

Ett-trinns ristetest, beskrevet i NS-EN 12457-2, benyttes for å karakterisere og klassifisere utlekking av miljøgifter fra granulære avfallsmasser. Materialene eksponeres for avionisert vann i 24 timer, og simulerer på den måten utlekking ved tilnærmet naturlige forhold. Utlekkingen akselereres ved omrøring eller risting (Eggen *et al.* 2015). Ett-trinns ristetester er relativt raske, og benyttes som verifikasjonstester ved at resultatene sammenlignes med fastsatte grenseverdier (ALS).

Tilgjengelighetstest

Tilgjengelighetstesten er beskrevet i NT ENVIR 003, basert på den Nederlandske standarden NEN 7341. Testen inngår i basiskarakterisering av avfallsmasser. Tilgjengelighetstesten simulerer total mengde uorganiske komponenter som er tilgjengelig for utvasking over et langt tidsrom. Materialene eksponeres for en sur utlekkingsvæske, som simulerer utlekking ved ekstreme forhold (Nordtest 1995).

Andre aktuelle kinetiske tester til formålet:

Kolonnetest, sekvensiell ekstraksjon og seriell ristetest kunne vært benyttet til dette formål. Hensikten med kolonnetest er å undersøke utlekking over tid. Det benyttes gjerne økende L/Sforhold for å kartlegge utlekkingsforløpet til ulike komponenter. Kolonnetesting inngår i basiskarakterisering av avfallets utlekkingsforløp (Karstensen og Nåmdal 1999). Kolonnetest er mer tidkrevende enn ristetest og tilgjengelighetstest, og derfor mindre aktuelt i denne sammenheng (Engelsen *et al.* 2002; Nordtest 1995). Sekvensiell ekstraksjon benyttes til å kartlegge hvilke betingelser som fører til utlekking av komponenter. Utlekkingsvæskene er av ulik karakter, for eksempel ved økende surhetsgrad (Heasman *et al.* 1997a).

3.4.2 Statisk analyse

Kjemisk analyse av syredannende potensial, kan bestå av tre ledd: Beregne syredannende potensial, vurdere forholdet mellom jern og svovel og konstruere trekantdiagram for å undersøke elementforhold relativ til referansebergarter (Endre og Sørmo 2015). I denne oppgaven benyttes kun vurdering av syredannende potensial ved forholdet mellom jern og svovel.

Massenes innhold av jern og svovel kan gi en indikasjon på hvordan mineralene er bundet opp. Fe/S > 2:1 indikerer at Fe og tungmetaller er bundet til silikater, Fe/S = 1:1 indikerer at alt Fe er bundet til sulfider, Fe/S = 1:2 indikerer pyritt fordi FeS₂, og Fe/S < 1:2 indikerer at S også er bundet til andre mineraler enn sulfider (Endre og Sørmo 2015). Forholdstallet kan også gi informasjon om forvitringsgraden i avgangsmassene. Når svovelkis eller magnetkis oksiderer, er svovelet mer mobilt enn jernet. Svovelet vaskes ut, mens jern blir igjen og felles ut. Derfor indikerer et høyt Fe/S-forhold at materialene er oksidert (Arnesen 1990; Endre og Sørmo 2015). Vurdering av syredannende potensial benyttes ikke i denne oppgaven. Gjennomføring av statisk testing er hensiktsmessig i områder der det finnes betydelig mengder karbonater i berggrunnen (Jambor og Blowes 1999). Vurdere syredannende potensial (acid base accounting eller acid neutralisation capacity): Hensikten er å kartlegge forholdet mellom syredannende og syrenøytraliserende mineraler ved bestemmelse av svovel og uorganisk karbon (TIC). Metoden betegnes også som statisk testing, og gir et teoretisk syredannende potensial, basert på kalsittinnhold (CaCO₃) og innhold av svovelkis (FeS₂), (Endre og Sørmo 2015). I områder med lite kalk i berggrunnen, er metoden dårlig egnet (Jambor og Blowes 1999).

3.5 Lovverk

Aktuelt lovverk er kulturminneloven, vannforskriften, (plan og bygningsloven) avfallsforskriften.

Kulturminneloven

Lovens formål er å verne kulturminner som en del av Norges kulturarv og identitet, og inngår i en helhetlig miljø- og ressursforvaltning. Hensikten er å bevare kulturminnene som vitenskapelig kildemateriale for nålevende og fremtidige generasjoners virksomhet. Kulturminneressursene skal vektlegges når det treffes vedtak etter annen lov. Det kan etter §15a i kulturminneloven gis dispensasjon fra vedtak om fredning, dersom tiltak ikke medfører vesentlige inngrep i det fredete kulturminnet (kulturminneloven 1979). Røros Bergstad er på UNESCOs verdensarvliste, som en følge av særegent gruvemiljø (Geithe 2016) er årsaken til at det ikke er iverksatt miljøforbedrende tiltak på Storwartz. Verdensarvstatus og fredning gjennom kulturminneloven medfører en konflikt mellom kulturminneinteresser og naturverninteresser.

Vannforskriften:

Lovens formål er å sikre en helhetlig og bærekraftig beskyttelse av vannressurser og økosystemer. Norge er gjennom EØS-avtalen forpliktet til å etterfølge krav i EUs vanndirektiv. Dette gjennomføres via vannforskriften i norsk rett, som trådte i kraft i 2007. Vannforskriften setter krav til konkrete miljømål med målbare parametere for vannforekomster. Etter vannforskriften skal miljømålene *minst god økologisk og kjemisk* *tilstand* nås innen 2021. Det vektlegges at undersøkelsene skal være økosystembasert med fysisk-kjemiske parametere som støtteparametere. I det ligger det et økt fokus på å beskytte og ta vare på økosystemene ved å hindre forringelse av vannkvaliteten. Undersøkelse av fysisk-kjemiske parametere er viktig, da disse vil gi svar på årsaken til en eventuell forringelse, og hvor tiltaksbehovet ligger. I vannforskriften defineres flere tungmetaller som miljøgifter, og er på listen over prioriterte stoffer (Direktoratsgruppen 2015). Vannforskriften er essensiell i arbeidet for å forbedre vannkvaliteten i norske vassdrag.

God økologisk tilstand er definert som "akseptable avvik fra naturtilstand" for biologiske kvalitetselementer samt fysisk-kjemiske støtteparametere. Den kjemiske tilstanden bestemmes ut i fra undersøkelser i felt og ut i fra beregnede miljøkvalitetsstandarder. Miljøkvalitetsstandardene representerer en økende grad av toksisk effekt i vannsøylen. For å oppnå god kjemisk tilstand for overflatevann, er målet at utslipp av prioriterte stoffer (miljøgifter) skal reduseres eller opphøre slik at miljømålene nås. Undersøkelser av miljøtilstanden i vannforekomster er nødvendig, både for å bekrefte tilfredsstillende vannkvalitet, og dersom det er mistanke om forringelse av vannkvaliteten. Dersom vannkvaliteten ikke er tilfredsstillende, skal det iverksettes tiltak (Direktoratsgruppen 2015).

Forskrift om gjenvinning og behandling av avfall (avfallsforskriften)

Formålet med avfallsforskriften, kapittel 9 – *Deponering av avfall*, er å sikre forsvarlig og kontrollert deponering av avfall for å minimere, redusere og forebygge skadelig effekter på miljø og mennesker (Avfallsforskriften 2009, §9-1).

3.6 Klassifiseringsverktøy

Det er ikke utviklet egne grenseverdier for utlekking fra mineralsk avfall, eller for forholdet mellom utlekket mengde (ristetesten) og totalinnhold (tilgjengelighetstesten) (Andersson *et al.* 2004). Klassifiseringsverktøyet som er valgt i masteroppgaven, har bakgrunn i avfallsforskriften og vannforskriften.

Klassifisering etter avfallsforskriften

Avfallsforskriftens grenseverdier for deponering av avfall ved deponi for inert, ordinært og farlig avfall er utviklet ved å benytte ristetest med L/S = 10 l/kg. Grensene i hver deponiklasse er utviklet på bakgrunn av økende grad av toksisk effekt på human helse og økologisk tilstand (Avfallsforskriften 2004). Klassifisering etter krav i avfallsforskriften vil gi en indiksjon på miljøtilstanden i avgangsmassene. Grenseverdiene beskriver avfallsmassenes utlekkingsegenskaper, og øvre grense for utlekking av uorganiske komponenter i hver deponiklasse.

Klassifisering etter vannforskriften

Grenseverdier for tilstandsklassifisering av ferskvannssedimenter tilpasset norske forhold er utviklet i Miljødirektoratets veileder for *klassifisering av vann, sediment og biota*. Klassifiseringssystemet er utarbeidet med hensyn på bruk på finkornede sedimenter som leire og silt, fordi miljøgiftene vanligvis er tilknyttet små partikler og organisk materiale (Miljødirektoratet 2016).

Klassifiseringssystemet består av fem tilstandsklasser: Svært god, god, moderat, dårlig og svært dårlig. Tilstandsklassifisering er basert på økende grad av toksisk effekt på organismer i vannsøylen og i sedimenter. Tilstanden svært god betegnes som bakgrunnsnivå eller referansetilstand med *«ingen eller minimale menneskelige påvirkninger»* (vannportalen 2016). Klasse I ansees å være bakgrunnsnivå, altså naturtilstand eller referansetilstand (se tabell 3-4). Grensene for tilstandsklasse II og III er beregnet ut i fra vanndirektivets miljøkvalitetsstandarder (EQS, Environmental Quality Standard) AA-EQS og MAC-EQS. AA-EQS er en beregnet årlig gjennomsnittskonsentrasjon med bakgrunn i kronisk toksisitet ved langtidseksponering. MAC-EQS er beregnet basert på en maksimal årlig konsentrasjon, og gjelder akutte toksiske effekter ved kortidseksponering (Klif 2012; Miljødirektoratet 2016). Ettersom miljømålene i vannforskriften er å nå tilstanden minst god kjemisk og økologisk tilstand, er grensen mellom tilstandsklasse II og III spesielt viktig ved tiltaksvurdering (figur 3-7) (Direktoratsgruppen 2015). I tabell 3-5 gjengis grenseverdier for tungmetaller i sedimenter. Metallene med sammenfallende øvre grense for klasse II og III baseres på en antagelse om at MAC-EQS ikke overstiger AA-EQS (Klif 2012). Utvalgte tungmetaller er de samme syv som det ble analysert for i vannundersøkelsene i 2017.



Figur 3-7 Skjematisk fremstilling tilstandsklasser og behov for tiltak (Direktoratsgruppen 2015).

| Ι | II | III | IV | V |
|--------------------------|---|--|---|------------|
| Bakgrunnsnivå | Ingen toksiske | Kroniske effekter | Akutt toksiske effekter ved | Omfattende |
| | effekter | ved | korttidseksponering | toksiske |
| | | langtidseksponering | | effekter |
| Øvre grense: Bakgrunn | Øvre grense: AA-QS, PNEC ¹⁾ | Øvre grense: MAC-QS, PNEC _{akutt} ²⁾ | Øvre grense: PNEC _{akutt} *AF ³⁾ | |

Tabell 3-4 Klassifiseringssystem for vann og sediment (Miljødirektoratet 2016).

 PNEC = Predicted no effect concentrations, ²⁾ Akutte giftighetstester, ³⁾ AF = sikkerhetsfaktor. Grensen mellom IV og V er beregnet uten sikkerhetsfaktor.

| | | Tilstandsklasser | | | | | | |
|--|-------------|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------|--|--|
| | | Klasse I | Klasse II | Klasse III | Klasse IV | Klasse V | | |
| Virkning av miljøgifter (tungmetaller) | Parametere | Bakgrunn | Moderat forurenset | Markert forurenset | Sterkt forurenset | Meget sterkt forurenset | | |
| I sediment | Cu mg/kg TS | 20 | 210 | 210 | 15,6 | >15,6 | | |
| | Zn mg/kg TS | 1,5 | 11 | 11 | 60 | >60 | | |
| | Cd mg/kg TS | 0,003 | $\leq 0,08$ | ≤0,45 | ≤4,5 | > 4,5 | | |
| | Pb mg/kg TS | 0,02 | 1,2 | 14 | 57 | > 57 | | |
| | Ni mg/kg TS | 0,5 | 4 | 34 | 67 | > 67 | | |
| | Cr mg/kg TS | 0,1 | 3,4 | 3,4 | 3,4 | >3,4 | | |
| | As mg/kg TS | 0,15 | 0,5 | 8,5 | 85 | >85 | | |

| Taball 2 F | Tilstandeldageer | for altrialla | tunanatallar | i codimo ont | aitt i maa // ca | TC /NAILadi | roltoratot 2010) |
|------------|------------------|---------------|--------------|--------------|------------------|----------------|---|
| 1000013-5 | THSTONOSKIOSSEL | 1010KIUPIP | Tunametailer | i seaiment. | ант гта/ка | 1.5 IIVIIII001 | (2810/0121 2016). |
| | | Je | | | 9.00.0097.09 | | 0.000.000000000000000000000000000000000 |

3.7 Strategi for tiltak

Tiltaksstrategien ved nedlagte sulfidgruver er å kontrollere oksidasjon og å begrense kjemiske reaksjoner som fører til lav pH og utlekking av tungmetaller. Så lenge tungmetallene befinner seg i gruveavfallet, utgjør det liten trussel mot miljøet. Ved å hindre tilførsel av oksygen, tilførsel av oksygenrikt vann eller fjerne sulfidmineralene, hindres forutsetningene for videre oksidasjon. Det finnes ingen standardisert teknologi som passer for alle områder, og ofte vil en kombinasjon av ulik teknologi være hensiktsmessig (Lottermoser 2010b). Det er viktig å gjøre en grundig vurdering av effekten av tiltaket med hensyn på de geokjemiske betingelsene som ligger til grunn i det aktuelle området (Okkenhaug *et al.* 2015).

Tiltakene kan deles inn etter tre strategier (Iversen et al. 2003):

- 1. Hindre forvitringsprosesser hindre oksidasjon
- 2. Hindre utvasking av tungmetaller hindre tilførsel av vann
- 3. Behandling av sigevann og avrenning

<u>Tildekking:</u>

Hensikten med tildekking av avgangsmasser er å hindre tilgang på oksygen og infiltrert vann, og dermed begrense oksidasjon og forvitring. Tildekking er effektivt for å hindre oksygentilførsel og infiltrasjon av nedbør. Tilførsel av oksygen skjer via vann eller oksygen i porerom. Spredning av oksygen er mye raskere i luft enn i vann, slik at oksidasjonshastigheten avtar med vannmetningen i massene (Sørmo *et al.* 2015). Derfor er det

viktig å velge både riktig materiale og tykkelse for å oppnå god effekt av tildekking. Materialet må være geokjemisk stabilt over tid, både i kontakt med sulfidmineraler og ytre faktorer (Okkenhaug *et al.* 2015). Ved å benytte materialer som har god evne til å holde på fuktighet, vil en oppnå en vannmettet barriere, og dermed hindres oksygentilgang. Naturlige masser som er egnet til denne typen formål, er morenematerialer eller leirmaterialer. Et alternativ er å benytte vannmettede masser som oksygenbarriere for å begrense oksidasjon (Sørmo *et al.* 2015). Prinsippet for denne løsningen er vist i figur 3-8.



Figur 3-8 Prinsippskisse for å benytte vann som oksygenbarriere for å hindre oksidasjon av sulfidmineraler (Sørmo et al. 2015)

<u>Vanntilførsel</u>

Utlekking av tungmetaller fra gruveavfall krever gjennomstrømning av vann. Vanntilførsel må reguleres slik at massene enten er vannmettet eller ligger tørt. Ved å drenere overflatevann og dekke til massene, hindres vanngjennomstrømning. Vannmetning kan oppnås ved å benytte en vannbarriere, som vist i figur 3-8, eller heve vannstanden massene. Ved en slik løsning, er det viktig at vannmassene er stillestående, og at gjennomstrømning unngås. Gjennomstrømning vil føre til tilførsel av oksygen, og potensielt spredning av forurensede masser (Okkenhaug *et al.* 2015; Sørmo *et al.* 2015)

pH-økning og metallstabilisering

Syredannelse i gruveavfallet kan nøytraliseres ved å tilsette en basisk løsning. Det resulterer i økt pH, og metallene felles ut som hydrokoksider. I denne teknikken er kalk et mye benyttet

alternativ. Tilsetting av kalk (CaCO₃) fører til at tungmetaller og sulfationene felles ut som gips (CaSO₄). Gipsutfellinger vil medføre mer drift og vedlikeholdskostnader. Istedenfor å benytte kalk, kan magnesiumoksid (MgO) benyttes. Dette er et billigere alternativ, og man unngår gipsdannelse. Ulempen er at sulfationene ikke bindes (Okkenhaug *et al.* 2015). Dersom tilsetting av karbonater skal gi et effektivt resultat i et allerede surt miljø, må innblanding av basen være tilstrekkelig for å virke gjennom hele deponiet. Det krever mekanisk innblanding, som potensielt eksponerer nye overflater for oksidasjon og øker utlekking (Lottermoser 2010b).

Det foregår forskning på å benytte fosfatforbindelser som kjemisk avbinding i sulfidholdig avfall. Prinsippet går ut på at fosfatforbindelsene vil danne nye sekundære forbindelser med tungmetaller som Pb, Cu, Zn, Cd, U og Ni. Fosfatforbindelsene dannes lett ved atmosfæriske forhold, og resulterer i forbindelser med lav løselighet over nesten hele pH og Eh-skalaen. Tungmetallene immobiliseres og blir mindre biotilgjengelige. Fosfatforbindelsene kan både tilsettes i flytende og fast form. Det kan imidlertid medføre overskudd av fosfat, som kan ha andre miljømessige konsekvenser (Lottermoser 2010).

4 Metodikk

I dette kapittelet presenteres metodene som er benyttet for å vurdere utlekkingspotensialet. Dette inkluderer laboratorieundersøkelser utført på NTNU, samt undersøkelser utført ved eksternt laboratorium.

4.1 Prøvetaking

Prøvetaking ble gjennomført på Storwartz 08.11.17. Opprinnelige prøvetakingsplan av avgangsmasser ble justert grunnet frost og snø. Prøvepunkter, mengde og antall prøver er tilpasset etter dispensasjon fra Riksantikvaren. Prøvematerialene ble lagt i fryser samme dag for å konservere prøvematerialenes kjemiske egenskaper. Prøvepunkter og beskrivelse fremgår av figur 4-1 og tabell 4-1. Det er totalt 15 prøver, hvorav ni er prøvemateriale fra avgangsmasser og seks er gråbergprøver. Avgangsmassene er merket A og gråbergprøvene er merket V. A4topp og A4bunn, samt A5-1 til A5-4 er tatt på samme punkt på økende dyp, og omtales som jordprofil videre i oppgaven.



Figur 4-1 Flyfoto over Storwartz med merking av prøvepunkter (kartverket.no)

4.2 Preparering og karakterisering av prøvemateriale

Prøvepreparering er utført i henhold til NS-EN 12457-2 og NT ENVIR 003. En generell karakterisering av prøvene er gitt ved kornfordelingskurver og bestemmelse av vanninnhold. Vanninnhold benyttes kun til generell karakterisering, mens kornfordelingskurven benyttes videre til å vurdere massenes permeabilitet.

Før sikting ble prøvene splittet med kvarting på grunn av høyt vanninnhold, og en del ble tatt ut en del til videre analyse. Kvarting vil si at massene blandes, og deles i fire like deler. To deler (motsatt til hverandre) tas ut, og prosessen gjentas til ønsket mengde. Hensikten er å oppnå representative prøver. Resterende masser ble lagt tilbake i fryseren. Jordprøvene ble deretter tørket ved romtemperatur for å unngå tap av svovel.

Prøvematerialene ble siktet, og ble videre benyttet til kornfordelingsanalyse og ristetest. Materialene til tilgjengelighetstesten ble siktet med kun en siktesats på 125 µm. Materialene til XRF og XRD ble nedmalt i ett minutt med slyngmølle.



Figur 4-2 Nedmalt gråberg til XRD analyser. Bildet viser at det ytterste laget er oksidert, og at det er dannet en tynn film, antageligvis jernutfelling.

| Prøvenavn | Dyp | | | | |
|-----------|----------------|--|--|--|--|
| A1 | Toppsjikt | | | | |
| A2 | Toppsjikt/Bekk | | | | |
| A3 | Toppsjikt | | | | |
| A4topp | 0-25 cm | | | | |
| A4bunn | 25-45 cm | | | | |
| A5-1 | 0-3 cm | | | | |
| A5-2 | 3-10 cm | | | | |
| A5-3 | 10 - 20 cm | | | | |
| A5-4 | 20 - 35 cm | | | | |

Tabell 4-1 Prøvenavn og beskrivelse av prøvematerialene fra avgangsmassene

4.2.1 Kornfordelingsanalyse

Kornfordelingsanalyse er utført av undertegnede ved oppredningslaboratorium på NTNU med veiledning fra overingeniør Håkon Havskjold.

<u>Hensikt:</u>

Hensikten med kornfordelingsanalyse er å gi en generell karakterisering av massenes egenskaper basert på kornstørrelse, og benyttes ved vurdering av massenes strømningsegenskaper, samt overflate/volum-forhold (se avsnitt 3.3.1).

Prinsipp:

En porsjon av prøvematerialet tas ut, fylles i en skål og veies. Deretter helles materialene på øverste siktesats, og siktes i et gitt tidsrom. Etter endt sikting veies fraksjonen på hver sikt, og noteres. Hver fraksjon utgjør en prosentandel av den totale prøvemassen, som gir grunnlaget for å beregne siktekurven. Siktekurven beregnes og plottes ved kumulativ summering, altså at prosentandelen av hver vekt summeres med det underliggende siktet. Prinsippet er vist i figur 4-3.



Figur 4-3 Prinsipp for sikteanalyse. Det er benyttet andre siktesatser i denne oppgaven, og prøvematerialenes kornstørrelse er av annen karakter (ngi.no)

Prosedyre:

Sikting utføres ved at prøvematerialet helles på øverste siktesats, og siktes i 30 minutter med Rotap. Det ble benyttet siktesatser av Tyler-standard ved sikting. Prosedyren for våtsikting er i prinsippet lik som tørrsikting, men det tilsettes vann for å separere sammenkittede masser.

Ved våtsikting ble tilstrekkelig mengde vann tilført, dvs. nok til å få skilt materialene, men likevel slik at tap av masser ble unngått i størst mulig grad. Deretter ble massene tørket på hver sin sikt i romtemperatur. Materialene i bunnpannen ble overført til målesylindere for sedimentasjon i to omganger, og deretter tørket ved romtemperatur. Til slutt ble massene veid. Alle jordprøver bortsett fra A₅₋₄ er tørrsiktet, mens A₅₋₄ er våtsiktet grunnet mye sammenkittede partikler. Følgende siktesatser ble benyttet:

- Tørrsikting: $833 417 208 104 74 38 \text{ og} < 38 \mu \text{m}$.
- Våtsikting: $425 208 104 74 38 \text{ og} < 38 \mu \text{m}$.

4.2.2 Vanninnhold og tørrstoff

Vanninnholdet (w) defineres som forholdet mellom vekten av porevann og massen av tørkede prøver, og er oppgitt i % (Vegdirektoratet 2014). Det ble bestemt ved at prøvematerialene ble veid før og etter tørking, og beregnes deretter ved formel (4). Siden testene ble utført på tørket materiale, er vanninnholdet kun ment som en del av generell karakterisering, og tallene benyttes ikke i videre beregninger.

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} * 100 \tag{10}$$

, der

- w er vanninnhold i %
- m₁ er skål + fuktig prøve (g)
- m₂ er skål + tørr prøve (g)
- m₃ er skålvekt (g)

Tørrstoff (EN -12880)

Tørrstoff (TS) defineres som mengdene som er igjen etter prøvematerialet er tørket (CEN 2001)

Analysene utført hos Eurofins er bestemmelse av TS en del av prosedyren ved bestemmelse av jern- og svovelinnhold. Prøvematerialene tørkes ved 105 °C, og innhold av ulike komponenter beregnes avhengig av tørrstoffinnholdet. Parameteren benyttes ikke i videre betraktninger.

4.3 Mineral- og elementanalyse

Mineralogisk analyse ble utført av overingeniør Laurentius Thijuis ved kjemisk-mineralogisk laboratorium av ved Institutt for geovitenskap og petroleum på NTNU. Geokjemisk bestemmelse av hoved- og sporelementer ble utført av overingeniør Torill Sørløkk ved kjemisk-mineralogisk laboratorium ved Institutt for geovitenskap og petroleum på NTNU.

4.3.1 Formål

Mineralogisk analyse og analyse av spor og hovedelementer utføres for å undersøke om eventuelle variasjoner i avgangsmassene har en innvirkning på utlekking til vannfasen, graden av forvitring, forskjeller mellom avgangsmasser og gråberg, samt undersøke berggrunnens (gråberg) evne til å motvirke syredannelse.

4.3.2 XRD - Røntgendiffraksjon

Røntgendiffraksjon (XRD) er en semikvanitativ metode som benyttes til mineralidentifikasjon. Prinsippet for metoden baseres på at monokromatiske røntgenstråler sendes inn mot krystallflater i prøvematerialet med varierende innfallsvinkler, og reflekteres. Vinkelen mellom innfallsvinkel og utfallsvinkel korresponderer til bestemte avstander i gitterstrukturen i mineralene, og registreres i et diffraktorgram. Mønsteret i diffraktorgrammet er unikt for hvert mineral, og er grunnlaget for mineralidentifikasjon. Ukjente mineralene i prøven identifiseres ved å sammenligne med mønster fra kjente mineraler (www.ngu.no). Før XRD-analyse ble materialene knust til < 10 µm, først i slyngmølle med stålkammer i 3 minutter, deretter med mikronisering i 2 minutter. Materialene ble deretter tørket ved 105 °C.

4.3.3 XRF - Røntgenfluorescence-spektrometri

XRF er en semikvantitativ metode som benyttes til bestemmelse av grunnstoffer, både sporelementer og hovedelementer. Prinsippet går ut på at røntgenstråling med høy energi sendes inn mot prøven. Dette fører til at prøven avgir energi, fluorescensstråling, som er karakteristisk for hvert grunnstoff. Hvert element avgir en bestemt bølgelengde, og på den måten kan ulike elementer karakteriseres (NGU 2005). Før analyse ble materialene malt ned i slyngmølle. Analyse av sporelementer utføres på en presset pille, der materialene presses sammen under høyt trykk. Hovedelementanalyse utføres på en glasspille, som betyr at prøvene varmes opp og smeltes. Det er derfor registrert et glødetap (LOI), som kan komme av svovel, karbonater eller organisk materiale. Disse prøvene inneholder svært lite organisk materiale, slik at glødetapet kommer antageligvis fra svovel eller karbonater (pers. Kom: Torill Sørløkk).

Det ble totalt utført 15 prøver på hovedelementer og XRD-analyser, hvorav ni prøver på avgangsmasser og seks prøver på gråberg. For sporelementer ble det utført ni analyser, kun på avgangsmassene.

4.4 Kjemiske analyser

Vannkjemiskanalyse ble utført av overingeniør Laurentius Thijuis ved Institutt for Geovitenskap og Petroleum (IGP) på NTNU. For bestemmelse av ioneinnhold i eluatene fra ristetesten og tilgjengelighetstesten ble det benyttet induktiv koblet plasma massespektrometri (ICP-MS).

<u>Prinsipp:</u>

ICP-MS er en kjemisk analysemetode for kvantitativ og kvalitativ bestemmelse av grunnstoffer, sporelementer eller miljøgifter. Argongass varmes opp til 6000-8000 °C (plasma), slik at grunnstoffene ioniseres. Prøven sendes til massespektrometeret via forstøver som lager en damp (aerosol) av løsningen. Deretter varmes løsningen opp til 6000-8000 °C, slik at grunnstoffene ioniseres. Hvert grunnstoff avgir en karakterisk elektromagnetisk stråling, som måles i spektrometeteret. ICP-MS benyttes vanligvis når elementene finnes i lave konsentrasjoner (Wibetoe 2009).

Det ble utført ICP-MS-analyse av totalt 22 prøver.

4.5 Utlekkingstester

Kinetiske utlekkingstester ble utført av undertegnede ved kjemisk-mineralogisk laboratorium på NTNU. Analyse av jern- og svovelinnhold ble utført ved Eurofins (akkreditert laboratorium). Analyseparametere som benyttes i utlekkingstestene fremgår av tabell 4-2. Skjematisk fremstilling av metodikk og hensikt er vist i figur 4-4.

Analyseresultater som oppgis med "<" viser at komponenten har lavere konsentrasjon enn nedre deteksjonsgrense for metoden. I beregning av utlekket mengde er deteksjonsgrense benyttet som konsentrasjon. Deteksjonsgrensene varierer for ulike elementer, og viser nedre grense for konsentrasjon som kan måles. Det betyr at beregnet mengde for utlekket komponent inneholder usikkerhet, og i virkeligheten er lavere enn oppgitt konsentrasjon.

| Parameter | Hvorfor | Enhet |
|---|---|-------|
| Tungmetaller (As, Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, Zn) | Miljøgiftpåvirkning med kronisk, akutt eller omfattende toksisk påvirkning. | mg/kg |
| Jern og svovel | Graden av forvitring | mg/kg |
| рН | Forsuring – indikator på forurensning; Surt eller basisk vann. | |
| Elektrisk ledningsevne | Indikator på forurensning. Ioneinnholdet antas å være proporsjonalt med elektrisk ledningsevnen. | mS/m |
| Redokspotensial | Mål på om vannfasen er oksiderende eller reduserende. Kan indikere sure eller basiske forhold. | mV |

| Tabell 4-2 Analyseparametere som | innaåı | i utlekkinastestene. | både av | , eluatene oa underveis | i forsøkene. |
|----------------------------------|--------|----------------------|---------|-------------------------|--------------|
| | | , | | | |



Figur 4-4 Skjematisk fremstilling av hensikt med utlekkingstestene

4.5.1 Ristetest (NS-EN 12457-2)

Samsvarstesting utføres ved en ett-trinns ristetest, beskrevet i NS-EN 12457-2.

<u>Hensikt</u>

Hensikten med ristetesten er å vurdere utlekkingspotensial av tungmetaller på kort sikt under simulerte naturlige forhold.

<u>Prinsipp</u>

Prøvematerialene tilsettes en beholder og eksponeres for destillert vann under omrøring i 24 timer. Det kreves at:

- 95 % av prøven har partikkelstørrelse d < 4 mm
- Prøvemateriale på 2 kg
- Forholdet mellom væske og fast stoff (L/S) 10 l/kg

Det antas at likevekt innstilles mellom væskefasen og faststoffet i løpet av testperioden, og følgelig at konsentrasjonene av utlekkede komponenter er konstant. Kornstørrelse d < 4 mm, omrøring og L/S = 10 l/kg optimaliserer utlekking slik at likevekt kan oppnås i løpet av testperioden (CEN 2002). L/S = 10 l/kg er det som benyttes i Avfallsforskriften (Avfallsforskriften 2004).

<u>Beregninger</u>

Konsentrasjonene i eluatene gis i mg/l. I endelige resultater skal konsentrasjonen oppgis i mengde utlekket komponent relativt til total prøvemengde gitt i mg/kg tørrvekt (CEN 2002).

$$A = C \times \left(\frac{L}{M_D} + \frac{MC}{100}\right) \tag{11}$$

, der

- A er utlekket mengde av hver komponent gitt L/S = 10 (mg/kg).
- C er konsentrasjonen av hver komponent i eluatet (mg/l)
- L er volum tilsatt destillert vann (utlekkingsvæsken) (l)
- MC er vanninnhold i prøvematerialet (%)
- M_D er tørrvekt av prøvematerialet (kg)

Reagenser og utstyr

• Destillert vann med ledningsevne $< 0.5 \ \mu$ S/m.

<u>Utstyr</u>

- 1,5 l begerglass
- Membranfilter med porestørrelse 0, 45 μm
- Filtreringsapparat + pumpe
- Magnet
- Magnetrører
- pH-meter
- Redoksmåler
- Polyetylenbeholdere til eluat

Prøvepreparering:

Materialene ble siktet i forkant av testing. I alle prøvene var minst 97 % av materialene d < 833 μ m. Det som var større enn 833 μ m var likevel mindre enn 4 mm. Det ble verken siktet ut eller knust ned materiale, slik at utlekking med hensyn på kornstørrelse viser naturlige forhold.

<u>Prosedyre</u>

Standard prosedyre er fulgt etter beste evne, men med modifikasjoner etter hva som praktisk kunne gjennomføres. Istedenfor end-over-end tumbler som standarden anbefaler, er det benyttet magnetrører. Oppsettet som ble benyttet for både ved tilgjengelighetstest og ristetest er vist i figur 4-5 og 4-6. Avhengig av magnetrørerenes styrke, ble hastigheten satt til 750-900 rpm. Hastigheten på magnetrører ble satt slik at massenes i størst mulig grad var i suspensjon, men likevel slik at det ikke ble blandet inn luftbobler eller sølt ut av beholderen. Det ble kjørt to tester av gangen. Etter endt omrøring, skulle prøvene sedimentere i 15±5 min. Kapasitet på filtreringsapparat førte til at prøve 2 og 3 sedimenterte lenger enn angitt tid. Ved videre tesing, ble hver prøve satt i gang med en halvtime – time mellomrom, slik at for lang sedimenteringstid ble unngått. I følge standarden skal det veies inn 90 g \pm 5 g. I sikteanalysen ble det brukt ca. 100 g. Istedenfor å blande materialene sammen, og ta ut 90 gram, ble hele prøven benyttet. Dette er i henhold til standarden, og tilsatt volum utlekkingsvæske ble justert slik at kravet til L/S = 10 var tilfredsstilt. Måling av pH ved teststart inngår ikke som en del av prosedyren i standarden. Både ristetesten og tilgjengelighetstesten ble utført ved omrøring med magnetrører. Dersom hastigheten på omrøringen er for høy vil utlekkingen begrenses ved at kontakttiden mellom partikler og væske er for kort til at likevekt innstilles. For lav hastighet vil derimot kunne føre til at det ikke er tilstrekkelig kontakttid, slik at utlekking begrenses.

Testene er utført ved romtemperatur (ca. 20 °C). Utstyret ble vasket med syrevask og avionisert vann mellom hver test for å unngå kontaminering. Det ble totalt utført 11 prøver, hvorav ni er avgangsmasser og to blankprøver. Ristetesten ble utført med ett ekstraksjonstrinn à 24 timer.

Konsentrasjoner av utlekket komponent ble beregnet med ligning 11. Testen ble utført på tørket og siktet materiale, slik at vanninnholdet i disse prøvene er null, og beregnede komponentkonsentrasjoner i eluatene er en funksjon av innveid tørrvekt (M_D) og L/S-forhold.

Testen deles i to trinn:

Første trinn: Utlekking

Prøvemassene ble lagt i begerglass sammen med magnetrører, og tilsatt destillert vann slik at L/S = 10. Begerglassene ble veid før og etter testporsjonen ble lagt i glassen. Nøyaktig vekt er differensen mellom vekt før og etter. L beregnes ved $L = 10 \frac{l}{g} \times M_D \pm 2\%$. Begerglassene ble satt til omrøring i 24 timer. pH og tilsatt volum V₁ ble notert ved teststart.

Andre trinn: Væske-faststoff-separasjon

Omrøringen ble avsluttet etter 24 timer. Suspensjonen fikk stå til sedimentasjon i 15 ± 5 min. Deretter ble løsningen filtrert. pH, redokspotensial (mV), ledningsevne (mS/m) og temperatur ble målt umiddelbart. Deretter ble løsningen fylt på plastflasker før videre analyse med induktiv koblet plasma.



Figur 4-5 Oppsett for omrøring for riste- og tilgjengelighetstest.



Figur 4-6 Oppsett for filtrering av eluater fra tilgjengelighetstest og ristetest.

4.5.2 Tilgjengelighetstest (NT ENVIR 003)

Tilgjengelighetstesten er beskrevet i NT ENVIR 003, basert på den Nederlandske standarden NEN 7341.

<u>Hensikt</u>

Hensikten med tilgjengelighetstesten er å simulere øvre grense for utlekking av tungmetaller som er tilgjengelig for utvasking.

<u>Prinsipp</u>

Tilgjengelighetstesten utføres i to trinn, hvor det tilsettes syre for å optimalisere utlekking og simulere ekstreme forhold. Første ekstraksjonstrinn varer i tre timer, og det surgjøres dersom pH > 7. Eluatet separeres fra resterende masser ved filtrering gjennom et 0,45 μ m membranfilter, og oppbevares for videre analyse. Andre ekstraksjonstrinn varer i 18 timer, og tilsettes syre dersom pH > 4. Testen krever partikkelstørrelse d < 125 μ m for å oppnå god kontakt mellom vann og partikkeloverflater og hindre barrierer ved diffusjon. Prøvematerialet tilsettes vann slik at man får L/S = 100 l/kg for å sikre likevekt mellom fast stoff og væske (Nordtest 1995).

Beregninger

$$U_{tilgj.} = \frac{(c - c_0) * (V_1 + V_2 + V_{syre1} + V_{syre2})}{M_D}$$
(12)

, der

- U_{tilgj.} er utlekket mengde i tørrvekt (mg/kg)
- c er konsentrasjon av hver komponent (mg/L)
- c₀ er konsentrasjon av hvert element i blankprøve (mg/L)
- V₁ og V₂ er tilsatt volum destillert vann (l)
- V_{syre1} og V_{syre2} er tilsatt konsentrert syre (65 % HNO₃) (l)
- M_D er tørrvekt av prøvemateriale (kg)

Prøvepreparering

I henhold til standarden ble det veid inn 8 gram prøvemateriale per test med kornstørrelse d < 125 μ m. Prøvene ble siktet med en 125 μ m siktesats. Partikler d > 125 μ m ble knust med slyngmølle.

<u>Reagenser</u>

- Avionisert vann
- Salpetersyre (Suprapur 65 % HNO₃)

<u>Utstyr</u>

- Membranfilter med porestørrelse 0,45 µm
- Begerglass 1 liter
- Magnet
- Magnetrører
- Analysevekt med nøyaktighet 0,1 mg
- pH-meter
- Pt-elektrode for måling av redokspotensial
- Filtreringsapparat og pumpe

<u>Prosedyre</u>

Standard prosedyre er fulgt etter beste evne, men med modifikasjoner etter hva som praktisk kunne gjennomføres. Tilgjengelighetstesten ble utført i to ekstraksjonstrinn. Det ble ikke tilsatt syre i første ekstraksjonstrinn, da alle prøvene viste pH < 7. I andre ekstraksjonstrinn ble det tilsatt syre i en til to runder. Av hensyn til praktisk gjennomføring, ble ikke pH holdt konstant under 4 gjennom hele andre ekstraksjonstrinn. pH-målinger i vannprøver, samt i eluatene viste pH rundt 4. Materialene er altså utsatt for ekstreme forhold i det naturlige systemet. Konsentrasjonene fra ICP-MS er gitt i mikrogram komponent per liter eluat. Utlekket konsentrasjon av komponentene ble beregnet med ligning 12, og er gitt i milligram per kilo tørrstoff.

Testene ble utført ved romtemperatur. Utstyret ble vasket med syrevask og avionisert vann mellom hver test for å unngå kontaminering. Det ble totalt utført 11 prøver, hvorav ni er avgangsmasser og to blankprøver.

Tilgjengelighetsteten ble utført i to ekstraksjonstrinn:

Første trinn:

Prøvematerialene ble veid inn på veieskip på vekt med 0,1 mg nøyaktighet. Veiskipet ble veid på nytt etter at prøvematerialet var overført til begerglass. Deretter ble magneten lagt i begerglasset og destillert vann med volum V_1 slik at L/S = 100. L beregnet ved:

$$L = 100 \frac{l}{g} * M_D g \tag{13}$$

Deretter ble begerglassene satt til omrøring i 10 minutter. Hastigheten på omrøringen ble satt slik at massene er i suspensjon, men ikke for høy hastighet slik at man unngår luftbobler. pH ble målt etter 10 minutter og notert. Dersom pH > 7 skulle det tilsettes et volum V_{syre1} salpetersyre. Prøvene fikk deretter stå til omrøring i tre timer med pH < 7. Etter tre timer, ble omrøring avsluttet, og prøvene fikk stå til sedimentering i 15 ± 5 min.

Materialene ble videre filtrert gjennom et 0,45 µm membranfilter med vakuumpumpe. Eluatet ble deretter overført til en polyetylenflaske som var veid i forkant. Filteret ble ført tilbake til begerglasset sammen med gjenværende masser.

Andre trinn:

Et nytt volum V₂ destillert vann ble tilsatt begerglasset, og satt til omrøring i 10 minutter. Etter 10 minutter ble pH målt og notert. Dersom pH > 4, ble det tilsatt et volum V_{syre2} salpetersyre slik at pH \leq 4. Begerglasset ble videre satt til omrøring i 18 timer. Etter 18 timer ble eluatene filtrert, og blandet med eluatet fra første ekstraksjon. pH og redokspotensialet ble deretter målt og notert.

4.6 Analyse av jern- og svovelinnhold

Prøvematerialer av avgangsmassene ble sendt til Eurofins for analyse av uorganisk karbon, jern- og svovelinnhold. Kun jern- og svovelanalyser er benyttet i oppgaven. Fullstendig resultater og benyttet standard finnes i vedlegg E. Ettersom undersøkelsene er utført av Eurofins,belyses kun metodikken som ble benyttet. Analyse av jern- og svovelinnhold ble utført med induktiv koblet plasma-optisk emisjonsspektrometrisk analyse oppsluttet med HNO₃ (ICP-OES). Bestemmelse av tørrstoff (TS) inngår som en del av prosedyren, og er utført i henhold til EN 12880.

<u>Formål</u>

Bestemmelse av jern og svovel inngår som en del av basiskarakterisering av sulfidholdig materialer. Bestemmelse av jern og svovelinnhold utføres for å undersøke graden av forvitring, ved å sammenligne med resultater fra utført i 1984 og 1990.
5 Resultater

5.1 Karakterisering av prøvematerialet

Prøvebeskrivelse

Prøvematerialet av avgangsmassene ser relativt like ut i farge og kornstørrelse. Det er finkornede materialer, med en gulbrun - rødbrun farge. Prøvene har noe organisk materiale med svært lav tetthet. Dette kommer antageligvis fra myrull, som er den eneste synlige vegetasjonen rundt avgangsdeponiet. Prøve A2 og A5-4 skilte seg ut på farge og kornstørrelse. A2 har en mer rødbrun farge, og grovere materialer enn de andre prøvene. A5-4 har en mørkegrå farge, med kun få innslag av rødbrune masser (figur 5-1).



Figur 5-1 Prøvemateriale fra prøve A5-1, 0-3cm dyp (t.v.) og A5-4, 20-35 cm (t.h.) Fargeforskjell mellom prøvematerialet i toppsjiktet og prøvematerialer under antatt forvitringsdyp og oksiderende sone.

Prøvekarakterisering

Kornfordelingskurven fra sikteanalysen er vist i figur 5-2, og viser en enkel log-kurve, med korndiameter (d) på x-aksen og relativ prosentandel i hver fraksjon på y-aksen.

Prøvene er relativt finkornede, med stor variasjon i andelen i silt-leirfraksjon (d < 0,06 mm) og andel sandfraksjon (0,06 < d < 2 mm). 20-60 % er i silt-leirfraksjonen, mens resterende masser er i sandfraksjonen (d < 2 mm). A2 (bekk) skiller seg ut, med kun 5 % i siltfraksjon. I prøve A5-4 er 75 % av massene silt-leirfraksjon. Andelen finstoff i leirfraksjon fremgår ikke fra sikteanalysen. Gjennomsnittlig vanninnhold i prøvematerialene var w = 40 %.



Figur 5-2 Kornfordelingskurve for sikteanalyse av avgangsmassene. Skillet mellom silt - og sandfraksjonen er markert med rød stiplet linje. A1, A3 og A4topp er prøver tatt i toppsjiktet. A2 er tatt i en bekk, A4topp og A4bunn er profil (økende dyp), det samme gjelder A5-1 – A5-4.

5.2 Mineralogi

XRD og hovedelementanalyse er utført på alle prøver, mens sporelement analyse kun er utført på avgangsmassene.

5.2.1 Mineralogisk analyse (XRD)

Figur 5-3 og 5-4 viser analyseresultater fra XRD, dvs. mineralinnhold i henholdsvis gråberg og avgangsmasser. Identifiserte mineraler utgjør dominerende andel, og summerer alltid til 100 %. Det betyr at det kan finnes mindre andel av andre mineraler, men disse er ikke identifisert.

<u>Gråberg</u>

XRD-resultatene av gråberg viser at silikatmineralene kvarts, kloritt og plagioklas utgjør hovedandelen i bergartsprøvene. Kvartsinnholdet varierer mellom 12-75%. Kloritt er et av hovedmineralene i lavmetamorfe bergarter som grønnstein, skifter og metagabbro. Innholdet utgjør 10-30 %. Plagioklas er identifisert som albitt og albitt intermediate. Plagioklas er en del av feltspatgruppen, og finnes i flere variasjoner med overgang fra Ca-rik anortitt til Na-rik albitt. Plagioklasinnholdet varierer mellom 0-46 %. Pyroksen finnes som diopsid i en av prøvene, og utgjør < 2%. Glimmer presenteres som summen av biotitt og muskovitt, og innholdet varierer mellom 0-15%. En prøve (V1-2) har høyt innhold, ca. 30% av karbonatmineralet dolomitt.

<u>Avgangsmasser</u>

Silikatmineralene kvarts, plagioklas og kloritt utgjør dominerende andel også i avgangsmassene. Innholdet av kvarts varierer mellom 32-65%, der laveste innhold vises i prøve A5-4, mens høyest innhold vises i A4B. I jordprofilet (A5-1 til A5-4) vises avtagende konsentrasjon av kvarts. Sulfidmineralene sinkblende (ZnS), kobberkis (CuFeS₂), svovelkis (FeS₂) og magnetkis (Fe_{1-x}S) er identifisert i avgangsmassene men innholdet er svært lavt, og utgjør mellom 0,04-3 %. Sinkblende er identifisert i alle ni prøver, mens magnetkis kun er identifisert i A5-4 og utgjør 3 %. Fordelingen mellom identifiserte mineraler er presentert i figur 5-2 og 5-3. Fullstendige resultater og diffraktorgrammene finnes i vedlegg.





5.2.2 Hoved- og sporelementanalyse (XRF):

Utvalgte sporelementer vises i figur 5-5. Fullstendige resultater er presentert i sin helhet i vedlegg C. Sett bort i fra jern, er elementene i figur 5-5 de samme det ble analysert for i vannprøvene høsten 2017. Med unntak av jern er disse metallene på listen over prioriterte stoffer i vannforskriften. Sporelementprogrammet inkluderer ikke jern og kadmium. Enheten PPM tilsvarer mg/kg, og sistnevnte benyttes videre.

En prøve (V1-2) viser høyt glødetap (13 %), som kan kommer svovel eller karbonat.

<u>Gråberg</u>

Hovedelementer: XRF-resultater på hovedelementer viser høyest innhold på SiO₂, Fe₂O₃ og Al₂O₃. SiO₂ utgjør mellom 40-65%, innholdet av Fe₂O₃ varierer mellom ca. 10-20 %, og Al₂O₃ varierer mellom ca. 10-15 %. Prøve V1-2 inneholder ca. 10 % CaO og 6% MgO, som korrelerer med resultatene fra XRD. Øvrige prøver inneholder ca. 5 % MgO (figur 5-5).

Avgangsmasser

Hovedelementanalysen av avgangsmassene viser også høyest innhold av SiO₂, Fe₂O₃ og Al₂O₃. SiO₂ varierer mellom 48-67 %, og er avtagende mot dypet i jordprofilet (A5-1 til A5-4).

Resultatene fra sporelementanalysen er vist i figur 5-5. Den høyeste sinkkonsentrasjonen i prøve A5-4 er tatt ut for å få frem variasjonene i de andre prøvene. Resultatene viser høye konsentrasjoner på Ni, Zn og Cu, der Ni viser høyest verdier. Det er stor variasjon i Cukonsentrasjonen, men høyeste verdi observeres i prøve A5-4, deretter A2 og A3. Høyest konsentrasjon av Zn observeres også i prøve A5-4. Denne verdien er tatt ut av figur 5-5 for å få frem variasjoner hos andre metaller. Det er betydelig høyere konsentrasjon av Zn, Cu og Pb i prøve A5-4 enn i A5-3. Øvrige metaller viser ikke samme trend. Høyeste konsentrasjon av sink var over øvre deteksjonsgrense for programmet benyttet i metoden, slik at det er noe usikkerhet tilknyttet resultatet.



Figur 5-5 Hovedelementanalyse av gråberg og avgangsmasser. Informasjon om prøver finnes i tabell 4-1.



Figur 5-6 Sporelementanalyse, avgangsmasser. Informasjon og prøvemerking om prøvene finnes i tabell 4-1. Sinkkonsentrasjon i A5-4 viste 6586 mg/kg, men er tatt ut for å frem variasjon i andre prøver.

5.3 Utlekkingspotensial

5.3.1 Kinetiske tester

Tilgjengelighetstesten

Resultatene fra ICP-MS er vist i sin helhet i vedlegg D.

Analyseresultater for utvalgte elementer fremgår av figur 5-7. Resultatene presenteres i sin helhet i vedlegg D. Det er stor variasjon i resultatene, med både svært høye konsentrasjoner og konsentrasjoner under deteksjonsgrense. Det er høyest konsentrasjon på Ni, deretter Fe, Zn og Cu. Pb, Cd og As viser lavest konsentrasjoner. Utlekkingen er høyest i prøve A2, deretter følger A5-4 og A3. Høy utlekking i A2 kommer sannsynligvis av at det ble tilsatt mer syre til denne prøven, enn øvrige prøver. Lavest utlekking er målt i A4topp. Kobberkonsentrasjonene i A4topp og A4bunn er under deteksjonsgrense. Det samme gjelder kadmium og bly i A4topp, samt bly i A4bunn, A5-1 og A5-2.



Figur 5-6 Konsentrasjon av tungmetaller i eluatene fra tilgjengelighetstesten (L/S= 100) i mg/kg. Se tabell 4-1 for informasjon om prøvene.

Ristetest

Fullstendig resultater fra ICP-MS-analyse er vist i sin helhet i vedlegg D. I figur 5-8 vises resultater for utvalgte metaller. Dette er de samme tungmetallene det ble analysert for i vannprøvene høsten 2017. Konsentrasjonene er gitt i mg komponent per kg tørrstoff, beregnet med ligning 16.

Kjemiske parametere

Kjemiske parametere målt i forbindelse med ristetesten er vist i vedlegg D. Målingene ble utført rett etter filtrering. pH₁ ble målt like etter teststart, mens pH₂ ble målt etter filtrering. Det observeres en liten økning i pH mellom første og andre måling. Observasjonene viser at initiell pH < 4 for alle prøver, bortsett fra prøve A2 og A5-4 (20-35 cm dyp). A2 er tatt i en bekk, mens A5-4 er dypeste prøve i jordprofilet. Disse prøvene viser også høyest pH ved testslutt. Det er stor variasjon i målt elektrisk ledningsevne. Høyeste verdi, målt i A3, er 90,8 mS/m, mens laveste verdi, målt i A5-1 viser 10,7 mS/m. Redokspotensialet viser høye, positive verdier, altså oksiderende forhold.

Utlekking av metaller

Prøvene viser stor variasjon i utlekking, både innbyrdes forskjeller for enkeltmetallene og total utlekket mengde. Det observeres høyest innhold av Fe, Zn, Ni og Cu i eluatene, mens innhold av Cd, Pb, As og Cr er lavt. Zn, Cd og Pb-konsentrasjonene i A5-4 er markant høyere enn i andre prøver.



Figur 5-7 Konsentrasjon av tungmetaller i eluatene fra ristetesten (L/S = 10) i mg/kg.

5.3.2 Bestemmelse av jern og svovel-innhold

Prøvematerialene ble sendt til Eurofins i fuktig tilstand. Analyseresultatene fremgår av vedlegg E. Prøvematerialene ble analysert for jern, svovel, og uorganisk karbon (TIC). Resultatene på TIC er 0 % for alle prøver, og bekrefter resultater fra vannprøvene om lav alkalitet. Parameteren omtales ikke videre her.

Resultatene fra 2018 er sammenstilt med resultater fra 1984 og 1990 i figur 5-9. Resultatene fra 1984 er hentet fra Iversen og Johannessen (1985), data fra 1990 er hentet fra Arnesen (1990). Totalinnhold av jern og svovel ble bestemt med oppslutning med HNO₃. Benyttede resultater fra 1990 er prøver tatt på tilsvarende dyp som i 2017.

Resultatene viser høye verdier på jern, men store variasjoner i svovelinnhold. Det observeres høyest jern- og svovelinnhold i prøve A5-4, og det er en markant økning fra prøve A5-3. Det er også en økning i svovel- og jerninnhold fra prøve A5-2 til A5-3, men ingen tydelige forskjeller mellom A5-1 og A5-2. Forholdstallet mellom jern og svovel er > 2 for alle prøver, men lavest for A5-4 (figur 5-9).



Figur 5-8 Forholdstall mellom jern og svovel i avgangsmassene fra 1984, 1990 og 2017. 1984-data er hentet fra Iversen og Johannessen (1985), og 1990- data er hentet fra Arnesen (1990).

6 Diskusjon

I denne delen diskuteres og sammenlignes data fremskaffet i laboratorieundersøkelser i masteroppgaven, vannundersøkelser fra 2017, samt tidligere utførte undersøkelser. Hovedvekten av diskusjonen rundt tungmetaller, fokuserer på kobber og sink, da disse metallene viser høyest konsentrasjoner, og er av størst betydning for biologisk liv i vassdraget. Det vil også bli gjort en enkel vurdering av aktuelle forurensningsforbedrende tiltak, både med hensyn på resultater, og gjeldende lovverk.

6.1 Vurdering av variasjoner ved mineral- og elementinnhold

I Avgangsmassene og gråberg ble det påvist høyt innhold av kvarts, plagioklas, kloritt og noe biotitt med XRD-analyse. Det ble påvist noe, men svært lavt innhold av karbonatmineralene kalsitt og dolomitt. Det ble ikke påvist sulfidmineraler i gråberg, og svært lavt innhold i avgangsmassene. Når sulfidmineralene ikke vises på XRD, kan dette skyldes at innholdet er lavt, eller at mineralene har fått en amorf struktur i flotasjonsprosessen (Pers. Kom Laurentius Thijuis). Høyt innhold av tungmetaller som sink og kobber i vannfasen, lav pH og høye konsentrasjoner av jern og svovel, gjør at det likevel er liten tvil om tilstedeværelse av sulfidmineraler. Gjennomsnittsgehalt på kobber før flotasjon var 2,7 %. Det vil si at innholdet i avgangsmassene naturligvis er lavere når kobberet er tatt ut. Dette viser at selv ved lavt innhold av sulfidmineraler, er frigjøring av tungmetaller og syredannelse betydelige, og systemet ikke klarer å nøytralisere pH.

Basert på XRD-resultatene er det vanskelige å evaluere forskjeller i utlekkingspotensialet mellom prøvene, siden sulfidmineralene ikke vises. I den dypeste prøven i jordprofilet (A5-4), ble de påvist 3 % magnetkis, og 0,92 % sinkblende. Selv om dette er lavt innhold, er det høyere enn i de andre prøvene. Dette kan skyldes at prøven ligger under forvitringsdyp, slik at materialene ikke er oksidert.

Høyt innhold av silikatmineraler i gråberg tyder på langsom forvitringshastighet, og dermed lav bufferkapasitet for syrenøytralisering. Det foregår sannsynligvis forvitring av plagioklas, som vises av Ca- og Na-innhold i hovedelementanalysen. En av bergartsprøvene viser relativt høyt innhold av dolomitt (MgCaCO₃), som også vil forbruke H⁺-ioner, og øke innholdet av Mg²⁺ og Ca²⁺ i sigevann. At det påvises dolomitt, men svært lite kalsitt, kan skyldes at dolomitt har høyere stabilitet enn kalsitt (CaCO₃) (Jambor og Blowes 1999). Ved vedvarende lav pH, kan også kloritt og biotitt bidra noe til nøytraliseringskapasiteten i systemet. Mineralinnholdet i avgangsmassene er i stor grad likt gråberganalysene. Lav pH over lang tid, fører til at også silikatmineraler som vanligvis forvitrer langsomt, også vil forvitre. Høyt innhold av silikatmineraler og lite karbonater i berggrunnen, forsterker

Hovedelementanalysen viser dominerende innhold av SiO₂ og Fe₂O₃, og noe høyere innhold av Fe₂O₃ i avgangsmassene enn i gråberg. Det er ingen tydelige trender mellom prøvene. Høyere innhold jern i avgangsmassene kommer sannsynligvis av høyere innhold svovelkis og magnetkis, som påvirker jerninnholdet og frigjøring av H⁺-ioner. Kvarts regnes for å være tilnærmet inert, og kan være en indikasjon på hvor langt forvitringen har kommet ved at jordprofilet anrikes på kvarts over tid. Det samme gjelder for jern, da dette er mindre mobilt enn andre metaller, og felles ut ved oksiderende forhold og pH > 3. Høyt innhold av kvarts og jern sammenlignet med de andre spor- og hovedelementer, kan tyde på høy grad av forvitring.

Sporelementanalysen viser høyest innhold av nikkel, jern, kobber og sink. Det høyeste innholdet av sink og kobber vises i prøve A5-4, men det er ikke en tydelig økende trend nedover i jordprofilet. Høyt innhold av sink i denne prøven, forklares sannsynligvis med at prøven ligger under forvitringsdyp, og ikke er oksidert. Prøve A2 har relativt høyt innhold av kobber sammenlignet med andre prøver. Dette kan komme av at prøven er tatt i en bekk, slik at oksidasjonen er begrenset. Materialene er antageligvis likevel oksidert, siden vannet i bekken er oksygenrikt. Både innholdet av kobber og sink viser stor variasjon mellom prøvene. Det ble også påvist høyt innhold av nikkel i alle prøvene.

6.2 Vurdering av utlekkingspotensial og metallenes mobilitet

6.2.1 Vurdering av resultater fra tilgjengelighetstesten

Tilgjengelighetstesten viser stor variasjon, med både svært høye verdier, og verdier under deteksjonsgrense. I tilgjengelighetstesten ble det målt høyest konsentrasjon av nikkel, jern, sink og kobber. Det ble også påvist høyt innhold av kadmium i prøve A5-4, men lavere innhold i toppsjiktene. I noen av prøvene er nivået under deteksjonsgrense. Innholdet av kadmium er lavere fra naturen side, men følger ofte samme mobilitetsmønster som sink. Det betyr at konsentrasjonene av disse metallene ofte korrelerer, selv om det er stor forskjell på konsentrasjonen. Dette illustreres i forholdet mellom prøve A5-3 og A5-4, der det er en betydelig høyere konsentrasjon av sink- og kadmium i A5-4, og det vises forholdsmessig lik økning. Den samme trenden er ikke like tydelig for de øverste prøvene i profilet, som befinner seg i oksidert sone. Det er også påvist betydelig høyere innhold av kobber i A5-4 enn i de andre prøvene. I øvrige prøver er innholdet varierende, men lavere. Noen prøver har svært høye konsentrasjoner av kobber, mens i andre er konsentrasjonen under deteksjonsgrense. Dette viser at prøvemassene er inhomogene, og at det totalt sett er høyt utlekkingspotensial.

Forhøyde konsentrasjoner av tungmetaller i prøve A2 kommer av at det ble tilsatt mer salpetersyre (HNO₃) (1 ml), enn i de andre prøvene (ca. 0,6 ml). Disse resultatene er derfor ikke direkte sammenlignbare.

6.2.2 Vurdering av resultater fra ristetesten:

pH-målinger i eluatene fra ristetesten viser lav pH (pH < 4), dvs. at oksidasjon og syredannelse er signifikant. Selv om det ikke ble påvist svovelkis eller andre syredannende mineraler i XRD, tyder dette på at det er tilstede. Det vises ingen åpenbare trender, eller sammenhenger mellom pH, og elementinnhold. pH-målingene i ristetesten viser en svak økning fra første til andre måling. Det tyder på at H⁺-ionene tas opp, mens metallioner frigjøres til vannfasen. Det ble målt høyest pH i prøve A2 og A5-4. Disse prøvene skiller seg ut fra de andre prøvene, både på kornstørrelse og farge. A2 ble tatt i en bekk, som kan føre til at oksidasjonshastigheten er lavere, og følgelig lavere produksjon av H⁺-ioner. Årsaken til høyere pH i A5-4 kan også skyldes lavere grad av oksidasjon, og dermed høyere pH (se avsnitt 3.1.2 om pH).

Ledningsevne målt i ristetesten viser sterkt oksiderende forhold. Korrelasjonen mellom innhold av tungmetaller og ledningsevne vises eksempelvis i prøve A3 og A5-1, der totalt høyest utlekking og ledningsevne vises i A3, mens A5-1 viser totalt lavest utlekking og ledningsevne benyttes her kun som en karakteriserende parameter. Det ble målt lavest redokspotensial i prøve A5-4, som stemmer med den grå fargen på prøven.

Metallkonsentrasjonene i eluatene viser store innbyrdes variasjoner. For prøvene som er tatt i toppsjiktet (oksiderende sone), kan dette skyldes utvasking over lang tid, og avhenger dermed av vannets strømningsforhold. En annen årsak kan være varierende forhold i flotasjonsprosessen. Det ble påvist høyest konsentrasjoner av jern, sink, nikkel og kobber. Sinkinnholdet i prøvene er relativt likt, men betydelig høyere konsentrasjon i A5-4, som er den eneste prøven som antas å være under oksiderende sone. På overflaten er avgangsmassene gulbrune, som kommer av oksidasjon av jern. Materialene i denne prøven er mørkegrå, og ikke brun, slik de andre prøvene er. Kobberinnholdet i prøvene er varierende, og viser ingen åpenbare trender, verken mot dyp, eller i prøvene tatt i toppsjiktet. Dette kan forklares med at kobberinnholdet i større grad avhenger av innholdet fra flotasjonsprosessen, enn forvitring og utvasking senere. Nikkel og bly har lavere mobilitet enn de andre metallene ved oksiderende og sure betingelser. Utlekking av nikkel til vannfasen i ristetesten kan dermed skyldes økt kontakttid med vann, og dermed økt løselighet.

I sporelementanalysen var konsentrasjonen av sink A5-4 over øvre deteksjonsgrense for metoden. Med resulterer i usikkerhet rundt resultatet, men ettersom samme prøve viste svært høy konsentrasjon også i ristetesten, bekrefter dette den høye konsentrasjonen av sink.

6.2.3 Sammenligning av resultatene fra vannprøver, ristetest og tilgjengelighetstest

Analyseresultater fra vannprøvene fra 2017, ristetesten og tilgjengelighetstesten viser utlekking på tre nivåer. Vannprøvene gir et bilde på naturlig utlekking, og viser de faktiske forholdene. Ristetesten simulerer naturlig utlekking over et middels langt tidsperspektiv (konservative resultater), mens tilgjengelighetstesten viser totalandel tilgjengelig for utlekking ved å eksponere materialene for en mer aggressiv utlekkingsvæske. Sammenligning av resultatene mellom de tre nivåene gir en indikasjon på metallenes mobilitet, og kan på den måten benyttes til å gi en kvalitativ prognose for utlekking av tungmetaller over tid. For sinkog kobber sin del er dette viktig informasjon når tiltak skal vurderes, da disse metallene viser høyest konsentrasjoner i vannfasen.

Teoretisk sett, skulle resultatene fra ristetesten vist høyere verdier enn resultatene fra vannprøvene, fordi økt kontakttid mellom vann og faststoff øker utlekking (se avsnitt 3.1.1). I dette tilfellet er ikke konsentrasjonene gjennomgående høyere i eluatene i ristetesten enn i vannprøvene. Konsentrasjonene i vannprøvene og eluatene fra ristetesten viser innbyrdes

variasjoner mellom metallene. Vannets oppholdstid i avgangsmassene er lenger enn i laboratorium, men forholdet mellom væske og fast stoff (L/S) er sannsynligvis lavere. Ved store nedbørsmengder og vårflom, øker utvaskingen fra avgangsmassene betydelig. Dette tyder på at systemet domineres av løselighetskontrollert utlekking, og at vann er en begrensende faktor. Når resultatene fra ristetesten ikke viser gjennomgående høyere tungmetallkonsentrasjoner, kan dette komme av at vannprøvene representerer utlekking fra hele avgangsdeponiet, mens ristetesten i større grad representerer lokale forhold ved prøvetakingspunktet. Dette viser at resultatene fra ristetesten gir utlekking under tilnærmede naturlige betingelser.

Metallkonsentrasjonene i ristetesten og i vannprøvene viser at metallenes egenskaper er viktig for konsentrasjonene i vannfasen. Konsentrasjonene av nikkel er høye både i sporelementanalysen, i tilgjengelighetstesten og i ristetesten, men ikke i vannprøvene. Altså har nikkel lavere mobilitet enn kobber og sink ved de betingelsene som er i avgangsmassene. Vannfasen viser høyest konsentrasjoner på Zn, Cu og Cd. Ved de redoks- og pH-forholdene som er i avgangsmassene, har Zn høyest mobilitet. Cd følger samme mobilitetsmønster som Zn, som korrelerer med konsentrasjonene i prøve A5-4, både i eluatene fra ristetesten og sporelementanalyse (XRF). Ni-konsentrasjonene viser derimot ikke korrelasjon mellom vannprøvene og resultatene fra ristetesten. Dette kan komme av at nikkel har lavere mobilitet ved oksiderende forhold, og i mindre grad styrt av pH i surt miljø.

Eluatkonsentrasjonene i tilgjengelighetsforsøket et betraktelig høyere enn konsentrasjonene i ristetesten. Eluatene i tilgjengelighetstesten har et L/S-forhold = 100 l/kg, mens eluatene i ristetesten har L/S 10 l/kg. De høye konsentrasjonene i tilgjengelighetstesten indikerer at utlekking styres av kjemiske likevekter mellom fast stoff og væske (tilgjengelighetskontrollert), mens utlekking i ristetesten i større grad kontrolleres av massenes løselighet ved gitt pH (løselighetskontrollert). Forsuring av utlekkingsvæsken vil også øke løseligheten av metallene, og dermed øke utlekking. Differansen mellom konsentrasjonene i tilgjengelighetsforsøket, ristetesten og vannprøvene viser at oksidasjonshastigheten er langsom, og at avgangsmassenes evne til å holde tilbake tungmetallene er relativt høy, til tross for lav pH. Minst like viktig, vises det at potensialet for utlekking av tungmetaller til vassdraget på sikt, er svært høyt, gitt at pH og redoksforhold er vedvarende (se avsnitt om utlekking).

6.2.4 Vurdering av forvitring ved forholdet mellom jern og svovel

Forholdstallet mellom jern og svovel benyttes til å vurdere graden av forvitring i avgangsmassene. Det kan også benyttes til å vurdere hvordan jern er bundet til ulike mineraler (se avsnitt 3.4.4). Alle forholdstallene er > 2, som indikerer at jern både er bundet til silikatmineraler og sulfidmineraler. Dette stemmer med XRD-resultatene, som viser høyt innhold av silikatmineraler.

Svovel er mer mobilt enn jern, og ved oksidasjon av svovelkis (FeS₂) eller magnetkis (Fe_{1-x}S), vil svovelet vaskes ut først. Oksiderende og sure betingelser er gunstige for utfelling av jern, som på den måten blir mindre mobilt i avgangsmassene sammenlignet med andre metaller. Økende forholdstall mellom Fe og S benyttes på den måten som en indikasjon på økende grad av forvitring. Forholdstallene fra 2018 er gjennomgående høyere enn resultatene fra 1984 og 1990. I likhet med resultatene fra 1990, er Fe/S avtagende mot dypet, som illustreres av forholdstallet i prøve A5-4 (20-35 cm dyp) sammenlignet med andre prøver. Både innholdet av jern og svovel er høyere i denne prøven (vedlegg E). Forholdet mellom jern og svovel er vist grafisk i figur 5-9.

6.2.5 Sammenligning med aktuelt klassifiseringsverktøy og grenseverdier

I forbindelse med deponering av avfall, benyttes ett-trinns ristetest som verifikasjonstest. Det vil si at resultatene sammenlignes med og klassifiseres i henhold til bestemte grenseverdier. Siden det ikke finnes egne grenseverdier for utlekking fra denne typen avfallsmasser (mineralsk avfall), sammenlignes resultatene med verdier for avfall som skal deponeres ved deponi for inert, ordinært eller farlig avfall. Øvre grense i hver deponiklasse er bestemt med hensyn på en utforming av deponi slik at massene påvirker omgivelsene i minst mulig grad. I dette tilfellet er ingen slike krav oppfylt, men resultatene settes likevel i perspektiv med hensyn på hvilken miljørisiko avgangsdeponiet utgjør. Innhold av utlekket mengde klassifiseres også etter tilstandsklasser for sedimenter i ferskvann i henhold til Miljødirektoratets veileder for *klassifisering av sediment, vann og biota*. Resultatene blir på den måten satt i perspektiv, men bør kun benyttes som en indikasjon på miljøtilstanden og utlekkingspotensialet. Resultatene fra vannprøvene fra 2017 sammenlignes med normverdier i drikkevannsforskriften.

Etter avfallsforskriften er verdiene for Cu og Zn er innenfor kravene for ordinært avfall for de fleste prøvene, med unntak av prøve A5-4, som overskrider øvre grense for farlig avfall (uthevet i tabell 6-1). Fire av prøvene har høyere konsentrasjoner på Ni enn hva som tillates for farlig avfall. På bakgrunn av nikkel-konsentrasjoner, og noen konsentrasjoner for kobber og sink, betegnes massene som farlig avfall i henhold til avfallsforskriften.

| | Inert | Ord. | Farlig | | | | A4 | A4 | | | | |
|---------|-------|------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | A1 | A2 | A3 | Торр | Bunn | A5-1 | A5-2 | A5-3 | A5-4 |
| Element | | | | mg/kg |
| Fe | | | - | 377 | 4,33 | 637 | 2,28 | 62,7 | 24,5 | 16,6 | 95 | 2,63 |
| Ni | 0,4 | 10 | 40 | 74 | 69 | 148 | 90,1 | 0,45 | 5,62 | 0,07 | 35,3 | 3,18 |
| Cu | 2 | 50 | 100 | 13,4 | 0,18 | 0,32 | 0,44 | 28,9 | 17,8 | 26 | 2,32 | 1,22 |
| Zn | 4 | 50 | 50 | 33,1 | 17,6 | 25,8 | 25,5 | 19,8 | 27,9 | 21,7 | 25,2 | 364 |
| Cr | 0,5 | 10 | 70 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,040 | 0,003 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| As | 0,5 | 2 | 25 | 0,02 | 0,017 | 0,035 | 0,024 | 0,001 | 0,002 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Cd | 0,04 | 1 | 5 | 0,00 | 0,008 | 0,025 | 0,001 | 0,026 | 0,010 | 0,03 | 0,09 | 6,52 |
| Pb | 0,5 | 10 | 50 | 0,30 | 0,015 | 0,168 | 0,002 | 1,98 | 0,05 | 0,13 | 0,05 | 1,2 |

Tabell 6-1 Resultater fra ristetesten sammenlignet med grenseverdier for deponering av avfall(Avfallsforskriften 2004)

Klassifiseringssystemet til Miljødirektoratet består av fem tilstandsklasser, og grenseverdiene for hver klasse er oppgitt i tabell 3-4. På bakgrunn av Miljødirektoratets veileder, klassifiseres flere av Ni-konsentrasjonene i tilstandsklasse IV og V, *sterkt og meget sterkt forurenset.* Zn klassifiseres i klasse III, *kroniske effekter ved langtidseksponering.* Konsentrasjonene av Cr, Cd, As, Pb og Cu ligger i tilstandsklasse I eller II, altså *bakgrunnsnivå* eller *ingen toksiske effekter.*Selv om resultatene er innenfor kravene for ordinært avfall, og Cu klassifiseres til tilstandsklasse I og II, viser vannprøvene at utlekking fra avgangsmassene er langt over hva klassifiseres som meget sterkt forurenset for løste metallioner i vann.

| | A1 | A2 | A3 | A4 T | A4 B | A5-1 | A5-2 | A5-3 | A5-4 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|
| Element | mg/kg | mg/kg |
| Fe | 377 | 4,33 | 637 | 2,28 | 62,7 | 24,5 | 16,6 | 95 | 2,63 |
| Ni | 74 | 69 | 148 | 90,1 | 0,45 | 5,62 | 0,07 | 35,3 | 3,18 |
| Cu | 13,4 | 0,18 | 0,32 | 0,44 | 28,9 | 17,8 | 26 | 2,3207 | 1,22 |
| Zn | 33,1 | 17,6 | 25,8 | 25,5 | 19,8 | 27,9 | 21,7 | 25,2 | 364 |
| Cr | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,040 | 0,003 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| As | 0,02 | 0,017 | 0,035 | 0,024 | 0,001 | 0,002 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Cd | 0,00 | 0,008 | 0,025 | 0,001 | 0,026 | 0,010 | 0,027 | 0,08786 | 6,52 |
| Pb | 0,30 | 0,015 | 0,168 | 0,002 | 1,98 | 0,05 | 0,13 | 0,05 | 1,2 |

Tabell 6-2 Resultater fra ristetesten gitt i mg/kg klassifisert etter grenseverdier for sedimenter i ferskvann

Grenseverdiene i drikkevannsforskriften er basert på den toksiske effekten på human helse (Folkehelseinstituttet 2016). Av tabell 6-3 fremgår resultater fra vannprøvene tatt i 2017 fra Nedre dam og Hittersjøen utløp, hvor sistnevnte var nederste vannstasjon i Hittervassdraget som er påvirket av avrenning fra Storwartz. Verdiene i tabellen er høyeste målte konsentrasjon i vannprøvene i prøvetakingsperioden. I Hittersjøen finnes en grunnvannsbrønn som forsyner Røros befolkning med vann. Det er også hytteeiere i området som henter vann herfra. Resultatene fra Hittersjøen utløp viser at konsentrasjonene er innenfor kravene i drikkevannsforskriften. Altså skjer en uttynning fra Storwartz og ned til Hittersjøen utløp, som fører til at konsentrasjonene er innenfor kravene i drikkevannsforskriften.

| Metall | Grenseverdi | Enhet | Nedre Dam [µg/l] | Res. Vannprøve Hittersjøen u [µg/l] |
|--------|-------------------|-------|---------------------|---|
| As | 10 | µg/l | 0,56 | 0,11 |
| Pb | 10 | μg/l | 44 | 0,04 |
| Cd | 5 | μg/l | 10 | 0,084 |
| Cu | 1 | mg/l | 2 | 0,016 |
| Cr | 50 | μg/l | 0,8 | 0,16 |
| Ni | 20 | μg/l | 15 | 2,3 |
| | | | | |
| Zn | Ingen grenseverdi | | | |

Tabell 6-3 Grenseverdier for aktuelle tungmetaller i drikkevannsforskriften (Drikkevannsforskriften , samtresultater fra vannprøvene 2017, tatt ved Storwartz og ved Hittersjøen utløp er presentert .

6.2.6 Sammenligning med resultater fra tidligere undersøkelser

I dette avsnittet sammenlignes resultatene fra tidligere undersøkelser med data fremskaffet i denne oppgaven, samt vannanalysene fra 2017. Hensikten er se på utviklingen i forurensningsbidraget fra gruveavfallet på Storwartz. Det er utført vannkjemiske analyser i flere omganger tidligere. Kvantitative undersøkelser av avgangsmassene ble utført i 1984 og 1990. Analysene i 1984 og 1990 ble utført med utlekkingsvæske med annen pH, og annen metodikk, og prøvene 1990 ble tatt komplementært til prøvene i 2017 (se figur 2-7 og 4-1). Resultatene gir derfor i større grad et kvalitativt sammenligningsgrunnlag, heller enn kvantitativt.

Analyseresultater av sink- og kobberkonsentrasjoner i avgangsmassene fra 1990 og i 2018, viser en nedgang i de høyeste konsentrasjonene av sink i overflaten, og en mindre tydelig nedgang i kobberkonsentrasjoner (vedlegg F). Kobberkonsentrasjonene viser ingen tydelige trender, verken på resultatene i 1990 eller i denne rapporten. Den høyeste påviste konsentrasjonen i toppsjiktet i 1990, viste 454 mg Zn/kg. I analyseresultater i denne oppgaven, ble konsentrasjon av sink kun påvist i prøven tatt under forvitringsdyp og oksiderende sone.

Maksimalkonsentrasjoner av sink målt i vannprøver på 1990-tallet viste en tredoblet verdi sammenlignet av konsentrasjonene målt i vannprøvene i 2017. Det betyr at gjennomsnittlig tilførsel av sink til vassdraget har avtatt, men om den kontinuerlige tilførselen har sunket betydelig, er mer usikkert. De høye konsentrasjonene av sink sammenlignet med andre metaller skyldes at det i utgangspunktet er høyere konsentrasjoner av sink fra naturens side. En tydeligere avtagende konsentrasjon av sink kommer sannsynligvis av at sinkblende i større grad løses fullstendig, fremfor å danne sekundære mineraler, og at metallet har mye høyere mobilitet enn for eksempel kobber. Kobberkonsentrasjoner i vannprøver viser en svak nedgang i perioden 1980 – 2017. Dette kan skyldes at kobber har lavere mobilitet enn sink, og danner tyngre løselige forbindelser. Kobberkis er det sulfidmineralet som viser høyest stabilitet, og dermed forvitrer langsomt. Lav pH fører likevel til høy løselighet, og høye konsentrasjoner av kobber i vassdraget. Konsentrasjonene er så høye, at det sannsynligvis utgjør trussel mot vannlevende organismer i vassdraget. Redoksforhold og pH er av avgjørende betydning for metallenes mobilitet. pH-målinger siden 80-tallet viser pH < 4, og

dersom disse forholdene er vedvarende kan kobberkonsentrasjonene i vannfasen komme til å være langt over målet om 10 μ g Cu/l i mange år fremover.

I 1990 ble det utført beregninger av totalinnhold av sink og kobber i det som betegnes som deponi A og B (se kart i figur 6-1). Det ble antatt et gjennomsnittlig forvitringsdyp på 40 cm, og at det kun er materialene over forvitringsdypet som bidrar til utlekking. Tettheten i massene ble antatt å være 2 tonn/m³ og gjennomsnittlig sinkkonsentrasjon i deponi A og B på henholdsvis 100 mg/kg og 500 mg/kg. Basert på antagelsene, ble innhold utlekkbar fraksjon i henholdsvis deponi A og B estimert til 15 og 35 tonn sink (Arnesen 1990). Sinkkonsentrasjonene i toppsjiktene var høyere den gang, enn resultatene fra ristetesten viser. En tilsvarende betraktning for sink og kobber kan gjøres for resultatene fra ristetesten, men usikkerheten i resultatene understrekes, og det utføres kun beregning for deponi A. Basert på ristetesten antas en gjennomsnittlig Cu-konsentrasjon 12 mg/kg, og Zn-konsentrasjon på 25 mg/kg. Resultatene fra prøve A5-4 er ikke med i beregningen, da disse antas å under forvitringsdypet.

Dette gir:

- Mengde Zn over forvitringsdyp: $0,4m \ge 2 \tanh/m^3 \ge 60100 \text{ m}^2 \ge 25 \text{ mg/kg} = 1,2 \tanh/m^3 \ge 1,2 \th/m^3 \ge 1,2 \lor/m^3 > 1,2 \lor/m$
- Mengde Cu over forvitringsdyp: $0.4 \times 2 \operatorname{tonn/m^3} \times 60100 \operatorname{m^2} \times 12 \operatorname{mg/kg} = 0.6 \operatorname{tonn}$.

Både estimatene fra 1990 og disse estimatene gir altfor lave konsentrasjoner, sammenlignet med beregninger basert på avrenning i Prestbekken. Disse målingene gir avrenning kobber på 1-2 tonn Cu/år og sink på 3-9 tonn Zn/år. Dette bekrefter usikkerheten i beregningene, og behovet for flere undersøkelser i avgangsdeponiene.



Figur 6-1 Avgangsdeponiene på Storwartz, betegnet A og B (Kartverket 2018)

6.2.7 Årsak til utlekking med hensyn på klimatiske og fysiske forhold

I en helhetlig vurdering av varigheten for utlekking av kobber og sink fra avgangsmassene til vassdraget, bør naturgitte forhold som temperatur, nedbør og topografi tas med i betraktningen. Nedbørsfeltet som fører til vanntilførsel gjennom avgangsmassene er relativt begrenset. Det er årlig lite nedbør (ca. 500 mm), og frost 6-7 måneder i året. Gjennom avgangsdeponiet renner to bekker, der den ene bekken drenerer gjennom deponi B og A, og renner ut i slamdammen (figur 2-2). Tilførsel av vann gjennom avgangsdeponiene kommer hovedsakelig i form av nedbør. Den hydrauliske gradienten er også lav, som bidrar til relativt lav strømningshastighet av vann gjennom avgangsmassene. De klimatiske og topografiske forholdene på Storwartz og i avgangsmassene begrenser hastigheten på oksidasjonsprosessene og utlekking til vannfasen. Dette resulterer igjen i forlenget tidsperspektiv av forurensning fra gruveavfallet.

I denne oppgaven er det ikke utført utlekkingstester på gråberg. En vurdering av forurensningsbidraget fra avgangsmasser sammenlignet med gråberg, kan likevel gjøres på bakgrunn av XRD- og hovedelementanalyse, vurdert opp mot teori. Når jern oksideres, dannes en tynn film på overflaten, som begrenser videre oksidasjon (figur 4-2). Gråberg består vesentlig av fraksjoner i stein og blokkstørrelse. Det betyr at det er god tilgang på oksygen, men også at kontakttiden med vann blir kortere enn i avgangsmassene. På grunn av størrelsen på fraksjonene, er det spesifikke overflatearealet hvor oksidasjon og frigjøring av tungmetaller skjer, svært mye mindre i gråbergsvelter enn i avgangsmassene (figur 3-2). Kornfordelingsanalysen av avgangsmassene viste partikkelstørrelse i finsilt-sandfraksjonen med ensgraderte materialer. Det betyr at det spesifikke overflatearealet er høyt, men også at permeabiliteten tillater gjennomstrømning og utlekking til vannfasen. Lav hydraulisk gradient kombinert med relativt fine materialer, resulterer i at vannet får relativt lang oppholdstid i avgangsmassene, som gir økt oppløsning. I XRD-analysene av gråberg, ble det ikke påvist sulfidmineraler. Altså er innholdet av tungmetaller lavere enn i avgangsmassene. Geofysiske og geokjemiske forskjeller mellom gråberg og avgangsmasser, gjør at det er stor sannsynlighet for at utlekking av tungmetaller betydelig høyere fra avgangsmassene enn fra gråbergsvelter.

6.3 Tiltaksvurdering

For å nå Miljødirektoratets mål om å redusere kobberutslipp til vassdragene til 10 µg Cu/l, er det nødvendig å iverksette forurensningsforbedrende tiltak på Storwartz. Kulturminneloven legger imidlertid begrensninger for hvilke tiltak som lar seg gjennomføre innenfor et kostnadseffektivt og tiltakseffektivt perspektiv. I utgangspunktet er det ikke aktuelt å utføre tiltak som fører til inngrep i avgangsdeponiene og forstyrrer kulturminnet.

I denne oppgaven gjøres kun en enkel vurdering av hvilke tiltak som er aktuelle, basert på resultatene fra undersøkelsene, kjennskap til forholdene på Storwartz og teori ervervet gjennom oppgave. Følgende tiltak foreslås som aktuelle:

 Sikre slamdammen slik at vannstanden opprettholdes. Et alternativ kan være å øke terskelen i slamdammen, slik at vannstanden i avgangsmassene øker. Dette vil kreve grundig tilstandsvurdering av dammen, og eventuell forbedring. Hensikten med tiltaket er å redusere overflateareal som står i kontakt med oksygen, og på den måten hindre videre oksidasjon. Dette kan gjøres uten betydelige inngrep, og vil redusere forurensningspotensialet.

- 2) Infiltrasjon av vann er viktigste transportmekanisme for spredning av tungmetaller til vassdraget. Derfor kan tiltak som hindrer og begrenser infiltrasjon av vann til avgangsmassene være effektivt. Drenering og avskjæring av overflatevann fra oversiden av deponiene kan minimere tilførsel utenfra.
- Rensetekniske tiltak kan være et alternativ for å forbedre vannkvaliteten. Dette vil imidlertid bli kostbart, ettersom kilden til forurensning ikke fjernes.
- Å unngå tiltak som resulterer i inngrep i avgangsmassene er i denne sammenheng et viktig tiltak. Dette kan føre til at masser som ikke er oksidert, eksponeres for oksygen, som følgelig kan medføre økt syredannelse og utlekking av tungmetaller.

6.4 Feilkilder og prøvenes representativitet

- Usikkerhet rundt prøvetaking kommer av inhomogene masser, antall prøver og
 plassering av prøvene. Varierende forhold under flotasjonsprosessen, både som følge
 av materialene og teknologien som ble benyttet, fører til ulik sammensetning. Hvilket
 bidrag deponiet på nordøst-siden av flotasjonsverket utgjør, er ukjent. Kulturvernet av
 Storwartz førte til en begrensning i prøvetakingsprogrammet.
- •
- Ved preparering av gråberg og avgangsmasser til videre testing, ble noe materiale knust ned. Dette kan føre til at metallkonsentrasjonene på blant annet jern forstyrres. Innholdet er likevel ubetydelig i forhold til naturlig innhold av jern, og kan derfor neglisjeres.
- Ved omrøring i ristetesten ble magnetene slitt ned. Magnetene inneholder en legering av aluminium, nikkel og kobolt. Sammenligning av resultater fra ristetesten og XRF tyder på at et eventuelt bidrag fra magnetene er neglisjerbart.
- Syretilsetting i eluatene etter filtrering skal hindre utfellinger og overflatereaksjoner.
 Syretilsetting ble ikke utført. Dette kan føre til noe lavere konsentrasjoner enn om syre hadde vært tilsatt, men som følge av naturlig lav pH i eluatene, regnes konsentrasjonene for å være representative.

7 Konklusjon

Formålet med denne masteroppgaven var å fremskaffe data som kan gi informasjon om kortog langsiktig utlekkingspotensial av tungmetaller fra avgangsmassene på Storwartz til vassdragene nedstrøms. Arbeidet gjennom masteroppgaven har ført til følgende konklusjoner:

- Analyseresultatene fra tilgjengelighetstesten viser mye høyere konsentrasjoner enn konsentrasjonene i ristetesten og vannanalysene fra 2017. Stor differanse tyder på at ved løselighetskontrollert utlekking, som antas å være dominerende utlekkingsprosess i avgangsmassene. Det indikerer et høyt langsiktig utlekkingspotensial dersom forholdene for syredannelse opprettholdes.
- Det påvises lavt innhold av sulfidmineraler med XRD. Sporelementanalysen og resultater fra utlekkingstestene viser at det er høyest innhold av sink, kobber, nikkel og jern. Dette viser at selv ved lave konsentrasjoner av sulfidmineraler kan syredannelse og utlekking av tungmetaller til vannfasen være signifikant.
- Avtagende forholdstall mellom jern og svovel mot dyp, samt høyere konsentrasjoner av sink og kobber under forvitringsdypet, gir tydelig indikasjoner på at det er høyt forurensningspotensial i avgangsmassene. Dette understreker viktigheten av å opprettholde vannstanden i slamdammen, og unngå inngrep som kan endre oksidasjonspotensialet og resultere i økt utlekking.
- Det er en tydelig utvikling i graden av forvitring i topplagene siden 1990. Dette vises både ved gjennomgående høyere forholdstall mellom jern og svovel i analysene fra 2018 enn i 1984 og 1990, og ved lavere maksimalkonsentrasjoner av sink i toppsjiktet.
- Sinkkonsentrasjonene i oksiderende sone viser avtagende konsentrasjon siden 1990tallet. Avtagende trend for kobber er mindre tydelig. Dette skyldes:
 - Sinkblende løses mer fullstendig enn andre sulfidmineraler og har mye høyere mobilitet.
 - o Kobberkis oksiderer langsomt, og danner tyngre løselige forbindelser.

- Analyseresultatene av jern- og svovelinnhold viser avtagende forhold mot dyp, som viser lavere grad av oksidasjon. Oksidasjon og syredannelse er signifikant i oksiderende sone, og dermed er løselighet og mobiliteten høy for tungmetallene så lenge det finnes nok vann.
- Det er liten bufferevne i berggrunnen på Storwartz. Høyt innhold av silikatmineraler med langsom forvitringshastighet, og lavt innhold av karbonatmineraler, fører til at naturen i liten grad klarer å nøytralisere syredannelsen fra sulfidmineralene i avgangsmassene. Berggrunnen i Rørosområdet betegnes forøvrig som kalkrikt. Forbedring i vannkvaliteten nedover i Hittervassdraget kan komme av fortynning, utfelling som følge av økende innhold av organisk materiale, samt kalk i berggrunnen som resulterer i økt pH og utfelling av tungmetaller.
- Flere målinger av avgangsmassenes forvitringsdyp og analyser av tungmetallkonsentrasjoner vil øke sikkerheten rundt avgangsmassenes langsiktige utlekkingspotensial.
- Likevel gir resultater fra mineralogisk analyse og hovedelementanalyse, samt teori om spesifikt overflateareal og hydraulisk konduktivitet godt grunnlag til at det med stor sannsynlighet kan konkluderes med at forurensningsbidraget til vassdraget er høyest fra avgangsmassene.

8 Forslag til videre arbeid

- Ettersom det er gjort svært få undersøkelser i deponiet nord-øst for flotasjonsverket, bør det gjøres undersøkelser her. Flotasjonsprosessen utviklet seg i perioden 1926 til 1972, ved bedre nedmaling og økt utvinningsgrad. Det fører til at spesifikk overflate øker, men også at innholdet av sulfidmineraler i de tidligste massene kan være høyere.
- Hyppigere vannmålinger for å beregne kobber- og sinktransport for å ha bedre kontroll på utviklingen.
- Fullstendig tiltakskartlegging for å undersøke alternativer som både kan føre til forbedring av vannkvaliteten i vassdraget, og ta vare på kulturminnet.
- Utredning av slamdammen på Storwartz, og sørge for at denne er i god fatning, og undersøke muligheten for å heve vannterskelen slik at vannstanden i avgangsdeponiet øker.

9 Referanseliste

- Alloway, B. J. og Ayres, D. C. (1997) *Chemical Principles of environmental pollution, second edition*. UK: Chapman & Hall.
- ALS Tester i henhold til avfallsforskriften Tilgjengelig fra: <u>https://www.alsglobal.no/media-no/pdf/nyhetsbrev/0916_avfallsforskriften_110913-2-.pdf</u>.
- Andersson, M., Cook, N., Korneliussen, A. og Ottesen, R. (2004) Saudaprosjektet Tipp Raundalen. Mulige miljøkonsekvenser ved deponering av sinkholdig malm. Norges geologiske undersøkelse NGU. Tilgjengelig fra: <u>http://docplayer.me/storage/62/48224496/1518611379/khCp8-K1Tlhxc6wgmQISgg/48224496.pdf</u>.
- Appelo, C. A. J. og Postma, D. (1996) Geochemistry, groundwater and pollution
- Arnesen, R. T. (1990) Undersøkelser i Storwartzområdet ved Røros Arbeidet i 1990 Bergvesenet.
- Arnesen, R. T. (1996) Storwartz-prosjektet, Dokumentasjon av gruvedriftens påvirkning av miljøet. Del 1 Vannkjemiske undersøkelser.
- Avfallsforskriften (2004) Forskrift om gjenvinning og behandling av avfall
- Benjamin, M. M. (2015) Water Chemistry. Waveland Press, Incorporated.
- Brattli, B. (2009) Fysisk og kjemisk hydrogeologi, Tredje utgave. Trondheim: Institutt for geologi og bergteknikk, NTNU.
- Brattli, B. (2015) Ingeniørgeologi løsmasser Trondheim: Institutt for geologi og bergteknikk, NTNU.
- Breedveld, G., Ruus, A., Bakke, T., Kibsgaard, A. og Arp, H. P. (2015) Veileder for risikovurdering av forurenset sediment. Miljødirektoratet.
- Celius, H., Børset, E., Halmø, T. og Krohn, C. (1978) Miljøkunnskap. Trondheim: Tapir
- European Committee for standardization CEN (2001) Karakterisering av avfall Bestemmelse av totalt organisk karbon (TOC) i avfall, slam og sedimenter
- European Committee for standardization CEN (2002) NS-EN 12457-2 Characterisation of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction): Norske Standarder.
- European Committee for standardization CEN (2003) NS-EN 12457-1 Characterisation of waste, Leaching Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ration of 2l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction) Standard Norge
- Dahl, R. M., Rui, I. J. og Gvein, Ø. (2018) *Bergverksdrift i Norge*. Tilgjengelig fra: <u>https://snl.no/Bergverksdrift_i_Norge</u>. (Hentet: 09.06.2018).
- Daugstad, K. (u.å.) *Klima og værforhold*. Tilgjengelig fra: http://www.verdensarvenroros.no/klima/988 (Hentet: 12.10.2017).
- Direktoratsgruppen (2015) Veileder 02:2013 revidert 2015 Klassifisering av miljøtilstand i vann. Økologisk og kjemisk klassifiseringssystem for kystvann, grunnvann, innsjøer og elver. Trondheim.
- Dold, B. (2010) Basic Concepts in Environmental Geochemistry of Sulfidic Mine-Waste Management. Waste Management Sunil Kumar, IntechOpen,.
- Dold, B. (2017) Acid rock drainage prediction: A critical review, *Journal of Geochemical Exploration*, 172, s. 120-132. doi: <u>https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.014</u>.
- Eggen, T., Myhre, L. P., Kleiv, R. A., Amundsen, C. E., Thornhill, M., Kitterød, N. O., Nævdal, A., Westerlund, S. og Sørheim, R. (2006) *Testprogram for overskudds- og restmasser som planlegges brukt til tildekking av forurensede sedimenter*. Bioforsk

Jord og Miljø, International Research Institute of Stavanger, Institutt for geologi og bergteknikk Norges teknisk- naturvitenskapelige universitet. Tilgjengelig fra: <u>http://www.bioforsk.no/ikbViewer/Content/26986/r_1_13_eggen.pdf</u>.

- Eggen, T., Myhre, L. P., Amundsen, C. E., Kitterød, N. O., Nævdal, A., Westerlund, S., Sørheim, R., Bruskeland, O., Hamre, L., Lone, S., Kramvik, E. O. og Søvik, A. E. (2015) *Testprogram for tildekkingsmasser - Forurenset sjøbunn*. (M-411): Multiconsult AS.
- Endre, E. og Sørmo, E. (2015) *Identifisering og karakterisering av syredannende bergarter -Veileder for Miljødirektoratet*. (M-310): Norges Geotekniske Institutt NGI.
- Engelsen, C. J., Hansen, E. A. og Hansesveen, H. (2002) *Miljøpåvirkning ved bruk av resirkulert tilslag, RESIBA - Prosjektrapport 03/2002.* (178). Tilgjengelig fra: <u>https://brage.bibsys.no/xmlui/bitstream/handle/11250/2418566/Prosjektrapport333.pdf</u> <u>?sequence=1&isAllowed=y</u>.
- Fetter, C. W. (2001) *Applied hydrogeology*. 4th ed. utg. Upper Saddle River, N.J: Prentice-Hall.
- Fjeld, E., Allan, I., Bæk, K., Garmo, Ø., Lund, E., Moe, T. F., Persson, J., Thaulow, J. og Braathen, H. F. V. (2014) *Miljøundersøkelse i Aulivassdraget, konsekvenser av* brannen ved Revac AS i 2014. NIVA.
- Folkehelseinstituttet (2016) *Kjemisk og fysisk vannkvalitet* Tilgjengelig fra: <u>https://www.fhi.no/nettpub/mihe/vann/Vannkvalitet/</u>.
- Fossen, H., Pedersen, R. B., Bergh, S. og Andresen, A. (2013) En fjellkjede blir til, i Ramberg, I. B., et al. (red.) Landet blir til 2. utg. Trondheim: Norsk Geologisk Forening s. 183-230.
- Fällman, A. M. og Aurell, B. (1996) Leaching tests for environmental assessment of inorganic substances in wastes, Sweden, *Science of The Total Environment*, 178(1), s. 71-84. doi: <u>https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04799-9</u>.
- Förstner, U. (1995) Non-linear Release of Metals from Aquatic Sediments, i Salomons, W. og Stigliani, W. M. (red.) *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments - Risk* assessment of Delayed and Non-Linear Responses. Germany: Springer
- Geithe, L. (2013) *Gamle og Nye Storwartz gruve*. Tilgjengelig fra: <u>http://www.bergstaden.org/no/kobberverket/gruvedrifta-pa-roros/storwartz-gruver</u> (Hentet: 05.12.2017).
- Geithe, L. (2016) UNESCO og verdensarven Tilgjengelig fra: http://www.bergstaden.org/no/hjem/unesco. (Hentet: 05.12.2017).
- Haugen, M. (2017) Røros. Tilgjengelig fra: https://snl.no/Røros (Hentet: 12.10. 2017).
- Heasman, L., Sloot, H. A. v. d. og Quevauviller, P. (1997a) Chapter 8: Granular waste and industrial sludges, i van der Sleet, H. A., *et al.* (red.) *Studies in Environmental Science*. Elsevier, s. 131-170.
- Heasman, L., Sloot, H. A. v. d. og Quevauviller, P. (1997b) Chapter 2: General principles for the leaching and extraction of materials, i van der Sloot, H. A., *et al.* (red.) *Studies in Environmental Science*. Elsevier, s. 13-39.
- Iversen, E. og Johannessen, M. (1985) Undersøkelse av avgangsdeponier i Rørosområdet Orvsjøen og Djupsjøen. (0-84077). Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning.
- Iversen, E. R., Arnesen, R. T. og Tjomsland, T. (2003) Elvestrekninger påvirket av gruveforurensning, Status ved utgangen av 2002. (1986/2003). Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA).

Iversen, E. R. (2004) Forurensningstransport i Storwartzfeltet, Røros kommune

Undersøkelser 2002/2003. Norsk institutt for vannforskning (NIVA). Tilgjengelig fra: <u>https://brage.bibsys.no/xmlui/bitstream/handle/11250/212361/4792.pdf?sequence=1</u>.

- Jambor, J. L. og Blowes, D. W. (1999) Theory and applications og mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes iPrichard, H. (red.) Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy, edited by Louis J. Cabri and David J. Vaughan. Short Courses Volume 27. Mineralogical Association of Canada, Ottawa, Ontario, 1998., s. 1205-1205.
- Karstensen, K. H. og Nåmdal, S. (1999) Bruk av utlekkingstester for klassifisering av avfall og forurenset masse, krav til dokumentasjon og testing Statens forurensningstilsyn (SFT)
- SINTEF. Tilgjengelig fra: <u>http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/avfall/1644/ta1644.pdf</u>.
- Kartverket (2018) Norgeskart. Tilgjengelig fra: <u>http://www.norgeskart.no/#!?project=seeiendom&layers=1002,1015&zoom=13.97333</u> <u>333333334&lat=6948745.54&lon=322345.17&drawing=9da96b3cd61d70a46cd3ce8</u> <u>d8e353c3800cbe214</u>.
- Klima- og forurensningsdirektoratet Klif (2012) Bakgrunnsdokument for utarbeidelse av miljøkvalitetsstandarder og klassifisering av miljøgifter i vann, sediment og biota. (TA-3001). Tilgjengelig fra:

http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/3001/ta3001.pdf.

- Larsen, B. H. og Holtan, D. (2010) Kvalitets- sikring og nykartlegging av naturtyper i Røros kommune. Miljøfaglig Utredning Rapport 2010:24.
- Lottermoser, B. (2010) Chapter 2 Sulfidic mine wastes *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts.* Springer Berlin Heidelberg, s. 43-117.

Miljødirektoratet (2013) *Tiltak skal gi bedre vannmiljø* Tilgjengelig fra: <u>http://www.miljodirektoratet.no/no/Nyheter/Nyheter/Old-klif/2013/mai 20131/Tiltak skal gi bedre vannmiljo /.</u>

- Miljødirektoratet (2016) *Grenseverdier for klassifisering av vann, sediment og biota.* Miljødirektoratet.
- Miljødirektoratet (2017a) *Storwartzområdet, Røros.* Tilgjengelig fra: <u>http://www.miljostatus.no/tema/ferskvann/miljogifter-i-ferskvann/avrenning-av-</u> <u>tungmetaller-fra-nedlagte-kisgruver/storwartzomradet-roros/</u> (Hentet: 03.10.2017).
- Miljødirektoratet (2017b) *Prioritetslisten*. Tilgjengelig fra: <u>http://www.miljostatus.no/prioritetslisten</u>.
- Miljødirektoratet (2017c) Avrenning av tungmetaller fra nedlagte kisgruver. Tilgjengelig fra: <u>http://www.miljostatus.no/contentassets/2b4a368e3e084eff8b64594a9ab72fe1/rapport</u> <u>no.pdf</u>.
- NGU (2005) XRF-analyser. Norges geologiske undersøkelser Tilgjengelig fra: <u>http://www.ngu.no/lito/analyse_info_files/NGU_LAB_XRF_anal.pdf</u>.
- NGU (2018) *Kvartærgeologisk kart*. Norges geologiske undersøkelser Tilgjengelig fra: <u>http://geo.ngu.no/kart/losmasse/</u> (Hentet: 22.05.2018).
- NGU (2017) *Berggrunn nasjonal berggrunnsdatabase*. Norges geologiske undersøkelser Tilgjengelig fra: <u>http://geo.ngu.no/kart/berggrunn/</u>.
- Nordtest (1995) Solid waste, granular inorganic material: Availability test.
- Norges geologiske undersøkelser, N. (2013) *Nye Storwartz Forekomst nr.46 i Røros (1640) kommune*. (Malmdatabasen): Norges geologiske undersøkelser Tilgjengelig fra: <u>http://aps.ngu.no/pls/oradb/!minres_dsp_deposit.link_object?p_sprakobjid=N0000004</u> <u>378</u>.
- Okkenhaug, G., Breedveld, G., Kvennås, M. og Ambiental, T. L. (2015) *Folldal gruver*. *Vurdering av mulige tiltak mot avrenning fra tidligere gruvedrift*. Norges geotekniske institutt NGI

- Pedersen, B. (2017) *Karbonater*. Tilgjengelig fra: <u>https://snl.no/karbonater</u> (Hentet: 26.03.2018).
- Perera, A., Al-Tabbaa, A., Reid, J., Stegemann, J. og Viridis, B. (2018) *State of practice* report UK Stabilisation/solidification treatment and remediation Part IV: Testing & performance criteria

Prestvik, T. (2005) *Mineralogi En innføring i krystallografi og mineralogi* Andre. utg. Riksrevisjonen (2016) Riksrevisjonensundersøkelse av Klima-og miljødepartementets arbeid med å sikre godt vann miljø og bærekraftig bruk av vannresursene.

Sandvik, K. L. og Sandvik, P. T. (2010) Flotasjon - Kampen for å overleve - innføring av flotasjon ved Røros Kobberverk. Tilgjengelig fra:

https://no.kulturpunkt.org/owner/44/group/151/record/855.

Selmer-Olsen, R.-. (1976) Ingeniørgeologi Del 2: De løse jordlag Trondheim.

- Store norske leksikon. (2018) *Fyllitt*. Tilgjengelig fra: <u>https://snl.no/fyllitt</u> (Hentet 22.04.2018).
- Stumm, W. og Morgan, J. J. (1996) *Aquatic chemistry : Chemical Equilibria and Rates in Natutal Waters.* 3rd ed. utg. New York: Wiley.
- Statistisk sentral byrå SSB (2013) *Statistisk årbok 2013, Tabell 26: Nedbør*. Tilgjengelig fra: <u>http://www.ssb.no/a/aarbok/tab/tab-026.html</u> (Hentet: 06.10.2017).
- Smith, T. M. og Smith, R. L. (2015) *Elements of ecology*. 9th ed.; Global ed. utg. Boston, Mass: Pearson.
- Sørmo, E., Breedveld, G. og Pabst, T. (2015) *Deponering av syredannende bergarter. Grunnlag for veileder. M-385*|2015. Norges Geotekniske Institutt. Tilgjengelig fra: <u>http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M385/M385.pdf</u>.
- Vannforskriften (2007) Forskrift om rammer for vannforvaltning Tilgjengelig fra: https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2006-12-15-1446#KAPITTEL_9.
- vannportalen (2016) *Klassfifisering av økologisk tilstand*. Tilgjengelig fra: <u>http://www.vannportalen.no/tema-a-a11/klassifisering/</u> (Hentet: 15.12. 2017).
- Vegdirektoratet (2014) Laboratorieundersøkelse, Retningslinje Håndbok R210. Tilgjengelig fra: <u>https://www.vegvesen.no/_attachment/185231/binary/1090658</u>.
- Walker, C. H. (2001) Principles of ecotoxicology. 2nd ed. utg. London: Taylor & Francis.
- Zumdahl, S. S. og DeCoste, D. J. (2013) *Chemical principles*. 7th ed. utg. S.I.: CENGAGE Learning.
- Aanes, K. J., Berger, H. M., Moe, T. F. og Persson, J. (2014) Kjemiske og økologiske undersøkelser i utvalgte vannforekomster i Røros kommune, Sør-Trøndelag 2013.


A Vanninnhold

| Prøve | m ₁ [g] | m ₂ [g] | m ₃ [g] | w [%] | TS [%] | Vanninnhold [g] |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|--------|-----------------|
| A1 | 660,9 | 517,4 | 230 | 49,93 | 66,70 | 143,5 |
| A2 | 639,1 | 526 | 230 | 38,21 | 72,35 | 113,1 |
| A3 | 660,7 | 535,1 | 229,8 | 41,14 | 70,85 | 125,6 |
| A4topp | 649,9 | 518 | 225,9 | 45,16 | 68,89 | 131,9 |
| A4bunn | 670,4 | 560,6 | 235,7 | 33,80 | 74,74 | 109,8 |
| A5-1 | 683,5 | 562,9 | 227,5 | 35,96 | 73,55 | 120,6 |
| A5-2 | 675,4 | 559,25 | 231,3 | 35,42 | 73,85 | 116,15 |
| A5-3 | 649,1 | 534,4 | 231,2 | 37,83 | 72,55 | 114,7 |
| A5-4 | 648,3 | 519,3 | 219,7 | 43,06 | 69,90 | 129 |

Tabell A-1 Generell karakterisering av prøvematerialet. Verdiene er benyttet ved beregning av gjennomsnittlig vanninnhold.

B XRD

| Mineral | V1-1 | V1-2 | V1-3 | V2-1 | V2-2 | V2-3 |
|---------------------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Kvarts | 60,11 | 15,14 | 48,33 | 74,02 | 26,76 | 53,24 |
| Kloritt | 25,69 | 11,81 | 10,3 | 20,48 | 13,92 | 31,21 |
| Albitt intermediate | | 29,71 | 23,11 | | | |
| Diopside | | | 2,24 | | | 1,81 |
| Albitt | 1,82 | | | | 46,14 | 9,63 |
| Muskovitt | 2,07 | 10,8 | 6,52 | | | |
| Magnesitt | 0,09 | 0,09 | 0,02 | 0,024 | 0,15 | |
| Spessartin | 8,85 | 0,05 | 2,66 | 5,26 | 0,13 | 0,11 |
| Biotitt | 1,38 | 3,96 | 4,45 | | 12,77 | 3,4 |
| Dolomitt | | 27,63 | 0,24 | | 0,13 | |
| Kalsitt | | 0,81 | 2,14 | | | |
| Mikroklin | | | | | | 0,59 |
| Pyritt | | | | | | |
| Chalcopyritt | | | | | | |
| Sphaleritt | | | | | | |
| Pyrrhotitt | | | | | | |
| Sum | 100,01 | 100 | 100,01 | 99,784 | 100 | 99,99 |

Tabell B-1 XRD-resultater av gråberganalyser

Tabell B-2 XRD-resultater, analyser av avgangsmasser

| Mineral | A1 | A2 | A3 | A4topp | A4bunn | A5-1 | A5-2 | A5-3 | A5-4 |
|---------------------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Kvarts | 43,83 | 60,02 | 52,04 | 60,66 | 65,16 | 60,07 | 57,01 | 55,88 | 32,1 |
| Kloritt | 32,23 | 15,33 | 22,95 | 16,71 | 15,39 | 16,92 | 18,14 | 18,04 | 24,47 |
| Albitt intermediate | 15,74 | 11,95 | 16,48 | 14,56 | 11,1 | 12,6 | 12,84 | 14,29 | 20,01 |
| Diopside | | | | | | | | | |
| Albitt | | | | | | | | | |
| Muskovitt | 7,43 | 5,26 | 6,54 | 4,61 | 3,83 | 5,64 | 6,96 | 6,36 | 12,83 |
| Magnesitt | | 1,25 | | 1,13 | 0,9 | 1,15 | 1,16 | 1,4 | 1,36 |
| Spessartin | 0,17 | 5,5 | 0,53 | 1,59 | 3,06 | 3,33 | 3,41 | 3,38 | 1,53 |
| Biotitt | | | | | | | | | 3,82 |
| Dolomitt | | | | | | | | | |
| Kalsitt | | | | | | | | | |
| Mikroklin | | | | | | | | | |
| Pyritt | 0,05 | | 0,04 | | | | | | |
| Chalcopyritt | 0,54 | 0,67 | 1,33 | 0,68 | 0,41 | 0,22 | 0,36 | 0,63 | |
| Sphaleritt | 0,01 | 0,02 | 0,09 | 0,06 | 0,15 | 0,07 | 0,13 | 0,02 | 0,92 |
| Pyrrhotitt | | | | | | | | | 2,97 |
| Sum | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100,01 | 100 | 100,01 |

Diffraktorgram fra XRD-analyse

































C XRF

| Analyseresultater av | hovedelementanalyse | (XRF): Gråberg |
|----------------------|---------------------|----------------|
|----------------------|---------------------|----------------|

| Pr.mrk. | V1-1 | V1-2 | V1-3 | V2-1 | V2-2 | V2-3 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na2O (%) | 0,11 | 2,50 | 1,97 | 0,06 | 3,95 | 1,02 |
| MgO (%) | 5,57 | 6,96 | 4,01 | 5,52 | 5,49 | 10,09 |
| Al2O3 (%) | 11,46 | 14,12 | 12,41 | 8,77 | 15,27 | 12,84 |
| SiO2 (%) | 54,04 | 38,14 | 61,87 | 65,28 | 55,11 | 59,14 |
| P2O5 (%) | 0,10 | 0,06 | 0,14 | 0,11 | 0,18 | 0,15 |
| SO3 (%) | 0,36 | 0,37 | 0,20 | 0,20 | 0,28 | 0,18 |
| K2O (%) | 0,75 | 1,72 | 1,57 | 0,13 | 1,92 | 0,39 |
| CaO (%) | 0,64 | 9,20 | 3,11 | 0,42 | 1,27 | 0,56 |
| TiO2 (%) | 0,67 | 1,25 | 0,77 | 0,64 | 0,84 | 0,82 |
| Cr2O3 (%) | 0,09 | 0,05 | 0,07 | 0,08 | 0,05 | 0,07 |
| Fe2O3 (%) | 17,93 | 10,83 | 7,87 | 13,43 | 11,03 | 8,13 |
| ZnO (%) | 0,12 | 0,07 | 0,04 | 0,05 | 0,08 | 0,02 |
| SrO (%) | 0,00 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Mn2O3 (%) | 0,43 | 0,42 | 0,34 | 0,37 | 0,19 | 0,16 |
| LOI (%) 1000 | 6,10 | 13,66 | 3,95 | 3,85 | 3,22 | 5,26 |
| Sum(%) | 98,36 | 99,36 | 98,32 | 98,91 | 98,89 | 98,83 |

Analyseresultater av hovedelementanalyse(XRF), avgangsmasser

| Pr.mrk. | A1 | A2 | A3 | A4T | A4B | A5-1 | A5-2 | A5-3 | A5-4 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na2O (%) | 1,03 | 0,79 | 1,15 | 1,05 | 0,88 | 0,95 | 0,98 | 1,06 | 1,67 |
| MgO (%) | 5,94 | 3,80 | 4,64 | 4,26 | 3,83 | 4,20 | 4,40 | 4,44 | 5,95 |
| Al2O3 (%) | 12,43 | 9,54 | 10,17 | 10,40 | 9,46 | 10,62 | 11,34 | 11,36 | 16,30 |
| SiO2 (%) | 47,75 | 57,39 | 48,63 | 62,59 | 63,69 | 62,29 | 60,35 | 58,85 | 46,91 |
| P2O5 (%) | 0,11 | 0,07 | 0,12 | 0,11 | 0,10 | 0,09 | 0,10 | 0,13 | 0,12 |
| SO3 (%) | 0,26 | 0,23 | 0,31 | 0,21 | 0,21 | 0,16 | 0,21 | 0,23 | 0,37 |
| K2O (%) | 0,95 | 0,75 | 0,99 | 0,96 | 1,01 | 0,97 | 1,10 | 1,18 | 1,72 |
| CaO (%) | 0,70 | 0,90 | 0,70 | 0,70 | 0,79 | 0,67 | 0,70 | 0,82 | 1,02 |
| TiO2 (%) | 0,54 | 1,34 | 0,81 | 0,69 | 0,86 | 0,85 | 0,90 | 0,93 | 0,63 |
| Cr2O3 (%) | 0,04 | 0,06 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,06 | 0,05 |
| Fe2O3 (%) | 21,03 | 17,98 | 22,04 | 13,36 | 13,29 | 13,36 | 14,26 | 14,74 | 17,04 |
| ZnO (%) | 0,13 | 0,08 | 0,10 | 0,07 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,06 | 0,92 |
| SrO (%) | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Mn2O3 (%) | 0,23 | 0,57 | 0,30 | 0,26 | 0,36 | 0,33 | 0,38 | 0,35 | 0,21 |
| LOI (%) 1000 | 8,13 | 5,13 | 8,97 | 4,38 | 4,19 | 4,31 | 4,31 | 5,08 | 6,34 |
| Sum(%) | 99,26 | 98,64 | 98,97 | 99,11 | 98,77 | 98,92 | 99,16 | 99,29 | 99,26 |

Analyseresultater av sporelementanalyse (XRF) av avgangsmasser

| Pr.mrk. | A1 | A2 | A3 | A4T | A4B | A5-1 | A5-2 | A5-3 | A5-4 |
|----------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Sc (PPM) | 14 | 17 | 16 | 13 | 14 | 17 | 16 | 17 | 26 |
| V (PPM) | 141 | 94 | 111 | 98 | 91 | 102 | 110 | 108 | 148 |
| Cr (PPM) | 269 | 431 | 333 | 374 | 383 | 435 | 384 | 455 | 360 |
| Co (PPM) | 33 | 14 | 10 | 17 | 15 | 17 | 18 | 14 | 121 |
| Ni (PPM) | 735 | 1741 | 1169 | 1335 | 1438 | 1616 | 1335 | 1654 | 1140 |
| Cu (PPM) | 306 | 689 | 554 | 140 | 329 | 210 | 182 | 185 | 1470 |
| Zn (PPM) | 937 | 567 | 694 | 501 | 383 | 456 | 475 | 449 | 6586 |
| Ga (PPM) | 22 | 16 | 22 | 15 | 13 | 16 | 17 | 17 | 28 |
| As (PPM) | 3 | 5 | 23 | 4 | | | 5 | 2 | 4 |
| Rb (PPM) | 32 | 26 | 38 | 30 | 32 | 31 | 33 | 38 | 53 |
| Sr (PPM) | 65 | 48 | 53 | 61 | 53 | 56 | 58 | 63 | 94 |
| Y (PPM) | 11 | 24 | 12 | 12 | 14 | 13 | 15 | 15 | 20 |
| Zr (PPM) | 153 | 125 | 139 | 129 | 113 | 133 | 141 | 144 | 182 |
| Nb (PPM) | 9 | 14 | 11 | 10 | 11 | 11 | 12 | 12 | 10 |
| Mo (PPM) | 6 | 6 | 36 | 4 | 5 | 4 | 4 | 3 | 2 |
| Sb (PPM) | | 1 | | | 2 | | | 1 | 8 |
| Cs (PPM) | 2 | 2 | 5 | 2 | 5 | | | 3 | 2 |
| Ba (PPM) | 282 | 216 | 246 | 302 | 307 | 350 | 406 | 380 | 483 |
| La (PPM) | 14 | 27 | 16 | 14 | 8 | 10 | 10 | 12 | 25 |
| Ce (PPM) | 26 | 78 | 19 | 24 | 25 | 28 | 27 | 33 | 54 |
| Pb (PPM) | 67 | 65 | 239 | 40 | 42 | 34 | 37 | 51 | 79 |
| Th (PPM) | 11 | 5 | 17 | 7 | 6 | 7 | 8 | 9 | 24 |
| U (PPM) | | 1 | 1 | | | 1 | 2 | 1 | 5 |

D ICP-MS

D1 Tilgjengelighetstest

| | A1 | A2 | A3 | A4 Topp | A4 Bunn | A5-1 | A5-2 | A5-3 | A5-4 |
|---------|----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Element | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg |
| Fe | 207880,5 | 4740177,6 | 259853,84 | 1860,03 | 3682,58 | 303827,20 | 201888,97 | 287841,69 | 801559,16 |
| Ni | 439747,1 | 2660099,7 | 1135361,38 | 489718,42 | 979436,83 | 725587,33 | 1019439,3 | 743591,04 | 573684,49 |
| Cu | 51107,81 | 198111,62 | 17608,50 | 4,00 | 4,00 | 9169,58 | 35623,61 | 2654,94 | 461746,05 |
| Zn | 58226,42 | 320011,99 | 77630,03 | 13114,36 | 18243,41 | 74011,41 | 89570,84 | 57510,67 | 1423217,26 |
| Cr | 388,78 | 91777,84 | 41,38 | 7,80 | 4,80 | 24,19 | 23,99 | 33,78 | 368,80 |
| As | 6,00 | 131,90 | 6,70 | 11,89 | 6,30 | 9,29 | 33,88 | 13,49 | 25,89 |
| Cd | 8,50 | 140,11 | 39,68 | 4,00 | 16,89 | 27,08 | 42,48 | 305,93 | 14196,09 |
| Pb | 233,57 | 20982,09 | 84,05 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 2,70 | 4140,82 |

Tabell D1-1 Beregnede konsentrasjoner av utlekket mengde komponenter i tilgjengelighetstesten. Konsentrasjonen er gitt i mg/kg. L/S = 100 l/kg.

D2 Ristetest

| | | | Elektrisk ledningsvene | Redokspotensial | Temperatur |
|------------------|--------------|------|------------------------|-----------------|------------|
| Pr.nr pH1 pH2 | | pH2 | mS/m | mV | °C |
| A1 | 3,4 | 4,05 | 62,5 | 286,8 | 20,7 |
| A2 | 4,42 | 5,08 | 27,8 | 281,1 | 21 |
| A3 | 3,25 | 4,27 | 90,8 | 259 | 22,2 |
| A4T | A4T 3,6 4,45 | | 18,1 | 287 | 20,9 |
| A4B | 3,2 | 3,3 | 38,4 | 360 | 21,2 |
| A5-1 | 3,57 | 4,2 | 10,7 | 283,1 | 21,3 |
| A5-2 | 3,58 | 3,93 | 12,7 | 323,5 | 22 |
| A5-3 | 3,41 | 4,23 | 21,7 | 266,6 | 21,6 |
| A5-4 4,74 | | 5,03 | 19,9 | 260,9 | 22 |
| Blank1 | 3,9 | 4,69 | 0,2 | 303,6 | 20,4 |
| Blank2 | 3,82 | 4,4 | 0,1 | 316,3 | 20,5 |

Tabell D2-1 Målte kjemiske parametere under ristetesten

Tabell D2-2 Beregnede resultater av utlekket mengde komponenter i ristetesten. Konsentrasjoner gitt i mg/kg. L/S = 10 l/kg.

| | A1 | A2 | A3 | A4 Topp | A4 Bunn | A5-1 | A5-2 | A5-3 | A5-4 |
|---------|-------|-------|-------|---------|---------|-------|-------|---------|-------|
| Element | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg |
| Fe | 377 | 4,33 | 637 | 2,28 | 62,7 | 24,5 | 16,6 | 95 | 2,63 |
| Ni | 74 | 69 | 148 | 90,1 | 0,45 | 5,62 | 0,07 | 35,3 | 3,18 |
| Cu | 13,4 | 0,18 | 0,32 | 0,44 | 28,9 | 17,8 | 26 | 2,32 | 1,22 |
| Zn | 33,1 | 17,6 | 25,8 | 25,5 | 19,8 | 27,9 | 21,7 | 25,2 | 364 |
| Cr | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,040 | 0,003 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| As | 0,02 | 0,017 | 0,035 | 0,024 | 0,001 | 0,002 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Cd | 0,00 | 0,008 | 0,025 | 0,001 | 0,026 | 0,010 | 0,027 | 0,08786 | 6,52 |
| Pb | 0,30 | 0,015 | 0,168 | 0,002 | 1,98 | 0,05 | 0,13 | 0,05 | 1,2 |

E Analyser fra Eurofins



Asplan Viak AS Postboks 6723 7490 Trondheim Attn: Hanne Kvitsand Eurofins Environment Testing Norway AS (Moss) F. reg. 965 141 618 MVA

F. reg. 965 141 618 M Møllebakken 50 NO-1538 Moss

Tlf: +47 69 00 52 00 miljo@eurofins.no

AR-18-MM-007347-01

EUNOMO-00192113

| Prøvemottak: | 26.03.2018 |
|-----------------|-----------------------|
| Temperatur: | |
| Analyseperiode: | 26.03.2018-12.04.2018 |
| Referanse: | N1826768 |

ANALYSERAPPORT

| | Prøvenr.: Prøvetype: Prøvemerking: | 439-2018-03260281 Sedimenter A1 | Resultat | Prøvetakingsdato: Prøvetaker: Analysestartdato: | 100 | 19.03.2 Oppdra 26.03.2 | 2018 agsgiver 2018 Metode |
|-----|--|--|----------|---|-----|------------------------------|---|
| a) | Totalt karbon (TC) | | 0.2 | % tv | 0.1 | 10% | EN 13137 |
| a) | Totalt uorganisk karbor | n (TIC) | 0.00 | % TS | 0.1 | 5% | EN 13137-A |
| a) | Totalt organisk karbon | (TOC) | < 0.2 | % tv | 0.2 | | EN 13137-A |
| a) | Tørrstoff | | 98.0 | % | 0.1 | 5% | EN 12880 |
| a) | Jern (Fe) | | 99000 | mg/kg TS | 30 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |
| a)* | Svovel (S) | | 5700 | mg/kg TS | 4 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |

| | Prøvenr.: Prøvetype: Prøvemerking: Analyse | 439-2018-03260282 Sedimenter A2 | Resultat | Prøvetakingsdato: Prøvetaker: Analysestartdato: Enhet | LOQ | 19.03. Oppdr 26.03. MU | 2018 agsgiver 2018 Metode |
|-----|---|--|----------|--|-----|---------------------------------|---|
| a) | Totalt karbon (TC) | | <0.2 | % tv | 0.1 | | EN 13137 |
| a) | Totalt uorganisk karbor | n (TIC) | 0.01 | % TS | 0.1 | 5% | EN 13137-A |
| a) | Totalt organisk karbon | (TOC) | < 0.2 | % tv | 0.2 | | EN 13137-A |
| a) | Tørrstoff | | 99.5 | % | 0.1 | 5% | EN 12880 |
| a) | Jern (Fe) | | 83000 | mg/kg TS | 30 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |
| a)* | ⁷ Svovel (S) | | 4100 | mg/kg TS | 4 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |

Tegnforklaring:

* Ikke omfattet av akkrediteringen LOQ: Kvantifiseringsgrense MU: Måleusikkerhet

<: Mindre enn >: Større enn nd: Ikke påvist. Bakteriologiske resultater angitt som <1,<50 e.l. betyr 'ikke påvist'.

Opplysninger om måleusikkerhet og konfidensintervall fås ved henvendelse til laboratoriet.

Måleusikkerhet er ikke tatt hensyn til ved vurdering av om resultatet er utenfor grenseverdi/-området.

Rapporten må ikke gjengis, unntatt i sin helhet, uten laboratoriets skriftlige godkjennelse. Resultatene gjelder kun for de(n) undersøkte prøven(e).



EUNOMO-00192113

| | Prøvenr.: Prøvetype: Prøvemerking: Analyse | 439-2018-03260283 Sedimenter A3 | Resultat | Prøvetakingsdato: Prøvetaker: Analysestartdato: Enhet | LOQ | 19.03.2 Oppdra 26.03.2 | 2018 agsgiver 2018 Metode |
|-----|---|--|----------|--|-----|------------------------------|---|
| a) | Totalt karbon (TC) | | 0.1 | % tv | 0.1 | 10% | EN 13137 |
| a) | Totalt uorganisk karbor | n (TIC) | 0.00 | % TS | 0.1 | 5% | EN 13137-A |
| a) | Totalt organisk karbon | (TOC) | < 0.2 | % tv | 0.2 | | EN 13137-A |
| a) | Tørrstoff | | 97.6 | % | 0.1 | 5% | EN 12880 |
| a) | Jern (Fe) | | 110000 | mg/kg TS | 30 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |
| a)* | Svovel (S) | | 8700 | mg/kg TS | 4 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |

| | Prøvenr.: Prøvetype: Prøvemerking: | 439-2018-03260284 Sedimenter A4 topp | | Prøvetakingsdato: Prøvetaker: Analysestartdato: | | 19.03.2 Oppdra 26.03.2 | 2018 agsgiver 2018 |
|-----|--|---|----------|---|-----|------------------------------|---|
| | Analyse | | Resultat | Enhet | LOQ | MU | Metode |
| a) | Totalt karbon (TC) | | <0.2 | % tv | 0.1 | | EN 13137 |
| a) | Totalt uorganisk karbor | n (TIC) | 0.00 | % TS | 0.1 | | EN 13137-A |
| a) | Totalt organisk karbon | (TOC) | < 0.2 | % tv | 0.2 | | EN 13137-A |
| a) | Tørrstoff | | 99.7 | % | 0.1 | 5% | EN 12880 |
| a) | Jern (Fe) | | 57000 | mg/kg TS | 30 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |
| a)' | * Svovel (S) | | 2500 | mg/kg TS | 4 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |

| | Prøvenr.: Prøvetype: Prøvemerking: | 439-2018-03260285 Sedimenter A4 Bunn | Popultat | Prøvetakingsdato: Prøvetaker: Analysestartdato: | 100 | 19.03.2 Oppdra 26.03.2 | 2018 agsgiver 2018 |
|-----|--|---|----------|---|-----|------------------------------|---|
| a) | Totalt karbon (TC) | | <0.2 | % tv | 0.1 | | EN 13137 |
| a) | Totalt uorganisk karbor | n (TIC) | 0.00 | % TS | 0.1 | | EN 13137-A |
| a) | Totalt organisk karbon | (TOC) | < 0.2 | % tv | 0.2 | | EN 13137-A |
| a) | Tørrstoff | | 97.6 | % | 0.1 | 5% | EN 12880 |
| a) | Jern (Fe) | | 57000 | mg/kg TS | 30 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |
| a)* | Svovel (S) | | 3600 | mg/kg TS | 4 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |

Tegnforklaring:

* Ikke omfattet av akkrediteringen LOQ: Kvantifiseringsgrense MU: Måleusikkerhet

<: Mindre enn >: Større enn nd: Ikke påvist. Bakteriologiske resultater angitt som <1,<50 e.l. betyr 'ikke påvist'.

Opplysninger om måleusikkerhet og konfidensintervall fås ved henvendelse til laboratoriet.

Måleusikkerhet er ikke tatt hensyn til ved vurdering av om resultatet er utenfor grenseverdi/-området.

Rapporten må ikke gjengis, unntatt i sin helhet, uten laboratoriets skriftlige godkjennelse. Resultatene gjelder kun for de(n) undersøkte prøven(e).

AR-001 v 142



EUNOMO-00192113

| | Prøvenr.: Prøvetype: Prøvemerking: Analyse | 439-2018-03260286 Sedimenter A5-1 | Resultat | Prøvetakingsdato: Prøvetaker: Analysestartdato: Enhet | LOQ | 19.03.2 Oppdra 26.03.2 | 2018 agsgiver 2018 Metode |
|-----|---|--|----------|--|-----|------------------------------|---|
| a) | Totalt karbon (TC) | | 0.1 | % tv | 0.1 | 10% | EN 13137 |
| a) | Totalt uorganisk karbor | n (TIC) | 0.00 | % TS | 0.1 | 5% | EN 13137-A |
| a) | Totalt organisk karbon | (TOC) | < 0.2 | % tv | 0.2 | | EN 13137-A |
| a) | Tørrstoff | | 99.4 | % | 0.1 | 5% | EN 12880 |
| a) | Jern (Fe) | | 57000 | mg/kg TS | 30 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |
| a)* | Svovel (S) | | 2200 | mg/kg TS | 4 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |

| | Prøvenr.: Prøvetype: Prøvemerking: | 439-2018-03260287 Sedimenter A5-2 | | Prøvetakingsdato: Prøvetaker: Analysestartdato: | | 19.03.2 Oppdra 26.03.2 | 2018 agsgiver 2018 |
|-----|--|--|----------|---|-----|------------------------------|---|
| | Analyse | | Resultat | Enhet | LOQ | MU | Metode |
| a) | Totalt karbon (TC) | | <0.2 | % tv | 0.1 | | EN 13137 |
| a) | Totalt uorganisk karbor | n (TIC) | 0.00 | % TS | 0.1 | | EN 13137-A |
| a) | Totalt organisk karbon | (TOC) | < 0.2 | % tv | 0.2 | | EN 13137-A |
| a) | Tørrstoff | | 99.4 | % | 0.1 | 5% | EN 12880 |
| a) | Jern (Fe) | | 57000 | mg/kg TS | 30 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |
| a)' | Svovel (S) | | 1900 | mg/kg TS | 4 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |

| | Prøvenr.: Prøvetype: Prøvemerking: Analyse | 439-2018-03260288 Sedimenter A5-3 | Resultat | Prøvetakingsdato: Prøvetaker: Analysestartdato: Enhet | LOQ | 19.03.2 Oppdra 26.03.2 MU | 2018 agsgiver 2018 Metode |
|-----|---|--|----------|--|-----|------------------------------------|---|
| a) | Totalt karbon (TC) | | <0.2 | % tv | 0.1 | | EN 13137 |
| a) | Totalt uorganisk karbor | n (TIC) | 0.00 | % TS | 0.1 | | EN 13137-A |
| a) | Totalt organisk karbon | (TOC) | < 0.2 | % tv | 0.2 | | EN 13137-A |
| a) | Tørrstoff | | 97.9 | % | 0.1 | 5% | EN 12880 |
| a) | Jern (Fe) | | 62000 | mg/kg TS | 30 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |
| a)* | Svovel (S) | | 3600 | mg/kg TS | 4 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |

Tegnforklaring:

* Ikke omfattet av akkrediteringen LOQ: Kvantifiseringsgrense MU: Måleusikkerhet

<: Mindre enn >: Større enn nd: Ikke påvist. Bakteriologiske resultater angitt som <1,<50 e.l. betyr 'ikke påvist'.

Opplysninger om måleusikkerhet og konfidensintervall fås ved henvendelse til laboratoriet.

Måleusikkerhet er ikke tatt hensyn til ved vurdering av om resultatet er utenfor grenseverdi/-området.

Rapporten må ikke gjengis, unntatt i sin helhet, uten laboratoriets skriftlige godkjennelse. Resultatene gjelder kun for de(n) undersøkte prøven(e).

AR-001 v 142



EUNOMO-00192113

| | Prøvenr.: Prøvetype: Prøvemerking: Analyse | 439-2018-03260289 Sedimenter A5-4 | Resultat | Prøvetakingsdato: Prøvetaker: Analysestartdato: Enhet | 100 | 19.03.2 Oppdra 26.03.2 | 2018 agsgiver 2018 Metode |
|-----|---|--|----------|--|-----|------------------------------|---|
| a) | Totalt karbon (TC) | | <0.2 | % tv | 0.1 | - | EN 13137 |
| a) | Totalt uorganisk karbor | n (TIC) | 0.00 | % TS | 0.1 | 5% | EN 13137-A |
| a) | Totalt organisk karbon | (TOC) | < 0.2 | % tv | 0.2 | | EN 13137-A |
| a) | Tørrstoff | | 99.4 | % | 0.1 | 5% | EN 12880 |
| a) | Jern (Fe) | | 90000 | mg/kg TS | 30 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |
| a)* | Svovel (S) | | 17000 | mg/kg TS | 4 | 25% | EN ISO 11885:2009/SS 028311 ed. 1 |

Utførende laboratorium/ Underleverandør:

a)* Eurofins Environment Sweden AB (Lidköping), Box 887, Sjöhagsg. 3, SE-53119, Lidköping

a) Eurofins Environment Sweden AB (Lidköping), Box 887, Sjöhagsg. 3, SE-53119, Lidköping ISO/IEC 17025:2005 SWEDAC 1125,

Kopi til:

Bjørn Frengstad (bjorn.frengstad@ntnu.no) Elise Furuheim Bryn (mebryn@stud.ntnu.no)

Moss 12.04.2018 Kjetil Sjaastad Kjetil Sjaastad Kjemitekniker

* Ikke omfattet av akkrediteringen LOQ: Kvantifiseringsgrense MU: Måleusikkerhet

<: Mindre enn >: Større enn nd: Ikke påvist. Bakteriologiske resultater angitt som <1,<50 e.l. betyr 'ikke påvist'.

Opplysninger om måleusikkerhet og konfidensintervall fås ved henvendelse til laboratoriet.

Måleusikkerhet er ikke tatt hensyn til ved vurdering av om resultatet er utenfor grenseverdi/-området.

Rapporten må ikke gjengis, unntatt i sin helhet, uten laboratoriets skriftlige godkjennelse. Resultatene gjelder kun for de(n) undersøkte prøven(e).

F Tidligere undersøkelser

F. 1 Resultater fra vannanalyser utført 2017

| | Arsen (As) | Bly (Pb) | Kadmium (Cd) | Kobber (Cu) | Krom (Cr) | Nikkel (Ni) | Sink (Zn) |
|---|----------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| | Arsen (As) ICP-MS | Bly (Pb) ICP-MS | Kadmium (Cd) ICP-MS | Kobber (Cu) ICP-MS | Krom (Cr) ICP-MS | Nikkel (Ni) ICP-MS | Sink (Zn) ICP-MS |
| Prøvereferanse/dato | μg/l | µg/l | µg/l | μg/l | μg/l | µg/l | μg/l |
| PX Øvre, dam Storv. Utløp 16.10.2017 | 0,53 | 34 | 10 | 1800 | 0,67 | 15 | 5200 |
| Nedre Dam, Storwartz | | | | | | | |
| 31.05.2017 | 0,3 | 32 | 9,4 | 2000 | 0,8 | 12 | 5700 |
| 27.06.2017 | 0,51 | 44 | 10 | 1900 | 0,67 | 14 | 5200 |
| 14.07.2017 | 0,5 | 42 | 9 | 1600 | 0,56 | 14 | 5000 |
| 23.08.2017 | 0,56 | 35 | 9 | 1500 | 0,53 | 14 | 5600 |
| 18.09.2017 | 0,42 | 32 | 7,5 | 1200 | 0,51 | 13 | 4400 |
| 16.10.2017 | 0,46 | 27 | 8,6 | 1400 | 0,51 | 13 | 4600 |
| 08.11.2017 | 0,4 | 25 | 10 | 1900 | 0,37 | 15 | 5900 |
| Prestbekken 02.05.2017 | 0,31 | 22 | 5,1 | 970 | 0,24 | 9,9 | 3100 |
| 27.06.2017 | 0,32 | 32 | 6,3 | 1200 | 0,38 | 10 | 3700 |
| 23.08.2017 | 0,37 | 28 | 6,1 | 1100 | 0,31 | 11 | 3800 |
| 16.10.2017 | 0,27 | 22 | 6,3 | 1000 | 0,24 | 9,2 | 3200 |
| Stormyrbekken | | | | | | | |
| 02.05.2017 | 0,035 | 0,017 | 0,49 | 58 | 0,069 | 2,8 | 260 |
| 23.08.2017 | 0,039 | 0,015 | 0,41 | 70 | 0,095 | 2,6 | 210 |
| 16.10.2017 | 0,046 | 0,018 | 0,4 | 77 | < 0,050 | 2,3 | 210 |
| Grunnsjøen, utløp | | | | | | | |
| 02.05.2017 | 0,12 | 0,014 | 0,093 | 9,4 | 0,26 | 3 | 47 |
| 23.08.2017 | 0,19 | < 0,010 | 0,036 | 7,4 | 0,29 | 3,1 | 19 |
| 16.10.2017 | 0,14 | 0,01 | 0,058 | 12 | 0,13 | 2,4 | 32 |
| Djupsjøen utløp | | | | | | | |
| 02.05.2017 | 0,13 | 0,068 | 0,08 | 12 | 0,24 | 2,8 | 50 |
| 23.08.2017 | 0,23 | 0,12 | 0,16 | 28 | 0,18 | 2,7 | 91 |
| 16.10.2017 | 0,12 | 0,18 | 0,16 | 25 | 0,16 | 2,5 | 91 |
| Stikkilhåa 02.05.17 | 0,087 | 0,028 | 0,046 | 7,4 | 0,22 | 2 | 32 |
| 23.08.2017 | 0,1 | 0,065 | 0,096 | 19 | 0,14 | 2,1 | 56 |
| 16.10.2017 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 16 | 0,065 | 2 | 66 |
| Hittersjøen utløp | | | | | | | |
| 02.05.2017 | 0,11 | 0,04 | 0,055 | 9,2 | 0,2 | 2,3 | 43 |
| 23.08.2017 | 0,11 | 0,042 | 0,071 | 16 | 0,16 | 1,9 | 43 |
| 16.10.2017 | 0,09 | 0,082 | 0,084 | 13 | 0,12 | 1,9 | 56 |
| Storhittersjøen utløp | 0,2 | < 0,010 | < 0,0040 | 0,51 | 0,34 | 3,6 | 0,8 |

Tabell F1-2 Vannanalyser av konsentrasjonen av tungmetaller i Hittervassdraget klassifisert i etter veileder M-608 (Miljødirektoratet 2016). Undersøkelser i perioden mai-november 2017.

| 23.08.2017 | 0,21 | < 0,010 | < 0,0040 | 0,46 | 0,25 | 3,3 | 0,73 |
|-------------------------------------|-------|---------|----------|------|------|------|------|
| 16.10.2017 | 0,19 | < 0,010 | < 0,0040 | 0,35 | 0,22 | 2,6 | 0,77 |
| Harsjøen utløp 02.05.2017 | 0,17 | 0,03 | < 0,0040 | 0,48 | 0,55 | 3,9 | 2,3 |
| 23.08.2017 | 0,17 | < 0,010 | < 0,0040 | 0,49 | 0,55 | 3,7 | 0,8 |
| 16.10.2017 | 0,15 | < 0,010 | < 0,0040 | 0,54 | 0,42 | 3,3 | 0,89 |
| Krestenbekken 27.06.2017 | 0,048 | < 0,010 | 0,013 | 3 | 0,1 | 0,47 | 14 |
| Røbekken 27.06.2017 | 0,15 | 0,026 | < 0,0040 | 0,78 | 0,48 | 3,7 | 3 |
| Stikkilen 27.06.2017 | 0,11 | 0,01 | < 0,0040 | 0,6 | 0,22 | 2,9 | 1,5 |
| Sobsvollen 27.06.2017 | 0,12 | < 0,010 | < 0,0040 | 0,62 | 0,12 | 1,2 | 1,7 |
| Sjøenden 27.06.2017 | 0,3 | 0,015 | 0,009 | 1 | 0,66 | 7,7 | 2,7 |
| Innløp, Nordre Harsjø 27.06.2017 | 0.14 | 0.015 | | | 0.44 | 2.0 | |
| | 0,14 | 0,015 | < 0,0040 | 0,6 | 0,44 | 2,9 | 5,4 |

Tabell F1-2 Analyseresultater for fysisk-kjemiske støtteparametere i vannprøver i Hittervassdraget. Undersøkelser i perioden mai-november 2017.

| | pH målt ved 23 | Konduktivitet/lednin | Alkalitet til | Løst organisk karbon | Kalsium |
|--|----------------|--------------------------------|---------------|----------------------|-----------------|
| | nH målt ved 23 | gsevne Konduktivitet/lednin | Alkalitet til | (DOC) | (Ca) Kalsium |
| | +/- 2°C | gsevne | pH 4,5 | (DOC) | (Ca) |
| Prøvereferanse | | mS/m | mmol/l | mg/l | mg/l |
| PX Øvre, dam Storv. Utløp. 16.10.17 | 3.6 | 46.3 | < 0.03 | 0.79 | 44 |
| | | | | | |
| Nedre Dam, Storwartz 31.05.17 | 3,9 | 24,9 | <0,03 | 0,9 | 16 |
| 27.06.17 | 3,7 | 37,5 | <0,03 | 1 | 36 |
| 14.07.17 | 3,7 | 40,5 | <0,03 | 1,1 | 36 |
| 23.08.17 | | | <0,03 | 0,9 | 41 |
| 18.09.17 | 3,7 | 55,5 | <0,03 | 0,81 | 49 |
| 16.10.17 | 3,8 | 39 | <0,03 | 1,2 | 38 |
| 08.11.2017 | 3,9 | 36,2 | <0,03 | 0,56 | 29 |
| Prestbekken 02.05.2017 | 4,3 | 39,4 | <0,03 | 1,7 | 47 |
| 27.06.2017 | 4,2 | 26,8 | <0,03 | 1,4 | 26 |
| 23.08.2017 | | | <0,03 | 1,7 | 32 |
| 16.10.2017 | 4,5 | 27,4 | <0,03 | 1,7 | 29 |
| | | | | | |
| Stormyrbekken 02.05.2017 | 7,7 | 11,6 | 0,61 | 2,6 | 17 |
| 23.08.2017 | | | 0,67 | 3,4 | 15 |
| 16.10.2017 | 7,5 | 9,81 | 0,72 | 3,4 | 14 |
| Grunnsiøen, utløp | | | | | |
| 02.05.2017 | 7,6 | 6,86 | 0,5 | 3,9 | 9,1 |
| 23.08.2017 | | | 0,54 | 4,2 | 7,8 |
| 16.10.2017 | 7,4 | 5,52 | 0,59 | 4 | 7,9 |

| Diunsigen utløn 02 05 2017 | 7.6 | 6 32 | 0 44 | 43 | 82 |
|----------------------------|-----|------|------|-----|-----|
| 23.08.2017 | | | 0.42 | 3.4 | 7.2 |
| 16 10 2017 | 7.5 | 5 47 | 0,42 | 2.5 | 7,2 |
| | 7,5 | 5,47 | 0,47 | 5,5 | / |
| Stikkilhåa 02.05.17 | 7,5 | 6,63 | 0,44 | 4,3 | 9,9 |
| 23.08.2017 | | | 0,5 | 3,8 | 8 |
| 16.10.2017 | 7,5 | 5,64 | 0,49 | 3,7 | 8,1 |
| Hittersjøen utløp | | | | | |
| 02.05.2017 | 7,6 | 6,33 | 0,46 | 4,1 | 9,3 |
| 23.08.2017 | | | 0,48 | 3,8 | 7,9 |
| 16.10.2017 | 7,5 | 5,54 | 0,54 | 3,7 | 7,9 |
| Storhittersjøen utløp | 7,6 | 6,39 | 0,5 | 4,3 | 8 |
| 23.08.2017 | | | 0,52 | 3,8 | 7,2 |
| 16.10.2017 | 7,5 | 5,16 | 0,62 | 3,8 | 7,2 |
| Harsjøen utløp 02.05.2017 | 7,3 | 4,45 | 0,33 | 5,5 | 4,8 |
| 23.08.2017 | | | 0,37 | 4,7 | 5 |
| 16.10.2017 | 7,4 | 3,6 | 0,68 | 4,6 | 4,7 |
| Krestenbekken 27.06.2017 | 7,4 | 4,27 | 0,42 | 3,2 | 7 |
| Røbekken 27.06.2017 | 7,3 | 3,68 | 0,36 | 5,6 | 4,7 |
| Stikkilen 27.06.2017 | 7,4 | 4,74 | 0,47 | 4 | 6,7 |
| Sobsvollen 27.06.2017 | 7,5 | 5,79 | 0,6 | 3,6 | 11 |
| Sjøenden 27.06.2017 | 7,5 | 5,5 | 0,58 | 4,5 | 5 |
| Innlan Nordro Horoix | | | | | |
| 27.06.2017 | 7,2 | 3,06 | 0,28 | 5,9 | 3,3 |

F.2 Analyseresultater av avgangsmasser på Storwartz fra 1990

Tabell F2-1 Analyseresultater av vannløselig komponenter i avgangsmasser på Storwartz. Metallinnhold gitt i mg/kg (Arnesesen, R.T. 1990)

| | Dyp | pН | Kond | TS | Cu | Fe |
|-------|---------|------|------|------|-------|--------|
| Pr.Nr | cm | | mS/m | % | mg/kg | mg/kg |
| A2 | 0-10 | 6,52 | 227 | 91 | 0,023 | 3,88 |
| | 90-100 | | | | | |
| | 190-200 | | | | | |
| B2 | 0-10 | 3,11 | 318 | 74,1 | 24,5 | 22,30 |
| | 90-100 | | | | | |
| | 190-200 | | | | | |
| B3 | 0-10 | 5,32 | 262 | 93,5 | <0,02 | 42,00 |
| | 90-100 | | | | | |
| | 190-200 | | | | | |
| B4 | 0-10 | 3,71 | 180 | 72,9 | 13,6 | 6,30 |
| | 90-100 | | | | | |
| | 190-200 | | | | | |
| C2 | 0-10 | 3,36 | 328 | 73,9 | 14,8 | 454,00 |
| | 90-100 | | | | | |
| C3 | 0-10 | 5,07 | 258 | 66,5 | 0,26 | 134 |
| | 90-100 | 6,3 | 253 | 79,7 | <0,02 | 0,093 |
| | 190-200 | 6,37 | 230 | 81,7 | 0,02 | 0,024 |
| C4 | 0-10 | 6 | 196 | 72 | <0,02 | 14,9 |
| | 70-80 | 6,5 | 133 | 76 | <0,02 | 0,049 |
| Х | 5-100 | 5,72 | 265 | 77,7 | <0,02 | 512 |
| | 150-200 | 6,4 | 233 | 76 | <0,02 | 0,068 |
| | 250-300 | 6,4 | 229 | 74,8 | <0,02 | 0,046 |
| | 300-400 | 6,44 | 158 | 80,8 | <0,02 | 0,062 |

Tabell F2-2 Analyseresultater, tungmetallinnhold i avgangsmasser fra Storwartz. Oppsluttet med lunges væske. Resultatene er oppgitt i % av tørrstoffinnhold (Arnesen, R.T. 1990).

| | Dyp | Fe | Cu | Zn | S | Fe/S |
|-------|---------|------|------|------|------|------|
| Pr.Nr | cm | % | % | % | % | |
| A2 | 0-10 | 9,9 | 0,25 | 0,61 | 4,1 | 2,4 |
| | 90-100 | 8 | 0,07 | 0,34 | 3,3 | 2,4 |
| | 190-200 | 10,1 | 0,2 | 2,3 | 7,4 | 1,4 |
| B2 | 0-10 | 8,4 | 0,03 | 0,07 | 1,6 | 5,3 |
| | 90-100 | 7,9 | 0,08 | 0,35 | 1,7 | 4,6 |
| | 190-200 | 16 | 0,37 | 0,68 | 8 | 2 |
| B3 | 0-10 | 7,5 | 0,04 | 0,34 | 1,6 | 4,7 |
| | 90-100 | 10,1 | 0,13 | 0,64 | 2,1 | 4,8 |
| | 190-200 | 6,3 | 0,03 | 0,16 | 2,5 | 2,5 |
| B4 | 0-10 | 8,7 | 0,17 | 0,06 | 0,37 | 23,5 |

| | 90-100 | 7,2 | 0,06 | 0,3 | 1,4 | 5,1 |
|----|---------|------|------|------|------|------|
| | 190-200 | 5 | 0,02 | 0,16 | 1,7 | 2,4 |
| C2 | 0-10 | 5,1 | 0,04 | 0,15 | 1,4 | 3,6 |
| | 90-100 | 5,3 | 0,01 | 0,03 | 2,1 | 2,5 |
| C3 | 0-10 | 8 | 0,11 | 0,19 | 0,63 | 12,7 |
| | 90-100 | 8,1 | 0,12 | 0,35 | 2,7 | 3 |
| | 190-200 | 7,2 | 0,07 | 0,21 | 3 | 2,4 |
| C4 | 0-10 | 6,7 | 0,16 | 0,31 | 0,63 | 10,6 |
| | 70-80 | 9 | 0,19 | 0,54 | 1,4 | 6,4 |
| Х | 5-100 | 10,5 | 0,11 | 0,81 | 4 | 2,6 |
| | 150-200 | 10,7 | 0,11 | 0,5 | 3,8 | 2,8 |
| | 250-300 | 12,7 | 0,16 | 0,62 | 3,9 | 3,3 |
| | 300-400 | 15,2 | 0,2 | 0,5 | 7,5 | 2 |

F.3 Analyseresultater av avgangsmasser på Storwartz fra 1984

| Prnr | Dyp | Tørrstoff | pН | Kond | S | Fe | Cu | Zn | Pb | Cd | Ca | Mg |
|------|-----|-----------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| | cm | % | | mS/m | mg/g | ug/g | ug/g | ug/g | ug/g | ug/g | ug/g | ug/g |
| Sx1 | 15 | 76,1 | 4 | 41,5 | 6,6 | 383 | 13 | 59 | 0,55 | 0,19 | 6200 | 63 |
| Sx2 | 35 | 79,1 | 4,55 | 40,3 | 7,9 | 309 | 2 | 396 | 0,32 | 1,9 | 6300 | 132 |
| Sx3 | 55 | 70,6 | 7,17 | 18,5 | 2,2 | 15,4 | 0,31 | 2,98 | 0,1 | <0,01 | 2540 | 248 |
| Sx4 | 75 | 78,2 | | | | | | | | | | |
| Sx5 | 95 | 71,3 | 7,55 | 7,83 | 0,79 | 22,3 | 0,41 | 2 | 0,05 | <0,01 | 860 | 170 |
| Sx6 | 115 | 72,4 | | | | | | | | | | |
| Sx7 | 135 | 70,5 | | | | | | | | | | |
| Sx8 | 155 | 78,8 | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |

Tabell F3-1 Analyseresultater for vannløselige komponenter i avgangsmasser fra Storwartz.

Tabell F3-2 Analyseresultater av avgangsmassenes tungmetallinnhold oppsluttet med HNO₃ gitt i mg/g

| Prnr | Dyp | S | Fe | Cu | Zn | Pb | Cd | Ca | Mg |
|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | cm | mg/g |
| Sx1 | 15 | 19,6 | 99,6 | 0,34 | 1,63 | 54 | 1,6 | 8,1 | 27 |
| Sx2 | 35 | 23 | 108 | 0,59 | 3,81 | 52 | 10 | 8,8 | 32 |
| Sx3 | 55 | 22,1 | 97,2 | 0,8 | 4,25 | 54 | 8 | 13,6 | 31 |
| Sx4 | 75 | | | | | | | | |
| Sx5 | 95 | 27,1 | 100 | 0,52 | 5 | 84 | 12 | 16,4 | 29 |
| Sx6 | 115 | | | | | | | | |
| Sx7 | 135 | | | | | | | | |
| Sx8 | 155 | | | | | | | | |