

Betydelsen av fast löslighet i järn(hydr)oxider för fastläggning av potentiellt miljöstörande ämnen i askor

Rolf Sjöblom och Bengt Noläng

**Betydelsen av fast löslighet i järn(hydr)oxider
för fastläggning av potentiellt miljöstörande ämnen
i askor**

**The significance of solid solution in iron
(hydr)oxides for stabilization of elements
potentially harmful to health and environment**

Rolf Sjöblom, Tekedo AB, och Bengt Noläng, Ben Systems

Q9-736

Författarnas förord

Den här rapporten bygger på en komplicerad begreppsapparat som används främst av oorganiska kemister, geokemister och mineraloger. Inom dessa discipliner har man sedan länge arbetat med begreppet *fast löslighet*, d v s att spårämnesatomer (atomer av grundämnen som ingår i låga totalhalter) ofta företrädesvis går in i de kemiska ämnen som bildas av huvudelementen (de grundämnen som finns i höga totalhalter). Spårelementen uppträder som enskilda atomer här och där i dessa ämnen, och detta innebär i många fall en stark fastläggning och en låg tillgänglighet.

Komplexiteten är antagligen en huvudorsak till att fast löslighet ingått bara i ringa omfattning i tidigare studier av askors egenskaper ur hälso- och miljösynpunkt. Vi har i alla fall inte lyckats hitta så mycket i litteraturen om detta. Det finns många publikationer med termodynamiska beräkningar, men vi har inte hittat något fall där man inkluderat eller ens diskuterat effekten. Däremot tycks det vara en vanligt förekommande vanföreställning att även grundämnen som ingår i låga totalhalter bildar ämnen (faser) i vilka de ingår i höga halter.

Att förstå och kunna beskriva askors egenskaper ur hälso- och miljösynpunkt är naturligtvis av avgörande betydelse för såväl användning av askor som för deponering. Särskilt viktigt är det att identifiera mekanismer och förhållanden som kan tänkas innebära större påverkan än vad vi är medvetna om. Men det är också viktigt att få fram vilka marginaler som finns, och om det finns utrymme för mindre restriktiva bedömningar.

Det är därför som vi föreslagit och fått stöd för att göra den här studien.

Eftersom det råder olika uppfattningar inom miljöforskarvärlden om betydelsen av fast löslighet har vi valt att gå ganska grundligt till väga och också använda de begrepp och modeller för verkligheten som används av oorganiska kemister, geokemister och mineraloger.

Vi är medvetna att detta med nödvändighet innebär att vår rapport blir svårläst för icke-specialister. Vi beklagar detta djupt, särskilt som rapporten visar att fast löslighet troligen har en mycket stor praktisk betydelse för fastläggning av spårelement, och att fastläggningen i allmänhet bara blir bättre med tiden.

Vi hoppas ändå att de omständigheter som vi lyfter fram ska bidra till att askor kan kvalificeras för olika ändamål, och också skapa förtroende för beskrivningar av konsekvenser för hälsa och miljö.

Inte minst intressant är frågan om gruvavfall, där vi redovisar att om man kan tillhandahålla tillräckligt med buffrande material, så att porvattnet inte blir surt, samt järn och mangan i lämplig form, som kan utgöra sänkor för tungmetaller, så kan man få låga läckage. Många askor har sådana egenskaper.

Abstract

Fast löslighet innebär att spårelement inkorporeras i de faser som bildas av huvudelementen. Rapporten avser dels informationssökning, dels termodynamiska beräkningar. Den visar att fast löslighet i (hydr)oxider av järn och mangan troligen bidrar starkt till fastläggning och låg tillgänglighet. I samband med gruvavfall innebär askors pH-buffrande förmåga att gynnsamma betingelser kan skapas för detta.

Sammanfattning

Denna rapport visar att (hydr)oxider av främst järn, men också mangan, sannolikt har en avgörande betydelse för fastläggning av spårelement i askor genom fast löslighet. Även andra mekanismer kan ha betydelse.

Vilka faser (mineral) som bildas i askor styrs av huvudelementen. Spårelementen ingår i de flesta fall i dessa faser i fast löslighet, d v s spårelementatomerna förekommer kringspridda en och en, d v s var för sig, i dessa strukturer. De olika faserna tar upp olika mycket av spårelementen. Faser med höga halter järn samt mangan tar upp mycket mer av spårelementen jämfört med övriga faser. Detta gäller såväl faser som bildats vid höga temperaturer som de som bildats genom omvandlingar vid låga temperaturer.

Dessa omständigheter har varit kända inom oorganisk kemi, geokemi och mineralogi i decennier, men inget fall har påträffats där fast löslighet uppmärksammas i samband med askor och andra restprodukter.

I miljön, liksom i askor, fungerar (hydr)oxider av järn och mangan som effektiva sänkor för tungmetaller. Den huvudsakliga mekanismen för detta är fast löslighet som innebär en stark fastläggning.

Dessa slutsatser har dragits genom en bred genomgång av litteratur. Särskild tyngd har lagts på eventuella begränsningar samt på att verifiera att det som uppges om jord också är tillämpligt för askor. En viktig förutsättning för detta är att järn tillsammans med mangan ska finnas i överskott i förhållande till spårämnen. Detta villkor är uppfyllt i de flesta fall i askor.

I vissa fall kan effektiviteten ändå vara lägre:

- 1 Den är högre för låga spårämneshalter jämfört med höga
- 2 Kinetiken kan vara långsam
- 3 Det kan finnas konkurrerande reaktioner
- 4 Järn och mangan kan i vissa fall bilda kolloider som transporteras med vatten
- 5 Mikrobiell aktivitet och/eller organiska komplexbildare kan påverka

Slutsatserna har också dragits utgående från analys av möjligheterna till att göra termodynamiska beräkningar med beaktande av fast löslighet. För detta finns i stort sett inte några kommersiella program tillgängliga. I litteraturen har man ändå lyckats anpassa sina parametrar till experimentella data genom att (ofta felaktigt) anta att spårelementen bildar egna faser. Sådan modellering gäller således bara inom de parameterområden som definieras av data.

I rapporten görs modellering av zink med beaktande av fast löslighet, och resultatet visar att effekten är stor samt större ju lägre zinkhalten är. Modellering enligt en modell som överensstämmer med de verkliga mekanismerna har bättre förutsättningar för extrapolation utanför det område som definieras av befintliga data (d v s jämfört med ordinarie metodik, se föregående stycke).

Askor är av särskilt intresse i samband med gruvavfall eftersom de kan buffra pH och därmed skapa goda betingelser för fastläggning av tungmetaller genom fast löslighet i de järnföreningar som de innehåller.

Resultaten styrker att den klassningsmetodik som tillämpas för klassning enligt avfallsförordningen är tillräckligt försiktig.

Beträffande acceptans till deponi visar resultaten att riskerna sannolikt ofta blir kraftigt överskattade om analyserna görs på färsk aska.

Inför geoteknisk användning redovisas att det är angeläget att bestämma långtidsegenskaperna för askor och att det är dessa som sedan bör användas för platsspecifika utvärderingar av eventuella miljökonsekvenser.

Executive Summary

Introduction

Waste, recovered materials and by-products can sometimes contain such substances that - at least in higher concentrations - can have a negative effect on health and environment. Such substances are often referred to as pollutants. Pollutants are often regarded as substances of their own which from time to time attach on more or less inert other materials.

According to such a perspective, "pollutants" in ash may either attach themselves to surfaces, or form solids in which the trace elements are major elements. In concordance with such a simplified model, thermodynamic modelling is carried out using data for such solids. The literature on waste management and environmental protection rarely brings up the issue of solid solution.

Since decades, solid solution is well-known in the areas of inorganic chemistry, geochemistry and mineralogy. Solid solution implies that trace elements do not form phases in which they are major elements. Instead, it is the major elements that form the various phases, and the trace elements are accommodated into these phases through solid solution. This actually means that the trace elements are dispersed in the crystal lattices of these phases atom by atom, often means of by substitution.

The main benefit from a thermodynamic point of view of such a dispersion, or solid dissolution, is that it increases the entropy of the system, thus lowering the Gibbs free energy. The lower the abundance of a trace element, the greater the effect.

There are also enthalpy effects related to the relative affinities of the species mixed in a solid phase. If they go well together, solid solution will occur for any mole ratios. If they are moderately reluctant to mix, then there may be a gap with two different phases for intermediate mixing ratios.

It is well-known in the area of geochemistry, that (hydr)oxides rich in iron as well as manganese form sinks in nature for transition elements and to some extent also for heavy elements. Well-known examples include nodules at the bottoms of the seas which have iron (shallow seas) and manganese (deep seas) as major elements.

Purpose and scope

The purpose of the present report is to investigate the effects of solid solution with regard to trace elements in ashes. The investigation comprises literature searches as well as thermodynamic calculations which include the effects of solid solution. Such calculations are not possible or straightforward to make using available commercial computer codes.

The purpose is also to investigate why tailings from mining sometimes lead to very large releases of transition and heavy elements, whilst in other cases the environment is

surprisingly healthy. The latter is the case for the Falun mine which has been in operation for more than a millennium and which has had massive historical emissions and releases.

Thus, the work also includes the search for examples and explanations to releases as well as to containments of the pollutants.

Rationale for the work

Use of ashes from combustion and incineration for geotechnical purposes is only appropriate, and is only allowed, if the risk to health and environment can be shown to be insignificant. Limitations also apply to disposal of ash at landfills.

In many cases, adequate proof can be obtained using a "conventional" model as described briefly above. In other cases, it may be essential to know the margins, and thus a more elaborate reporting may be warranted. This may be the case, in particular, when long-term effects are to be assessed, in which case the improved stabilisation over time may become apparent by using a more detailed and fundamentally correct analysis.

The rationale for the work is also to test the robustness of the methodology used for classifying ash as hazardous or non-hazardous waste.

General information search

The general information search includes a geochemical background with the prerequisites for phase formation and substitution. The tendencies for incorporation are described with regard to size, charge, kinetics, temperature, redox conditions and alkalinity.

The various phases of iron oxides and iron hydroxides are described together with their individual solid solution behaviours. Some data is also provided for manganese (hydr)oxides.

A compilation is made for elements of interest with regard to soil.

Examples

The historical activities at the Falun copper mine are described together with the modern remediation. Mine tailings containing sulphides are investigated and the prerequisites for acid drainage are identified.

Historical emissions from old smelting facilities are investigated with emphasis on the stabilisation effects over long times.

Cesium-137 in soil is also investigated although caesium does not form appreciable solid solution with (hydr)oxides of iron and manganese. The rationale for including

caesium as well as its relative potassium is that they have been intensively studied in the literature and that there exists long-term data for caesium.

Since much of the information found relates to soil, a special section deals with ash and the issue of why soil may be a pertinent reference substance for ash. In particular, the role of iron in ash is illuminated.

Thermodynamic calculations

The prerequisites for thermodynamic calculations including solid solution are elaborated. This includes the mathematic formalism hinted at briefly in the introduction above.

Phase and solid solution behaviour with iron oxides are compiled for the following elements: zinc, lead, vanadium, chromium, nickel, cobalt, molybdenum, antimony and copper.

Calculations are carried out for zinc.

Conclusions

The hypothesis tested in the present report is whether or not (hydr)oxides of primarily iron but also manganese can accommodate and stabilise trace elements through solid solution. The conclusion is that the hypothesis is firmly confirmed by each of the approaches applied.

The conclusion is neither universal, nor unconditional, however, and one or more of the following reservations might apply in some cases:

- 1 The solid solubility might be limited, and therefore one may need to consider the ratio of trace element to (hydr)oxide of iron and manganese
- 2 The kinetics may be slow
- 3 There may be competing reactions, e g oxidation by oxygen in the surrounding air such that the pH-might become sufficiently low in order for iron-III to go into solution.
- 4 Iron may form or be included in colloids with contaminants in solid solution where the particles are being transported with the water. Natural analogues indicate, however, that such transport is often inefficient.
- 5 Iron (hydr)oxides in soil may be influenced by organic complexing agents such that trace elements are mobilised. However, such mechanisms are expected to be inefficient in ashes due to their lack of organic decomposable matter.
- 6 The conditions may be influenced by microbial activity. Again, such activity is expected to be low in ashes.

It is shown in the report that (hydr)oxides of iron and manganese behave as sinks or scavengers for trace elements - transition elements and heavy metals - in the environment. This is the case also for ashes. The main mechanism for this is solid

solution. The high efficiency of this mechanism is due to the corresponding high increase in the entropy, i.e. the increase in disorder associated with the dilution of the trace elements into the solid.

This effect decreases with decreasing temperature, and the reason for this is that the influence of entropy on the free energy is proportional to temperature. It should be noted that this is valid for a certain phase. However, phases formed at low temperature often contain hydroxide groups and/or hydrate water. This can be expected to have two effects. Firstly, because of the increased hydrogen bonding and the associated more lenient requirements on geometry, solid solution can be expected to be favoured relative to a dense-packed oxygen lattice (as is the case for most of the high temperature phases). Secondly, because of the lower bonding strength, and the associated lower activation energies, the entropy effect can be expected to be stronger.

Consequently, although the tendency to form solid solution increases with increasing temperature for any particular phase, this may not necessarily be the case when it is considered that different phases may form at different temperatures (and in the presence of water).

The kinetics are more difficult to assess as compared to the thermodynamics. The reaction rates are often high at combustion temperatures. The solid situations at high temperatures are frequently quenched during the rapid cooling of the fumes in a boiler. Some of the phases formed at high temperature are stable or metastable at room temperature and will thus maintain their elements in solid solution for a long time. Other phases undergo diagenesis (are dissolved and reprecipitated in different forms and compositions) in contact with water and air, and thus form new phases. They usually have different compositions relative to the parent materials, and thus the dissolution and precipitation is incongruent.

The distribution of the trace elements in such new phases depends on their affinity to the iron-rich phase formed. At high affinity, the solution is depleted of the trace element in question which, in turn, is enriched in the centres of the new grains formed. On further diagenesis, iron-rich phase with a low content of the trace element builds on outside the cores of the particles. In such cases, the trace element in question becomes very inaccessible to the pore water.

Dissolution and precipitation ensures that the kinetics are sufficient with regard to the trace elements, since they are involved simultaneously with the iron.

In certain cases, phases formed during combustion may be water soluble, in which case the initial leaching is expected to be high. However, such trace elements may undergo rapid hydrolysis and diagenesis, leading to incorporation into an iron (hydr)oxide phase. An example of this is zinc chloride.

No fundamental difficulties have been identified with regard to the possibilities to model solid solution in (hydr)oxides of iron and manganese. However, the following should be considered:

- 1 There are essentially no computer programmes commercially available that can be used for solid solution calculations
- 2 Data is insufficient in many cases
- 3 In practice, the different positions are not equivalent, and it may be cumbersome to sort out the mathematics for different elements at different degrees of occupation in different types of positions

It was possible, however, to calculate the chemical activity (proportional to concentration in dilute systems) of zinc ions in a water solution in contact with a mixed oxide of Zn(II)-Fe(III)-oxide. The concentration in contact with ZnFe_2O_4 was found to be lower than that in contact with ZnO , but decreased further in proportion to a decrease in the zinc to iron ratio in the mixed oxide. For a low zinc to iron ratio, this would indeed mean a very low concentration indeed of zinc ions in the pore water.

This may be highly significant for the behaviour in ash, since especially iron but often also manganese occur in ash at much higher abundances than the trace elements of interest. It should be noted, however, that iron in ash may occur in some other form than as magnetite (which relates to franklinite in the example in the previous paragraph).

For acceptance for landfilling and for environmental risk analyses associated with geotechnical utilization, this implies that the risks are probably grossly overestimated, if the leach tests are carried out on fresh ash. This is presently verified in a study financed by Avfall Sverige. This report shows that already after a week of ageing in contact with free pore water, the leaching of zinc, lead and copper decreases by about some order of magnitude.

For classification under the ordinance of waste, and into hazardous or non-hazardous waste, the conclusions imply that the method used is sufficiently cautious. Nothing has surfaced that might suggest that previously recommendations should be made more stringent.

For thermodynamic calculations, the results imply that one should be aware of the fact that although such calculations - as they are commonly carried out on ashes - may well show a good agreement between observed and calculated values, this should not necessarily be interpreted to mean that the description of the mechanisms involved is correct. Consequently, ordinary thermodynamic calculations cannot, in general, be extrapolated outside the area defined by the underlying data.

Such extrapolation may, however, be justified for thermodynamic calculations based on models that include solid solution provided that the fundamental description is essentially correct. The results in the present report may be used for evaluation of the credibility of results from thermodynamic calculations.

The challenges met so far with regard to studies of solid solution are not insurmountable. It is true that it is difficult to study many of the iron phases due to crystalline disorder. It is also a matter of fact that it takes time for ordered and well behaved iron phases to form, at least around room temperature. Recent studies in Japan

show, however, that much can be achieved by using electron microscopy in combination with elementary analysis on a micro scale using EDAX. Geochemists have shown that it is possible to study availability in soil, and the same methods can be applied to ashes.

Acid mine drainage may develop under certain conditions. Those conditions are known, and are described in the literature. The following remedial actions are warranted and appropriate:

- 1 To limit the availability of water and oxygen from the air such that the neutralisation with existing pH-buffering material may keep pace with the generation of acid
- 2 To add ash to the tailings such that a sufficient pH buffering capacity is achieved - also with regard to the kinetics involved
- 3 To add ash or similar to provide iron and manganese sufficient to sequester any heavy metals and similar released

Innehållsförteckning

1	INLEDNING.....	1
1.1	BAKGRUND	1
1.2	FORSKNINGSOMRÅDET OCH FORSKNINGSUPPGIFTEN	4
1.3	MÅL OCH MÅLGRUPP.....	5
1.4	OM DENNA RAPPORT M M	6
1.5	REFERENSGRUPPEN	6
2	INFORMATIONSSÖKNING.....	7
2.1	GEOKEMISK BAKGRUND	7
2.2	OM JÄRN(HYDR)OXIDFASER M M	12
2.3	JÄRN(HYDR)OXIDER OCH SPÅRÄMNEN	18
2.4	FÖREKOMSTFORMER OCH TILLGÄNGLIGHET FÖR OLIKA SPÅRELEMENT I JORD	21
2.5	OM MANGAN(HYDR)OXIDER.....	24
3	EXEMPEL.....	25
3.1	FALU GRUVA OCH PYRITHALTIGT GRUVAVFALL	25
3.2	HISTORISKA UTSLÄPP FRÅN SMÅLTVERK	30
3.3	CESIUM-137 I MARK	32
3.4	TRÄDBRÄNSLEBASERADE ASKOR	34
4	MÖJLIGHETER TILL TERMODYNAMISKA BERÄKNINGAR – FAST LÖSLIGHET.....	37
4.1	MODELLERINGAR AV LAKNINGSPROCESSER	37
4.2	TERMODYNAMIK FÖR FASTA LÖSNINGAR	38
4.3	ZINK	41
4.4	BLY	48
4.5	VANADIN.....	49
4.6	KROM.....	50
4.7	NICKEL.....	51
4.8	KOBOLT.....	54
4.9	MOLYBDEN	55
4.10	ANTIMON	56
4.11	KOPPAR	57
5	SLUTSATSER, REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	58
5.1	HYPOTEBEN VISAD	58
5.2	INFORMATIONSSÖKNINGEN	59
5.3	BEHANDLING AV GRUVAVFALL.....	61
5.4	TERMODYNAMISKA BERÄKNINGAR	61
5.5	KLASSNING ENLIGT AVFALLSFÖRORDNINGEN	62
5.6	ACCEPTANS TILL DEPONI	62
5.7	RINGA RISK	63
5.8	STÖD FÖR FRAMTIDA UTVECKLINGSARBETE	63
6	FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSARBETE.....	64
7	LITTERATURREFERENSER	65

1 Inledning

1.1 Bakgrund

1.1.1 Vad är en förorening?

Avfall, återvunnet material och biprodukter kan ibland innehålla sådana ämnen som i vart fall i högre koncentrationer kan tänkas påverka hälsa och miljö. Sådana ämnen betraktas som föroreningar. Intuitivt, samt medvetet eller omedvetet, uppfattar man föroreningar som något som finns utöver det egentliga materialet.

I Referens [1] anges t ex (i Figur 6-2) att föroreningar i jordar och sediment föreligger i någon av följande former:

- partikulärt
- vätskefilm på ytan av partiklar
- adsorberad på ytan
- absorberad
- i vätska i porer
- i fast substans i porer

En förorening betraktas vidare vara relativt tillgänglig i förhållande till perkolerande vatten. Exempelvis anger Referens [2] att en deponi bör ses som en komplex källa som kan avge föroreningar under decennier eller till och med århundraden. Under en sådan tidsrymd bör således sluttäckningen fungera så att utsläppen begränsas till vad natur och människor tål.

Om halten föroreningar är för hög, liksom lakningen, ska föroreningen i fråga ”stabiliseras” så att ett nytt material med godtagbara egenskaper bildas.

Ovanstående synsätt går ibland också igen när man ska bedöma när ett avfall upphör att vara avfall. Det består då dels av ett material av intresse, dels av ”förorening”. Om ”föroreningen” är annat än försumbar bedöms en produktionsrest enligt detta synsätt ofta vara ett avfall.

Det ovan redovisade förenklade synsättet är tillämpligt i många fall, men inte alla.

Om man t ex skulle se bly i aska som en ”förorening” enligt ovan, så kunde aska som är icke farligt avfall enligt avfallsförordningen, och som har en lakning strax under gränsvärdet för uppläggning på deponi för icke farligt avfall, kräva en fungerande sluttäckning under mycket lång tid.[3] I verkligheten föreligger bly i aska knappast i någon av de former som redovisas i uppräkningslistan ovan, och har också vanligen en lakning som är mycket lägre än vad som skulle förväntas enligt en ”föroreningsmodell”.

Eftersom zink är ett essentiellt ämne som människor och alla andra levande organismer behöver[4] så tas det upp preferentiellt av växter och förekommer följaktligen i förhöjda

halter i bioaskor. Lakningen av zink från bioaskor är dock ibland lägre än halten zink i porvattnet i ordinär jord.

I slagger från t ex ståltillverkning är ”föroreningarna” knappast heller bundna på något av de sätt som redovisas i uppräkningsen ovan.

Den förenklade modellen enligt ovan stämmer inte heller alltid för sådana föroreningar som redan spridits. Ett exempel redovisas i boken ”*Falu gruvas miljöhistoria*”[5] (”*The environmental history of the Falun mine*”[6]). Före täckningen av varphögar m m samt rening av det sura och förorenade lakvattnet så var vissa av vattendragen mer eller mindre biologiskt döda. Omgivningarna hade utsatts för enorma utsläpp under gruvbrytningens mer än tusenåriga historia, och det fanns tjocka sediment med höga halter av tungmetaller i bottarna. Efter täckningen av varphögarna m m så återhämtade sig emellertid vattendragen under loppet av bara några år och halterna tungmetaller i växter och djur sjönk mot, och i vissa fall även under, normala nivåer. Denna återhämtning skedde trots att ”föroreningarna” i sedimenten i stort sett var kvar.

1.1.2 Modellering av föroreningar

Föroreningar enligt uppräkningsen i föregående avsnitt modelleras ofta på endera eller båda av följande sätt

- som sorberat på ytan, eller
- som fast föroreningsfas

Förorening som är sorberad på ytan modelleras enklast med hjälp av en fördelningskoefficient, K_d , ofta oegentligt kallad jämviktskonstant, som anger fördelningen mellan sorberat material, i viktsandelar av den totala mängden fast substans, och material i lösning i antal viktsenheter per volymenhet, d v s:

$$K_d = S/C \quad (1)$$

Där

S = halten förorening i det fasta materialet (i t ex gram per gram), och

C = koncentrationen förorening i lösning (i t ex gram per liter)

Enligt denna modell blir prediktionen av spridning av förorening enkel genom att en förorening (under vissa antaganden) strömmar med en hastighet som är proportionell mot vattnets flödeshastighet dividerad med fördelningskoefficienten.[7]

Modellen med fördelningskoefficient är dock inte tillämpbar på fallet med en fast föroreningsfas. Då antar man i stället att föroreningen i fråga har en viss löslighet i vatten och att vattenfasen blir mättad med avseende på föroreningsfasen.

För organiska molekyler är det ofta samma ämne i den fasta fasen som de föroreningsmolekyler som finns i lösning. För föreningar med metalliska grundämnen sker ofta en dissociation i vattenlösning, och därmed uppkommer frågan om vilken kemisk sammansättning som den motsvarande fasta fasen har.

Helst skulle man naturligtvis vilja bestämma vilken fast fas som bildats. I praktiken är detta dock relativt komplicerat. Störst information om kemisk sammansättning och strukturell uppbyggnad kan man (i princip) erhålla med röntgendiffraktion. Denna metod är dock ganska okänslig, och är i praktiken inte användbar för halter förorening under några procent. Detta passar mindre bra för föroreningar i spårämnesshalter.

Därför är det betydligt vanligare att man i stället försöker få fram vilken fast fas som bildats genom termodynamiska beräkningar. Då använder man sig av databaser med kända energier för ett stort antal fasta faser och specier i lösning, och med stöd av dessa, samt lämplig programvara kan man räkna fram vilken fast fas som borde finnas. Databaserna är framtagna med stor omsorg ur omfattande mätningar i laboratorier på rena system.

Sådan metodik har t ex använts sedan många decennier för att uppskatta halter av spårämnen i havsvatten. När analystekniken utvecklades och man på 1960-talet började kunna mäta spårämnesshalter i havsvatten upptäckte man [22 (Avsnitt 9.03.2.1.6), 23-24] att beräknade teoretiska koncentrationer av nickel och andra spårämnen i havsvatten låg storleksordningar över uppmätta värden. Man kom fram till att det var partiklar som fungerade som sänkor för diverse övergångs- och tungmetaller och som överförde dem från kontinenterna till havsbottnarna.

Dessa partiklar bestod inte av faser i vilka spårämnena var huvudelement – det var ju sådana faser som man baserat sina beräkningar på – utan i första hand oxider av järn och mangan, i vilka spårämnena ingick i fast löslighet.[8] Det är numera välkänt att havsvattnets renhet beror på att många spårämnen fångas upp och bildar noder på havsbottnen, järnnoder vid måttliga djup och mangannoder vid större djup.[8] Mekanismerna är likartade på land.

Fastläggningen i noder innebär att spårämnena bakas in i järn- och manganoxiderna i fast löslighet, d v s de fördelas i atomär skala i hela strukturen. Detta kallas fast löslighet, och beskrivs ytterligare nedan.

Fenomenet är välkänt inom mineralogin och geokemin, men har inte fått lika stor uppmärksamhet inom miljökemin. Viktiga hinder gentemot tillämpning inkluderar att järnfaser ofta är svårkaraktäriserade, reaktioner ofta långsamma och beräkningar ofta komplicerade att utföra. Dessutom är det ofta svårt eller omöjligt att experimentellt verifiera frånvaron av låga halter av faser i vilka spårämnena är huvudelement. Ett ytterligare skäl kan vara att fast löslighet gynnas av höga temperaturer, och att man inte utan vidare kan dra slutsatser från högttemperaturdata vilka är lättare att erhålla.

”State of the art” när det gäller modellering inom ”miljökemiområdet” kan representeras av Referenserna[9-10] samt referenser i dessa. I princip ingår inte fast löslighet, men järn-aluminiumsystemet hanteras med bl a ”ytkomplexering” och ”ytutfällning” som kanske kan ha en liknande effekt jämfört med fast löslighet med avseende på till exempel zink. Det är en imponerande överensstämmelse som redovisas, särskilt i [10], men samtidigt är den svårbedömd eftersom vare sig kemisk sammansättning eller antalet variabler i förhållande till antalet frihetsgrader anges. Det förefaller vidare som

att askan varit färsk, och därmed inte kan förväntas ha samma egenskaper som åldrad aska (se nedan). Exempelen visar emellertid att det går utmärkt att utföra termodynamisk modellering samt reproducera rimligt realistiska data med befintlig metodik.

1.2 Forskningsområdet och forskningsuppgiften

Naturligtvis ska man välja synsätt och modeller som är så enkla som möjligt, men som samtidigt är tillräckligt utförliga för att tjäna det syfte som man har. I många fall – och kanske de flesta – är därför synsätt och metodik enligt ovan tillfyllest. Samtidigt bör man vara medveten om innebörden av de förenklingar som gjorts, och kunna bedöma när de förenklade synsätten och metoderna inte är tillämpliga.

Inom områdena strukturkemi och mineralogi finns en omfattande och detaljerad kunskap om oorganiska ämnens uppbyggnad, inklusive sådana ämnen som finns i askor från trädbaserade bränslen. Kunskapen innefattar strukturer som är delvis oordnade, och som har varierande kemisk sammansättning till följd av fast löslighet.

Inom geokemin och miljökemin finns kunskap om när och hur ämnen fastläggs i praktiken. Av särskilt intresse är naturligtvis exempel där potentiellt miljöstörande ämnen fastlagts, såsom är fallet t ex kring Falu koppargruva.

Även om modellering av fast löslighet knappast utförts inom miljökemin – i vart fall inte med denna benämning (och som författarna lyckats hitta i litteraturen) – så finns det en litteratur kring sådan modellering i jämförelsevis enkla faser som är lättare att studera. Ofta handlar det om sådana faser som finns vid höga temperaturer eftersom kinetiken då är gynnsammare. Detta innebär bl a att välartade och jämförelsevis stora kristaller kan studeras.

Forskningsuppgiften består i att söka information inom dessa områden samt – om möjligt – genomföra något exempel på modellering. I arbetet ska beaktas att de faser som finns i aska kan dels vara bildade vid hög temperatur, dels vid låg temperatur genom omlagring av högtemperaturfaser. Med låg temperatur avses här och i det följande sådana temperaturer där vatten kan bindas, dvs ofta under 100 °C.

Syftet är således att belysa betydelsen av fast löslighet i järn(hydr)oxider av potentiellt miljöstörande ämnen. Följande ämnen är av intresse V, Cr, Zn, As, Mo, Sb, Pb, Co, Ni och Cu.

Syftet är att bidra till klarställandet av den verkliga tillgängligheten för dessa ämnen. Denna utgör grunden för såväl bestämning av askors inneboende farlighet som analys av miljörisker i samband med användning. Detta gäller oberoende om aktuella askor ska deponeras eller användas och oberoende av om de ska användas som avfall eller som produkter. Klarställandet av verklig tillgänglighet är angeläget dels därför att ett gott miljömedborgarskap kräver en rimlig försiktighet och en god kunskap, dels därför att gängse metodik (korttidslaktester och spridningsberäkningar baserade på fördelningskoefficienter från korttidslaktester) i flertalet fall innebär kraftiga överskattningar av konsekvenserna.

Vissa aspekter tas inte upp i rapporten eller berörs endast kortfattat. Hit hör komplexbildning i vattenfas, mikrobiella processer och effekter till följd av den höga jonstyrkan i porvatten i aska. Dessa kan ha en mycket stor betydelse och måste därför beaktas i eventuellt fortsatt arbete. Komplexbildning i vattenfas kan hanteras med befintliga program för termodynamiska beräkningar. Jonstyrkan i aska är ofta mycket hög, och kan innebära stora svårigheter med att få rättvisande resultat eftersom data saknas. Mikrobiella processer kan visserligen inte sätta termodynamiken ur spel, d v s att alla kemiska system strävar mot den lägsta fria energin, men de leder ofta till helt andra (metastabila) reaktionsprodukter jämfört med motsvarande system utan biologisk aktivitet.

Det bör också påpekas att upptag av ämnen i fasta faser kan ske även på andra sätt än vad man vanligen betecknar med fast löslighet. Exempelvis har vissa smektit (en typ av lera), främst montmorillonit, förmåga till jonbyte inte bara utanpå de s k primära partiklarna utan även mellan silikatskikten i en sådan partikel. (En primärpartikel i montmorillonit motsvarar en kristallit in andra typer av strukturer).

Det finns även något som kallas LDH, vilket står för Layered Double Hydroxides. Dessa har såväl förmåga att absorbera anjoner som att fänga upp mellan de skikt som finns i strukturen.

Sådana eller liknande effekter kan tänkas förekomma i askor, och man har påträffat zeolit, som är goda jonbytare, i åldrade kolaskor. Frågor kring sådana upptag ligger dock utanför ramen för denna rapport.

1.3 Mål och målgrupp

Användning av askor för geotekniska ändamål, liksom uppläggning av askor på deponi får bara utföras under förutsättning att förfarandet är godtagbart med hänsyn till hälsa och miljö. Viktiga aspekter i sådana utvärderingar är potential för förorening (d v s halter och mängder) och tillgänglighet (mätt t ex med laktest). Även utvecklingen över tid är av intresse, och exempelvis anger naturvårdsverkets acceptanskriterier (NFS 2004:10) att "*I de fall nämnda testmetoder inte är tillämpbara skall en metod där kemisk jämvikt avses uppnås mellan avfall och lakvatten användas för jämförelse med likvärdiga gränsvärden*".

I de flesta fall är den nuvarande förenklade metodiken (jfr Avsnitt 1.1) försiktig så att problemen inte överskattas. Då kan det vara onödigt med fördjupning.

Ofta handlar det emellertid om huruvida en förorening kan tolereras med hänsyn till tilltänkt användning, eller om val mellan olika alternativ. En särskilt viktig fråga gäller utvecklingen över lång tid och om en tillfredsställande funktion kan säkerställas.

Denna rapport förutses komma till nytta genom att man kan bekräfta att befintlig metodik är tillfyllest.

Rapporten förutses också ge stöd för val av metodik för olika nu tillämpade användningar av främst trädbränslebaserade askor, men också andra bioaskor, askor från torv, samt askor från förbränning av avfall. Detta inkluderar att rapporten ger stöd för att visa att hälsa och miljö skyddas på ett tillfredsställande sätt.

Det finns dessutom grundade förhoppningar om att rapporten ska visa på goda förutsättningar för nya användningsområden för askor, t ex för neutralisering av rester från kanske historisk brytning och utvinning av metaller, samt fastläggning av potentiellt miljöstörande ämnen i järnrika faser i aska.

1.4 Om denna rapport m m

Denna rapport avser sökning och utvärdering av information kring fast löslighet i (hydr)oxider av främst järn men också mangan. En allmän genomgång av detta görs i Avsnitt 2, och exempel beskrivs i Avsnitt 3. Förutsättningarna för termodynamiska beräkningar redovisas i Avsnitt 4, där också vissa överslagskalkyler utförs.

Slutsatser redovisas dels i den löpande texten, dels i avsnitt 5. Förslag till fortsatta insatser lämnas i Avsnitt 6.

Avsnitt 1, är uppställt enligt gängse mönster hos Värmeforsk. Avsnitt 1.1 beskriver allmänt tillämpade synsätt och modeller inom miljökemiområdet. Dessa är enklare att tillämpa, men ger ibland inte en tillräckligt rättvisande beskrivning. Genom Avsnitt 1.1 ges läsaren möjlighet att jämföra med den mera komplicerade men också mera verklighetsnära bild som redovisas i resten av rapporten.

1.5 Referensgruppen

Arbetet har stötts av en referensgrupp som bestått av följande personer:

Jon Petter Gustafsson	Kungliga Tekniska Högskolan
Britt-Marie Steenari	Chalmers Tekniska Högskola
Henrik Bjurström	ÅF-Industry AB/Åforsk
Claes Ribbing	Svenska Energiaskor AB

Projektet har haft mycket glädje och nytta av den stora kunskapen hos och det starka engagemanget från referensgruppen. Författarna riktar ett varmt tack till referensgruppen för allt stöd till arbetet.

2 Informationssökning

2.1 Geokemisk bakgrund

De vanligaste elementen i jordskorpan visas i Tabell 1. De förekommer huvudsakligen i oxidform. En mycket enkel modell över hur atomerna packar sig i fasta ämnen är att de försöker minimera den elektrostatiske energin. Då kan man se alla elementen ovan som positivt laddade, medan syre är negativt laddat. Eftersom syre är negativt laddat har elektronernas inbördes repulsion större betydelse jämfört med positivt laddade element. Därför är syreatomer i oxider betydligt större än övriga element i förteckningen ovan. Ungefärliga jonradier m m framgår av Tabell 2.

Tabell 1. De vanligaste elementen i jordskorpan. Från Referens [11]

Table 1. The most common elements in the earth's crust. From Reference [11]

Ranking bland grundämnena	Element	Halt i jordskorpan vikts-%
1	Syre	46,1
2	Kisel	28,2
3	Aluminium	8,23
4	Järn	5,63
5	Kalcium	4,15
6	Natrium	2,36
7	Magnesium	2,33
8	Kalium	2,09
9	Titan	0,565
10	Väte	0,140
11	Fosfor	0,105
12	Mangan	0,095
13	Fluor	0,0585
14	Barium	0,0425
15	Strontium	0,0370
16	Svavel	0,0350
17	Kol	0,0200
18	Zirkonium	0,0165
19	Klor	0,0145
20	Vanadin	0,0120

Enligt [12] krävs för koordinationsstalet 4 ett minsta jonradieförhållande på 0,225, och för koordinationsstalet 6 krävs minst 0,414. Koordinationsstalet fyra innebär tetraedrisk koordination, d v s syreatomerna ligger som i hörnen av en tetraeder och den positiva jonen i mitten. Koordinationsstalet sex innebär oktaedrisk koordination, d v s metallatomen i mitten och fyra syreatomer i hörnen av en omgivande kvadrat, samt ett syre över och ett under kvadraten.

Tabell 2. Laddning, jonradier och högsta koordinationstal för ett antal vanliga element i jordskorpan.[13]

Table 2. Charge, ionic radius and highest co-ordination number for some common element in the crust of the earth.[13]

Element	Laddning i oxid	Jonradie Ångström	Radie- förhållande	Max ko- ordinationstal
O	-2	1,4		
Si	+4	0,39	0,278	4
Al	+3	0,51	0,364	4, 6
Fe	+3	0,64	0,457	6
Mg	+2	0,66	0,471	6
Ti	+4	0,68	0,486	6
Fe	+2	0,74	0,529	6
Mn	+2	5,71	0,571	6
Na	+1	0,97	0,693	8
Ca	+2	0,99	0,707	8
K	+1	1,33	0,950	8, 12

Många strukturer med oktaedrisk samt vissa med tetraedrisk koordination har syreatomerna i s k tätpackning. En tätpackning kan erhållas om likstora klot packas så tätt som möjligt i ett plan samt att ett likadant plan läggs ovanpå så att avståndet blir så litet som möjligt mellan planen. Ett tredje plan kan staplas på två principiellt olika sätt:

- 1 rakt ovanför det första planet, varvid så kallad hexagonal tätpackning erhålls.
- 2 I en position som är förskjuten i förhållande till de båda andra planen, vilket innebär kubisk tätpackning.

I båda fallen bildas ett stort antal tetraedriska och oktaedriska s k hål i vilka metalliska element kan gå in. Antalet hål av båda slagen är större än antalet syreatomer. Genom att det alltid finns ett överskott av hål så är det möjligt för atomerna i hålen att hoppa mellan dem. Frekvensen för sådana hopp ökar med ökad temperatur och kan även i övrigt variera kraftigt.

Det finns metodik för att utgående från grundämnessammansättning räkna fram vilka faser som är mest stabila. Överensstämmelsen är bäst för höga temperaturer. En viktig orsak till att det inte är lika enkelt vid låga temperaturer är att jordar ofta visar spår av högttemperaturmineral som inte omvandlats i kontakt med vatten och luft vid rumstemperatur. I starkt vittrade jordar kan mineralsammansättningen i stället vara påverkad av att vissa element bortförts preferentiellt med regnvattnet. Vanliga mineralsammansättningar i jord redovisas i Tabell 3.

Termerna mineral, kristallstrukturer och faser har likartad betydelse och används omväxlande i denna rapport.

Som särskilt framgår av förteckningen av primära mineral i Tabell 3, är antalet mineral som bildas ur en viss uppsättning grundämnen begränsat. Vid termodynamisk jämvikt ges antalet av Gibbs' fasregel, vilken kan skrivas [14]:

$$f = c + 2 - p \quad (2)$$

Där

f = antalet frihetsgrader

p = antalet faser

c = antalet grundämnen

Vid en viss temperatur och ett visst tryck är således maximala antalet faser lika med antalet grundämnen.

Det finns ett ganska stort antal kommatecken i formlerna i Tabell 3. Dessa betyder att de element som åtskiljs av kommatecken är utbytbara mot varandra, helt eller delvis. Icke stökiometriska sammansättningar och fast löslighet är således vanligen förekommande. Som tumregler gäller, [14] avsnitt 20-2, följande:

- 1 Ett spårelement kan i stor utsträckning ersätta ett huvudelement om jonradierna inte skiljer mer än 15 %.
- 2 Joner med olika laddning substituerar mot varandra under förutsättning av att deras radier är ungefär lika (jfr punkt 1) och att laddningsskillnaden kan kompenseras genom en annan substitution.
- 3 (Se källan [14] för ytterligare villkor).

Det förekommer mera fast löslighet än vad som direkt framgår av tabellen. Exempelvis är natrium och kalcium helt utbytbara mot varandra i albit och anortit. Detta stämmer med tumreglerna ovan eftersom jonradierna för natrium och kalcium är nära lika (se Tabell 2) och eftersom laddningen skiljer med bara en enhet.

Substitution är naturligtvis nära besläktad med fast löslighet genom att partiell substitution innebär fast löslighet.

Men punkterna 1-3 ovan innebär också att olika ämnen kan helt eller delvis utesluta varandra i olika faser. Det kan särskilt noteras att järnrika mineral mer eller mindre kan sägas bilda en egen grupp, i jordsammanhang ofta benämnd "mörka mineral".

Mörka mineral är typiskt kraftigt anrikade med avseende på sådana spårämnen som har jonradier som ligger nära dem hos järn. Ett antal sådana spårämnen, tillsammans med deras jonradier finns redovisade i Tabell 4.

Mörka mineral kan ofta separeras från andra mineral i jord med fysikaliska metoder. Analyser visar då – som väntat - på förhöjda halter av huvudämnena järn, magnesium och mangan i dessa fraktioner jämfört med övriga fraktioner, samt förhöjda halter av de spårämnen i Tabell 4 som har jonradier nära dem hos järn.

Tabell 3. Mineral som är vanligen förekommande i jord, efter [13,15]. Högtemperaturmineralen har bildats ur helt eller delvis smält material, medan lågtemperaturmineralen har bildat ur högtemperaturmineral vid låg temperatur. De kallas också primära och sekundära mineral.

Table 3. Minerals commonly occurring in soils, after [13,15] The high temperature minerals have formed from partially or wholly melted material while the low temperature minerals have been formed from the high temperature minerals at low temperature. They are also called primary and secondary minerals, respectively.

Primära mineral	
Kvarts	SiO_2
Muskovit	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Biotit	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Fältspater	
Ortoklas	KAlSi_3O_8
Mikroklin	KAlSi_3O_8
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Anortit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Amfiboler	
Tremolit	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Pyroxener	
Enstatit	MgSiO_3
Diopsid	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$
Rhodonit	MnSiO_3
Olivin	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Epidot	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$
Turmalin	$(\text{Na,Ca})(\text{Al,Fe}^{3+},\text{Li,Mg})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})\text{OH}$
Zirkon	ZrSiO_4
Rutil	TiO_2
Magnetit	Fe_3O_4
Ilmenit	FeTiO_3
Hypersten	$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$
Sekundära mineral	
Lermineral	
Kaolinit	$\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Montmorillonit	$\text{M}_x(\text{Al,Fe}^{2+},\text{Mg})_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$; $\text{M}=\text{Na,Ca}$ mellan skikten
Vermikulit	$(\text{Al,Mg,Fe}^{3+})_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Klorit	$\{\text{M Al}(\text{OH})_6\}(\text{Al,Mg})_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH,F})_4$
Allophane	$\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Imgolit	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$
Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Ferrihydrit	$\text{FeHO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Böhmite	$\gamma\text{-AlOOH}$
Gibbsit	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$
Pyrolusit	$\beta\text{-MnO}_2$
Birnessit	$\delta\text{-MnO}_2$
Dolomit	$\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$

Tabell 4. Jonradier för spårämnen m fl, Ångström. Data från Referenserna [12-13,16-17]. Jonradierna avser oktaedrisk koordination. För annan koordination kan man göra smärre justeringar.

Table 4. Ionic radii for trace elements and some others, Angstrom. Data from References [12-13,16-17]. The radii refer to octahedric co-ordination. Minor adjustments may be made for other co-ordinations.

Ox tal	I	II		III		IV
Spin		lågt	högt	lågt	högt	
Na	1,02					
K	1,38					
Mg			0,72			
Ca			1,00			
Al					0,53	
Ti			0,86*		0,67*	0,61
V			0,79		0,64	0,63
Cr		0,73	0,82		0,62	
Mn		0,67	0,82	0,58	0,65	
Fe		0,61	0,77	0,55	0,65	
Co		0,65	0,74	0,53	0,61	
Ni			0,70	0,56	0,60	
Cu			0,73			
Zn			0,75			
Mo						0,70
Cd			0,95			
As					0,58	
Sb					0,76	
Pb			1,18			
Cs	1,70					
Ba			1,36			

* ovanligt oxidationstal

Spårämnena ingår ofta i de faser som definieras av huvudelementen (d v s järn, magnesium, syre m fl element) i form av fast löslighet. Detta innebär att de får en lägre kemisk potential (systemet får en lägre fri energi) i dessa ämnen jämfört med om de förelegat i form av faser i vilka de varit huvudelement..

Detta innebär att jämviktsskoncentrationen i porvattnet i jorden blir låg. Referens [18] redovisar t ex uppmätta sådana koncentrationer för spårämnena zink, koppar och molybden samt jämför dem med de koncentrationer som man skulle få om spårämnena i stället skulle bildat egna faser. Uppmätta värden hamnar lägre än teoretiska, utom i något fall där järn och syre utgör huvudämnena. Denna fråga behandlas vidare i Avsnitt #2.3.

2.2 Om järn(hydr)oxidfaser m m

I föregående avsnitt redovisades hur järnrika faser uppkommer i naturen samt hur spårämnen kan preferentiellt inkorporeras i sådana strukturer. Det återstår dock att närmare beskriva drivkrafterna för detta samt kinetiken och temperaturberoendet. Vidare behövs en redovisning av redoxförhållandena, eftersom järn är det enda bland de element som förekommer i halter över 0,2 % i jordskorpan som kan ha fler än ett oxidationstal i miljön. Som framgår av Tabell 1 ingår järn med hela 5,63 % och är det fjärde vanligaste elementet.

2.2.1 Drivkrafter för inkorporering

Mer om drivkrafter för inkorporering återfinns i Avsnitt 3 där möjligheter till modellering av fast löslighet redovisas.

Vilka kombinationer av element (grundämnen) som naturen eftersträvar att bilda i ett visst system styrs av termodynamikens lagar. Den kombination som inte ändras utan påverkan utifrån är den som har lägst fri energi. Gibbs' fria energi ges av följande formel:

$$G = E - TS + PV \quad (3)$$

Där

G = Gibbs' fria energi

E = den inre energin

T = absoluta temperaturen

S = entropin

P = trycket

V = volymen

Skillnaden i inre energi, ΔE , mellan två tillstånd svarar mot den värmemängd som avges eller upptas för en process där systemets volym hålls konstant. $P\Delta V$ svarar mot tryck-volymsarbetet, dvs den energi som systemet avger då dess volym ändras vid konstant tryck P. Den värme som upptas eller avges för en process som sker vid konstant tryck kallas förändring i entalpi, ΔH .

$$H = E + PV \quad (4)$$

Där

H = entalpin

Entropins betydelse är lite svårare att beskriva. Lösning av koksalt i vatten innebär ett helt obetydligt tryck-volymsarbete. Temperaturen blir något lägre efter upplösningen, och alltså kunde man tänka sig att reaktionen inte borde kunna ske eftersom den är endotermisk (upptar värme). Det går emellertid utmärkt att lösa koksalt i vatten (i vart fall upp till ca 36 gram / 100 ml). Skälet är att naturen strävar efter oordning. Detta beror på att oordnade tillstånd är mera sannolika än ordnade eftersom det finns många fler av dem. Eftersom besättningen av tillstånd med förhöjd energi ökar med ökad temperatur får entropin större betydelse ju högre temperaturen blir.

För ett spårelement som enligt Avsnitt 2.1 kan passa in i en järnoxidstruktur finns många positioner att välja på. Den specifika entropivinsten, d v s entropin per mol spårelement, kan därför bli mycket hög vid fast löslighet. Därmed kan halten i andra faser, t ex en omkringliggande vattenfas, bli mycket låg, och hypotetiska faser i vilka spårämnet är huvudelement mycket instabila.

Denna aspekt reds ut i detalj i Avsnitt 3.

2.2.2 Om kinetik

Det finns antagligen hundratals programvaror för beräkning av vilka kemiska tillstånd som är stabilast, och ofta får beräkningar ersätta experiment. Något motsvarande finns inte när det gäller kinetiken, d v s hur snabbt ämnen reagerar med varandra. Det finns naturligtvis Arrhenius' reaktion[19-20]:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/RT) \quad (5)$$

Där

τ = reaktionshastigheten, här uttryckt i antal gånger en viss bindning bryts och sluts per sekund

τ_0 = en konstant, som är relaterad till en slags vibrationsfrekvens

ΔE = aktiveringsenergin

R = allmänna gaskonstanten

T = absoluta temperaturen

För att denna ekvation ska kunna användas krävs att man kunnat få fram aktiveringsenergin på något sätt. Dessutom utgår den bl a från att reaktionen i fråga bara styrs av en mekanism och att denna är av första ordningen.

Det går naturligtvis att bestämma aktiveringsenergier experimentellt, och med mycken möda kan man i dag ibland också räkna ut aktiveringsenergier teoretiskt. I stort får man dock tillstå att det i allmänhet är svårt att göra några mera bestämda förutsägelser om kinetiken.

Det finns dock lite allmänna riktlinjer. Kovalenta bindningar hänger t ex ofta samman med högre aktiveringsenergier jämfört med jonbindningar och vätebindningar. Ofta är inte själva reaktionen det hastighetsstyrande, utan transporten. Ofta är det betydligt enklare att göra prognoser över t ex diffusion än själva reaktionen.

Det finns en allmän samvariation mellan bindingsenergi och kinetik, men inget egentligt samband. I t ex monometylammoniumklorid reduceras aktiveringsenergin för reorientering av katjonen från 32 till 4 kJ/mol i samband med en fasövergång samtidigt som bindingsstyrkan – verifierad med mätningar av vibrationsfrekvenser för N-H-sträcksbanden – förblir ungefär densamma.[20]

Den viktigaste orsaken till att man ser samband mellan bindingsenergi och aktiveringsenergi kan vara att om bindingsenergin är hög så kanske en stor mängd värme avges vid reaktionen i fråga, och då höjs temperaturen, vilket i sig leder till snabbare reaktioner.

Slutsatsen är att det är svårt att förutsäga kinetiken, och vanskligt såväl att anta att spårämnen kan diffundera in i järnfaser, som att de inte kan göra det.

Slutsatsen är också att det kan göra en mycket stor skillnad om spårämnet funnits samtidigt som den järnrika fasen bildats, då det ju finns goda skäl att anta att den kan ha inkorporerats.

Ytterligare en slutsats är att om ett spårämne blivit inkorporerat, och om kinetiken är mycket långsam, så har spårämnet troligen fastlagts på ett mycket effektivt sätt.

Frågan om kinetik diskuteras även i Avsnitt 2.2.3.

2.2.3 *Temperaturens betydelse*

Temperaturen har betydelse på flera sätt;

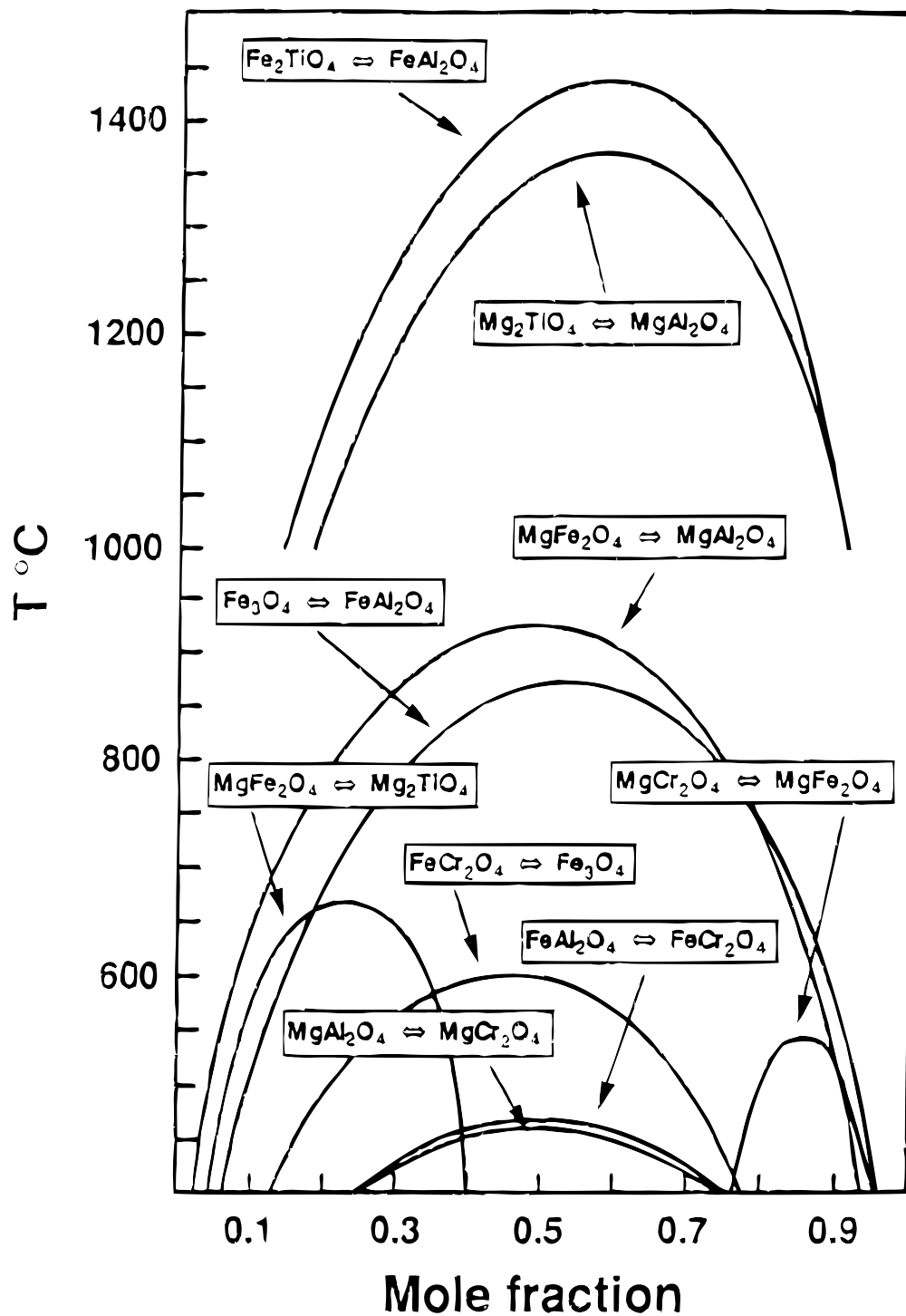
- Hydrat- och hydroxidvatten ingår bara vid låga temperaturer. Innehåll av sådant vatten kan innebära att jonrörelser underlättas.
- Förhöjd temperatur innebär att aktiveringsenergiesgränser lättare överskrids, d v s reaktioner kommer till stånd och med högre hastighet.
- Entropin ökar, vilket innebär att drivkraften till fast löslighet ökar

Inga uppgifter har påträffats beträffande jonrörlighet genom hydratiserade faser. Anledningar till detta kan innefatta att sådana faser är dåligt kristalliserade, och att egenskaperna är kraftigt beroende på betingelserna. Eftersom lösligheten för järn-III i vatten är mycket liten vid normala och höga pH-värden ställer jämvikter in sig långsamt.

Bidragande orsak är troligen också att magnetit (Fe_3O_4) och hematit (Fe_2O_3) är stabila från rumstemperatur och till höga temperaturer ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$), kristalliserar väl, och att jämvikter inställer sig på bekvämt korta tider vid temperaturer över några hundra grader. Dessutom har magnetit den kubiska spinellstrukturen med hög symmetri som är jämförelsevis enkel att undersöka.

Det finns en betydligt större litteratur kring magnetit (Fe_3O_4) jämfört med hematit vilket förefaller naturligt mot bakgrund av att vulkaniska bergarter (som bildats vid hög temperatur) normalt innehåller några procent magnetit men inte någon hematit.

Det finns således ett stort antal undersökningar av fast löslighet i spineller som innehåller järn, se t ex [21-27].



Figur 1. Jämförelser mellan beräknade blandningsluckor för några spineller. Från Referens [22]

Figure 1. Comparison of calculated miscibility gaps for some spinels. From Reference [22]

En första fråga är naturligtvis om fasta lösningar bara är stabila vid höga temperaturer, eller om de också är det vid låga (och därmed också kan bildas vid låga temperaturer om kinetiken tillåter). Blandbarhetsdata för ett antal spineller visas i Figur 1. Som framgår av figuren liksom av det textmaterial som genomgått har magnetit större jonrörlighet och större blandbarhetsintervall än de flesta övriga spineller. Figuren tolkas så att den ger stöd för fast löslighet för spårämnen i procenthalter.

För den händelse att lösligheten inte är tillräckligt stor kan en ny spinell bildas. Detta finns redovisat i Referens [25] där en zinkjonhaltig vattenlösning i kontaktades vid 260 °C med ett kromlegerat rostfritt stål med ett passiviserande oxidskikt innehållande spinellen magnetit (Fe_2O_3) och krom-järn-spinell, FeCr_2O_4 . Zinkjonerna reagerar då med de befintliga oxiderna och bildar två nya spineller den ena med formeln $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1-n}\text{Zn}_n\text{Fe}_2\text{O}_4$, $n = 0.05$, och den andra med samma principalsammansättning, men med $n = 0.6$.

Som framgår av [18] är Franklinit (ZnFe_2O_4) mycket stabil och zink i denna form har en mycket ringa lakning.

Litteraturen [21-27] pekar på att snabba omvandlingar i spineller vanligen kräver temperaturer över flera hundra grader. Detta innebär dock ingalunda att man kan räkna bort spinellbildning vid och kring rumstemperatur. Förutom det nyss nämnda exemplet [25] med spinellbildning vid 260 °C redovisar Referens [24] att spinellkristaller odlats i saltsmälta vid 400 °C. (Dessa betingelser påminner inte om asksmälta).

Slutsatsen för magnetit är således att den fasta lösligheten troligen räcker för att binda spårämnen vid och kring rumstemperatur. Om den inte skulle räcka så kan nya och stabila faser bildas. Man kan förutse att reaktionerna tar lång tid, men å andra sidan är det uppträdandet på lång sikt som ofta är mest intressant. Analysen ovan gäller omvandlingar mellan och i ämnen som är relativt väl kristalliserade. Som redan nämnts tar det lång tid för järn(hydr)oxider att bilda välartade kristaller vid och kring rumstemperatur. Därför är det troligt att det i verkligheten handlar om betydligt mera reaktiva utgångsmaterial än vad som använts i de studier som påträffats.

Magnetit är den järnoxid som bildas när järn får stå i kontakt med vatten i frånvaro av syre (inklusive luft) och under utveckling av vätgas.[28] Bildningen sker mycket långsamt. I närvaro av luft är i stället hematit (Fe_2O_3) och goethit (FeOOH) stabila. Goethit är dock bara stabil runt rumstemperatur.[29] Det är välkänt att järn oxideras snabbt i kontakt med fuktig luft.

Hematit förefaller kunna ta upp andra oxider i fast löslighet på liknande sätt som den mera undersökta magnetiten. Enligt t ex [21,30] så uppvisar hematit partiell eller fullständig fast lösningar med korundum (Al_2O_3), eskolatit (Cr_2O_3) och karelianit (V_2O_3). Enligt [31] gäller detta också för krom. Referens [21] anger vidare att lösligheten kan vara så låg som några få molprocent vid låga temperaturer, men påpekar samtidigt att 15 % korundum kan vara löst i hematit i jord. Detta anges dock kunna vara resultatet av att hematiten bildats ur aluminiumhaltig goethit, varför den kan vara

metastabil. Det sagda indikerar att den fasta lösligheten vid låga temperaturer kan vara hög i hydratiserade oxider såsom goethit (FeOOH).

Slutsatsen för hematit-goethit är således att lösligheten kan vara begränsad i hematit vid låga temperaturer. Detta kan dock innebära att spårämnen får plats samt att andra faser med högre halter kan bildas om halterna spårämnen skulle råka vara höga.[29] Goethit – som vid rumstemperatur och normala vattenförhållanden är ungefär lika stabil som hematit[21] har däremot sannolikt en högre förmåga till fast löslighet, och kan rimligen stabiliseras av förekomst av spårämnen. Ytterligare uppgifter om Goethit redovisas i Avsnitt 2.3.

2.2.4 Betydelsen av redoxförhållanden och pH

Järn är det enda av de vanligaste grundämnena i jordskorpan som uppvisar varierande oxidationstal i vanliga markmiljöer, i vilka järn kan uppvisa oxidationstalen II och III.

Eftersom jordlager ibland kan utarmas på järn när betingelserna är reducerande kan det vara frestande att dra slutsatsen att järn-II-(hydr)oxid bildas vid låga redoxpotentialer och att dessa är lösliga i vatten. Detta stämmer dock inte.

Det har nämnts redan tidigare att järn i kontakt med vatten utan tillgång till syre leder till bildning av magnetit under vätgasutveckling. I magnetit har järn en blandning av oxidationstal, d v s mellan II och III. Magnetit är elektriskt ledande och valenselektronerna är delvis delokaliserade. Detta hjälper till att stabilisera denna strukturtyp. Wüstit (FeO) är inte stabil vid rumstemperatur utan sönderfaller i elementärt järn och magnetit.

Pourbaixdiagram visar ändå upp Fe^{2+} för måttligt höga pH-värden i reducerande miljö i vattenlösning. Detta beror på att löslighetsprodukter som innehåller järn-III är så små att järn-II dominerar i lösning. I fast järn(hydr)oxid är dock oxidationstalet högre än II. (Järn-II-mineral kan dock förekomma i reducerande miljö i mark, t ex siderit (FeCO_3).)

Men hur kan då den järnfria blekjorden bildas i jordmånen podsol¹? Svaret är att det är organiska ämnen i grundvattnet komplexbinder järn-III och för det vidare till det underliggande lagret. Där oxideras de organiska komplexbildarna varvid järnet faller ut och ger rostjorden dess rödaktiga färg. Sådana förhållanden bildas knappast i askor.

Vad som styr lösligheten hos järn i grundvatten beskrivs närmare i [32]

Det som framförallt kan få järn(hydr)oxider att gå i lösning är i stället kombinationen av låg redoxpotential och mycket lågt pH. Sådana förhållanden kan bildas i samband med vittring av pyriter (metallsulfider). Detta avhandlas i Avsnitt 3.1.

¹ Podsol = Jordmån som framförallt finns i barrskogar på norra halvklotet. Ca hälften av Sveriges yta utgörs av podsol.

2.3 Järn(hydr)oxider och spårämnen

2.3.1 Inledning

Man kan skilja mellan åtminstone tre olika typer av fasta lösningar i järn(hydr)oxider, baserade på bildningssätt och historik.

- 1 Järnoxider som finns i högttemperaturmineral, d v s från rester av vulkaniska bergarter.
- 2 Järn(hydr)oxider som nyligen fällts ut och som utgör gel med hög energi och stor yta
- 3 Järn(hydr)oxider som genererats genom åldring av järnhydroxidgel kring rumstemperatur.

Det har nämnts ovan att nyligen utfällda järn(hydr)oxider ofta har en oordnad struktur, medan högttemperaturmineralen ofta har väl utvecklade mineralpartiklar. Järn(hydr)oxider som åldrats kring rumstemperatur kan ha såväl välordnade atomstrukturer som oordnade, beroende på kemisk sammansättning, tillgång till vatten och tid för åldring.

Diverse andra ämnen kan fastläggas eller associeras på olika sätt.

- 1 De kan ha varit med när hög- respektive lågttemperaturmaterialet bildades
- 2 De kan ha kommit till nyligen och således bara associerats på eller nära ytor

Diverse andra ämnen som inkorporerats enligt (1) ovan är troligen väl fastlagda, och ger sig antagligen inte till känna i ett lak- eller kontakttest. I stället ser man resultatet av de reaktioner som kan äga rum snabbt. I sådana försök spelar nyligen utfälld järn(hydr)oxidgel en stor roll eftersom den har en stor yta, och därmed också en hög utbyteskapacitet med avseende på snabba förlopp.

Eftersom denna rapport främst handlar om fast löslighet hänvisas läsaren till t ex Referens [29], kapitel 11 för detaljerad information om sådana förlopp.

Nyutfälld järn(hydr)oxidgel omvandlas efterhand till mera kompakta och ordnade strukturer, i vilka de element som absorberats i gelen enligt olika mekanismer inkorporeras.

Det har redan redovisats ovan att högttemperaturmineralen har stora löslighetsintervall, och att dessa fasta lösningar är frusna metastabilt i sådana mineral. De vittrar mycket långsamt och släpper ifrån sig lösta element i samma takt som de vittrar.

Bland lågttemperaturmineralen är goethit (FeOOH) av särskilt intresse eftersom detta mineral bara är stabilt kring rumstemperatur. Hög fast löslighet i goethit kan därför omöjligt tillskrivas jämvikter som inställt sig vid höga temperaturer och som sedan frusits genom snabbkyllning. Möjligen kan det finnas ett modermineral som omvandlats till en metastabil dotter, men sådana effekter kan knappast vara styrande annat än i undantagsfall. Framställningen fokuseras därför mot goethit i det följande.

En sammanställning över faser, och hur de övergår i varandra återfinns i Figur 13.1 i [33].

2.3.2 Järnoxider och järnhydroxider

Här följer beskrivningar av några järn(hydr)oxider i urval.

Hematit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, är isostrukturell med korundum (Al_2O_3). Syreatomerna har hexagonal tätpackning, och järnatomerna har oktaedrisk koordination. Hematit som syntetiserats eller bildats vid låg temperatur kan innehålla OH-grupper. Vid hög sådan besättning kan hematit kallas hydrohematit.

Magnetit, Fe_3O_4 , har som tidigare nämnts spinellstruktur med kubisk tätpackning av syreatomerna. Den innehåller såväl tvåvärt som trevärt järn och är ofta icke-stökiometrisk.

Maghemit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, har en struktur som liknar magnetit, men alla eller de flesta av järnatomerna är trevärda.

Wüstit, Fe_{1-x}O , $0,83 < x < 0,95$, är stabil vid temperaturer över 567 °C. Vid långsam kylning disproportionerar den till järnmetall och magnetit. Fasen har nära natriumkloridstruktur.

Goethit, $\alpha\text{-FeOOH}$, är isostrukturell med diaspor. Strukturen består av rader av anjoner, dvs syreatomer och OH-grupper. Varje järnatom är omgiven av tre syreatomer och tre OH-grupper, vilket innebär oktaedrisk koordination. Icke-linjära vätebindningar sträcker sig diagonalt genom tomma katjonställen (så kallade "hål"). Röntgenreflexer från goethitkristaller uppvisar ofta tecken på inre oordning.

Lepidokrocit, $\gamma\text{-FeO(OH)}$ är isostrukturell med böhmit ($\gamma\text{-AlO(OH)}$), men till skillnad från böhmit som har en tunnelstruktur så har lepidokrocit en skiktstruktur. Syreatomerna har kubisk tätpackning, men strukturen är ortorombisk. Liksom goethit har lepidokrocit en struktur med dubbelkedjor av oktaedra med järn i mitten och syre och hydroxylgrupper i hörnen. Skikten hålls samman med vätebindningar.

Akaganeélit, $\beta\text{-FeO(OH)}$, skiljer sig från alla andra järn(hydr)oxider genom att syreatomerna inte är tätpackade utan är arrangerade i så kallad kubisk ytcentrerad packning, vilket innebär att densiteten är lägre. Strukturen består av dubbelkedjor av järn-oktaedra. Strukturen innehåller också tunnlar där anjoner (syreatomer) fattas.

Ferrihydrit. Såväl naturlig som syntetisk ferrihydrit har ringa ordning, och graden av ordning kan också variera kraftigt mellan olika prover. Det har varit svårt att fastställa atomarrangemangen (kristallstrukturerna) på grund av oordningen, och flera olika strukturer har föreslagits.

Fe(OH)_2 . Strukturen består av Fe(OH)_6 oktaedra vilka ockuperar hälften av de oktaedriska hålen i strukturen. Upp emot en tiondel av järnet kan oxideras till järn-III.

2.3.3 Fast löslighet för olika element i olika mineralfaser

Enligt [29] kan järn-III med oktaedrisk korordination i järn(hydr)oxidstrukturer ersättas med andra atomer med samma laddning under förutsättning att radien inte skiljer mer än 18 %. Isomorft utbyte (fast lösning) av järn i järn(hydr)oxider har observerats för ett stort antal katjoner såväl i naturen som på laboratoriet. Såvitt känt anges [29] alla dessa fasta lösningar ha stora blandningsintervall.

Förutom trevärda katjoner kan även katjoner med laddningar +2 och +4 gå in i en järn-III-oxidstruktur, men andelen sådana joner begränsas då vanligen till < 10 %. Det har föreslagits att protoner kan gå in i och ur dessa strukturer för att kompensera eventuella skillnader i laddning. Även bly-IV och titan-IV kan inkorporeras.

En sammanfattning av fast löslighet i olika järn(hydr)oxidfaser redovisas i Tabell 5.

Tabell 5. Fast löslighet för olika katjoner i olika järn(hydr)oxider. Efter [29].

Table 5. Solid solubility of different cations in different iron(hydr)oxides. After [29].

Järn(hydr)oxid	Substituerande katjon		
	tvåvärd	trevärd	fyrvärd
goethit	Ni Zn Cd	Al Cr Ga V Mn Co Sc	Pb Ge
lepidocrokit		Al	
akaganéit	Cu Ni	Mn	Si
δ-FeOOH	Ni Co Zn Cd Mg Ca	Mn	
hematit	Ni Cu	Al Cr Mn Rh Ga In Nd	Ge Sn Si Ti
magnetit	Mn Ni Cu Co Zn Ca	Al	Ge
maghemit		Al	Ti Sn

Maximal rapporterad substitution i goethit redovisas för ett antal olika element i Tabell 6. Observera att dessa data gäller rumstemperatur och däromkring eftersom goethit inte är stabil vid högre temperaturer. Mätningar med infrarödteknik indikerar att OH-grupperna försvunnit kring 200 °C.[34] De höga värdena över möjlig substitution måste således gälla kring rumstemperatur.

Även blandningar av katjoner kan inkorporeras i goethitstrukturen på ungefär samma sätt som enskilda element.[29]

Substitution i hematit finns huvudsakligen beskrivet för aluminium, och sådana fasta lösningar är vanliga i naturen. Från laboratorieförsök är det emellertid känt att ett antal element substituerar. Bland annat rapporteras om omfattande substitution med krom-III. Dock finns inte några temperaturuppgifter kring detta.[29]

I magnetit och maghemit finns såväl oktaedriska som tetraedriska positioner tillgängliga, och substitution kan ske i båda. Substitution med kobolt, nickel och zink med maximalt 10 molprocent har utförts vid 90 °C.[29]

Tabell 6. Katjoner som kan substituera för järn-III i goethit. Efter [29].

Table 6. Cations that can substitute for iron-III in goethite. After [29].

Katjon	Laddning	Max substitution Mol-%
Aluminium	III	33
Krom	III	10
Vanadin	III	6
Mangan	III	47
Kobolt	III	10
Nickel	II	6
Koppar	II	5
Zink	II	7
Kadmium	II	7
Bly	IV	2

Naturliga järnoxider med 500 gram järn och upp till 76 gram arsenik per kilo har påträffats i ett korallrev vid Amberlitön, Papua Nya Guinea.[29] Liknande föreningar har även syntetiserats på laboratorium. Röntgenlinjerna pekade på oordnad ferrihydrit.

Ytterligare uppgifter finns i Referens [29].

2.4 Förekomstformer och tillgänglighet för olika spårelement i jord

2.4.1 Allmänt

Järn(hydr)oxider i jord – som inte har vulkaniskt ursprung – har liten kornstorlek och/eller låg grad av kristallografisk ordning. Koncentrationen ligger typiskt kring eller under en procent. Tidigare har man därför ansett att järn i jord är amorf, och man har ofta kallat den för ”limonit”. Denna term är i dag överflödig. Vidare har man ofta avlägsnat järn före röntgenkristallografiska undersökningar för att kunna identifiera andra mineral.[29] (Dock har man i decennier varit medveten om de järnhaltiga mineralens betydelse som sänkor för övriga metalliska element).

Detta har sammantaget inneburit att väldefinierade järnoxidspecier har identifierats i jord först på ett relativt sent stadium.[29] Under de senaste få decennierna har bl a nya tekniker för studier av nanopartiklar inneburit att järnoxiderna kunnat identifieras, karakteriserats och kvantifierats. Referens [29] redogör i kapitel 16 i viss detalj för de resultat som man erhållit från denna forskning. Här redovisas bara ett exempel på så kallade ackumuleringsfaktorer, d v s förhållandet mellan ett element i vittringsjord i förhållande till halten i den ursprungliga vulkaniska bergarten, se Tabell 7.

Som framgår av tabellen så är halten järn dubbelt så hög i vittringsjorden jämfört med ursprungsbergarten. Dessutom anrikas övriga metalliska element i tabellen ungefär lika bra som järn. Detta innebär att de järn och övriga element i ursprungsmineralen (de autigena mineralen) - där övriga element ingår i järnrika faser i fast lösning[29] - löses

upp samtidigt. Mätresultaten innebär vidare att ämnena följs åt även i den utfällning som hänger samman med vittringen.

Tabell 7. Ackumuleringsfaktorer för några element med avseende på en basalt (vulkanisk bergart) och dess vittringsjord av typen laterit.[29]. Halten järn, aluminium och titan är mycket högre än för övriga element.

Table 7. Accumulation factors for a few elements with respect to a basalt (volcanic) parent rock and the corresponding weathered soil of laterite type. [29]. The content of iron, aluminium and titanium is much higher than for the other elements.

Element	Akkumuleringsfaktor
Järn	1,9
Aluminium	1,8
Titan	1,9
Kobolt	0,93
Krom	2,1
Koppar	1,4
Mangan	0,75
Nickel	1,4
Vanadin	2,1
Zink	1,1

2.4.2 Speciering i jord för några element

Bly. Bly förekommer i jord huvudsakligen som tvåvärt. Enligt [35] är det oxider av mangan och järn som sorberar blyjoner mest.

Zink. Zink i jord förekommer enbart som tvåvärt. Vid pH-värden över 7 sorberar zinkjoner på järn(hydr)oxider.[36] Zink sorberas vanligen kraftigt till jord och sediment och zinkföreningar i jord tenderar att vara stationära.[35] Enligt [18,36] sorberas zink starkare till mark än till zinkmineralet willemitt (Zn_2SiO_4), men svagare än till spinellen franklinitt (ZnFe_2O_4). Zink i aska finns behandlat i [37]

Krom. Krom i lösning kan förekomma som kromat (Cr-VI) eller som kromhydroxid (Cr-III). Den senare antas definiera lösligheten i frånvaro av järn. I närvaro av järn bildas blandoxid med järn som har ännu lägre löslighet.[36] Krom-III stabiliseras i järn(hydr)oxidgittret, vilket innebär att järn(hydr)oxid är den viktigaste sänkan för krom-VI.

Koppar. Koppar i oxidform har vanligen oxidationstalet +2. Koppar har en stor benägenhet att bilda organiska och oorganiska komplex.[36] Koppar har en stark tendens att absorberas på järn- och mangan(hydr)oxider, större än för zink och bly.[35] Enligt [18] har koppar en större affinitet till jord än till järn i form av koppar-järn-spinell (CuFe_2O_4). Koppar binder dock gärna till humusämnen och liknande, och mobiliseras lätt i närvaro av organiskt material.[38]. Man har dock funnit [39] att

koppar som lakat från bottenaska från avfallsförbränning är så hårt bundet till det organiska materialet att biotillgängligheten är låg.

Nickel. Nickel förekommer i miljön som nickel-II. Nickel absorberas på och inkorporeras i (hydr)oxider av järn och mangan.[36]

Kvicksilver. Kvicksilver kan förekomma i mark med valenserna 0, 1 och 2. Kvicksilver är lättreducerat, och kan i kontakt med organiskt material reduceras till elementärt kvicksilver som har ett ångtryck som inte är försumbart. Därför kan kvicksilver spridas som elementärt.[35] Kvicksilver kan vidare omsättas biologiskt till metylkvicksilver som är flyktigt. Kvicksilver sorberas annars väl på (hydr)oxider av mangan och järn.[35]

Molybden. Molybden kan ha oxidationstalen +4 och +6 och vid oxidationstalet +6 bildar molybden ofta anjoner i vattenlösning. Enligt [18] har ”jord-molybden” bland de lägsta tillgängligheterna av de förekomstformer som tas upp. MnMoO_4 och Fe(II)Mo(VI)O_4 uppges vara alltför lösliga för att kunna falla ut i jord.[18] Enligt [1,40-41] är molybden i jord associerat till järn(hydr)oxider, och kan därför bli tillgängligt för markorganismer i samband med att grundvattennivån höjs och redoxpotentialen sjunker[40]. Enligt [41] finns även ett järn-III-molybdat, som förekommer som mineral. Det har formeln $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Molybden binds även till organiskt material.

Vanadin. Vanadin kan ha oxidationstalen III, IV och V. I vulkaniskt berg förekommer vanadin vanligen som vanadin-III.[42] Eftersom den oktaedrisk jonradien för vanadin-III är nästan densamma som för järn-III, samt nära densamma som för krom-III och aluminium-III, se Tabell 4, så följer vanadin mycket ofta järn. Vanadin kvarstår gärna med samma oxidationstal samt liknande associering till järn även efter det att den vulkaniska bergarten vittrat.[42] Enligt [29] (Tabell 3.2) ingår vanadin gärna i goethit i fast löslighet.

Referens [43] hänvisar till [44-45] och betonar att vanadin-III lätt går in i järn(hydr)oxider i fast löslighet. Den på detta sätt bundna vanadinjonen blir därmed okänslig för redoxförändringar i miljön. Enligt [43] är ”*utfällning av vanadin(III) i Fe-oxid ... sannolikt den på sikt viktigaste sänkan för det vanadin som frigörs genom vittring och antropogena emissioner*”.

Författaren till Referens [43] har kommenterat att pågående arbete indikerar att vanadin kan vara femvärt i LD-slagg, i vilken halten vanadin är kring 1 %. Detta behöver dock inte nödvändigtvis innebära att vanadin måste vara femvärt vid lägre halter eftersom effekten av fast löslighet då kan vara större.

Arsenik. Arsenik kan ha oxidationstalen III och V. Enligt [35] absorberas arsenik starkt till jord och sediment enligt tre mekanismer:

- 1 Absorption på järn- och aluminium(hydr)oxider samt leror och karbonater
- 2 samfällning med järn(hydr)oxider
- 3 substitution av fosfor med arsenik i mineral

Den vanligaste mekanismen uppges vara (2).

Antimon. Antimon förekommer i naturen huvudsakligen som trevärt och femvärt. Enligt [35] faller antimon i naturen ut tillsammans med hydratiserade oxider av järn, mangan och aluminium. Komplexbildning med organiska föreningar anges vara av mindre betydelse. Antimon i askor har varit föremål för en särskild värmeforskrapport[46]. I denna står bl a följande (numren inom klammerparantes avser ursprungsrapporten):

”Det förefaller som om antimon föreligger mycket hårt bundet till markpartiklar och släpper endast vid mycket aggressiv lakning (sur väteperoxid samt koncentrerad salpetersyra) {33}. Endast en mycket liten del (1-2%) av den totala halten är lätt tillgängligt. Detta bekräftas också av Hammel et al. {41} och Lintschinger et al. {40} som menar att antimon återfinns associerat till antingen järn- och/eller aluminiumoxyhydroxider eller organiskt material.”

2.5 Om mangan(hydr)oxider

Mangan förekommer i jordskorpan i en medelhalt som uppgår till 0,095 % och är därmed det tolfte vanligaste elementet i jordskorpan. Liksom järn har mangan en mycket utbredd förekomst, och kvalificerar inte som någon ”förorening” eller farlig ”tungmetall”. Snarare fungerar manganföreningar i naturen på liknande sätt som järnföreningar som en sänka för ”föroreningar” och tungmetaller.

Mangans kemi är också mycket lik den hos järn.[14] Exempelvis kan mangan bringas i vattenlösning som tvåvärda joner under reducerande betingelser och låga pH-värden. En viktig skillnad är dock att mangan i jord kan ha de två oxidationstalen III och IV. Mangan har också en något större benägenhet att bilda karbonat (med mangan-II). I kontakt med luftsyre är pyrolusit (MnO_2) mest stabilt. Mangan bildar följande oxider[12]: MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 , MnO_2 och Mn_2O_7 .

Liksom järn bildar mangan gärna kolloidala partiklar i vatten.[14] Till dessa binds bland annat kalium, nickel, kobolt, bly, barium och koppar.

Transporten i mark är också likartad med den hos järn. Mangan reduceras lätt av organiska föreningar och bildar också lätt metallorganiska komplex.

Medan järnnoduler faller ut på förhållandevis grunda djup i havet så bildas mangannoduler på djuphavens botten. Detta hänger samman med mangankomplexens något större löslighet i vatten, varför noduler bildas först när det organiska materialet brutits ner. Såväl mangan- som järnnoduler innehåller höga halter av andra element, inklusive tungmetaller.

Det finns skäl att anta stora likheter med järn även när det gäller fast löslighet vid olika temperaturer samt kinetiken i inkorporeringen av andra ämnen.

3 Exempel

3.1 Falu gruva och pyrithaltigt gruvavfall

3.1.1 Falu gruva

Koppar har brutits i Falu Gruva i mer än tusen år, men den äldsta skriftliga dokumentationen är från år 1288.[5-6] Totalt har ca 400 000 ton koppar utvunnits. Den största årliga produktionen var under 1600 talet, då gruvan var världens största kopparproducent.[47] Gruvan lades ner år 1992 eftersom malmen tagit slut. Malmen innehöll huvudsakligen pyrit (FeS_2) samt några procent zink och någon procent koppar och bly. Totalt bröts ca 30 miljoner ton malm. Malmen låg ursprungligen i dagen, men den huvudsakliga brytningen har skett under jord eftersom malmen legat vertikalt i berget. Ras har förekommit vid flera tillfällen. Gruvan så som den såg ut omkring år 1780 visas i Figur 2.

Brytningen skedde huvudsakligen med hjälp av tillmakning. Utvinningen av koppar ur malmen var komplicerad och det krävdes ett antal hanteringssteg:[5-6,48]

- 1 Krossning
- 2 Kallrostning
- 3 Smältning i suluugn
- 4 Vändrostning
- 5 Råkopparsmältning
- 6 Garning

Rostningsstegen syftade till att överföra järnsulfid till järnoxid så att järn i form av järnoxid kunde skiljas från smält kopparsulfid med hjälp av densitetsskillnaden. Historisk råkoppar kunde innehålla ca 5 – 10 % föroreningar innan den slutrenades i garugnen.

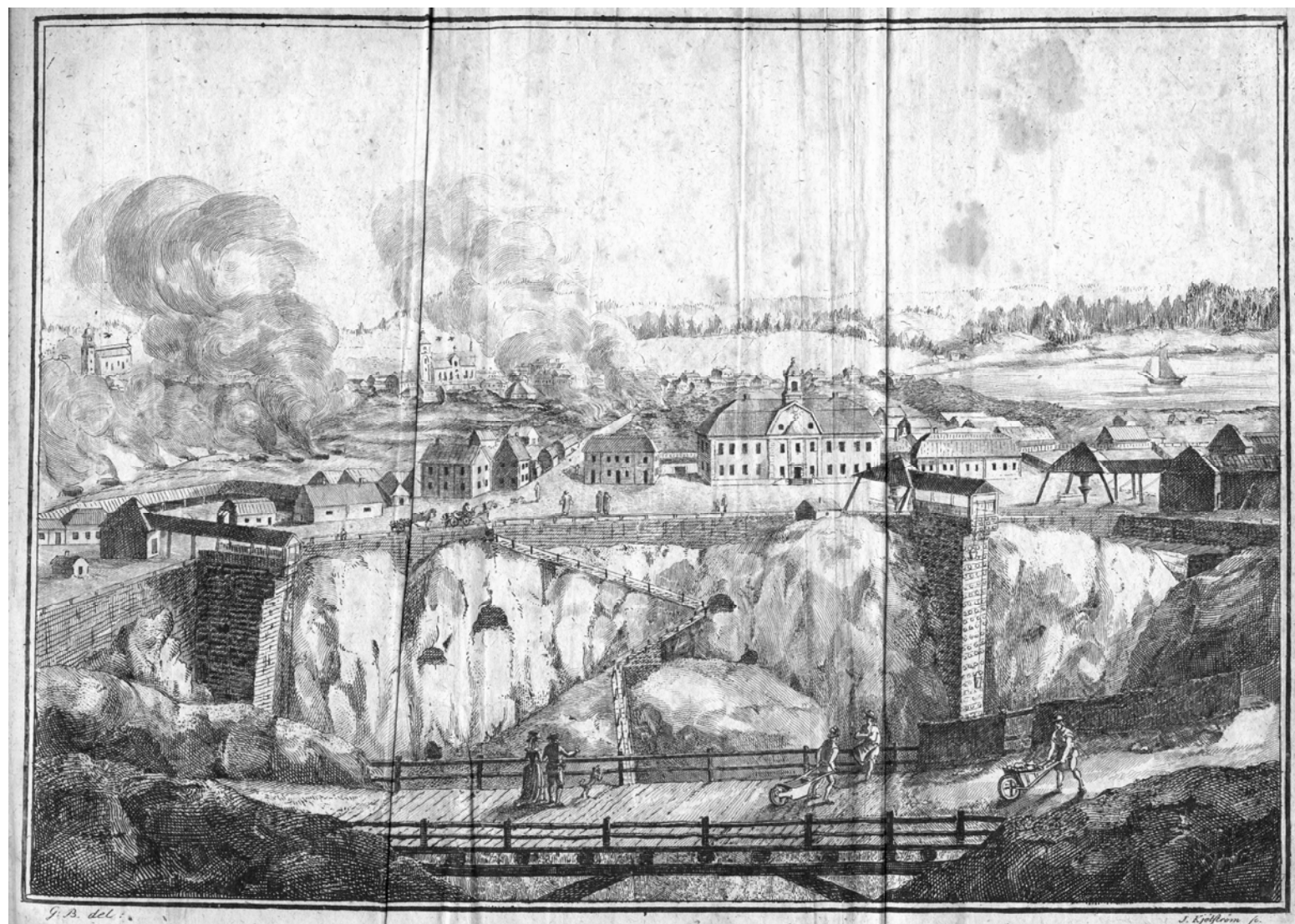
De totala utsläppen av svaveldioxid under gruvans drifttid har uppskattats till ca 6,2 miljoner ton.[5-6] Man räknar med att detta svarar mot totalt ca 10 kg svavel per kvadratmeter för de mest påverkade områdena, vilket svarar mot drygt ca 30 kg koncentrerad svavelsyra per kvadratmeter.

Utsläppen av metaller är svårare att uppskatta, men [5-6] uppskattar att totalt kanske 35 000 ton koppar spridits till omgivningarna.

Man räknar med[5-6] att halten av svaveldioxid i luften kring hyttorna ibland kan ha legat över 30 milligram per kubikmeter, och enligt historiska uppgifter[5-6,48] kunde man känna lukten på 6-8 mils avstånd från Falun.

Figur 2. Falu koppargruva vid omkring år 1780.[49] Se nästa sida samt text.

Figure 2. The Falun copper mine at around the year 1780[49]. See next page as well as text.



År 1633 beslutades på tinget i Vika, under åberopande av en tre år äldre dom, att kallrostning inte fick göras vid hyttorna utan enbart vid gruvan. Under större delen av 1600- och 1700-talen pågick konflikter mellan bergsmännen och bönderna, eftersom svavelröken förstörde grödorna. Vid mitten av 1700-talet konstaterades att *”de friskaste blad i trädgårdarna bli av röken på kort tid liksom genombrända, blekna och falla av, på obrukad jord försvinna så småningom gräsvall och svartmylla, så att vid gruvan finns varken strå eller ringaste mylla; på en halvmils omkrets runt gruvan saknas nästan helt mossor på stenarna, och av örter syns bara kråkriset stå emot röken”*. I stort gällde vid denna tid att kallrostning, dvs den rostning som gav upphov till mest svaveldioxid, bara fick utföras under tiden oktober – april.

Kallrostarna placerades emellertid inte omedelbart intill gruvan eftersom röken besvärade även bergsmännen. De placerades i stället i ring en bit ifrån gruvan så som framgår av Figur 2.

Inget ont utan att det har något gott med sig. Pesten kom aldrig till Falun, och människor kunde fly och undkomma pesten genom att evakuera dit.

De stora volymerna gruvavfall innehöll (och innehåller) stora mängder pyrit (FeS_2). Detta mineral är mycket lättvittrat, och när det vittrar så frigörs svavelsyra så att pH-värdet kan bli mycket lågt. I så surt vatten kan järn gå i lösning som trevärt järn, och då kan också bly, koppar och andra element följa med.

Dessa ämnen fördes vidare nedströms i vattendragen. Där späddes de ut samt reagerade med material från annat håll så att pH-värdet höjdes och en del av de lösta elementen fälldes ut. Därför finns det fortfarande förhöjda halter av koppar, bly, zink och kadmium i sedimenten.[5-6]

Enligt [47] har Falu gruva varit den största tungmetallförorenaren i Sverige.

Den sista kallrosten antändes i Falun år 1906 [5-6]. När kallrostningen upphört förbättrades luftkvaliteten avsevärt. Ytterligare förbättringar har skett under slutet av 1900-talet. Gruvvattnet började renas 1987. Under de två senaste decennierna har hela området genomgått sanering, vilken bl a omfattat täckning av gruvrester över vidsträckt område. Detta arbete är nu avslutat.[50-51]

Som särskilt framgår av [5-6] har naturen kring Falun, inklusive sjöar och vattendrag återhämtat sig förvånansvärt väl mot bakgrund av de stora utsläpp som skett. Referens [50] anför att *”Men med tanke på den historiska metallbelastningen på sjön och de mycket höga metallkoncentrationerna i sedimenten var påverkansgraden på växt- och djursamhällena ändå förhållandevis måttlig”*. Enligt [51] väntas ytterligare förbättringar så snart befintliga sediment täckts med oförorenat material.

Som påpekas i [50] kan det i vissa avseenden vara för tidigt att göra några detaljerade tolkningar av effekterna av olika åtgärder, inklusive nyss avslutad sanering. Lindeström [5-6] tar i sin bok upp tre nyckelfrågor:

- *"Är miljöeffekterna på markekosystemen reversibla, dvs kan vi förvänta oss att ett fullt fungerande skogsekosystem kommer att etableras på området i framtiden?"*
- *I vilka former förekommer metallerna i mark och vatten, vilka omgivningsfaktorer påverkar förekomstformerna, och vad har detta för betydelse för de miljöeffekter vi kan observera eller befara?"*
- *Har vissa växter och djur lyckats anpassa sig genetiskt till metaller under den långa period som gruvan varit i drift, och ska detta i så fall betraktas som någonting negativt eller positivt ur miljösynpunkt?"*

3.1.2 Pyrithaltigt gruvavfall

En informationssökning har utförts för att söka svar på de tre lindeströmska frågorna ovan, och särskilt den andra om förekomstformer för metalliska element. Förhoppningen har varit att hitta något liknande projekt där man också observerat kraftiga miljöförbättringar samt närmare utrett orsakerna.

Det visade sig att man typiskt gör en screening över förorenade områden för att sedan välja ut de som behöver åtgärdas för fortsatta studier. Det finns därför många exempel på områden som påverkats av surt gruvavfall, se t ex [52-53] vilka innehåller ett antal exempel.

Antalet exempel är betydligt färre när det gäller områden som har höga initiala läckage, men där konsekvensen ändå är begränsad på grund av efterföljande fastläggning.

Ett exempel är naturligtvis Falu gruva där mekanismerna för återhämtning beskrivs i Referens [33]. Den anger att förklaringen till den snabba återhämtningen i första hand hänger samman med specieringen av tungmetaller och deras biotillgänglighet. Även närvaro av andra metaller har betydelse liksom möjligheten att biologiska organismer har utvecklat tolerans. Ytterligare förklaring ges i en doktorsavhandling om resultatet av sluttäckning av rester från gruvverksamhet vid Kristineberg.[54] Sluttäckningen slutfördes år 1996. Den har inneburit att de metaller som frigjorts genom den fortsatta men långsammare sulfidoxidationen har fastlagts på plats i de järnoxider som bildats.

Några fall redovisas även i Referens [28].

Arsenik som frigjorts genom vittring av arsenikhaltig pyrit i Mother Lodge District, Kalifornien, absorberades enligt [55] av samtidigt utfälld goethit. Järn i form av schwertmannit, ferrihydrit och goethit fälldes ut längs ett alpint vattendrag till följd av vittring av pyrithaltig gnejs. Arsenikhalten reducerades från $> 0,2$ mg/liter till $< 0,0005$ mg/liter.

En goethit från en bly-zink-gruva på Nya Zeeland uppvisade en starkt förhöjd förmåga att ta upp metalljoner. Detta tillskrevs förekomst av komplex av formen $\text{Fe-O SO}_4\text{-M}$, där M är en metallkation.[56] Goethiten innehöll 11 % SO_4 .

EXAFS-spektra indikerade att ferrihydrit, samt en gel med höga halter aluminium och kisel, utgjorde de effektivaste sänkorna för UO_2^{2+} i urangruveavfall i Frankrike.[57]

EXAFS-spektra har också indikerat att 35 – 47 % av det bly som fanns i gruvavfallet i Leadvilles gruvområde i Colorado var associerat till nyligen bildad goethit.[58] Detta gäller sådant gruvavfall som buffrats av kalciumkarbonat, medan gruvavfall som saknade sådan buffring lakat metalliska element utan någon sådan fastläggning.

Ofiltrerat surt gruvdränage från New Idria kvicksilvergruva i Kalifornien fastläggs nedströms på suspenderade järn(hydr)oxidpartiklar.[26] Över en sträcka på 7,5 kilometer minskar halten löst kvicksilver från 0,012 till 0,0008 milligram per liter.

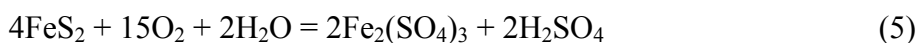
Det finns ytterligare studier över naturliga system, laboratorieförsök och termodynamiska beräkningar.

Referenserna [59-61] ger ett helhetsperspektiv när det gäller pyritoxidation och surt gruvdränage, och detta sammanfattas i det följande.

Bildning av surt lakvatten är inte något som bara sker till följd av antropogena aktiviteter. Även naturliga fenomen, t ex jordskred med sulfidinnehållande jord, kan ge upphov till sura lakrester. Surt lakvatten bildas inte heller nödvändigtvis på platser där man brutit sulfidmineral. Enligt [59] gäller följande nyckelvillkor för att det ska bildas surt lakvatten:

- 1 Källan måste innehålla tillräckligt med reaktivt sulfidmineral för att bilda så mycket surt lakvatten att det överskrider neutralisationskapaciteten för de alkaliska och andra pH-buffrande komponenter – t ex kalksten – som finns.
- 2 Materialet måste vara sådant att luftsyre och vatten kan tränga in i det.
- 3 Infiltrationen måste vara tillräcklig för att ge den syrabildande kapacitet som behövs.

Bildningen av svavelsyra från pyrit sker i flera steg, men bruttoreaktionen kan skrivas som följer:



Det finns flera sulfidmineral som genom bakteriell oxidation kan bilda syra, men oxidationen går snabbast med pyrit (FeS_2). Mycket låga pH-värden kan erhållas, kring 2, och under sådana förhållanden är järn-III-joner stabila i lösning. De katalyserar ytterligare bildning av syra.

Materialets pH-buffrande förmåga kan vara mycket olika beroende på vilka mineral som finns. Kalksten av olika slag ger en snabb pH buffring, och silikater och aluminater ger en långsammare effekt.

På grund av den katalytiska effekten av järn-III-joner så kan material som innehåller sulfid liknas vid en switch (omkopplare).

- Enligt den ena moden så kommer syre till långsamt, och sulfiden är måttligt reaktiv. Vidare är buffringen effektiv, vilket innebär att det inte finns några järn-III-joner som kan katalysera oxidationen. I detta fall uppkommer inget surt dränage.

- Enligt den andra moden kommer syre till snabbt, och sulfiden är reaktiv. Buffringen är långsam och hinner inte motverka syrabildningen. Porvattnet innehåller järn-III-joner, vilket påskyndar sulfidoxidationen.

Det går att göra beräkningar över hur dessa balanser kan se ut i enskilda fall.

Om man kan hindra att pH blir alltför lågt så innebär de långsamma sulfidoxideringsreaktionerna att det hela tiden bildas aktiv järnoxid. I gynnsamma fall kan denna inte bara ta hand om övriga metaller som finns i den sulfid som oxideras, utan även inkorporera andra metaller som finns i det vatten som perkolerar.

Vittring av sulfidhaltigt material kan således ge upphov till såväl frisläppande som fastläggning av tungmetaller.

Hur dessa balanser ser ut för resterna från metallutvinningsverksamheten i Falun framgår inte av [5-6,47,50-51,33,54]. Dock redovisar [48] att de finns mindre andelar kalksten i och i anslutning till gruvan. Enligt Referens [62] har koppar och kadmium i vattensystemen nedströms gruvområdena i Dalarna huvudsakligen bundits som järn(hydr)oxider.

Ytterligare allmän information kring surt gruvavfall och åtgärder för återställning återfinns i [63-64].

De korta svaren på de två första av de lindeströmska frågorna i Avsnitt 3.1.1 ovan är således att om pH kan buffras och om reaktivt järn finns närvarande så kan naturen mycket väl komma att återhämta sig genom att tungmetallerna inkorporeras i järn(hydr)oxider i fast löslighet.

3.2 Historiska utsläpp från smältverk

Av de element som presenterades i Avsnitt 2.4.2, bryts bly, zink, koppar, nickel, kvicksilver, molybden, vanadin, arsenik och antimon (d v s alla utom krom) ofta som sulfidmineral, medan krom, vanadin och nickel ofta bryts som oxidmineral. De flesta av de metaller som är av intresse ur miljöföroreningssynpunkt kan därför, när de bryts och utvinns, ge upphov till surt dränage enligt Avsnitt 3.1.

Ibland kan ändå gruvrester ha neutral surhetsgrad, och eventuell spridning ske med andra mekanismer. Vidare kan historiska utsläpp från smältverk ha inneburit en avsevärd spridning av tungmetaller utan att pH i marken påverkats nämnvärt.

I det följande redovisas därför några exempel på spridning och upptag när man inte haft någon försumning att tala om. Dessa exempel har en betydligt högre relevans för hur järn(hydr)oxider fungerar i normala fall, jämfört med de oftast antropogena extrema situationerna med stora ansamlingar av sulfidmineral.

Redovisningen har också relevans för hur sulfidhaltigt gruvavfall kan tänkas uppträda om det behandlats med aska.

Eftersom stabilisering genom inkorporering i järn(hydr)oxid kan öka med tiden, är historiska områden av särskilt stort intresse.

Tillgänglighet för antimon i förorenad mark kring gamla anläggningar efter lång kontaktid har studerats i [65]. Den avser förorenad mark från gruvdrift, vid Nordpflätzer Bergland, Palatinate Forest, Tyskland, vilken ägt rum under tiden 1442 och 1932. Marken innehåller upp till 500 mg/kg antimon. Överföringen till grödor uppgick till 0,09 – 0,34 mg/kg, vilket svarar mot halter som förekommer för okontaminerad jord. Ammoniumnitratextraktion av jorden indikerade att rörligt antimon endast svarade mot 0,06 – 0,059 av det totala. Som jämförelse odlades spenat på jord som påförts 399 mg/kg mobilt antimon, vilket ledde till mer än hundra gånger högre upptag jämfört med gruvavfallsjorden. De artificiellt kontaminerade proverna hade efter tillsats av "KSbO-tartrat" till nivån 1000 mg/kg lagrats under 6 månader vid 6 °C och med ett vatteninnehåll som uppgick till 40-60 % av fältkapaciteten. Jord med lägre halter fick man fram genom att späda med okontaminerad jord efter de sex månaderna. Författarna till referens [65] drar slutsatsen att antimoninnehållet i mark bara kan ge en antydning om att förhöjda halter i grödan kan vara möjliga. Inga slutsatser kan emellertid dras beträffande upptaget.

Referens [58] har omnämnts tidigare (i Avsnitt 3.1.2) i samband med gruvavfall från Leadville i Colorado. Pappret handlar även om utsläpp av bl a bly under 100 år från ett smältverk i Evin-Malmaison, Nord-Pas-de-Calais i Frankrike, dels till åkerjord som plöjts, dels till skogsmark. Förekomstformen för bly studerades med EXAFS. Man konstaterade att bly sorberar på dels järn- och mangan(hydr)oxider, på dels organiskt material. Man konstaterade också att (hydr)oxiderna utgjorde effektiva sänkor för bly i naturliga system.

Referens [66] avser historiska platser för utvinning av bly från ca år 600 – 1800. Halterna bly i marken varierade upp till ca 14%. Provtagning skedde med hjälp av med jordbör, och man analyserade haltprofiler i flera borrhål. De högsta migrationshastigheterna, ca 7 mm / år, erhöles för borrhål som togs upp över sandsten. Migrationshastigheten i lera bestämdes till 0,7 – 3,1 mm / år, vilket svarar mot diffusionsstyrd transport. Resultaten pekar på att det bara är en mindre del av den totala mängden bly som föreligger i en mobil form.

Referens [67] kompletterar Referens [66] i föregående avsnitt. Med hjälp av sekventiell extraktion i kombination med mätningar med ICP har man undersökt bindningsförhållandena för historiskt bly och zink m fl ämnen. Följande fraktioner definierades:

- 1 utbytbar - tillgängligt
- 2 bundet i karbonat eller liknande
- 3 bundet till järn-mangan-oxider
- 4 bundet i organiskt material
- 5 bundet på annat sätt

I den omgivande jorden kring gruvområdet är bly i första hand bundet i form av karbonat och i järn-mangan-oxider. (Som framgår av Tabell 4 så har bly-II en jonradie

som ligger relativt nära den för kalcium-II.) Kring smältverken föreligger bly emellertid förutom som karbonat även som sulfat och oxid. Zink förekommer huvudsakligen som karbonat samt i järn-mangan-oxider. Tillgängligheten är högre i jorden nära smältverken jämfört med den kring gruvorna. Mangan ingår i järnoxidfasen. Bly förefaller även föreligga som fosfat.

Referens [68] avser undersökning av malmfältet Faynan i Jordanien där brytning av malm samt utvinning av koppar pågått – med vissa avbrott – i mer än 7000 år. Aktiviteterna har dock varit mindre omfattande från ungefär Kristi födelse. Gruvfältet omfattar ca 500 kvadratkilometer, och är ett av de största och mest betydelsefulla områdena för brytning av malm och utvinning av metaller i den antika världen. Miljöpåverkan kan emellertid bara spåras från ca 3000-4000 år sedan. Pappret är huvudsakligen arkeologiskt inriktat och ger inga data över transport av koppar och bly med perkolerande regnvatten. Det förefaller emellertid som att spridning av metaller huvudsakligen skett med vinden i detta arida område.

Ett antal fall som involverar zink i jord har refererats i [37].

3.3 Cesium-137 i mark

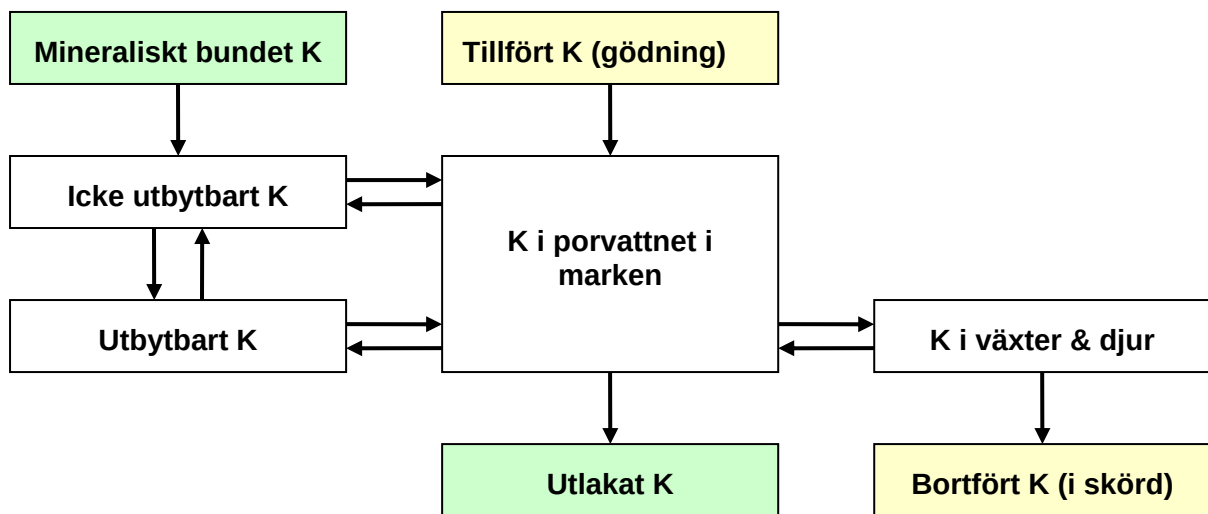
Cesium är alltid envärt i naturen. Det förekommer i låg halt i jordskorpan och innebär inte några miljöproblem. Eftersom cesiumjonen är envärd och cesium är ett tungt ämne är cesiumjonen stor och passar inte in så bra i järn-mangan-(hydr)oxider.

Cesium tas ändå upp i denna rapport eftersom det tillsammans med kalium väl illustrerar följande:

- 1 hur pooler bildas i naturen med olika storlek och olika tillgänglighet (kalium)
- 2 hur fastläggning sker över lång tid, $\geq$ flera decennier

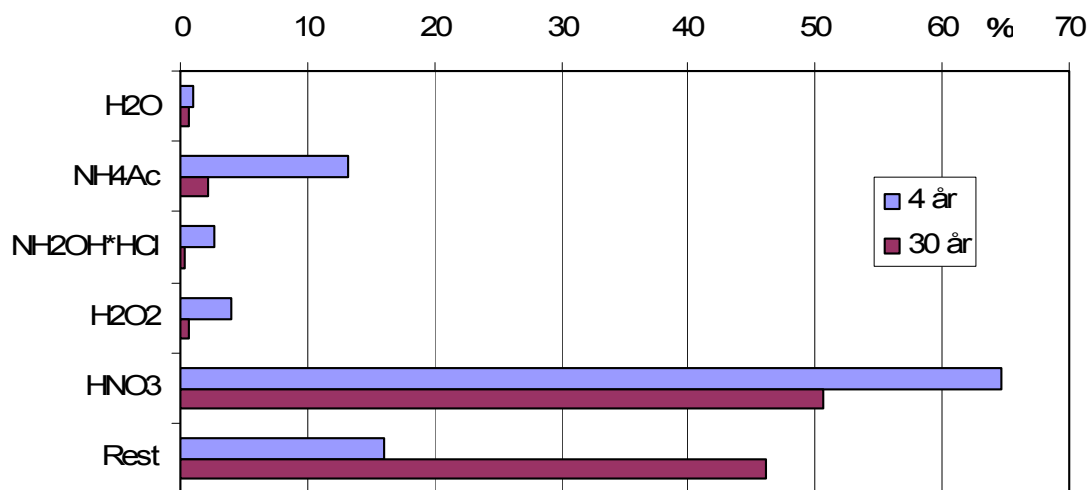
Motsvarande tydliga slutsatser har inte påträffats för fastläggning av tungmetaller i järn-mangan-(hydr)oxider. Skälet till att poolerna för kalium studerats är att de har en avgörande betydelse för skördarnas storlek på jordbruksmark. Skälet till att fastläggning studerats av cesium är att det finns historiskt stora utsläpp från kärnteknisk verksamhet, och dessa utsläpp har i vissa fall följts under flera decennier. Ett ytterligare skäl är att radioaktiv cesium, cesium-137, är en gammastrålare, och att låga halter därför enkelt kan mätas med stor noggrannhet.

Informationssökning kring dessa frågor har utförts inom ramen för ett uppdrag från Värmeforsk.[7]



Figur 3. Relationer och dynamik mellan de olika förekomstformerna för kalium i jord. Figuren ritad efter Referens [69]. Grön färg indikerar tillförsel och bortförande av kalium genom mer eller mindre naturliga processer (lakningen är emellertid starkt beroende av hur marken används) medan gul färg avser antropogena effekter.

Figure 3. Relations and dynamics between the various forms of occurrence for potassium in soil. Image drawn after Reference [69]. Green refers to addition and depletion of potassium by more or less natural processes (although leaching is strongly influenced by soil utilization) while yellow refers anthropogenic processes.



Figur 4. Den kemiska tillgängligheten hos cesium-137 i jord efter 4 respektive 30 år. Figuren ritad efter data i Referens [70].

Figure 4. The chemical availability of cesium-137 in soil after 4 years and 30 years. The figure drawn from data in Reference [70].

Kaliumbalansen för åkerjord visas i Figur 3. Som närmare redovisas i [7] bortförs i samband med en skörd kanske någon tiondels procent av det totala innehållet av kalium i marken. Men man måste ändå tillföra tillgängligt kalium eftersom huvuddelen är bundet i bl a fältspat som vittrar mycket långsamt. Exemplet visar att huvuddelen av ett ämne kan ligga hårt bundet i mark, medan en mindre del är tillgängligt. Vid t ex ett lakförsök är det bara den tillgängliga delen som man observerar. Huvuddelen av halten enligt en totalanalys är emellertid troligen inte alls lika tillgängligt.

Tillgängligheten för cesium-137 i mark som funktion av tiden visas i Figur 4. Mätningarna avser dels gammalt nedfall från atmosfäriska kärnvapenprov, dels nedfall från Tjernobyl. Exemplet visar att fastläggning kan förväntas pågå under lång tid, mer än tio år.

3.4 Trädbränslebaserade askor

3.4.1 Allmänt

Så här långt har denna rapport avhandlat järn(hydr)oxider och spårämnen samt hur dessa interagerar i mark. Detta har varit naturligt mot bakgrund av att det finns mycket kunskap att inhämta kring just mark. Syftet med rapporten är emellertid att bidra till förståelsen av hur järn(hydr)oxider påverkar möjligheterna till fastläggning i askor, särskilt med avseende på fast löslighet. Därför behöver det också analyseras i vilken grad jord kan anses vara modellsubstans för askor i detta avseende.

En genomgång av ett antal ask- och jordanalyser kan lätt visa att det är samma huvudämnen som förekommer i trädaskor som i jord. Detta gäller även askor från sorterat hushållsavfall (där metallskrot bortsorterats) och ordinärt verksamhetsavfall (som ofta till stor del består av trä). Det finns emellertid skillnader och de viktigaste är som följer:

- 1 Vedaska innehåller ofta högre halter av sådana ämnen som ett träd behöver, bl a kalium och fosfor.
- 2 Stora skillnader kan föreligga beträffande spårämnen p g a "förorening" i återvinningsbränslen.
- 3 Askor är reaktiva och åldras i kontakt med vatten och luft.
- 4 Askor kan innehålla släckt kalk samt sulfat och klorid från rökgasrening.

Kalium och fosfor dominerar dock sällan, och halter i mark kan variera väl så mycket som halter i askor. Dock är askor ofta mera alkaliska än normala jordar. Färska askor kan vara betydligt mera reaktiva än de flesta jordar. Dock kan vissa vulkaniska jordar med färskt stoft vara mycket reaktiva. Genom åldring – med och utan karbonatisering – minskar dock alkaliniteten liksom reaktiviteten. Enligt en studie[71] som just håller på att slutföras (Augusti 2011), kan t ex konstateras att lakningen av bly och zink från flygaska från förbränning av återvinningsbränslen minskar med ca en faktor tio redan efter någon veckas åldring efter befuktning.

De allra flesta askor innehåller betydligt mera järn än spårämnen, varför förutsättningarna för att spårämnen ska ingå i fast löslighet ofta är uppfyllda,

Askor från trädbränslen kan innehålla en hel del jord som följt med bränslet. Motsvarande gäller för aska från förbränning av hushållsavfall som ofta kan innehålla rester från kattsand (bentonit som innehåller lermineralet montmorillonit som hör till gruppen smektit).

Askor kan således förväntas innehålla olika pooler med bl a järn(hydr)oxider innehållande spårämnen, där järn(hydr)oxider är i olika stadier av åldring, och spårämnena följaktligen är olika hårt fastlagda.

Bedömning av eventuella konsekvenser ur hälso- och miljösynpunkt till följd av innehållet av spårämnen måste därför grunda sig på en förståelse av hur väl fastlagda dessa ämnen är i de olika pooler som finns. Fastläggning i fast löslighet i järn(hydr)oxider kan härvidlag bedömas ha ungefär samma stora betydelse som i mark.

Uppgifter om åldring och förekomstformer i askor återfinns i Referenserna [7-8,37,72-84]. Se även referenser i dessa rapporter. Någon experimentell studie med inriktning mot järn(hydr)oxidens roll för fastläggning av spårämnen i askor har dock inte påträffats under den tid som informationssökningen gjordes för denna rapport (se dock Avsnitt 3.4.2). Inte heller har någon motsvarande studie påträffats med termodynamiska beräkningar som inkluderar fast löslighet.

3.4.2 Järn i aska från förbränning av hushållsavfall

Samtidigt med slutredigeringen av denna rapport publicerades Referens [85], som handlar om åldring av askor från förbränning av hushållsavfall med fokus på järnrika beståndsdelar. Undersökningarna avsåg såväl färskaskor som askor vilka åldrats i deponimiljö i upp till 20 år.

Initialt förelåg järn främst som metalliskt (elementärt) järn samt som hematit och magnetit. Dessa ämnen omvandlades till goethit, lepidokrokit, hematit, magnetit och wustit samt järn- och kiselrik gel. Omvandling av elementärt järn till magnetit och hematit skedde snabbt, medan omvandling av magnetit och järnrika inneslutningar i glasfas tog längre tid. I det senare fallet skedde omvandlingen samtidigt med vittringen av glaset.

Referens [85] visar också att de nybildade järnfaserna fångar upp bl a bly, zink, nickel och koppar, och därmed fungerar som långsiktigt fungerande sänka för dessa och andra element. Författarna drar slutsatsen att detta har en mycket stor och gynnsam inverkan på lakningen av avfall, liksom på möjligheterna att använda askor i geotekniska konstruktioner.

En intressant detalj i [85] är att koppar binds så starkt till nybildad järnfas att porvattnet utarmas snabbare på koppar än på järn. Detta framgår av att kopparhalten i utfallande järnfas är betydligt högre i mitten av de nybildade partiklarna jämfört med nära ytan. Eftersom ytskiktet lakas först innebär detta att lakningen i praktiken kan förväntas vara

betydligt lägre jämfört med vad termodynamiska jämviktsberäkningar som inkluderar fast löslighet skulle ge som resultat.

Referens [85] visar att processerna i aska är mycket likartade dem som förekommer i mark och som redovisats ovan. Jord är således en god modells substans för hur järnsystemet uppträder i askor.

4 Möjligheter till termodynamiska beräkningar – fast löslighet

I det här avsnittet ges först en kort sammanfattning av modelleringar av lakningsprocesser som rapporterats i litteraturen. Hittills har de endast tagit hänsyn till bildandet av rena stökiometriskas faser samt olika modeller för adsorption och kinetik. Därefter ges en kort introduktion till termodynamiken för fasta lösningar. Avsnittet fortsätter sedan med en genomgång av termodynamik och fasrelationer för en rad ternära system som är av intresse för lakningssystem.

Termodynamiska data utgör en utvärdering och sammanfattning i matematisk form av experimentella data som ofta erhållits genom mycket noggranna mätningar och under mycket kontrollerade förhållanden. En stor fördel med dessa data är att andra forskare än de som gjort undersökningarna kan återskapa experimentens resultat genom relativt lätta beräkningar utan att behöva göra experimenten och mätningarna själva. Termodynamiska beräkningar är därför inte att betrakta som ”teoretiska” i motsats till experimentella. Det är emellertid viktigt att komma ihåg att vid bestämningen av termodynamiska data har experimentalisterna gjort vad de kunnat för att säkerställa kemisk jämvikt. Om termodynamiska beräkningar appliceras på system som inte är vid jämvikt kan överensstämmelse med experimentella resultat bli sämre och förutsättningarna för deras relevans måste bedömas från fall till fall.

En sammanställning av slutsatserna från Avsnitt 4 ges i Avsnitt 5.

4.1 Modelleringar av lakningsprocesser

De askor och avfall som är föremål för lakningsprocesser, vare sig de kommer från avfallsförbränning eller industriella processer etc., är långtifrån några jämviktssystem. Ofta har de en förhistoria med hög temperatur vilket gynnar bildandet av olika former av fasta och flytande lösningar. Beroende på hur avsvalningsprocessen sker kan mer eller mindre av olika ämnen frysa inne i matriser av annat material och metastabila faser bildas vilka inte är stabila vid låga temperaturer.

För att tackla problemen med modelleringar av dessa system används i huvudsak två olika angreppssätt. Det första är att utgående från en väl dokumenterad kemisk analys och fasanalys göra en kinetisk modell där halterna i lakvattnet beräknas som en funktion av tid. Specieringen i vattenfasen antas vara vid jämvikt medan tillförseln av ämnen till vattenfasen, lakningen, bestäms av kinetiska parametrar. Som diskuterats tidigare är dessa parametrar mycket svåra att få tag i och utgörs i de flesta fall av uppskattningar med felmarginaler på flera tiopotenser. Exempel på beräkningar utgör lakning av stålslag [86] och lakning av bottenaskor från avfallsförbränning, [87-88].

Det andra sättet att angripa problemställningen är att anta att hela eller delar av systemet kommer till kemisk jämvikt och beräkna halterna av olika ämnen i vattenfasen. De termodynamiska data som då kommer till användning är mycket bättre kända än vad motsvarande kinetiska data är. De är ju dessutom baserade på verkliga experimentella

situationer. För att få dessa modeller att ge resultat som kommer närmare experimentellt erhållna halter har det varit nödvändigt att ta till olika hypotetiska modeller för adsorption och bildning av ytkemiska species. Exempel på denna typ av beräkningar är lakning av stålslagg [86,89] och lakning av bottenaskor från avfallsförbränning [87,89-94].

En svaghet i båda typerna av beräkningar är att hänsyn endast tagits till rena stökiometriska faser. Som nämnts ovan finns det goda förutsättningar av olika typer fasta lösningar bildas i systemen och i nedanstående genomgång av olika system visas att fast löslighet kan ge samma typ av förbättringar i anpassningen mellan observerad lakning och modell som adsorption via ytkemiska processer. För att få en mer korrekt bild av lakningsprocesser bör därför fasta lösningar tas med vid termodynamiska modelleringar.

4.2 Termodynamik för fasta lösningar

I det följande beskrivs kort termodynamiken för fasta lösningar. Komplexiteten ökas genom att gå från en enkel mekanisk blandning, via ideal lösning, reguljär lösning, subreguljär lösning för att slutligen komma till den generella behandlingen av fasta lösningar med CEF-metoden, "Compound Energy Formalism".

Den kemiska potentialen μ_i för ett ämne i kan skrivas

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

där μ_i° är den kemiska potentialen för ett standardtillstånd, R är den allmänna gaskonstanten, T är den absoluta temperaturen och a_i är aktiviteten av ämne i . För ett två-komponentsystem bestående av ämnena A och B kan den totala fria energin för systemet skrivas

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B = x_A \mu_A^\circ + x_A RT \ln a_A + x_B \mu_B^\circ + x_B RT \ln a_B$$

där x_A och x_B symboliserar molbråket av A respektive B. Om ämnena A och B är rena och inte löses i varandra (mekanisk blandning) så är aktiviteterna för $A=1$ och $B=1$ vilket ger

$$G_{mek} = x_A \mu_A^\circ + x_B \mu_B^\circ$$

där G_{mek} symboliserar den mekaniska blandningens fria energi. Eftersom summan av molbråken = 1 är

$$G_{mek} = \mu_A^\circ + x_B (\mu_B^\circ - \mu_A^\circ)$$

vilket beskriver en rät linje i intervallet där $0 \leq x_B \leq 1$, se kurva G_{mek} i Figur 5. Om A och B istället bildar en ideal lösning, som är den enklaste modellen för lösningar, är aktiviteten för ett ämne lika med molbråket för ämnet. Vi får då

$$G_{ideal} = x_A \mu_A^\circ + x_A RT \ln x_A + x_B \mu_B^\circ + x_B RT \ln x_B = G_{mek} + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B).$$

I detta uttryck utgör termen

$$-R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = S_{ideal},$$

den ideala blandningsentropin. Därmed kan den fria energin för en ideal lösning skrivas

$$G_{ideal} = G_{mek} - TS_{ideal}.$$

Skillnaden mellan den fria energin för den ideala lösningen och den mekaniska blandningen är proportionell mot temperaturen och stabiliteten för lösningen ökar med ökande temperatur eftersom G_{ideal} blir alltmer negativ relativt G_{mek} vid allt högre temperatur. En kurva som beskriver G_{ideal} finns i Figur 5. I system som kan beskrivas som ideala eller nära ideala är bindningarna mellan olika atomer ungefär lika starka som bindningarna mellan atomer av samma slag. A-atomer kan därför lika väl omge sig med B-atomer som med A-atomer och på motsvarande omger sig B-atomer lika väl med A-atomer som med B-atomer. Inget av atomslagen har alltså någon preferens för att binda starkare till det ena eller andra atomslaget. I dessa fall är det alltså den ökade blandningsentropin som bidrar till lösningens bildande, d v s den ökade oordningen i systemet.

I det fall atomer av olika slag föredrar varandra eller skyr varandra kommer vi att få ett bidrag till lösningens bildande som även kommer från bindningsentalpier. Vid modellering av sådana system adderas en s.k. överskottsfrienergi, G_{xs} , (xs = excess) till systemets ideal fria energi. Den enklaste modellen för detta är den reguljära lösningsmodellen där G_{xc} antas vara proportionell mot en produkt av molbråken multiplicerat med en konstant som kallas interaktionsparameter L ,

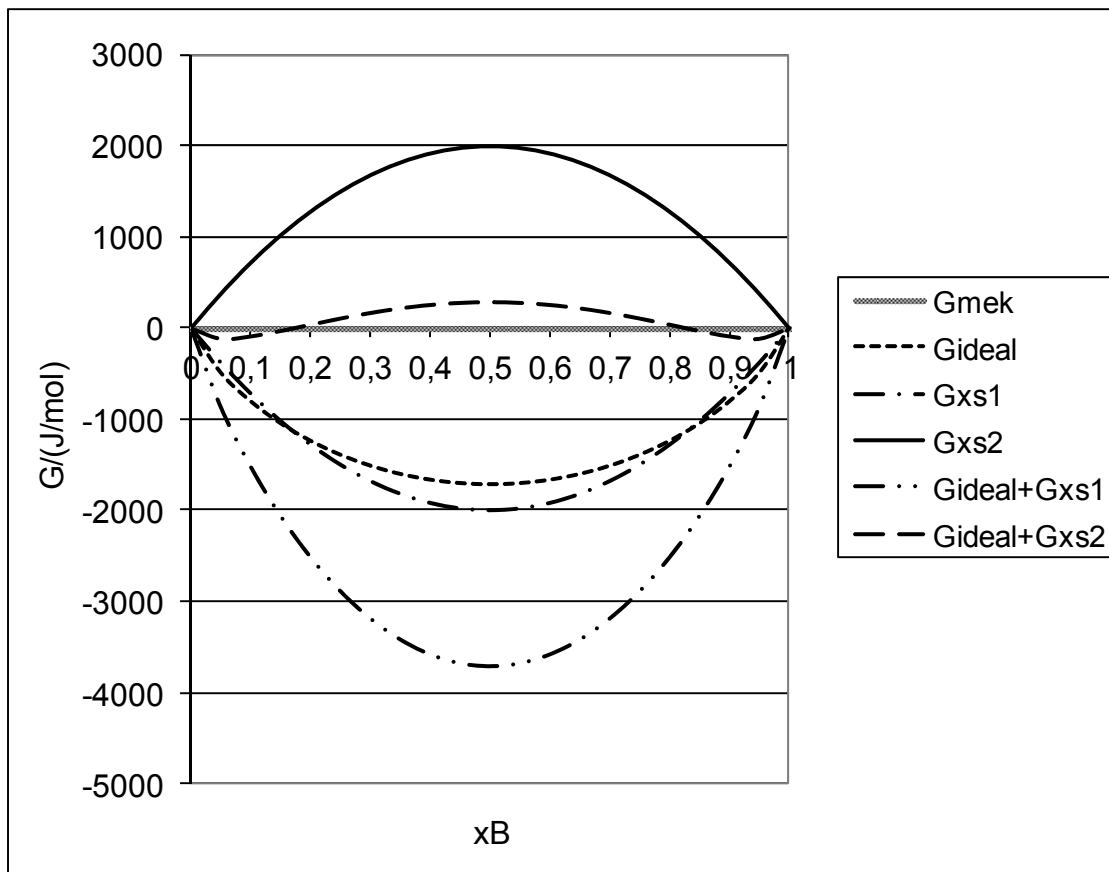
$$G_{xs} = x_A x_B L.$$

Därmed är den reguljära lösningens fria energi

$$G_{reg} = G_{ideal} + G_{xs} = G_{ideal} + x_A x_B L.$$

Här kan två olika fall urskiljas. Om L är negativ sänks den fria energin för lösningen jämfört med den ideala lösningen och den reguljära lösningen blir relativt sett stabilare. Detta beror då på att atomer av olika slag attraherar varandra mer än atomer av samma slag och på så sätt stabiliseras lösningen. Å andra sidan, om L är positiv så försvagas lösningens stabilitet och atomer av olika slag skyr varandra. Vid låga temperaturer kan bidraget från överskottsfrienergin dominera eftersom detta är temperaturoberoende medan bidraget från entropin är proportionellt mot temperaturen. Detta leder till att blandningsluckor kan uppstå vid låga temperaturer trots att ämnena är fullständigt lösliga i varandra vid höga temperaturer. Kurvor för de två tänkta fallen finns inritade i Figur 5.

I faser med flera olika element och platser i strukturen på vilka blandning av atomer kan ske behövs mer komplicerade modeller, s.k. subreguljära lösningar. Detta åstadkoms numera oftast med en formalism som kallas CEF, "Compound Energy Formalism". I denna beskrivs blandningen fortfarande med ett bidrag från den ideala blandningsentropin för atomplatserna samt ett från överskottsfrienergin. Blandningsentropin är fortfarande förhållandevis enkel att ta fram med kännedom om vilka atomer som blandas på respektive platser i strukturen. Överskottsfrienergin är dock betydligt krångligare och expansion i molbråksberoende polynom med temperaturberoende interaktionsparametrar är vanliga. Databaser med beräkningsprogramvara är nödvändiga för att hantera denna typ av beräkningar.

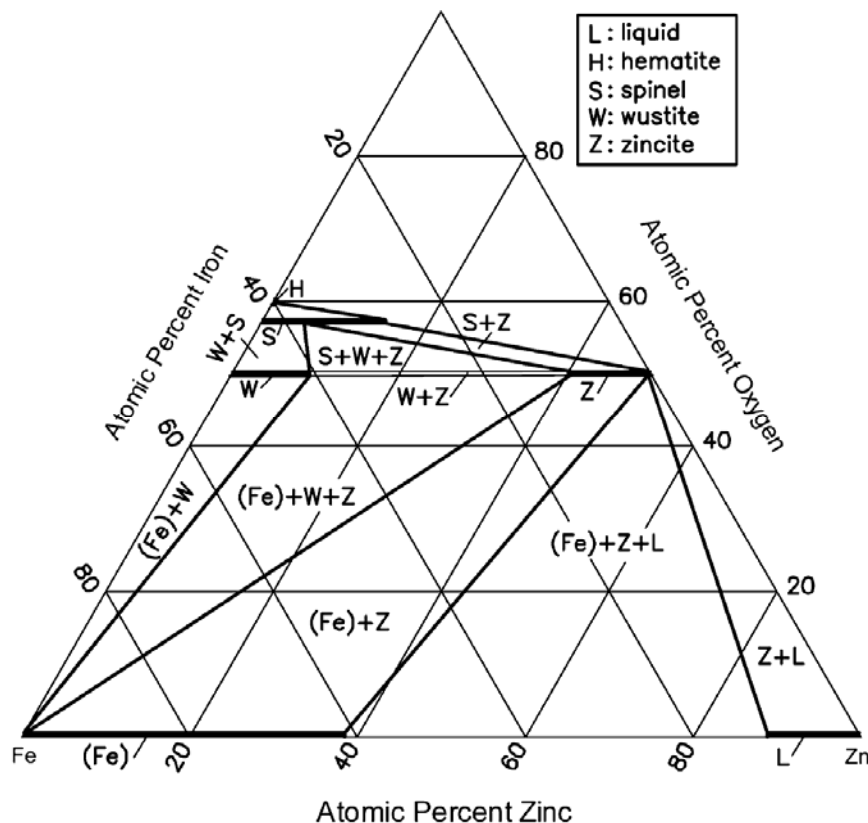


Figur 5. Fri energi för olika typer av fasta lösningar vid 298,15 K. G_{mek} = mekanisk blandning, G_{ideal} = ideal lösning, G_{xs1} = överskottsfrienergi med interaktionsparameter -8000 J/mol och G_{xs2} = överskottsfrienergi med interaktionsparameter 8000 J/mol. Notera att för den reguljära lösningen med positiv interaktionsparameter har kurvan två minima. Emellan dessa har lösningen en högre fri energi än en mekanisk blandning av sammansättningarna motsvarande minima. Detta ger en blandningslucka i området dem emellan.

Figure 5. The free energy of different types of solid solutions at 298.15 K. G_{mek} = mechanical mixture, G_{ideal} = ideal solution, G_{xs1} = excess free energy with an interaction parameter of -8000 J/mol och G_{xs2} = excess free energy with an interaction parameter of +8000 J/mol. Note that for the regular solution with a positive interaction parameter there are two minima. In between those, the solution has a higher free energy than a mechanical mixture of solutions with compositions corresponding to the minima. This leads to a miscibility gap.

4.3 Zink

4.3.1 Fasförhållanden



Figur 6. Fasdiagrammet Fe-Zn-O vid 827 °C, från Referens [96].

Figure 6. The phase diagram Fe-Zn-O at 827 °C, from Reference [96].

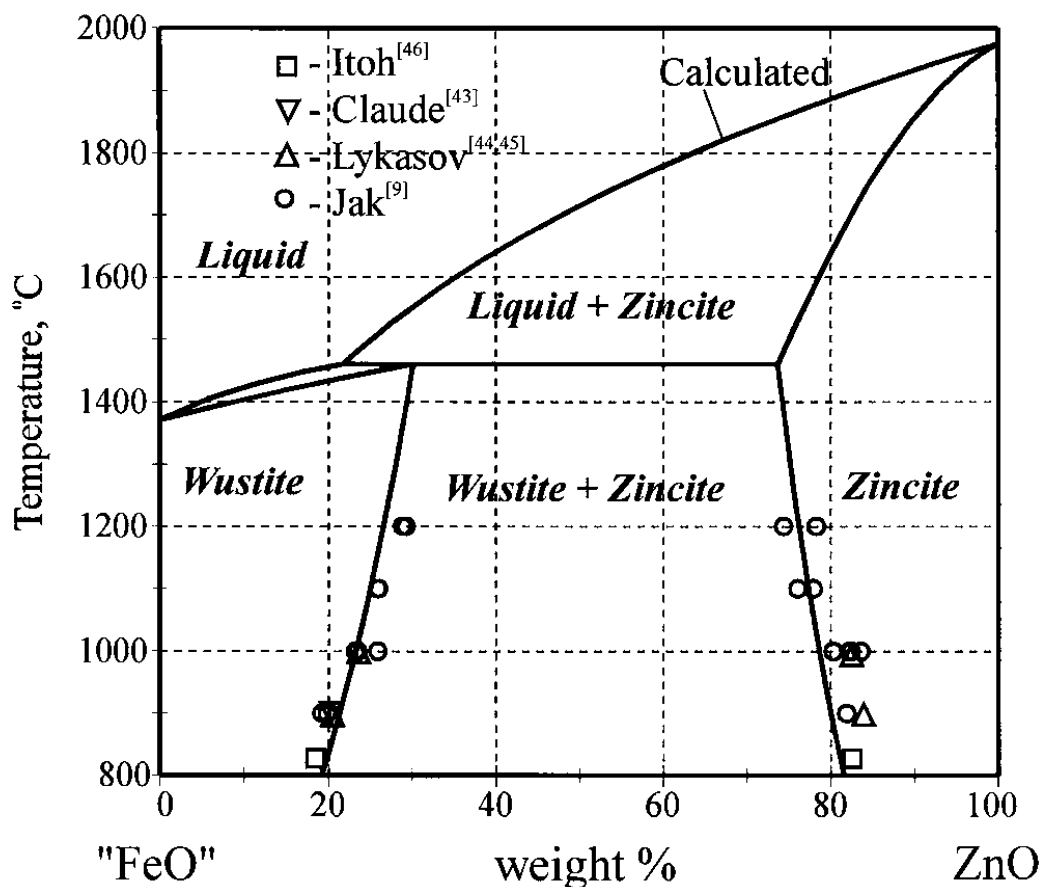
En noggrann modellering och utvärdering av termodynamiska data och fasrelationer i systemet Fe-Zn-O har gjorts av Degterov et. al. i referens [95]. En senare sammanfattning av systemet har gjorts i referens [96] dock utan att tillföra något nytt.

Systemet innehåller förutom järnoxiderna även ZnO och den ternära fasen ZnFe_2O_4 av spinelltyp, franklinit. Fasdiagrammet visas i Figur 6.

Lösligheten av zink i Fe_2O_3 är för liten för att ha beaktats i utvärderingen ovan. Wustit, Fe_{1-x}O , löser däremot in upp till ca 30 vikts-% zink genom substitution där Zn^{2+} ersätter Fe^{2+} i strukturen. Likaså löser på motsvarande sätt ZnO in upp till ca 25 vikts-% järn, se Figur 7. Eftersom wustit inte är en stabil fas vid låga temperaturer och zink endast förekommer i låga halter i de aktuella lakningssystemen så är dessa faser inte jämviktsfaser i aktuell problemställning.

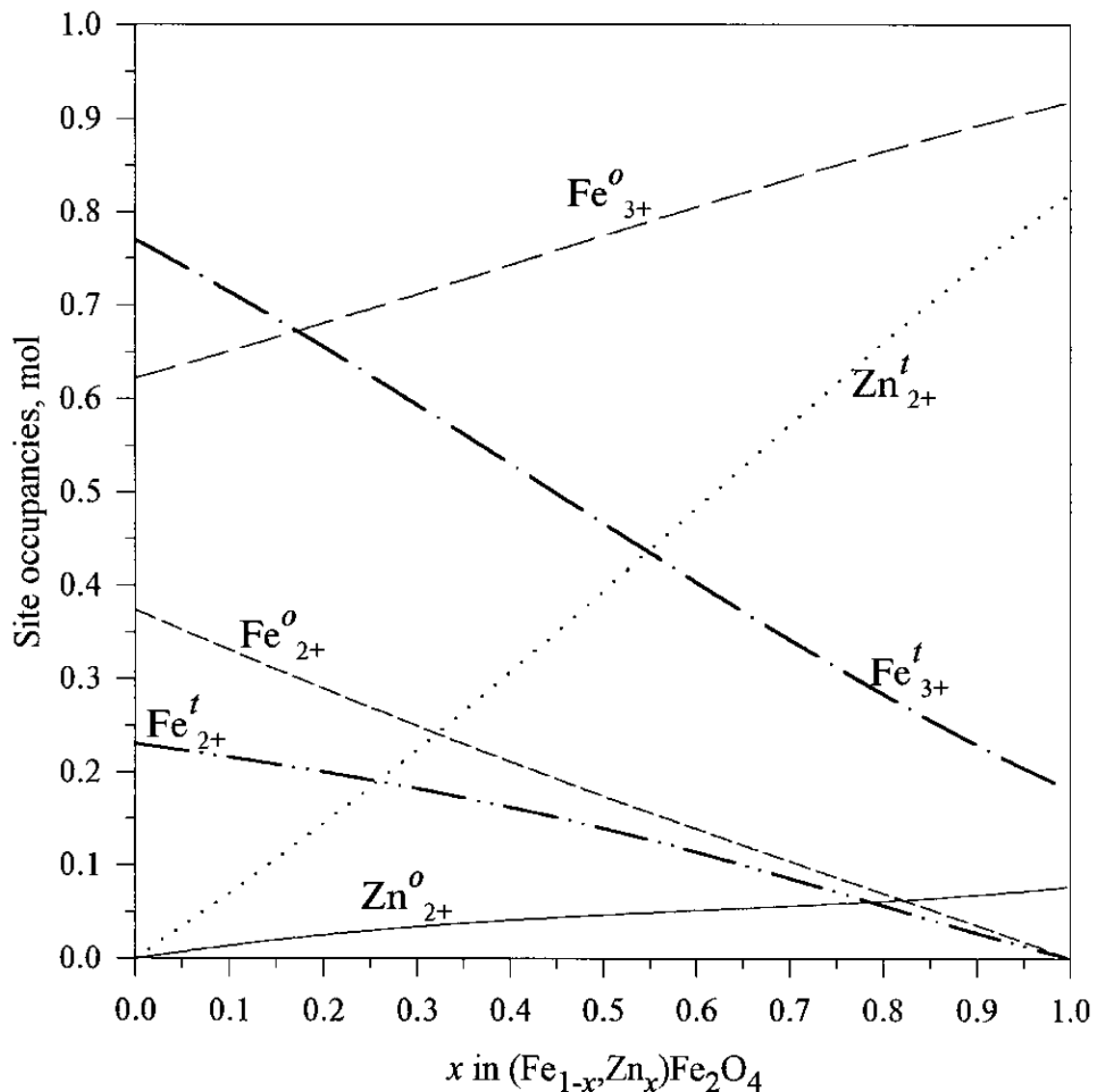
Den ternära fasen av spinelltyp ZnFe_2O_4 , franklinit, bildar ett fullständigt löslighetsområde med Fe_3O_4 . Löslighetsfasen kan därmed beskrivas av formeln $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Men eftersom zink och järn egentligen löses in på både tetraedriska och oktaedriska platser i strukturen och det dessutom kan förekomma vakanser är ett mer korrekt sätt att beskriva lösningen med formeln $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}) [\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}, \text{Va}]_2\text{O}_4$ där elementen inom parentes finns i tetraedriska hålrum, elementen inom klamrar finns i oktaedriska hålrum och Va betecknar vakanser. Denna modell användes vid utvärderingen av termodynamiska data i referens [95]. Halten vakanser är låg och utvärderingen ger också vid handen att halten zink i oktaedriska hål är mindre än 10 mol-%, se Figur 8.

För vårt ändamål kan den mycket omfattande termodynamiska utredningen i referens 1 reduceras till att beskriva fasen $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ som en ideal lösning av järn och zink på de tetraedriska platserna utan nämnvärda avvikelser i resultaten. Aktiviteten för zink i lösningen relativt den i ren franklinit kan därför anses vara direkt proportionell mot molbråket zink. Detta framgår också av att halten Zn^{2+} i tetraedriska och oktaedriska hål varierar i det närmaste linjärt med totalhalten zink.



Figur 7. Systemet FeO – ZnO, från Referens [95].

Figure 7. The system FeO – ZnO, from Reference [95].



Figur 8. Fördelningen av katjoner på olika platser i $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ vid 900 °C enligt Referens [95]. Notera att parentesen här inte betecknar någon speciell typ av plats utan endast används för att ange sammansättningen.

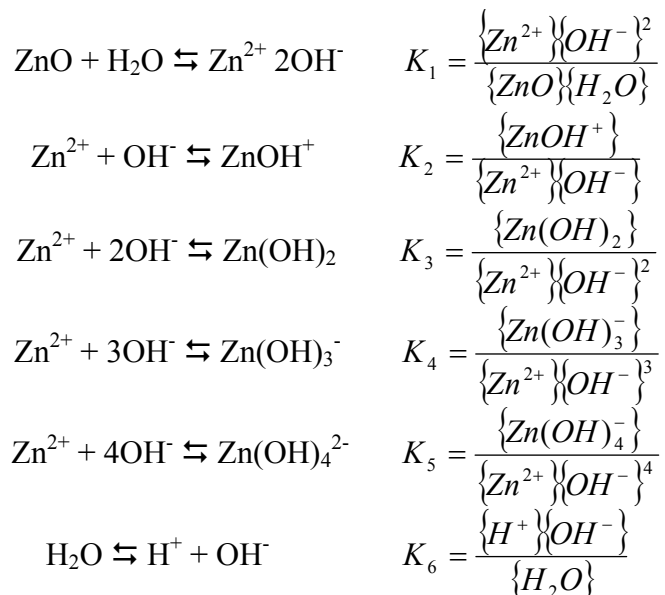
Figure 8. The distribution of cat-ions on different sites in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ at 900 °C according to Reference [95]. Note that the parenthesis here only denotes the composition and not a particular type of sites.

4.3.2 Modellering av fasta fasers löslighet i vatten

Vid modellering av olika elements löslighet i vatten är det vanligt att använda sig av de rena oxidernas/hydroxidernas löslighet som referens. I det följande beräknas först lösligheten av zinkoxid i vatten vid olika pH. Därefter beräknas halten under antagandet att zink binds i form av den ren franklinit, ZnFe_2O_4 . Slutligen visas effekten av när zink binds i en fast lösning i form av $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Mängden zink antas i samtliga fall vara i underskott jämfört med mängden järn.

4.3.3 Löslighet av ren ZnO i vatten

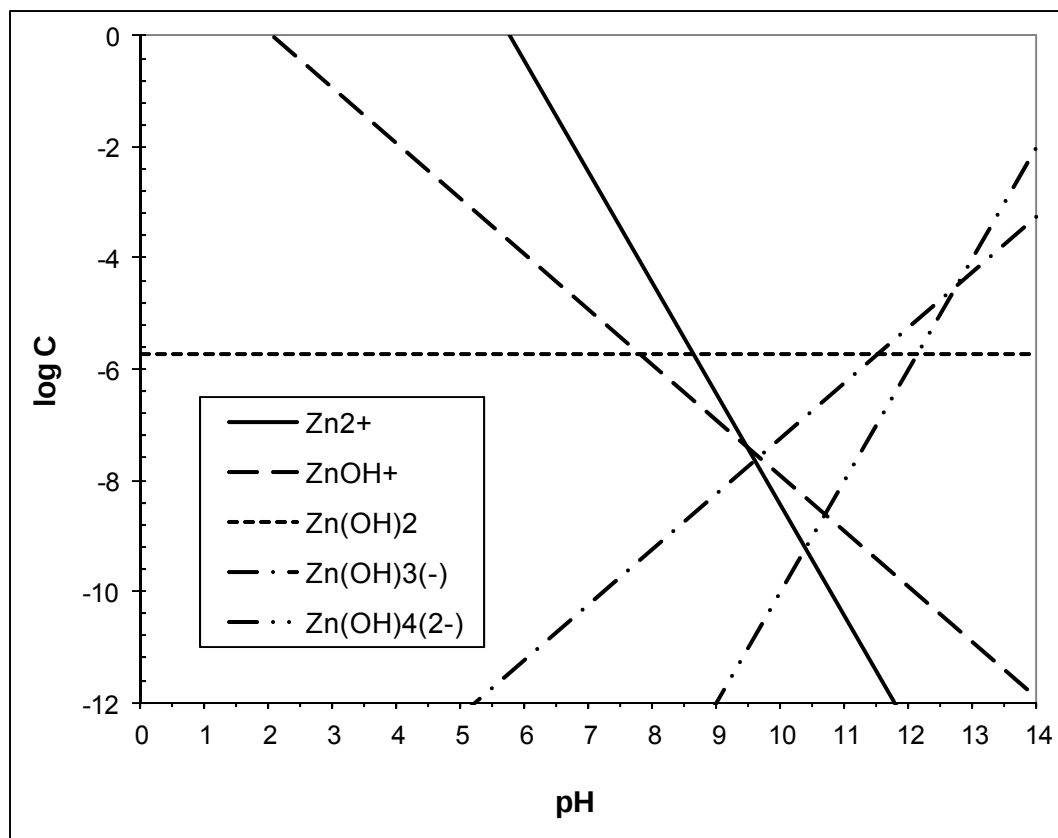
Lösligheten av zink som funktion av pH kan beräknas från nedanstående reaktioner och ekvationer (klamrar symboliserar aktiviteter):



Resultatet visas i Figur 9 där beräknade halter av de olika species som bildas vid jämvikt mellan vatten och fast zinkoxid är inritade som funktion av pH. Proceduren är standard och beskrivs t.ex. i referens [18] och som även innehåller kurvor för olika polymorfer av fast zinkhydroxid. Notera att Zn(OH)_2 ovan betecknar ett hydratiserat neutralt species i lösning, inte utfälld zinkhydroxid.

Totalmängden zink i en lösning som innehåller andra anjoner än hydroxidjoner kommer naturligtvis att förändras genom att zinkkomplex kommer att kunna bildas med dessa joner. Men så länge inte all zinkoxid upplösts så kommer halterna av ovanstående joner att vara oförändrade.

Vad har eventuell närvaro av en järnoxid i detta fall för inverkan på lösligheten? Svaret från jämviktssynpunkt blir: ingen alls. Det är först om järnoxiden helt eller delvis skulle omsluta zinkoxiden (som är i relativt liten mängd) så att mängden zinkoxid tillgänglig för vattenfasen reduceras. Zinkoxiden är fullständigt lös vid höga och låga pH medan järnoxiden knappast löses alls förrän vid mycket låga pH. I ett lakningsscenario kan det därför tänkas att de delar av zinkoxiden som nås av vattenfasen löses relativt snabbt men de delar som är inneslutna i järnoxiden blir kvar. Den resterande zinkoxiden kommer sedan att frigöras i den takt järnoxiden sakta löses upp och kvarvarande zinkoxidkorn nås av vattenfasen.

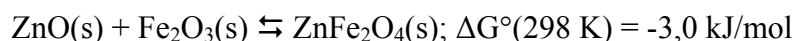


Figur 9. Halterna av olika species i vatten i jämvikt med zinkoxid vid 25 °C.

Figure 9. The concentration of various species in water at equilibrium at 25 °C.

4.3.4 Löslighet med beaktande av franklinit

Ren zinkoxid är inte stabil i ett system med en relativt sett större mängd järnoxid. Ett steg närmare en riktig beskrivning av systemet är att ansätta att zinken binds i form av ren franklinit, ZnFe_2O_4 . Det är också vad som gjorts i ett antal senare modelleringar av lakningssystem, se t.ex. referens [90]. Zink binds då starkare än i ren zinkoxid genom att den fria energiförändringen är negativ för reaktionen



Om syreaktiviteten och järnaktiviteten är oförändrade jämfört med det rena zinkoxidfallet ovan innebär det att zinkaktiviteten blir mindre med en faktor 0,30, vilket motsvara 0,48 logaritmiska enheter i Figur 9 ovan. Eftersom alla species i diagrammet innehåller bara en formelenhet zink kommer hela systemet av kurvor för detta fall att förflyttas nedåt med 0,48 enheter. Det område inom vilket zinken inte är helt lösligt utökas med 0,96 pH-enheter.

Resonemanget om lakning och inneslutning av fasen innehållande zink fungerar som för fallet med ren zinkoxid ovan.

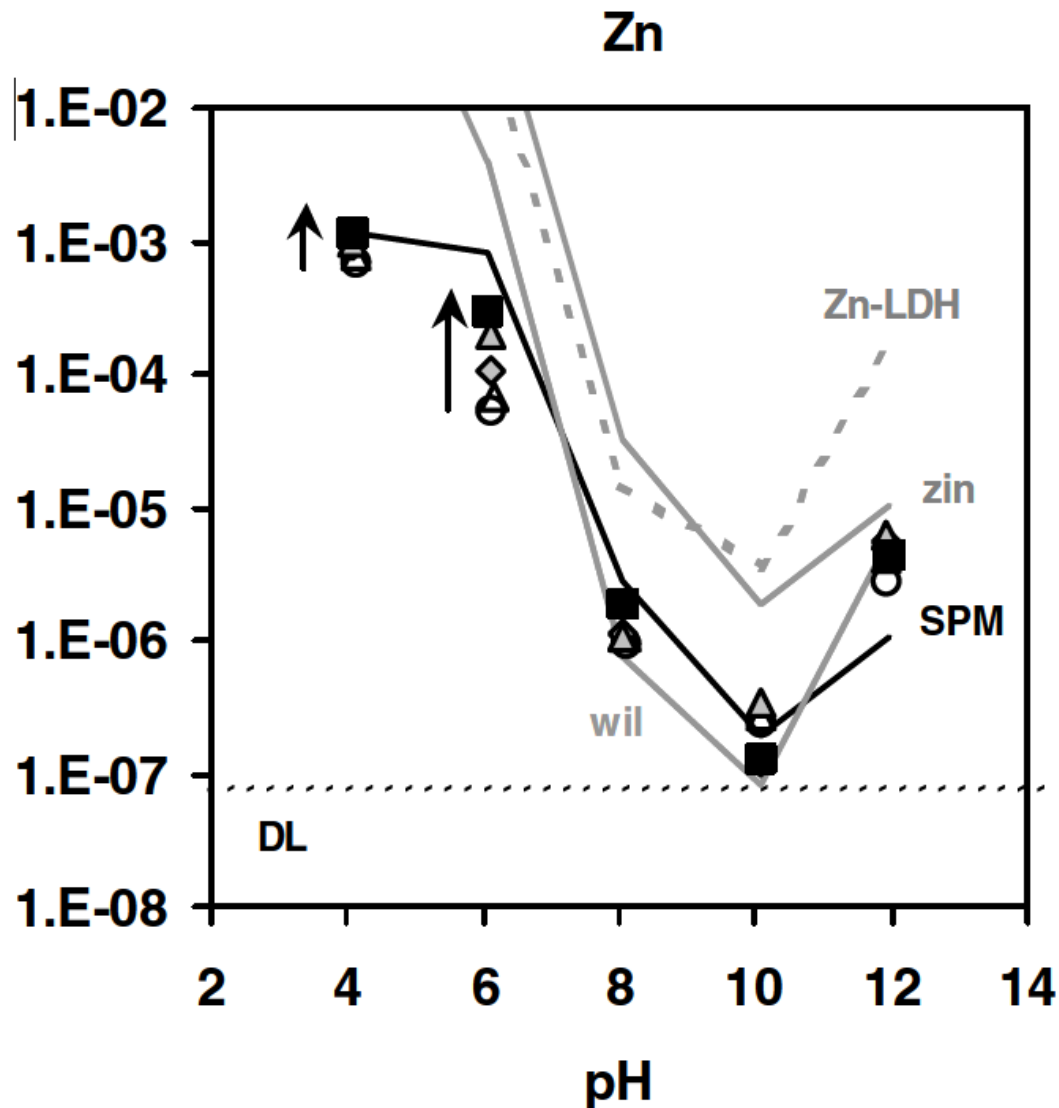
4.3.5 Löslighet i vatten med beaktande av fast lösning, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Som nämnts ovan kan lösningen av zink i $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ betraktas som ideal. Aktiviteten av Zn^{2+} relativt den i ren franklinit ZnFe_2O_4 är därför direkt proportionell mot molbråket zink i den fasta lösningen. En halt av 10 mol-% Zn ger alltså en relativ aktivitet av 0,1, en halt av 1 mol-% Zn ger relativ aktivitet av 0,01 och en halt av 0,1 mol-% Zn ger alltså en relativ aktivitet av 0,001. Detta innebär att aktivitetskurvorna motsvarande de i Figur 9 för dessa fall sjunker med en, två respektive tre logaritmiska enheter jämfört med fallet för ren franklinit som i sin tur ligger 0,48 logaritmiska enheter under de för löslighet av ren zinkoxid. Det område inom vilket zinken inte är helt lösligt utökas med 2,96, 4,96 och 6,96 pH-enheter jämfört med fallet med ren zinkoxid. Den fasta lösningen bidrar därför till att kraftigt sänka halterna av zink i lösningen jämfört med om allt zink var bundet i form av ren zinkoxid.

I den fasta lösningen är zinkatomerna utspridda med relativt stort avstånd jämfört med avståndet mellan järnatomerna eftersom zinken är närvarande som ett spårelement eller åtminstone med betydligt lägre halt än järn. Zink är mer lösligt än järn vid kontakt med vatten och det innebär att ytan på korn av den fasta lösningen utarmas på zink i ett initialskede av en lakningsprocess. Förhållandet mellan halten zink till halten järn i lakvattnet kommer därför till en början att vara högre än det som motsvarar molbråket i den fasta lösningen. Efter initialskedet kommer zink att utlösas i den takt som järn frigöres och det blir alltså upplösningshastigheten för järn som bestämmer upplösningshastigheten för zink.

I studien av lakning och modellering av bottenaskor [90] visas att halten zink följer den för ren zinkit men ligger ca 2 logaritmiska enheter lägre, se Figur 10.

Resonemanget om fast löslighet ovan stämmer därför väl överens med en halt av zink motsvarande några molprocent relativt järn. Tyvärr finns inte något värde för zinkhalten angiven för beräkningarna i referens [90] utan den är endast angiven som ”spårelement”. Dijkstra et. al. tar inte hänsyn till fast löslighet utan förklarar sänkningen av zinkhalten med två olika modeller: en där zink binds i form av ytkomplex i en dubbelskiktsmodell för adsorption och en där zink binds på ytan av Fe- och Al(hydr)oxider. Därigenom skulle zinken bindas hårdare än annars. Bildning av willemite, Zn_2SiO_4 , förs också fram som ett alternativ till att binda zink hårdare och därmed sänka halten. Som visats ovan räcker det med att ta hänsyn till zink i fast lösning för att förklara observerade data.

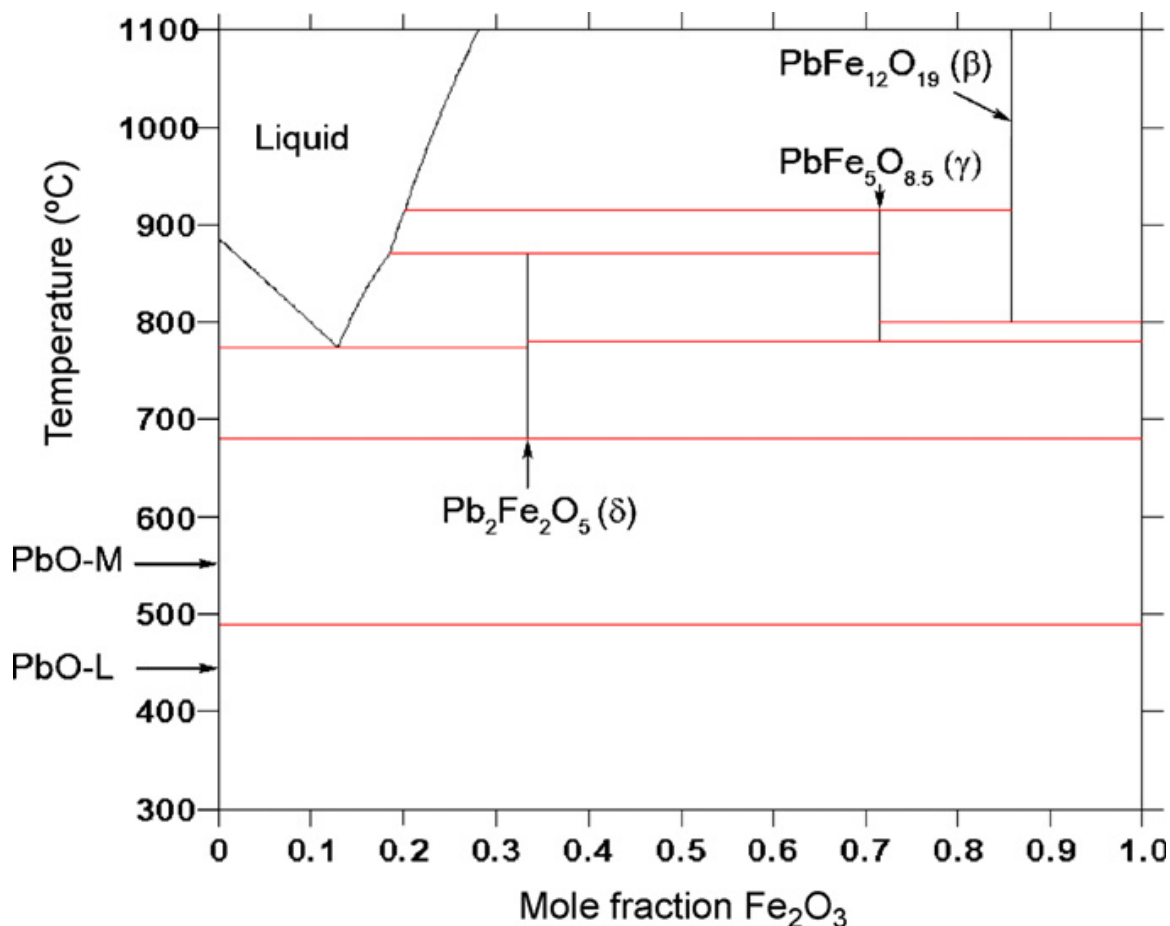


Figur 10. Uppmätta koncentrationer av Zn^{2+} som en funktion av pH, från Referens [90]. Markeringarna visar koncentrationerna för olika långa perkulationstider. Förkortningar: zin – modell med ren zinkit, Zn-LDH – modell med skiktad dubbelhydroxidfas, SPM – modell med adsorption på Fe- och Al(hydr)oxider, wil – modell med willemite, Zn_2SiO_4 , DL – detektionsgräns för Zn^{2+} .

Figure 10. Measured concentrations of Zn^{2+} as a function of pH, from Reference [90]. The markings denote the concentration times after various percolation times. Abbreviations: zin – model with pure zincite, Zn-LDH – model with a layered double hydroxide phase, SPM – model with adsorption on Fe- and Al(hydr)oxides, wil – model with willemite, Zn_2SiO_4 , DL – detection limit of Zn^{2+} .

4.4 Bly

Någon fullständig termodynamisk utvärdering av systemet Fe-Pb-O finns inte publicerad. Diop et al, referens [97], har emellertid utvärderat snittet PbO – Fe₂O₃ vilket innehåller alla de tre ternära föreningarna i systemet, Pb₂Fe₂O₈, Pb₂Fe₁₀O₁₇ och PbFe₁₀O₁₆. Alla tre är stökiometriska och ingen av dem är stabil under 600°C, se Figur 11. Enligt referens [28] löser inte någon av järnoxiderna in bly i nämnbara mängder.

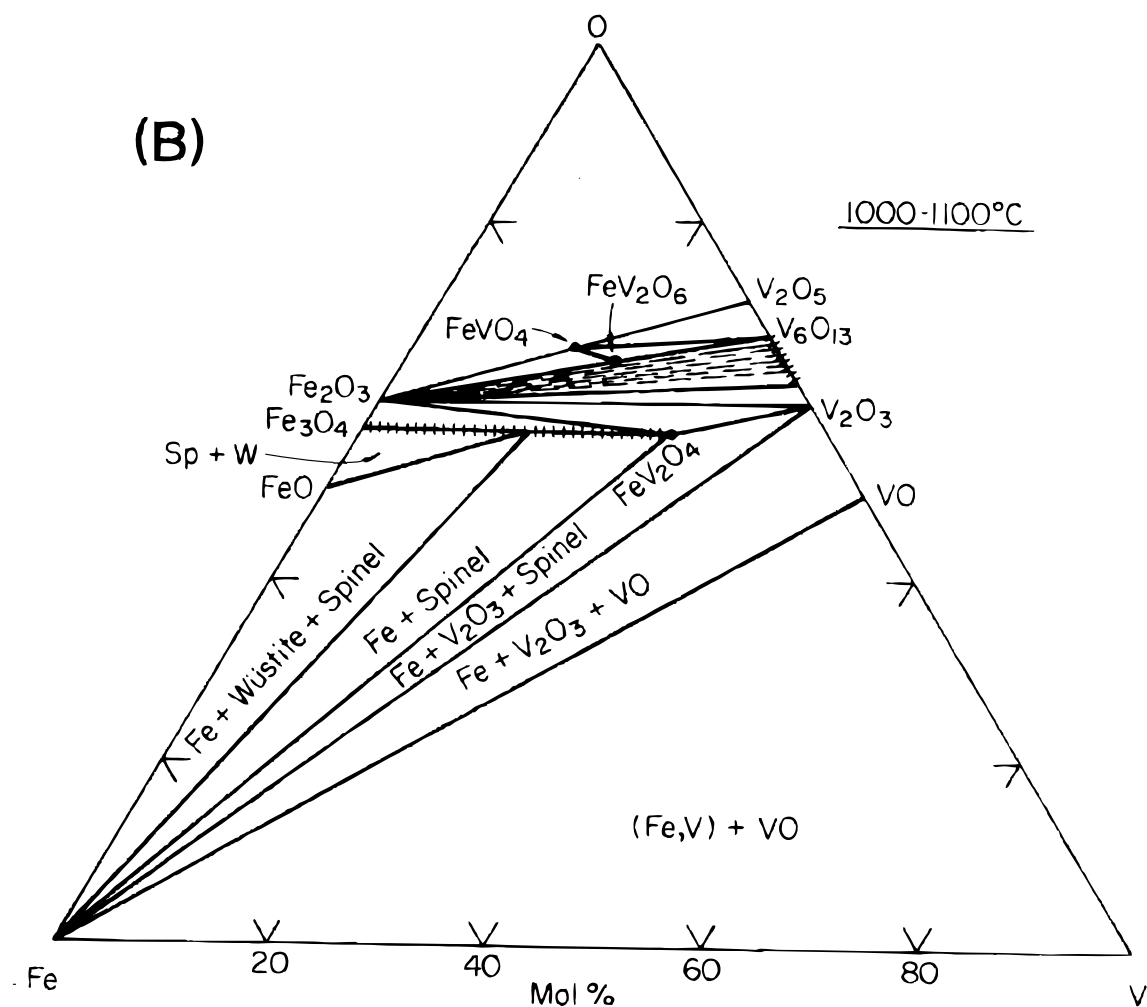


Figur 11. Beräknat system PbO – Fe₂O₃, från Referens [97].

Figure 11. Calculated system PbO – Fe₂O₃, from Reference [97].

4.5 Vanadin

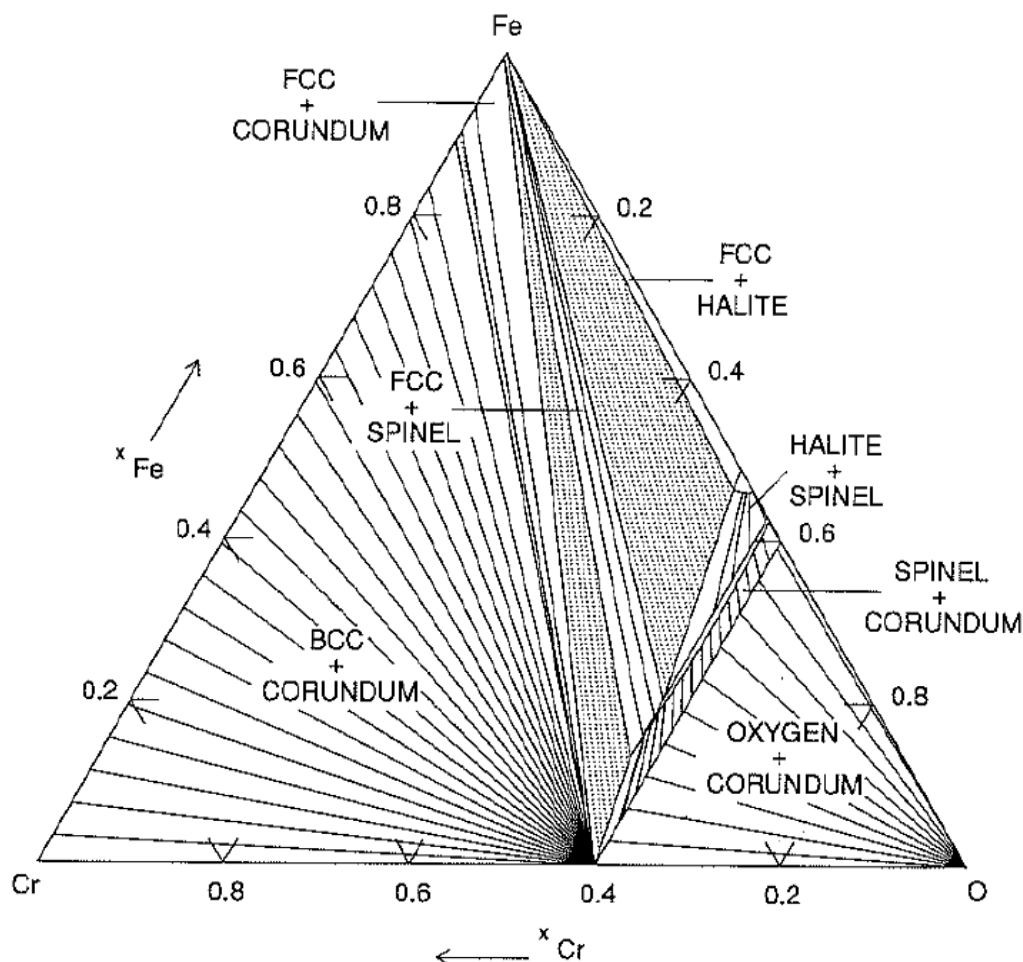
Termodynamiska data för systemet Fe-V-O är ofullständigt kända. Ternära faser i systemet är FeVO_4 , FeV_2O_6 och FeV_2O_4 är kända. Isoterma snitt vid 1000 °C, se Figur 12, och 1227 °C finns publicerade [98]. Diagrammen visar att det vid höga temperaturer finns en spinellbaserad fas $\text{Fe}_{1+2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_4$ vars homogenitetsområde sträcker sig kontinuerligt från Fe_3O_4 till FeV_2O_4 . För att kunna utföra termodynamiska beräkningar på systemet behöver ytterligare utvärderingar av data göras.



Figur 12. Systemet Fe-V-O vid 1000 °C, från Referens [98].

Figure 12. The system Fe-V-O at 1000 °C, from Reference [98].

4.6 Krom



Figur 13. Beräknat isotermt snitt för systemet Cr-Fe-O vid 1473K, från Referens [99].

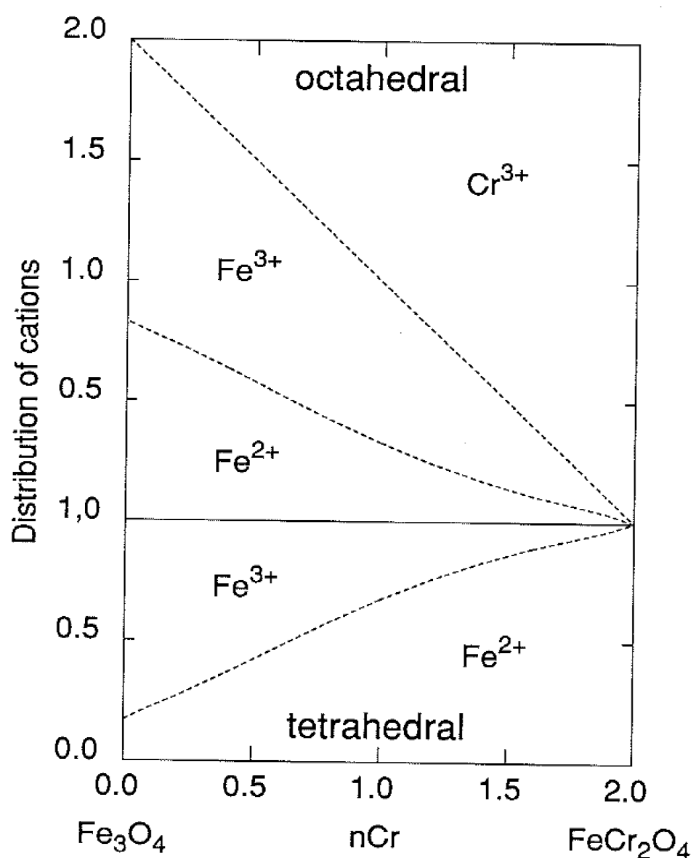
Figure 13. Calculated isothermal section of the system Cr-Fe-O at 1473 K, from Reference [99].

Systemet Cr-Fe-O ingår som ett subsystem i den termodynamiska utvärderingen av det kvaternära systemet Cr-Fe-Ni-O[100]. Författarna fann att utvärderingen för det aktuella subsystemet som gjorts tidigare[99] kunde användas utan modifiering så när som på att smältan som bildas vid mycket höga temperaturer måste modifieras något för att rymma ett fjärde element. Data från [99] kan alltså användas för att beskriva det aktuella systemet. Ett tärnär snitt för 1473 K visas i Figur 13.

Systemet innehåller vid låga temperaturer en ternär fas med litet homogenitetsområde, FeCr_2O_4 . Denna är av spinelltyp och med ökande temperatur kan den lösa ökande mängder järn. På samma sätt kan Fe_3O_4 med ökande temperatur lösa ökande mängder krom. Strax under 1000 K löses faserna fullständig i varandra och blandningsluckan

upphör. Fördelningen av Fe^{2+} , Fe^{3+} och Cr^{3+} på de olika positionerna i strukturen framgår av Figur 14.

Även wustit, Fe_{1-x}O , kan lösa in mindre mängder krom. Vidare existerar fullständig löslighet mellan Cr_2O_3 och Fe_2O_3 upp till åtminste 1473 K. Det senare gör att det finns stora möjligheter för Fe_2O_3 att binda upp krom som då får en lägre aktivitet än vad det skulle ha om det fanns bundet i form av ren Cr_2O_3 . Systemet Cr-Fe-O påminner alltså i detta avseende om systemet Zn-Fe-O. Med givna yttre förutsättningar finns här goda möjligheter att ta hänsyn till kroms löslighet i järnoxider med hjälp av termodynamiska beräkningar.



Figur 14. Beräknad fördelning av järn- och kromjoner på tetraedriska och oktaedriska platser vid 1000 K när spinellsammansättningen går från Fe_3O_4 till FeCr_2O_4 . Från Referens[99].

Figure 14. Calculated distribution of iron and chromium ions on tetrahedral and octahedral sites at 1000 K as a function of the composition as it varies from Fe_3O_4 to FeCr_2O_4 . From Reference [99].

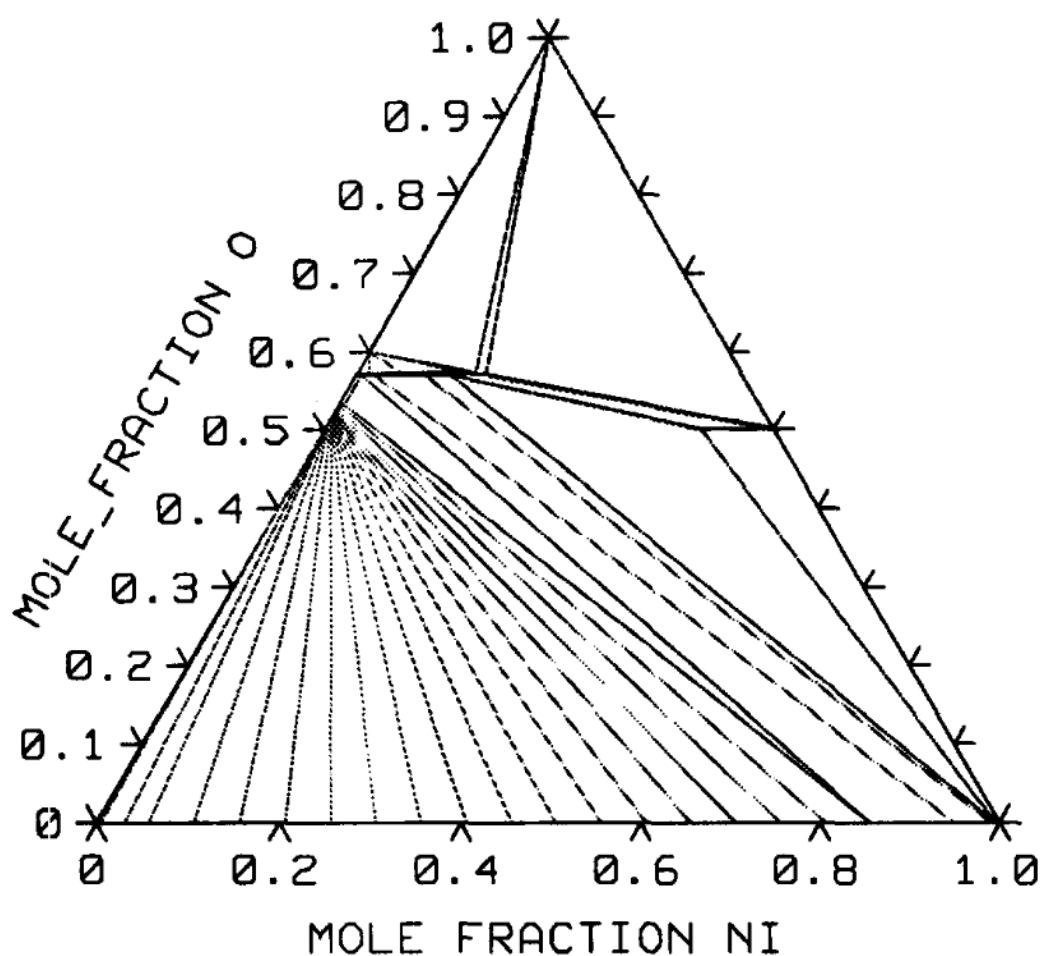
4.7 Nickel

I likhet systemet Cr-Fe-O ovan ingår systemet Ni-Fe-O som ett subsystem i den termodynamiska utvärderingen av det kvaternära systemet Cr-Fe-Ni-O[100].

Författarna gjorde om utvärderingen för det aktuella subsystemet i stället för att acceptera en tidigare utvärdering [101] eftersom den tidigare studien använt en annan modell för det magnetiska bidraget till fasernas fria energi. I sak förändrar dock detta inte något väsentligt. Ett ternärt snitt för 1600 °C visas i Figur 15 (från [101]).

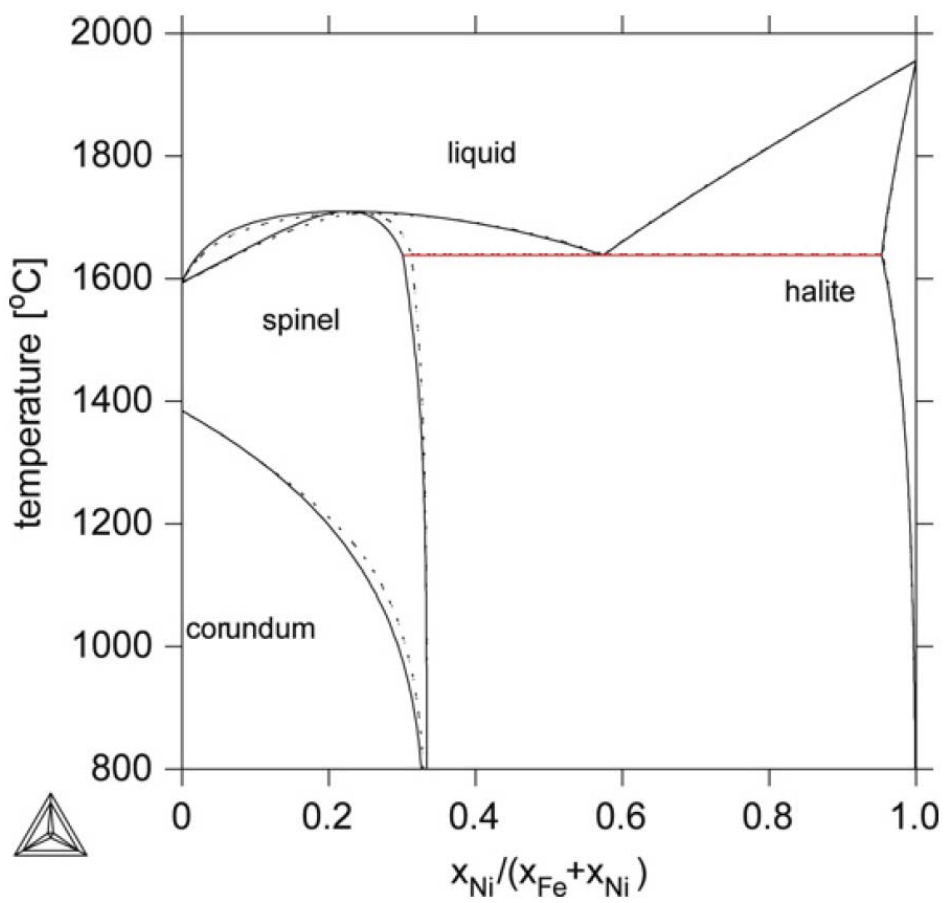
Liksom i systemet Fe-Cr-O innehåller systemet endast en ternär fas av bestämd sammansättning, nämligen NiFe_2O_4 .

Löslighetsfaserna är av spinell- och wustit-typ. Löslighetsområdena avtar kraftigt med temperaturen, se figur 16. I likhet med systemet Fe-Cr-O finns med givna yttre förutsättningar goda möjligheter att ta hänsyn till nickels löslighet i järnoxider i termodynamiska beräkningar.



Figur 15. Det ternära snittet Fe-Ni-O vid 1600 °C, från Referens [101].

Figure 15. The ternary section Fe-Ni-O at 1600 °C, from Reference [101].

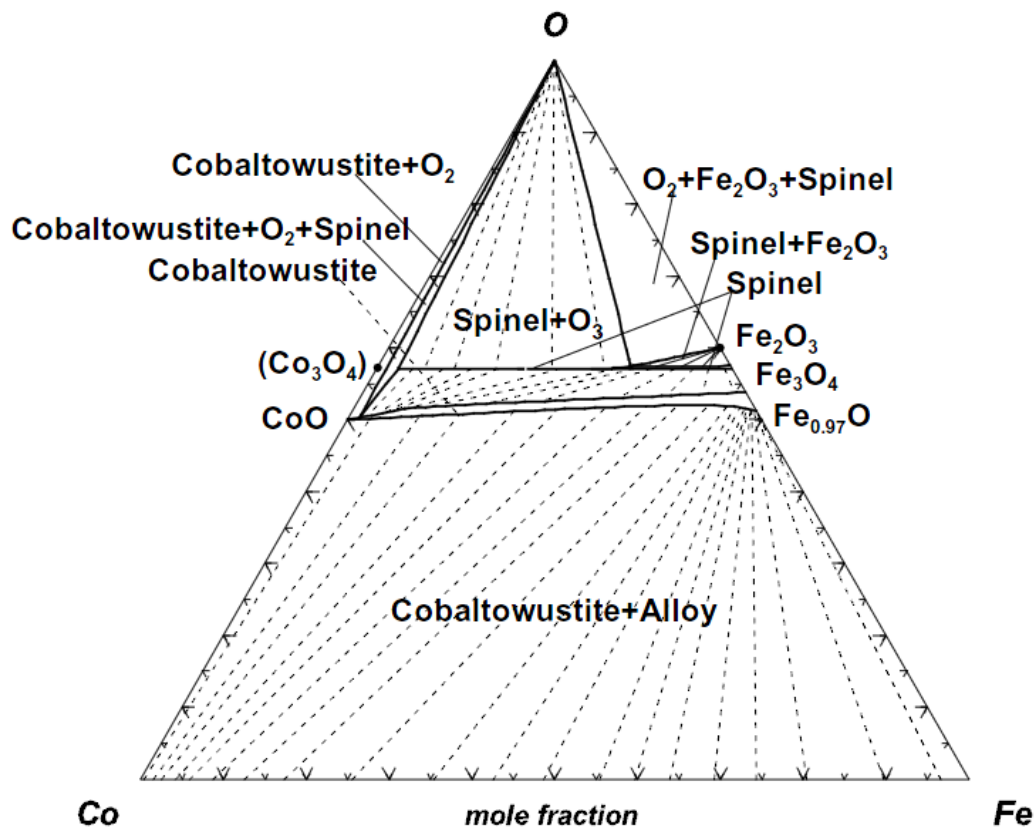


Figur 16. Beräknat fasdiagram i luft vid 1 atm, från Referens [100].

Figure 16. Calculated phase diagram i air at 1 atm, from Reference [100].

4.8 Kobolt

Systemet Co-Fe-O [102] har stora likheter med systemen Ni-Fe-O och Cr-Fe-O, och detta framgår av fasdiagrammet i Figur 17 nedan. En spinellfas beskriver på ett enhetligt sätt Fe_3O_4 , Co_3O_4 och CoFe_2O_4 . Blandningsluckor gör att de kan ses som enskilda faser vid låga temperaturer trots att de är baserade på en och samma termodynamiska modell. I likhet med systemen Fe-Cr-O och Fe-Ni-O finns med givna yttre förutsättningar goda möjligheter att ta hänsyn till nickels löslighet i järnoxider i termodynamiska beräkningar.

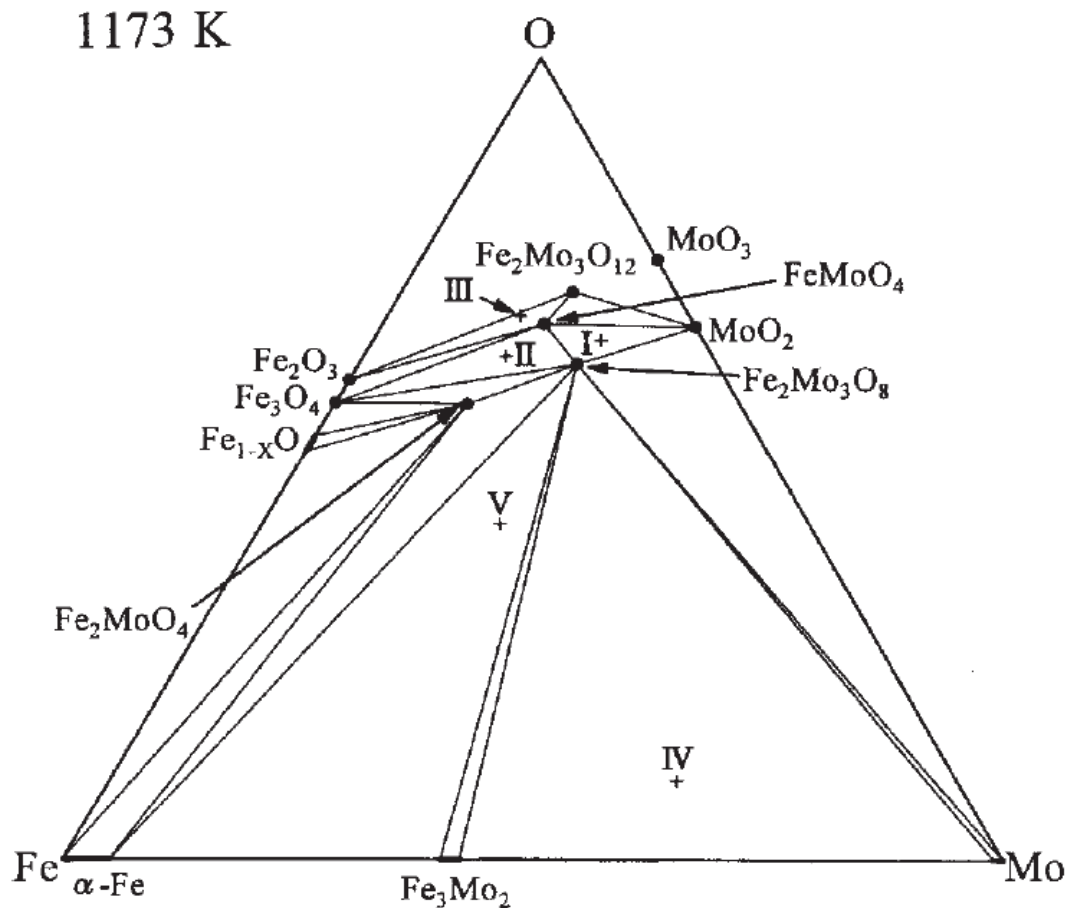


Figur 17. Systemet Co-Fe-O vid 1200C, från Referens [102].

Figure 17. The system Co-Fe-O at 1200C, from Reference [102].

4.9 Molybden

Den senaste termodynamiska utvärderingen av systemet Fe-Mo-O [103] visar att utöver järnoxiderna och den binära fasen Fe_7Mo_2 , som har ett litet homogenitetsområde, så förekommer de ternära faserna FeMoO_4 , $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ och $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Ingen av de senare har konstaterade homogenitetsområden som är så stora att termodynamiska data har kunnat utvärderas för dem. Små löslighetsområden stämmer bra överens med järns och molybdens skilda oxidationstal. Fasdiagrammet återges i Figur 18 nedan.

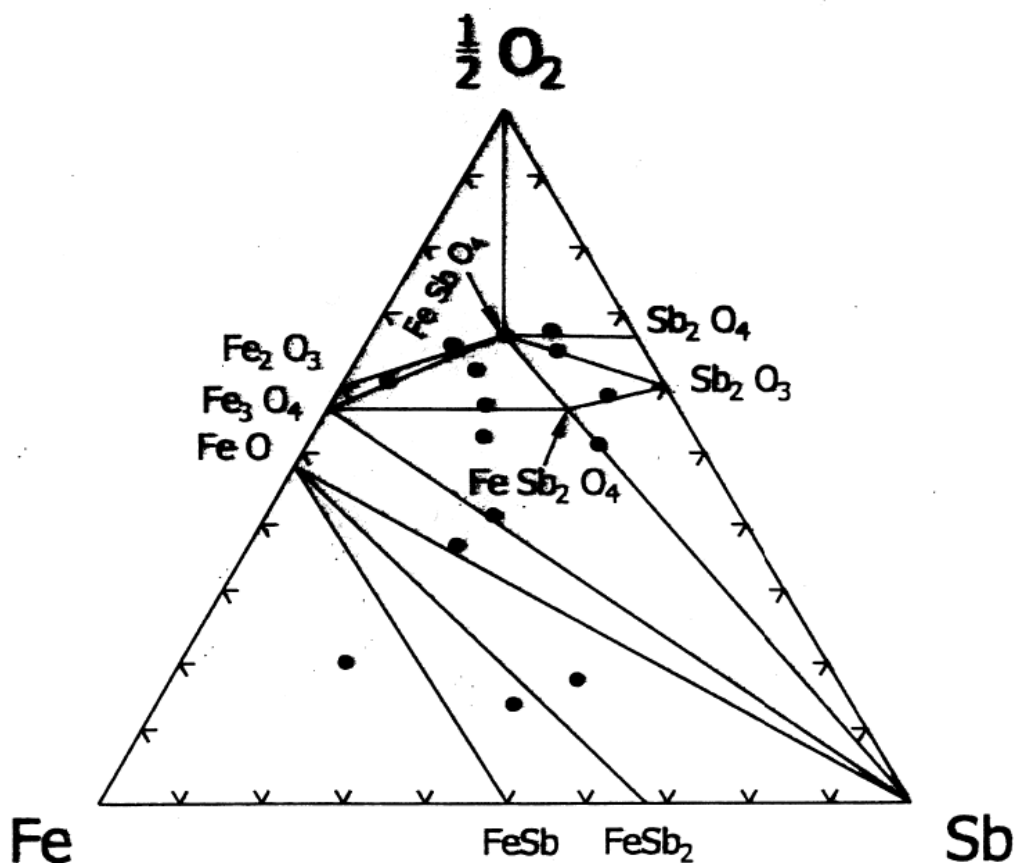


Figur 18. Systemet Fe-Mo-O vid 1173K, från Referens [103].

Figure 18. The system Fe-Mo-O at 1173 K, from Reference [103].

4.10 Antimon

Utvärderingen av termodynamiken för systemet Fe-Sb-O [104] visar att utöver de binära faserna i randsystemen så förekommer de ternära faserna FeSbO_4 och FeSb_2O_4 . Ingen av de senare har så stora homogenitetsområden att termodynamiska data har kunnat utvärderas. Fasdiagrammet återges i Figur 19 nedan.

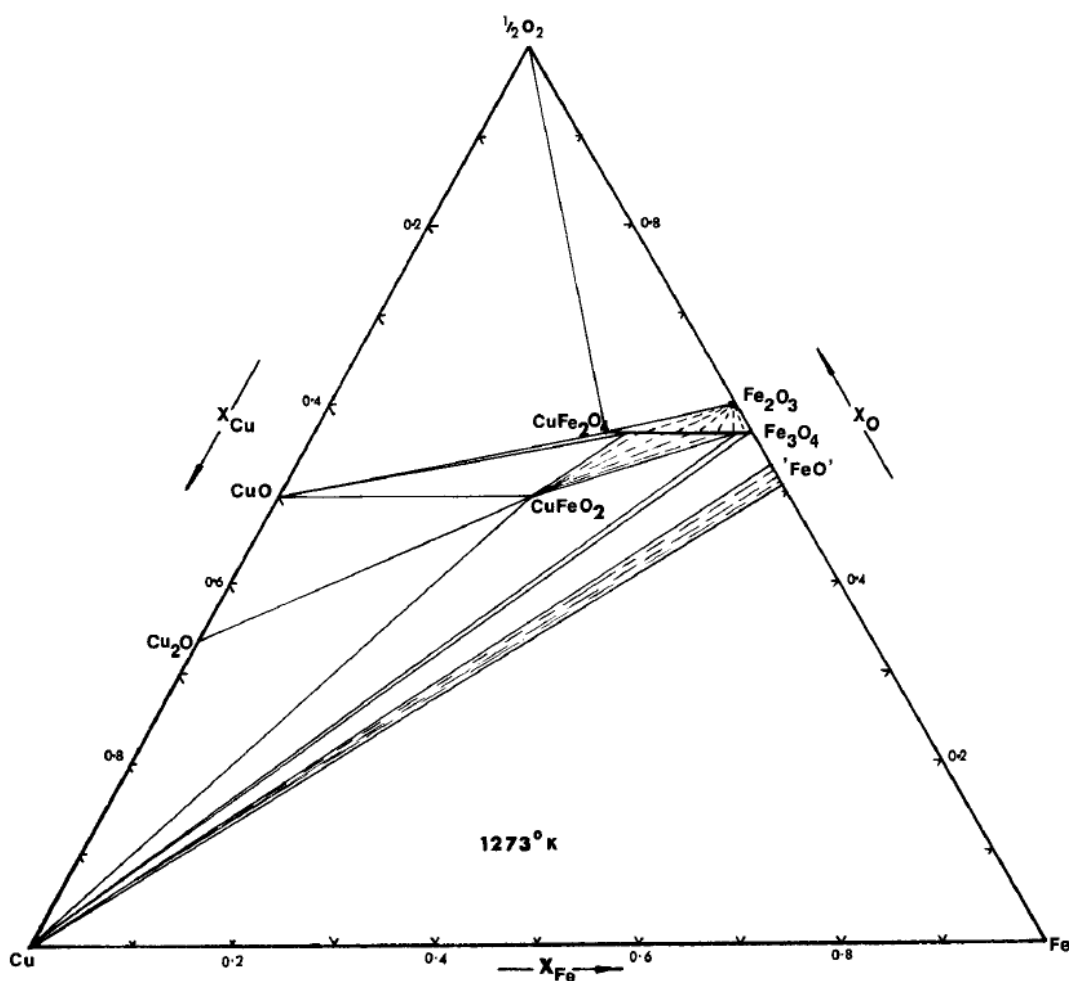


Figur 19. Systemet Fe-Sb-O vid 873K, från Referens [104].

Figure 19. The system Fe-Sb-O at 873K, from Reference [104].

4.11 Koppar

Systemet Fe-Cu-O innehåller de ternära faserna CuFeO_2 och CuFe_2O_4 och ett ternärt snitt vid 1273 K [105] visas i Figur 20. Över 1250 K sträcker sig en fast lösning med spinellstruktur hela vägen från ren Fe_3O_4 över till CuFe_2O_4 . Vid lägre temperaturer disproportionerar lösningen under bildande av CuFeO_4 , Fe_2O_3 samt fasta lösningar baserade på CuFe_2O_4 och Fe_3O_4 [106]. Termodynamiska data för delar av systemet och för de fasta lösningarna finns givna i referenserna [106] och [107]. Någon fullständig termodynamisk utvärdering av samtliga experimentella data för hela systemet Fe-Cu-O tycks inte ha rapporterats. För att genomföra beräkningar i detta system kan därför ytterligare utvärderingar behöva genomföras beroende på vilka delar av systemet som blir aktuella för modelleringar.



Figur 20. Systemet Fe-Cu-O vid 1273 K enligt Referens [105].

Figure 20. The system Fe-Cu-O at 1273 K according to Reference [105].

5 Slutsatser, rekommendationer och användning

5.1 Hypotesen visad

Denna rapport visar att (hydr)oxider av främst järn, men också mangan, sannolikt har en avgörande betydelse för fastläggning av spårelement i askor genom fast löslighet.

Vilka faser (mineral) som bildas i askor styrs av huvudelementen. Spårelementen ingår i de flesta fall i dessa faser i fast löslighet, d v s spårelementatomerna förekommer kringspridda en och en, d v s var för sig, i dessa strukturer. De olika faserna tar upp olika mycket av spårelementen. Faser med höga halter järn samt mangan tar upp mycket mer av spårelementen jämfört med övriga faser. Detta gäller såväl faser som bildats vid höga temperaturer som de som bildats genom omvandlingar vid låga temperaturer.

Dessa omständigheter har varit kända inom oorganisk kemi, geokemi och mineralogi i decennier, men inget fall har påträffats där de uppmärksammats i samband med askor och andra restprodukter.

Även andra mekanismer kan ha betydelse och exempel på sådana finns redovisade i Avsnitt 1.2.

I rapporten har redovisats hur (hydr)oxider av järn och mangan fungerar som sänkor för tungmetaller i miljön, samt att de fungerar på samma sätt i askor. Den huvudsakliga mekanismen för detta är fast löslighet. Fast löslighet är också en mycket effektiv mekanism för fastläggning vilket beror på att systemet genom detta kan avsevärt sänka sin fria energi genom ökning av entropin, d v s den oordning som hänger samman med utspädningen av spårämnen i de järn- och manganrika faserna.

Även om mekanismen således är mycket allmänt förekommande samt innebär effektiv fastläggning, så finns det ändå omständigheter under vilka effektiviteten kan vara lägre. Dessa omfattar följande:

- 1 Den fasta lösligheten kan vara begränsad, varför förhållandet mellan å ena sidan halterna av spårämnen av intresse, och å andra sidan halterna av reaktiva (hydr)oxider av järn och mangan måste beaktas.
- 2 Kinetiken kan vara långsam
- 3 Konkurrerande reaktioner kan förekomma, t ex oxidation av pyrit med luftsyre så att pH-värdet blir så lågt att järn-III kan gå i lösning
- 4 Järn kan ingå i kolloidala och andra komplex så att tungmetaller i fast lösning transporteras med sådana kolloider, se Referens [108]. Naturliga analogier som studerats enligt samma källa visar dock att transporten med denna mekanism ofta är mycket långsam.
- 5 I jord kan (hydr)oxider av järn innehållande tungmetaller i fast lösning bindas till organiska komplexbildare, och i denna form föras vidare med perkolerande vatten. Denna mekanism är dock betydligt mindre effektiv i askor eftersom de saknar växtmaterial som nybildas och hela tiden bryts ner.

- 6 Förhållandena kan påverkas av mikrobiell aktivitet. Sådan aktivitet förväntas vara låg i askor.

Hypotesen har visats, dels genom informationssökning inom en rad områden, se Avsnitt 5.2, dels genom termodynamiska beräkningar som inkluderar fast löslighet, se Avsnitt 5.3.

Mycket av underlaget är hämtat från vad som är känt från dels rena ämnen i laboratoriemiljö, dels jord. Därför redovisas i ett särskilt avsnitt (Avsnitt 3.4), att slutsatserna gäller för askor på ungefär samma sätt som för jord.

Järn och i viss mån mangan finns i de flesta askor i halter som är betydligt högre än halterna tungmetaller. Detta innebär att dessa omgående eller med tiden binds i form av fast löslighet, samt att de normalt inte förekommer i faser i vilka de utgör huvudelement.

Följande referenser ger dessutom ett direkt stöd för att slutsatserna gäller även för askor

- Referens [71] som visar att lakningen sjunker med någon tiopotens för bl a zink och bly i flygaskor från förbränning av hushållsavfall och returträ efter åldring i fukt under minst en vecka.
- Referens [85] som visar att spårelement i bottenaska från förbränning av hushållsavfall fastläggs i järnrika faser i mikrostrukturen.

5.2 Informationssökningen

5.2.1 Allmänt

Informationssökningen som lett till slutsatserna ovan har avsett en noggrann genomgång av följande (se Avsnitt 2)

- geokemisk bakgrund,
- järn(hydr)oxidfaser vid höga och låga temperaturer,
- deras förhållande till olika spårämnen, inklusive zink, bly, vanadin, nickel, kobolt, molybden, antimon och koppar,
- drivkrafter för inkorporering samt kinetik
- betydelsen av temperatur, redoxpotential och pH
- förekomst och tillgänglighet för spårämnen i jord
- mangan(hydr)oxider

Informationssökningen har även omfattat följande exempel (se Avsnitt 3)

- Falu gruva och pyrithaltigt gruvavfall
- Historiska utsläpp från smältverk
- Cesium-137 i mark
- Trädbränslebaserade askor

Dessa genomgångar upprepas inte här. I stället görs i Avsnitten 5.2.2 - 5.2.5 några nedslag kring frågor som kan förtjäna särskild uppmärksamhet. Behandling av gruvavfall redovisas i Avsnitt 5.3.

5.2.2 *Temperaturens betydelse*

Eftersom entropins inverkan på den fria energin är proportionell mot temperaturen avtar denna effekt med sjunkande temperatur. Man skulle därför kunna befara att fast löslighet är mindre effektiv kring rumstemperatur jämfört med temperaturerna i pannmiljö.

Det bör dock observeras att detta bara gäller för en viss fas. De faser som bildas vid lägre temperaturer innehåller emellertid företrädevis mera hydroxid och hydrat, vilket innebär följande:

- 1 Förekomsten av innebär en ökad flexibilitet i strukturen och en bättre förmåga att ta upp andra ämnen i fast löslighet jämfört med de stela tätpackade strukturer som företrädevis bildas vid höga temperaturer.
- 2 Den lägre bindningsstyrkan i vätebindningarna innebär lägre aktiveringsenergier och en högre entropi.

Vilken effekt som dominerar kan troligen variera från fall till fall. Dock kan konstateras att lösligheten ofta är tillräcklig vid lägre temperatur för att spårämnen ska kunna fastläggas på ett effektivt sätt.

5.2.3 *Kinetikens betydelse*

Kinetiken är svårare att komma åt jämfört med termodynamiken. Den är ofta god vid höga temperaturer i pannmiljö. Sådana fastlöslighetsförhållanden låses ofta vid den snabba kylning som rökgaserna genomgår i en panna. Vissa av de faser som bildats vid hög temperatur är stabila eller metastabila vid rumstemperatur, och kvarhåller således tungmetaller i fast lösning under lång tid.

Andra faser omvandlas i kontakt med vatten och luft och bildar nya ämnen. Dessa nya faser har oftast annorlunda sammansättning jämfört med de faser som gått i lösning i porvattnet. Här är kinetiken ofta god genom att spårelementen friläggs samtidigt med järn, och inkorporeras därför kontinuerligt i fast löslighet i nya faser.

5.2.4 *Spårelementen och åldring*

En viktig fråga gäller vad de fasomvandlingar som sker under åldringen innebär för spårelementen, d v s om de kommer att anrikas i porvattnet eller om porvattnet kommer att utarmas på dessa element.

De nya faser som bildas i samband med åldring har oftast annorlunda sammansättning jämfört med de faser som gått i lösning i porvattnet, d v s upplösning och utfällning är inkongruenta.

Två alternativ kan tänkas förekomma beträffande hur ett visst mikroämne uppträder:

- 1 Ämnet i fråga är mindre benäget att gå in i en järnrik (alternativt manganrik) fas jämfört med järn (alternativt mangan)
- 2 Ämnet i fråga är mer benäget att gå in i en järnrik (alternativt manganrik) fas jämfört med järn (alternativt mangan)

För låga halter av mikroämnet i fråga i porvattnet gäller (1), medan (2) kan gälla för höga halter. I fall (2) kan man räkna med att spårämnet i fråga koncentreras till centrum av de nybildade partiklarna och att porvattnet utarmas i motsvarande grad. Vid eventuell senare upplösning av sådana nybildade partiklar friläggs bara låga halter tungmetaller från partiklarnas yttre delar.

Åldringen innebär således vanligen att spårelementen fastläggs effektivare jämfört med situationen före åldringen.

5.2.5 Spårelement som föreligger som klorider

Vissa av spårelementen kan under vissa förhållanden genereras i form av klorider under förbränningsprocessen. Dessa är oftast lösliga i vatten och därför kan lakningen bli hög initialt. Ofta sker emellertid en snabb hydrolys till (hydr)oxid som oftast är betydligt mindre löslig. Denna inkorporeras därefter i någon sekundärt bildad (hydr)oxid av mangan och järn. Ett exempel på detta är zinkklorid, se Referenserna [8,37,72,77,109-111].

5.3 Behandling av gruvavfall

Surt gruvdränage kan uppkomma under vissa förhållanden. Dessa är kända och finns beskrivna i litteraturen, se Avsnitten 3.1 - 3.2 samt [112-113]. Följande åtgärder är tillämpliga

- 1 Att begränsa tillgång till vatten och luftsyre så att neutralisationen med befintligt pH-buffrande kan ske i takt med syrabildningen
- 2 Att tillföra aska till avfallet så att tillräcklig pH-buffertkapacitet erhålls – även med hänsyn till kinetiken
- 3 Att tillföra aska eller liknande så att det tillförs tillräckligt med järn och mangan för att binda oönskade övergångs- och tungmetaller

Aska har således dubbla roller, dels att buffra pH så att inte järn-III går i lösning och katalyserar ytterligare sulfidoxidation, dels att fastlägga tungmetaller.

I många fall behövs dock inte några särskilda åtgärder. Då binds tungmetallerna efterhand i järn- och manganrika faser.

5.4 Termodynamiska beräkningar

Rapporten visar, Se Avsnitt 4, att åtminstone för zink så kan löslighet i fast fas vara en förklaring till de experimentella observationerna avseende askor. Denna effekt har inte medtagits i de modelleringar som påträffats i litteraturen vilka endast behandlar adsorption och kemisk jämvikt med rena stökiometriska faser. Adsorptionsmodellerna innehåller ett stort antal parametrar som kan anpassas efter observationerna och det finns fog för slutsatsen att effekter av löslighet i fast fas göms i adsorptionsparametrarna. Det är alltså alldeles för förenklat att ansätta att endast de rena stökiometriska faserna i systemen bildas i processerna och att fasta lösningar inte bildas. Dessa måste i därför tas med vid modelleringar om denna ska ha någon relevans för parametrar som ligger utanför de experimentella som modelleringen bygger på.

Anledningen till att fast löslighet inte medtagits hittills i modelleringarna är förmodligen att de datorprogram som använts inte kan eller endast med mycket stora svårigheter kan utföra beräkningar med sådana faser. Vi har dessutom visat att det finns termodynamiska data för fasta lösningar i en rad relevanta system och att dessa skulle kunna användas för modelleringar.

I Avsnitt 4 görs även termodynamiska beräkningar för zink i vilka fast löslighet ingår i modelleringen. Resultaten visar att tillgängligheten för zink påverkas drastiskt av fast löslighet, och att effekten blir större ju lägre halten zink är.

För termodynamiska beräkningar innebär resultaten att man måste vara medveten om att termodynamiska beräkningar – så som de i allmänhet utförs på askor – visserligen ger en god överensstämmelse mellan experiment och parametrar, men att denna överensstämmelse ofta inte är baserad på någon korrekt beskrivning av ingående mekanismer. Därför kan inte sedvanliga termodynamiska beräkningar extrapoleras utanför de områden som definieras av underliggande data.

Termodynamiska data baserade på fast löslighet kan emellertid erbjuda vissa möjligheter till extrapolation, nämligen för de fall där fast löslighet utgör en god fundamental beskrivning av de viktigaste mekanismerna för fastläggning. Resultaten i denna rapport är direkt tillämpbara för kritisk utvärdering av resultat från termodynamiska beräkningar.

Att inkludera fast löslighet skulle innebära en avsevärd förbättring av realismen i termodynamiska beräkningar, och bör därför utvecklas vidare. (Största nyttan kan ändå vara den ökade realismen i utvärderingen av termodynamiska beräkningar enligt gängse metodik).

5.5 Klassning enligt avfallsförordningen

För klassning enligt avfallsförordningen innebär slutsatserna ovan att den metodik som används [8,37,71-72,74,77] är tillräckligt försiktig. Inget har framkommit som skulle innebära att tidigare rekommendationer m m skulle behöva skärpas. I stället bekräftas metodiken.

5.6 Acceptans till deponi

För acceptans av askor till deponi innebär ovanstående i många fall att riskerna sannolikt överskattas kraftigt om ett laktest avser icke åldrat material. Detta har nyligen bekräftats i en studie [72] som visar att redan efter någon veckas åldring av aska i kontakt med fritt porvatten så reduceras lakningen av t ex zink och bly med någon tiopotens.

Det standardtest som Naturvårdsverkets acceptanskriterier för uppläggning på deponi (NFS 2004:10) hänvisar till är bara tillämpligt för sådana ämnen som inte reagerar med vatten. Om testet utförs på färsk aska så måste protokollet föras med en kommentar om att laboratoriet avviker från standarden. En sådan kommentar om avvikelse bör därefter följa mätvärdena närhelst de används. Trots att en av författarna kommit i kontakt med

en stor mängd laboratorieprotokoll över lakning av färska askor har någon sådan notering om avvikelse aldrig kunnat noteras.

5.7 Ringa risk

Enligt förordningen om Miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd regleras användningen av askor för geotekniska tillämpningar bl a av om risken kan anses vara endast ringa.

Eftersom det inte finns några gränsvärden så använder man i många fall i stället Naturvårdsverkets riktvärden för förorenad mark[114], se även [115]. Som sig bör är generella värden försiktigt satta för att innefatta de flesta situationer. För askor i vilka "föroreningsämnen" är fastlagda i t ex järn(hydr)oxider i fast löslighet kan ett sådant förfarande emellertid innebära kraftiga och onödiga överskattningar av påverkan på hälsa och miljö. Därför kan det i många fall vara viktigt att i stället bestämma miljöegenskaperna för de askor som ska användas, och därefter göra en material- och platsspecifik analys enligt t ex Referens [116]. Egenskaperna kan dels bestämmas experimentellt efter lämplig åldring, dels teoretiskt genom termodynamisk modellering med hjälp av programvara som medger beräkningar med fast löslighet.

5.8 Stöd för framtida utvecklingsarbete

Resultaten visar på betydelsen av långtidsstudier, dels av mekanismer, dels rent empiriskt.

De svårigheter som hittills varit hinder mot studier av fast löslighet är inte oöverstigliga. Visserligen är järnfaser svårstuderade med röntgendiffraktion p g a oordning, och visserligen tar det tid för nya järnrika faser att bildas. Referens [85], se Avsnitt 3.4.2, visar att mycket kan åstadkommas med jämförande studier med svepelektronmikroskop med EDAX-tillsats. Geo- och jordbrukskemister har visat att det går att studera tillgänglighet i mark, och samma metodiker kan tillämpas för studier av askor.

Resultaten pekar också på möjligheterna till termodynamiska beräkningar som innefattar fast löslighet i (hydr)oxider av järn och mangan. Inga principiella hinder har identifierats beträffande möjligheterna till sådan modellering. Dock behöver följande beaktas:

- 1 Det finns knappast några kommersiellt tillgängliga datorprogram som medger modellering av fast löslighet
- 2 Det kan finnas otillräckligt med data
- 3 I praktiken finns det ofta olika positioner och olika ämnen, vilket innebär att man kan komma att behöva förenkla.

6 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Följande förslag har identifierats för fortsatta forskningsinsatser:

- 1 Publicering av arbetet i en internationell tidskrift, dels för kvalitetssäkring, dels med syfte att få acceptans för att tillämpa resultaten i samband med bedömningar av konsekvenser för hälsa och miljö
- 2 Framtagning av metodik för modellering av fast löslighet
- 3 Utvärdering av resultat från konventionella jämviktsberäkningar m h t fast löslighet
- 4 Långtidsförsök med efterföljande materialundersökningar
- 5 Genomgång av laktest, klassning enligt avfallsförordningen och REACH m h t fast löslighet
- 6 Genomgång av miljöriskanalyser m h t fast löslighet
- 7 Seminarium där behov och möjligheter diskuteras med resultatanvändare och utförare
- 8 Utvärdering av möjligheter att använda askor för miljöförbättrande åtgärder visavi möjligheten att askor sprider eget innehåll av föroreningar, med beaktande av betydelsen av fast löslighet
- 9 Användning av askor för behandling av gruvavfall med utnyttjande av askans buffrande förmåga, d. v. s. förmåga att skapa en god miljö för fast löslighet, samt askans förmåga till fastläggning av tungmetaller.

7 Litteraturreferenser

- [1] Siegel F R. *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Springer Verlag, 2002. ISBN 3-540-42030-4.
- [2] Bjerg P L, Albrechtsen H-J, Kjeldsen P and Christensen T H. *The groundwater chemistry of waste disposal facilities*. In Lollar B S, editor. *Environmental geochemistry*. Treatise on geochemistry, Volume 9. Elsevier 2005. ISBN 0-08-044643-4.
- [3] Sjöblom R, Lindskog S and Andreas L. *Lessons learned from nuclear decommissioning and waste management relevant to end of responsibilities for landfills*. To be presented at Sardinia 2011, Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium.
- [4] Lindeström L, Nordén U och Tyler G. *Zink i miljön*. Naturvårdsverket Rapport 3429, 1988.
- [5] ¹Lindeström L. *Falu Gruvas miljöhistoria*. Almqvist & Wiksell, 2003. ISBN 91-631-3535-3.
- [6] Lindeström L. *The environmental history of the Falun mine*. Almqvist & Wiksell, 2003. ISBN 91-634-3536-1. (This is the same reference as the previous one, but in English).
- [7] Sjöblom, R. *Cesium-137 i aska från förbränning av biobränslen. Tillämpning av Strålsäkerhetsmyndighetens regler*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 1080, januari, 2009.
- [8] Sjöblom, R. *Tillämpning av avfallsförordningen SFS 2001:1063; Bidrag till kunskapsbasen avseende förbränningsrester*. Värmeforsk. Miljöriktig användning av askor. Rapport nummer 1103, mars 2009.
- [9] H.A.van der Sloot, D. S. Kosson, *Use of characterization leaching tests and associated modeling tools in assessing the hazardous nature of wastes*. J.Hazard. Mater. (2011), doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.119. In press.
- [10] Dijkstra J J, van der Sloot H A and Comans R N J. *The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time*. Applied Geochemistry, Volume 21, Issue 2, February 2006, Pages 335-351.
- [11] Enghag P. *Encyclopedia of the elements*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2004. ISBN 3-527-30666-8.
- [12] Wells A F. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [13] Sparks D L. *Environmental soil chemistry*. Elsevier science, 2003. ISBN 0-12-656446-9.
- [14] Krauskopf K B and Bird D K. *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill, INC., 1995. ISBN 0-07-035820-6.
- [15] Dobran F. *Volcanic processes. Mechanisms in material transport*. Kluwer academic, 2001. ISBN 0-306-46625-23.
- [16] Handbook of chemistry and Physics, 48th edition. The chemical tuber company, 1967.

-
- [17] Shannon R D. *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Cryst. A32 751-767 (1976).
- [18] Lindsay W L. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, Inc., 2001. ISBN 1-930665-11-3.
- [19] Moore W J. *Physical Chemistry*. Longmans Green and Co. Ltd., London, 1968.
- [20] Sjöblom, R. *Hydrogen Bond Studies 112. Molecular reorientations in some hydrogen bonded solids*. Acta Universitatis Upsaliensis, Abstracts of Uppsala dissertations from the Faculty of Science 350, 1975.
- [21] Waychunas G A. *Crystal chemistry of oxides and hydroxides*. Chapter 2 in Reviews in mineralogy, Volume 25. Oxide minerals: petrologic and magnetic significance. Mineralogical society of America, 1991.
- [22] Ghiorso M S and Sack R O. *Thermochemistry of the oxide minerals*. Chapter 6 in Reviews in mineralogy, Volume 25. Oxide minerals: petrologic and magnetic significance. Mineralogical society of America, 1991.
- [23] van Orman J A and Crispin K L. *Diffusion in oxides*. Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Vol 72, pp. 757-825, 2010.
- [24] Ziemniak S E, Gaddipati A R, Sander P C and Rice S B. *Immiscibility in the nickel ferrite–zinc ferrite spinel binary*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol 68, pp. 1476–1490, 2007.
- [25] Ziemniak S E and Hanson M. *Zinc treatment effects on corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water*. Corrosion Science Vol 48, pp. 2525–2546, 2006.
- [26] Princivale F, Martignago F and Negro A D. *Kinetics of cation ordering in natural $Mg(Al, Cr^{3+})_2O_4$ spinels*. American Mineralogist, Volume 91, pages 313-318, 2006.
- [27] Martignago F, Andreozzi G B and Negro A D. *Thermodynamics and kinetics of cation ordering in natural and synthetic $Mg(Al, Fe^{3+})_2O_4$ spinels from in situ high-temperature X-ray diffraction*. American Mineralogist, Volume 91, pages 306–312, 2006.
- [28] Revie R W and Uhlig H H. *Corrosion and corrosion control*. Wiley-Interscience, 2008. ISBN 978-0-471-73279-2.
- [29] Cornell R M and Schwertmann U. *The iron oxides. Structure, properties, reactions occurrences and uses*. Wiley-VCH, 2003. ISBN 3-527-30274-3.
- [30] Woodhouse D and White J. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **54**, 365 (1955). Fasdiagrammet för systemet Fe – Cr – O förekommer i Phase diagrams for ceramists som ges ut av The American Ceramic Society.
- [31] Muan A and Sömiya S. *Am. J. Sci.*, **260** [3] 233 (1962). Fasdiagrammet Fe_2O_3 - Mn_2O_3 förekommer i Phase diagrams for ceramists som ges ut av The American Ceramic Society.
- [32] Appelo C A J och Postma D. *Geochemistry, groundwater and pollution*. A A Balkema Publishers, 1999. ISBN 90 5410 105 9.
- [33] Landner L and Reuther R. *Metals in society and in the environment. A critical review of current knowledge on fluxes, speciation, bioavailability and risk for*

- adverse effects of copper chromium, nickel and zinc.* Kluwer Academic Publishers, 2004. ISBN 1-4020-2741-9.
- [34] Ruan H D, Frost R L and Klopogge J T. *The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite.* Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. Vol ;57 (13):2575-86, November 2001.
- [35] Bodek I et al. *Environmental inorganic chemistry.* Pergamon press 1988. ISBN 0-08-036833-6.
- [36] Callender E. *Heavy Metals in the environment – historical trends.* In Lollar B S, editor. *Environmental geochemistry.* Elsevier 2005. ISBN 0-08-044643-4.
- [37] Sjöblom R. *Underlag för val av referenssubstans för zink inför klassning enligt Avfallsförordningen.* Avfall Sverige. Rapport F2007:03. ISSN 1103-4092.
- [38] Jöller S. *Environmental assessment of incineration residue utilisation.* Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm,
- [39] Olsson S, Gustafsson J P, van Schaik J, Berggren Kleja D och van Hees P. *Kopparformer i lakvatten från energiaskor.* Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 962, januari, 2006.
- [40] Chappell W R and Petersen K K, Editors. *Molybdenum in the environment, Volume 2.* Marcel Dekker, 1977. ISBN 0-8247-6495-1.
- [41] Gupta, U. C. *Molybdenum in Agriculture.* Cambridge University Press, USA, 1997.
- [42] Gupta C K and Krishnamurthy N. *Extractive metallurgy of vanadium.* Elsevier, 1992. ISBN 0-444-88252-9.
- [43] Gustafsson J P och Johnsson L. *Vanadin i svensk miljö – förekomst och toxicitet.* Kungliga Tekniska Högskolan, KTH Mark- och vattenteknik, Rapport TRITA-LWR-3009, November, 2004.
- [44] Schwertmann U and Pfab G. *Structural vanadium in synthetic goethite.* Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol 58, pp. 4349-4352, 1994.
- [45] Schwertmann U and Pfab G. *Structural vanadium in lateritic iron oxides: Genetic implications.* Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol 60, pp. 4279-4283, 1996.
- [46] Bäckström M. *Läkning av antimon från energiaskor – Totalhalter, läkbarhet samt förslag till åtgärder.* Miljöriktig användning av askor Q4-251, december 2005.
- [47] Sundström K. *Falu gruva och tillhörande industrier – industrihistorisk kartläggning med avseende på förorenad mark.* Rapport 2002:12. Miljövårdsenheten, Länsstyrelsen Dalarnas Län, september, 2002.
- [48] Lindroth S. *Gruvbrytning och kopparhantering vid Stora Kopparberget intill 1800-talets början.* Alqvist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala 1955.
- [49] Hammarström E. *Äldre och nyare märkvärdigheter vid Stora Kopparberget, andra samlingen.* Falun, P. O. Axmar, 1789.
- [50] Hanæus Å och Ledin B. *Efterbehandling av gruvavfall i Falun 1992 – 2008. Sammanfattande slutrapport för Falunprojektet.* Rapport 6398. Naturvårdsverket, december, 2010.
- [51] Lindeström L och Tröjbom M. *Konsekvenser för Faluån, Runn och Dalälven av åtgärder på gruvavfall i Falun.* Rapport 6403. Naturvårdsverket, december, 2010.

-
- [52] Bell F G and Donnelly L J. *Mining and its impact on the environment*. Taylor and Francis, 2006. ISBN 10: 0-415-28644-1.
- [53] Ripley E A, Redmann R E and Crowder A A. *Environmental effects of mining*. St. Lucie Press, 1996. ISBN 1-884015-76-X.
- [54] Alakangas L. *Sulphide oxidation, oxygen diffusion and metal mobility in sulphide-bearing mine tailings in northern Sweden*. Luleå University of Technology, Doctoral thesis 2006:27, 2006.
- [55] Savage K S, Tingle T N, O'Day P A, Waychunas G A and Bird D K. *Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases. Mother Lodge Gold District, Tolumne County, California*. Appl. Geochem pp 1219-1244, 2000.
- [56] Webster J G, Swedlund P J and Webster K S. *Trace metal absorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxyl sulfate*. Environ. Sci. Techn. Vol 32, pp 1361-1368, 1998.
- [57] Allard T, Ildefonse P, Beaucaire C and Calas G. *Structural chemistry of uranium as associated with Si, Al, Fe gels in granitic uranium mine*. Chem Geol, Vol 158, p 81-103, 1999.
- [58] Morin G, Ostergren J D, Juillot F, Ildefonse P, Calas G and Brown G E. *XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption processes*. American Mineralogist, Volume 84, pages 420–434, 1999
- [59] Keith C N and Vaughan D J. *Mechanisms and rates of sulphide oxidation in relation to the problem of acid rock (mine) drainage*. In Cotter-Howells J D et al, Editors. *Environmental mineralogy: Microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. The Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 2000. ISBN 0 903056 20 8.
- [60] Jambor J L. *The relationship of mineralogy to acid- and neutralization-potential values in ARD*. {ARD = Acid Rock Drainage} In Cotter-Howells J D et al, Editors. *Environmental mineralogy: Microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. The Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 2000. ISBN 0 903056 20 8.
- [61] Blowes D W, Ptacek C J and Jambor J L, and Weisner C G. *The geochemistry of acid mine drainage*. In Lollar B S, editor. *Environmental geochemistry. Treatise on geochemistry, Volume 9*. Elsevier 2005. ISBN 0-08-044643-4.
- [62] Strömberg U. *Form och mobilitet för koppar och kadmium i sjösediment nedströms två gruvområden i Dalarna*. Projektrapport från utbildningen i ekotoxikologi, Ekotoxikologiska avdelningen Nr 48, Uppsala Universitet, 1996.
- [63] Ganguli P M, Mason R P, Abu-Saba K E, Anderson R S and Flegal A R. *Mercury speciation in drainage from the New Idria Mercury Mine, California*. Environ. Sci. Techn., Vol 34, pp. 4773-4779, 2000.
- [64] Wilkin R T. *Metal attenuation processes at mining sites*. United States Environmental Protection Agency, Report EPA/600/R-07/092, September, 2007.
- [65] Hammel W, Debus R and Steubing L. *Mobility of antimony in soil and its availability to plants*. Chemosphere 41 (2000) 1791-1798.

-
- [66] Maskall J, Whitehead K, Gee C and Thornton I. *Long-term migration of metals at historical smelting sites*. Applied Geochemistry, Vol. 11, pp. 43-51, 1996.
- [67] Li X and Thornton I. *Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities*. Applied Geochemistry, Vol. 16, pp. 1693–1706, 2001.
- [68] Grattan J P, Gilbertson D D and Hunt C O. *The local and global dimensions of metalliferous pollution derived from a reconstruction of an eight thousand year record of copper smelting and mining at a desert-mountain frontier in southern Jordan*. Journal of Archaeological Science, Vol 34, pp. 83-110, 2007.
- [69] Bertsch P M and Thomas G W. *Potassium status of temperate region soils*. In Munson R D Editor. *Potassium in agriculture*. Proceedings of an international symposium held 7-10 July in Atlanta, Georgia. American Society of Agronomy, 1985.
- [70] Forsberg S. *Behaviour of ^{137}Cs and ^{90}Sr in agricultural soils*. Doctoral thesis. The Swedish University of Agricultural Sciences, Agraris 212, 1999.
- [71] Sjöblom R. *Åldring av flygaskor från förbränning av återvinningsbränslen*. Kommer att publiceras av Avfall Sverige.
- [72] Sjöblom, R., Tham, G., Haglund, J-E. and Ribbing, C. *Classification of waste according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste from a Swedish application perspective*. CIWM Conference 12th – 16th June 2006, Paignton, Torbay, UK.
- [73] Tham, G., Andreas, L., Sjöblom, R. and Lagerkvist, A. *Use of ashes in landfill covers*. Abstract proceedings of the 4th Intercontinental Landfill Research Symposium, Luleå, 2006. s. 201-202.
- [74] Sjöblom, R., Tham, G., Haglund, J-E. och Sjöö, C. *Environmental qualification of ash from wood-based recycled fuels for utilization in covers for landfills*. Kalmar ECO-TECH '05 and The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry. Kalmar, Sweden November 28-29, 2005.
- [75] Tham, G., Mellström, A., Sjöblom, R., Lagerkvist, A. and Andreas, L. *Utilization of secondary construction materials in a landfill cover system*. 10th International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Sardinia, 2005.
- [76] Svensson, M., Sjöblom, R., Hermann, I. och Ecke, H. *Selektiv mobilisering av kritiska element hos energiaskor*. Miljöriktig användning av askor 931, maj, 2005.
- [77] Adler, P., Haglund, J-E. och Sjöblom, R. *Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt avfallsförordningen*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 866, maj, 2004.
- [78] Sjöblom, R., Andreas, L., Jannes, S., Mellström, A. and Tham, G. *Chemical and hydraulic conditions in a landfill/deposit for wood-based ash*. 3rd Intercontinental landfill research symposium, ICLRS. Hokkaido University, Japan, 2004. s. 121-129.
- [79] Andreas, L., Wikman, K., Berg, M., Sjöblom, R. and Lagerkvist, A. *Ash injection for landfill stabilisation*. Ninth international waste management and landfill symposium, 6-10 October, 2003. S. Margherita di Pula (Cagliari), Sardinia, Italy.

-
- [80] Wikman, K., Berg, M., Andreas, L., Lagerkvist, A., Jannes, S., Tham, G. och Sjöblom, R. *Injektering av hushållsavfall i hushållsdeponi*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 830, april 2003.
- [81] Svensson, M., Berg, M., Ifwer, K., Sjöblom, R. and Ecke, H. *The effect of isosaccharinic acid (ISA) on the mobilization of metals in municipal solid waste incineration (MSWI) dry scrubber residue*. Journal of Hazardous Materials 144 (2007) 477–484.
- [82] Bränvall, E., Andreas, L., Diener, S., Tham, G., Sjöblom, R. and Lagerkvist, A. *Formation of secondary Phases during ageing of RDF fly ashes*. Abstract proceedings from the 6th Intercontinental Landfill Research Symposium, June 8–12, 2010, Hokkaido, Japan.
- [83] Bränvall, E., Andreas, L., Sjöblom, R., Diener, S. and Lagerkvist, A. *Mineral transformations in ashes, focussing on clay minerals - A literature review*. Submitted to Waste Management.
- [84] Bränvall, E., Andreas, L., Sjöblom, R., Diener, S. and Lagerkvist, A. *Accelerated ageing of fly ashes*. Submitted to Waste Management.
- [85] Yunmei Wei, Takayuki Shimaoka, Amirhomayoun Saffarzadeh, Fumitake Takahashi. *Alteration of municipal solid waste incineration bottom ash focusing on the evolution of iron-rich constituents*. Waste Management, 31 (2011) 1992–2000.
- [86] De Windt, L, Chaurand, P och Rose, R. *Kinetics of steel slag leaching: Batch tests and modeling*. Waste Management, Vol 31, pp. 225-235, 2011.
- [87] Dijkstra, J, van der Sloot, H A, och Comans, R N J. *Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash*. Waste Management. Vol 22, pp. 531-541, 2002.
- [88] Gardner, K H, Theis, T L och Iyer, R. *An Experimental and Analytical Approach to Understanding the Dynamic Leaching from Municipal Solid Waste Combustion Residue*. Environmental Engineering Science, Vol 19, pp. 89-100, 2002.
- [89] Bäverman, C, Sapiej, A, Moreno, L och Neretnieks, I. *Serial batch tests performed on municipal solid waste incineration bottom ash an electric arc furnace slag, in combination with computer modelling*. Waste Management & Research, Vol 15, pp. 55-71, 1997.
- [90] Dijkstra, J J, van der Sloot, H A och Comans R N J. *The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time*. Applied Geochemistry, Vol 21, pp. 335-351, 2006.
- [91] Johnson, C A, Kersten, M, Ziegler F och Moor H C. *Leaching behaviour and solubility – controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incineration ash*. Waste Management, Vol 16, pp. 129-134, 1996.
- [92] Meima, J A och Comans, R N J. *Geochemical Modeling of Weathering Reactions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash*. Environmental Science Technology, Vol 32, pp. 1269-1276, 1997.
- [93] Meima, J A och Comans, R N J. *The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering*. Applied Geochemistry, Vol 14, pp. 159-171, 1999.

-
- [94] Baranger, P Azaroual, M, Freyssinet, P Lanini, S och Piantone, P. *Weathering of a MSW bottom ash heap: a modeling approach*. Waste Management, Vol 22, pp. 173-179, 2002.
- [95] Degterov, S A, Jak, E, Hayes, P C och Pelton, HC. *Experimental Study of Phase Equilibria and Thermodynamic Optimization of the Fe-Zn-O System*. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol 32B, pp. 643-657, 2001.
- [96] Raghavan, V, *Fe-O-Zn (Iron-Oxygen-Zinc)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol 31, pp 373-376, 2010.
- [97] Diop, I, David, N, Fiorani, J M och Vilasi M. *Thermochimica Acta*, Vol 510, pp. 202-212, 2010.
- [98] *Phase diagrams for ceramists*. En serie om mer än 13 volymer som givits ut av The American Ceramic Society.
- [99] Taylor, J R och Dinsdale, A T. *A Thermodynamic Assessment of the Cr-Fe-O system*. Zeitschrift fuer Metallkunde, Vol 84, pp. 335-345, 1993.
- [100] Kjellqvist, L, Selleby, M och Sundman, B. *Thermodynamic modelling of the Cr-Fe-Ni-O system*. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol 32, pp. 577-592, 2008.
- [101] Luoma, R. *A Thermodynamic Analysis of the System Fe-Ni-O*. Calphad, Vol 19, pp. 279-295, 1995.
- [102] Jung, I-H, Decterov, S A, Pelton, A D, Kim, H-M och Kang, Y-B. *Thermodynamic modelling of the Fe-Co-O system*. Acta Materialia, Vol 52, pp. 507-519, 2004.
- [103] Koyama, K, Morishita, M, Harada, T och Maekawa, N. *Determination of Standard Gibbs Energies of Formation of $Fe_2Mo_3O_{12}$, $Fe_2Mo_3O_8$, Fe_2MoO_4 , and $FeMoO_4$ of the Fe-Mo-O Ternary System and μ -Phase of the Fe-Mo Binary System by Electromotive Force Measurement Using a Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 Solid Electrolyte*. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol 34B, pp 653-659, 2003.
- [104] Swaminthan, K och Sreedharan, O M. *High temperature stabilities of interoxides in the system Fe-Sb-O ($M = Cr, Ni$ or Co) systems*. Journal of Alloys and Compounds, Vol 358, pp. 48-55, 2003.
- [105] Jacob K T, Fitzner K och Alcock C B. *Activities in the Spinel Solid Solution, Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Ternary Phases in the System Cu-Fe-O*. Metallurgical Transactions B, Vol 8B, pp. 451-460, 1977.
- [106] Katkov A E och Lykasov A A. *Spinel Phase Relations in the Fe_3O_4 - $CuFe_2O_4$ System*. Inorganic Materials, Vol 39, pp. 223-226.
- [107] Gollai, A V, Lykasov, A A, Pavlovskaya, M S och Buldygin S V. *The Thermodynamic Properties of Spinel Solutions in the Fe-Cu-O System*. Russian Journal of Physical Chemistry, Vol 80, pp.1770-1772, 2006.
- [108] *Yucca Mountain Repository License Application: Safety Analysis Report*. Issued by United States Department of Energy. Version available at the website of the United States Nuclear Regulatory Commission in August 2011, see <http://www.nrc.gov/waste/hlw-disposal/yucca-lic-app/yucca-lic-app-safety-report.html#2>.

- [109] Noläng, B. och Sjöblom, R. *Deponering av zink i beläggningar på pannrör - en termodynamisk studie*. Värmeforsk, Rapport nummer 130, februari 2011.
- [110] Sjöblom, R. *Hypoteser och mekanismer för bildning av beläggningar innehållande zink och bly i samband med förbränning av returträflis*. Värmeforsk, Miljö- och förbränningsteknik 734, mars, 2001.
- [111] Karlfeldt Fedje K. *Metals in MSWI fly ash - problems or opportunities?* Doctoral dissertation. Division of Environmental Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology, Göteborg, 2010. ISBN 978-91-73895-386-6.
- [112] Davis A, Early L E and Helgen S. *Assessing the efficiency of lime amendment to geochemically stabilize mine tailings*. Environ. Sci. Techn., Vol. 33, pp. 2626-2632, 1999.
- [113] Skousen J, Rose A, Geidel G, Foreman J, Evans R, Heller W et al. *A handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage*. United States National Mine and Land Reclamation Center at West Virginia University, June, 1998.
- [114] *Riktvärden för förorenad mark. Modellbeskrivning och vägledning*. Rapport 5076. Naturvårdsverket, september, 2006.
- [115] *Återvinning av avfall i anläggningsarbeten*. Handbok 2010:1, Utgåva 1. Naturvårdsverket, februari 2010.
- [116] Bendz D, Wik O, Jones C, Pettersson M och Elert M. *Miljöriktlinjer för askanvändning i anläggningsbyggande*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 1110, juli, 2009.

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

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED
STATENS ENERGIMYNDIGHET

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

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35