

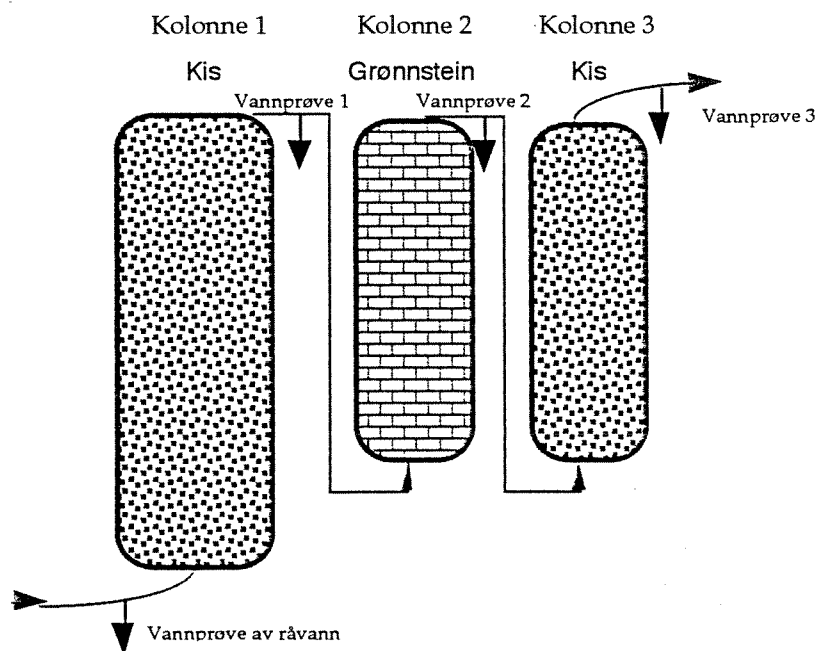
RAPPORT LNR 3517-96

Vannforurensning fra kisgruver

Geokjemisk modellstudie av reaksjoner i kolonner med kis og grønnstein fra Løkken



I samarbeid med
Universitetet i Oslo



Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00

Sørlandsavdelingen

Televeien 1
4890 Grimstad
Telefon (47) 37 04 30 33
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Thormøhlensgt 55
5008 Bergen
Telefon (47) 55 32 56 40
Telefax (47) 55 32 88 33

Akvaplan-NIVA A/S

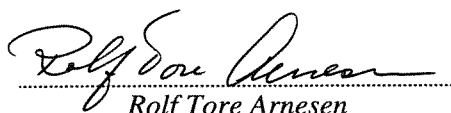
Søndre Tollbugate 3
9000 Tromsø
Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 77 68 05 09

Tittel Vannforurensning fra kisgruver Geokjemisk modellstudie av reaksjoner i kolonner med kis og grønnstein fra Løkken	Løpenr. (for bestilling) 3517-96	Dato mars 1996
	Prosjektnr. Undernr. O-94014	Sider Pris 43
Forfatter(e) Arnt-Olav Håøya, GeoMiljø Rolf Tore Arnesen, NIVA Per Aagaard, Geologisk institutt (UiO)	Fagområde Miljøteknikk	Distribusjon Åpen
	Geografisk område Generelt	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Statens forurensningstilsyn	Oppdragsreferanse
-----------------------------------------------------	-------------------

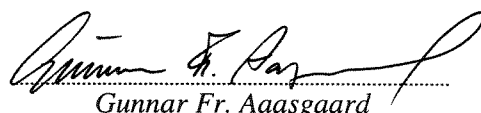
<p>Sammendrag</p> <p>Geokjemiske prosesser som bl.a. fjerner kobber i forurenset gruvevann ved Løkken gruver er studert v.h.a. et kolonneforsøk. Ved oksidasjon av kisminerale blir gruvevann surt og tungmetallholdig. Ved forsøket ble slikt gruvevann fra Løkken ført gjennom tre kolonner med bergarter fra området i serie. pH i vannet økte og konsentrasjonen av kopper avtok.</p> <p>Viktige geokjemiske prosesser som kan endre pH, red/oks-potensiale og ionekonsentrasjoner er diskutert kvalitativt og kvantitativt. Konklusjonen er at reaksjoner med mineralene kalsitt (CaCO₃), covellitt (CuS), sinkblende (ZnS) og sideritt (FeCO₃) kan forklare de målte endringene i vannkjemi.</p>

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Gruvevann 2. Tungmetaller 3. Kolonneforsøk 4. Geokjemiske modeller 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Mine water 2. Heavy metals 3. Column experiments 4. Geochemical models
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------


Rolf Tore Arnesen

Prosjektleder

ISBN 82-577-3061-0


Gunnar Fr. Aagaard

Forskningsjef

Vannforurensning fra kisgruver

**Geokjemisk modellstudie av reaksjoner i kolonner
med kis og grønnstein fra Løkken**

Prosjektleder:

Seniorforsker Rolf Tore Arnesen, NIVA

Medarbeidere:

Cand. scient Arnt-Olav Håøya, GeoMiljø

Professor Per Aagaard, Universitetet i Oslo

Forsker Eigil R. Iversen, NIVA

Oslo, mars 1996

Forord

Rapporten er resultatet av et samarbeid mellom NIVA og Institutt for geologi ved Universitetet i Oslo. NIVA utførte det praktiske arbeidet med kolonneforsøket, mens Institutt for geologi har hatt ansvaret for modellberegningene. Rapportteksten er i hovedsak utarbeidet av Arnt-Olav Håøya, mens Eigil R. Iversen, utførte kolonneforsøket.

Den endelige utformingen av rapporten har skjedd gjennom diskusjoner og bearbejdinger der Per Aagaard, Rolf T. Arnesen og Arnt-Olav Håøya deltok.

Samarbeidet mellom NIVA og Institutt for geologi har vært berikende, og det har gitt resultater som institusjonene vanskelig kunne oppnådd hver for seg. Slutføringen har tatt lang tid, og vi takker SFT for den tålmodighet som er vist ved utgivelsen av rapporten.

Oslo 18. mars 1996

Rolf Tore Arnesen

Arnt-Olav Håøya

Professor Per Aagaard

NIVA

GeoMiljø

Institutt for geologi, (UiO)

Innholdsfortegnelse

1.	Innledning	6
2.	Kolonneforsøk	7
2.1.	Kolonneoppsett	7
2.2.	Bearbeidete analyseresultater	8
2.3.	Analyseresultater fra kolonneforsøket	8
2.4.	Oppløsning med Lunges væske	12
3.	Kjemi og geokjemiske reaksjoner	13
3.1.	Spesiering, likevektskonstanter og metningsindekser	13
3.2.	Pyrittoksidasjon	13
3.3.	Karbonatoppløsning/felling	14
3.4.	Kobbersulfid	15
3.5.	Gips	15
3.6.	Silikatforvitring	15
3.7.	Adsorpsjon av kobber og sink	15
4.	Modellering av geokjemiske prosesser i kolonnene	16
4.1.	Nyttige kjemiske reaksjoner	16
4.2.	WATEQ4F: Aktiviteter og metningsindekser i kolonnene	17
4.3.	"Forutsigende" modellering av vannkjemi i kolonne 1 og 2	19
4.4.	Kvantitative beregninger vha NETPATH	21
5.	Diskusjon	22
	Analyseresultater	22
	Red/oks-potensial	24
	Oppløsning og felling	24
	Massebalanse for jern, svovel og kalsium vha NETPATH	25
	Eh-pH diagram	25
6.	Konklusjon	27
7.	Referanser	28
	Vedlegg	29

Sammendrag

Da virksomheten ved Wallenberg gruve (Løkken) ble lagt ned høsten 1983 ble utpumping av vanntilsig stoppet. Tilsiget fylte da gradvis opp gruverommene frem til 1992 hvor pumping igjen startet av hensyn til Gamlegruva. Det ble jevnlig tatt vannanalyser i denne perioden. Resultater fra dette arbeidet er samlet i Arnesen *et al.* (1994). Det ble bl.a registrert øket pH, redusert kobberkonsentrasjon, øket sinkkonsentrasjon og redusert sulfatkonsentrasjonen.

Med bakgrunn i disse endringene ble det ved NIVA, med midler fra SFT, utført et forsøk med gjennomstrømningskolonner. Analyseresultatene fra forsøket viser endringer i vannkvalitet når et forurenset gruvevann kommer i kontakt med kis og kalkholdig gråberg. Gruvevann og kolonnematerialet som ble brukt i forsøket var fra Løkken gruver.

Geokjemiske programmer¹ er brukt til å forklare og kvantifisere kjemiske reaksjoner i kolonnene.

Vannanalyser fra kolonnene viser en nedgang i jern- og kobber-konsentrasjonene, mens konsentrasjonene av sink og kalsium øker. Konsentrasjonene av andre elementer endrer seg mindre.

Følgende reaksjoner er benyttet i den hydrogeokjemiske PHREEQM modellen til å simulere vannkvaliteten i kolonnene:

- I modellkolonne 1 (kis) er kobber og jern fra råvannet i likevekt med pyritt (Fe_2S). Dette senker red/oks-potensialet og jernkonsentrasjonen avtar noe. Sinkkonsentrasjonen er beregnet fra en likevekt mellom ioner i løsning og sinkblende (ZnS).
- I modellkolonne 2 (gråberg m/kalsiumkarbonat) er løsningen som kommer fra modellkolonne 1 i likevekt med pyritt (Fe_2S), covelitt (CuS) og kalsiumkarbonat. Dette senker red/oks-potensialet, hever pH og fjerner kopper fra løsningen.
- Kolonne 3 (kis) er ikke modellert siden det under forsøket skjer mindre endringer i ionekonsentrasjoner i denne kolonnen, pH øker noe, red/oks-potensialet synker noe og mot slutten av forsøket fjernes noe kobber i denne kolonnen.

Modellberegninger basert på disse likevektene bra overensstemmelse med analyseseriene fra laboratoriekolonnene. Sideritt (FeCO_3) kan dannes i kolonne 2 og 3 og fjerne jern.

Kolonne 2 og 3 er representative for hva som skjer når grunnvann strømmer i fjellsprekker og eksponeres for karbonatholdig berggrunn og kismineraler. En massebalanse støtter opp om at karbonat- og sulfidreaksjoner kan forklare de målte endringene i vannkjemi. Følgende reaksjoner er kvantifisert vha NETPATH: Kalsitt (CaCO_3) 4.3 mM løst, covelitt (CuS) 0.7 mM fellet, sinkblende (ZnS) 0.02 mM fellet, sideritt (FeCO_3) 0.7 mM fellet. Totalt forbrukt av gruvevann var 40 liter.

Videre arbeid med kvantitativ og kvalitativ forståelse av viktige geokjemiske prosesser i kisgruver bør konsentrere seg om å effektivisere metodene til å utføre konsekvensvurderinger på endringer i vannkvalitet. Dette kan bl.a gjøres ved å forbedre databasen i PHREEQM for bedre å kunne forutsi endringer i vannkvalitet, og ved å lage rutiner til å beregne red/oks-potensial-pH diagram for å oppnå en visuell fremstilling av endringer i Eh-pH.

1. SUPCRT92 brukes til å beregne likevektkonstanter til red/oks-reaksjoner, WATEQ4F brukes til å beregne aktiviteter og metningsindekser, og PHREEQM brukes til å forutsi hva vannkvaliteten i kolonne 1 og 2 blir dersom råvannet utsettes for valgte geokjemiske reaksjoner. NETPATH er benyttet til å kvantifisere reaksjoner som kan forklare endringene i vannkjemi i kolonne 2 og 3.

1. Innledning

Da virksomheten ved Wallenberg gruve i Løkken var lagt ned høsten 1983, ble gruva forlatt og pumping av vann fra gruverommene stoppet. Dette førte til gradvis vannfylling, og i april 1992 var vann-nivået kommet så høyt at det var nødvendig å starte pumping for å holde deler av gruva med kulturhistorisk verdi tørre (Gamlegruva).

I september 1986 startet NIVA prøvetaking i gruva. Disse prøvene ble tatt med prøvetaker i en loddsjakt som går ned til nivå 490 meter under overflaten. Ut fra vannprøvene ble det slått fast at vannkvaliteten hadde endret seg betydelig i løpet av tiden vannfyllingen hadde pågått (Arnesen *et al.* 1994). Disse endringene kan i hovedsak beskrives slik:

- pH var betydelig høyere enn det som var vanlig før vannfyllingen startet.
- Sulfatkonsentrasjonen hadde avtatt noe i de større dypene (nivå 490 og 430 meter) og var omtrent som ved starten i de grunnere prøvene.
- I alle dyp var kobberkonsentrasjonene betydelig lavere enn det som var tilfellet høsten 1983 (ca 500 mg Cu/l eller 7.9 mmol Cu/l). Etter oppfylling var konsentrasjonene lavere enn 2 mg Cu/l (helt ned i 0.1 mg/l) under nivå 380 meter og mere variabel i grunnere nivåer.
- Sinkkonsentrasjonene på nivå 490 og 430 meter var trolig høyere enn konsentrasjonene før oppfyllingen startet høsten 1983.

Med bakgrunn i disse endringene ble det ved NIVA gjennomført et kolonneforsøk for nærmere å undersøke hvilke prosesser som har ført til endringene i gruvevannet. I den tidligere nevnte NIVA-rapport (Arnesen *et al.* 1994) ble det foreslått at geokjemiske prosesser kunne forklare endringene i vannkjemi. For å undersøke disse prosessene nærmere ble det våren 1994 gjennomført nye forsøk hvor forurenset gruvevann gjennomstrømmet kolonner med bergartsmateriale.

Resultatene fra kolonneforsøket er bearbeidet med modellverktøy for kvalitativ og kvantitativ beskrivelse av geokjemiske reaksjoner i kolonnene. Konsentrasjonene i gruvevannet er så høye at aktivitetene til elementer og komplekser i løsningene må beregnes vha et dataprogram. De beregnede aktivitetene benyttes videre til å vurdere om løsningen er undermettet, mettet, eller overmettet på en rekke aktuelle mineraler. Disse kvalitative beregningene gjøres vha den geokjemiske modellen WATEQ4F (Ball & Nordstrom, 1992). Videre arbeid med kvantitative beregninger er gjort med modellverktøyene PHREEQM (Appelo & Postma, 1992; Parkhurst *et al.*, 1992) og NETPATH (Plummer *et al.*, 1991).

I PHREEQM konstrueres modellkolonner som en kontrollerbar teoretisk parallell til kis og grønnsteinkolonnene i forsøket. Modellkolonnene "gjennomstrømmes" av det forurensete gruvevannet, og simulerte geokjemiske reaksjoner endrer gruvevannets sammensetning. NETPATH (Plummer *et al.*, 1991) er benyttet til å kvantifisere reaksjoner som kan forklare endringer i vannkjemi i kolonnene. NETPATH er et rent støkiometrisk beregningsverktøy hvor målte endringer i vannkjemi mellom to kolonner knyttes til reaksjoner som modellen kvantifiserer.

Hensikten med disse beregningene og simuleringene er med størst mulig sikkerhet å fastslå hvilke prosesser som har foregått i Wallenberg gruve for videre å kunne anvende

kunnskapen og simuleringverktøyene til å kvantifisere tilsvarende prosesser i andre gruver. Rent praktisk kan dette bidra til å forutsi effekten av å fylle nedlagte gruver med vann. Mere generelt kan slik informasjon føre til at også andre sider ved vannforurensningen fra kisgruver får en bedre behandling.

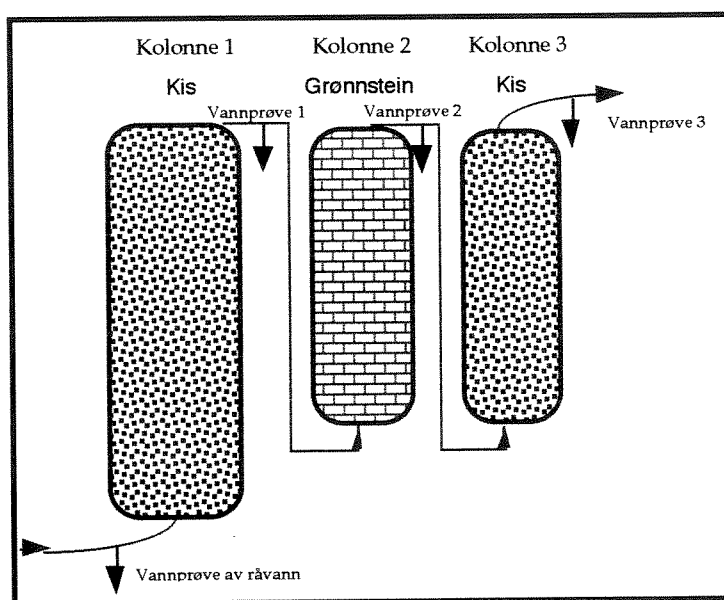
2. Kolonneforsøk

Kolonneforsøket er utført ved NIVA i perioden 17 mars til 26 mai 1994. Forurenset gruvevann strømmet i serie gjennom en kiskolonne, en grønnsteinskolonne og en kiskolonne. Dette oppsettet kan tilsvare vekslende soner med kis og grønnstein i fjellet. Kolonnematerialet var fra Løkken gruver.

2.1. Kolonneoppsett

Forsøket er utført med tre glasskolonner som i serie mottok gruvevann (råvann) med høyt innhold av kobber og sink. Kolonnene ble satt opp som vist i figur 1. Kolonnene har hver sin funksjon i forsøket. Kolonne 1 reduserer bl.a treverdig jern til toverdig slik at vannet som forlater kolonne 1 har lavt red/oks-potensiale (lav Eh). Vannet med lav Eh strømmer inn i kolonne 2 (grønnsteinkolonne) hvor karbonatforvitring fører til øket pH. Videre strømmer vannet inn i kolonne 3 (kiskolonne) hvor det igjen kan reagere med kismineraler, men nå ved en betydelig høyere pH og noe lavere Eh enn det som var tilfellet i kolonne 1. Hvis red/oks-potensialet ikke er senket før kolonne 2 vil jern og tungmetaller felles som hydroksider og tette kolonnen.

Vannprøvene er innhentet ved regelmessig å ta ut en prøve etter hver kolonne (figur 1).



FIGUR 1 Prinsippskisse for kolonneoppsett.; Kolonne 1 er ca. dobbelt så stor som kolonnene 2 og 3. Dette for å oppnå tilstrekkelig reduksjon av treverdig jern. Vannprøver er tatt etter hver kolonne.

Kolonnene hadde en tilnærmet konstant gjennomstrømning på 24 ml/time. Forsøket pågikk i 71 dager (1704 timer). Råvannet som ble pumpet inn var fra samme kilde og hadde konstant sammensetning. Det har vært enkelte avbrudd som har hatt mindre innvirkning på forsøkene. Den totale vannmengden som er pumpet gjennom kolonnene er ca. 40 liter råvann med sammensetning som angitt i tabell 2 på side 10. Tabell 1 gir en oversikt på materialvekt, kolonnevolum, porevolum og oppholdstid i hver av kolonnene.

TABELL 1

Tabell 2.1.Oversikt tabell over material type, volum og oppholdstid i kolonnene.

<i>Materialtype</i>	<i>Vekt (kg)</i>	<i>Total volum (l)</i>	<i>Pore volum (l)</i>	<i>Oppholdstid (timer)</i>
Kolonne 1 Kis	4.91	2.2	1.3	54.2
Kolonne 2 Gråberg	1.89	1.2	0.6	25.0
Kolonne 3 Kis	2.88	1.2	0.7	29.2

2.2. Bearbeidete analyseresultater

Analyseresultatene fra kolonneforsøket er bearbeidet for å få frem variasjoner i vannkjemi og trekke ut resultater til geokjemisk bearbeiding. I tillegg til analyseseriene fra hver kolonne er det analysert på oppslutninger med Lunges væske fra kis og gråberg. Disse resultatene er benyttet til å anta hvilke sulfidmineraler som er tilstede i kolonnene.

2.3. Analyseresultater fra kolonneforsøket

Analyseresultatene fra kolonneforsøket er gjengitt i vedlegg A1. Konsentrasjonsutviklingen for de ni siste tidsparallele analysene er plottet i vedlegg A2. Disse ni analysene representerer vannkjemien fra kolonnene etter en måneds innkjøringsfase og til forsøkets slutt. Gjennomsnittsverdien av de ni tidsparallele analysene, siste analyseserie og endringen i konsentrasjoner fra en kolonne til en annen er vist i tabell 2 på side 10.

Med bakgrunn i tabell 2 på side 10 (også vist grafisk i i vedlegg A2) kan følgende utvikling i vannkvalitet beskrives for viktige elementer:

1. Konsentrasjonen av **jern** i løsning avtar fra råvann til kolonne 1, 2 og til en viss grad kolonne 3. Konsentrasjonene i kolonnene avtar med tid.
2. Konsentrasjonen av **totalt svovel** i løsning **øker** i kolonne 1 i forhold til råvannet. Etter kolonne 1 er konsentrasjonen størst og den avtar i kolonne 2. Konsentrasjonene viser ingen stabil tidsutvikling, men det er en tendens til at konsentrasjonen avtar.
3. Konsentrasjonen av **kalsium** i løsning stiger fra råvann til kolonne 1, 2 og 3. Økningen er størst i kolonne 2. Konsentrasjonene viser ingen stabil tidsutvikling.

-
4. Konsentrasjonen av **kobber** avtar fra råvann til kolonne 1, 2 og 3. Reduksjonen er størst i kolonne 2 og minst i kolonne 3. Andelen kobber som reduseres i kolonne 3 øker mot slutten av forsøket.
 5. Konsentrasjonen av **sink** øker i kolonne 1. Konsentrasjonsøkningen i forhold til råvannet avtar med tid.
 6. **pH** øker fra råvann til kolonne 1, 2 og 3. Økningen er størst i kolonne 2. pH økningen i kolonne 1 avtar med tid, i kolonne 2 og 3 er den stabil.

I et kolonneforsøk vil alltid konsentrasjonene variere noe avhengig av gjennomstrømningshastighet i kolonnene og påvirkning av gassbalansen ved prøvetaking. Innkjøringsfasen som her er antatt å være ca en måned, har større variasjoner som følge av eksponering av kolonnematerialet for luft og knusing ved pakking av kolonnene. Innkjøringsfasen kunne trolig vært lengere med tanke på stabile målinger, men dataene er fullt ut tilfredsstillende til geokjemiske beregninger og simuleringer.

Geokjemiske beregninger i senere kapittel antar at kolonnesystemet er nær massebalanse¹, dvs. at reaksjonskinetikken i kolonnene innstiller seg på bestemte konsentrasjoner, pH og red/oks-potensiale. Disse parameterene vil fortsette å endre seg men betydelig langsommere enn det som var tilfellet i innkjøringsperioden.

Endringene i vannkjemi i kolonne 1, 2 og 3 vist i figur 2 (se og tabell 2). Det går frem at det fra kolonne 1 til 2 skjer en svak økning i kalsium- og magnesium-konsentrasjonene og reduksjon i konsentrasjonene av aluminium, kobber og jern. Endringene fra kolonne 2 til 3 viser øket konsentrasjon av kalsium og sink, mens det er en reduksjon i konsentrasjonene av svovel, kobber og jern.

Figur 3 viser variasjonene i Eh målinger gjennom forsøket. Råvannet er antatt å gi et red/oks-potensiale som tilsvarende en likevekt mellom jern(II) og FeOOH (goethitt) ved pH 2.8 (400 mV). Tabell 2 viser at gjennomsnittverdiene for de ni siste målingene er henholdsvis 110, -25 og -130 mV. Det er knyttet usikkerhet til Eh målingene siden det tok lang tid å samle opp prøvene, og målingene foregikk i åpne glass.

Forsøksperioden var burde ha vært lengere, men det var ikke mulig å få dette til av praktiske årsaker. For å gjøre forsøkene mere representative ville det være ønskelig å vaske ut kolonnene med rent vann til stabil konsentrasjon før de kobles sammen.

1. Ved massebalanse (steady state) stabiliserer oppholdstid i kolonnene og reaksjonskinetikk aktivitetene (konsentrasjonene) i løsningen. Øket oppholdstid vil bringe reaksjonene nærmere kjemisk likevekt.

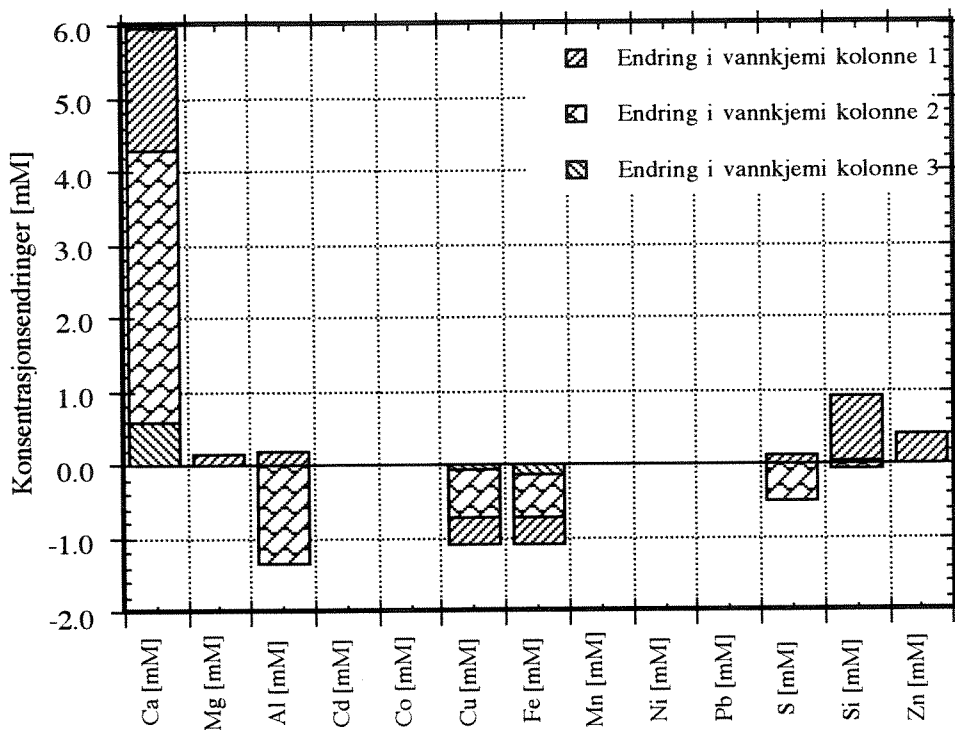
TABELL 2

Kjemisk sammensetning til råvann og gjennomsnittlig vannkjemi fra de 9 siste analysene. Analyseresultatene benyttes til geokjemiske beregninger. Se også tabulert og grafisk fremstilling i vedlegg A1 og A2.

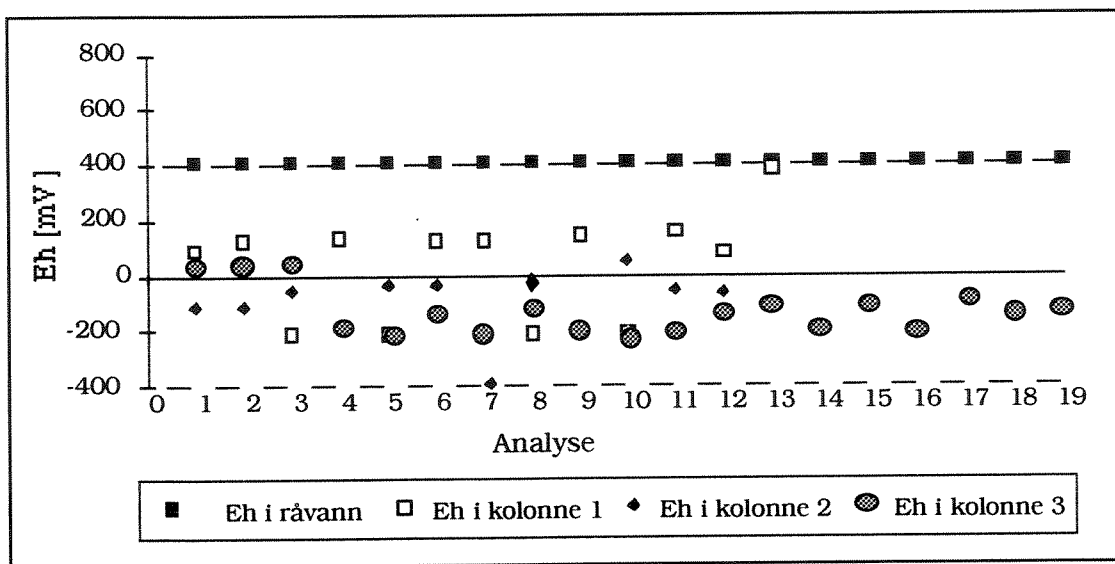
<i>Råvann</i>		<i>Kolonne 1</i>	<i>Gj snt</i>	<i>Std avvik</i>	<i>Siste måling</i>	Δ <i>kolonne 1</i>
pH	2.77	pH	3.25	0.21	3.00	0.48
Kond [mS/m]	286.00	Kond [mS/m]	209.11	9.98	226.00	-77.00
Eh [mV]		Eh [mV]	110.83	39.35	48.00	
Ca [mM]	4.07	Ca [mM]	5.73	0.43	5.24	1.66
Mg [mM]	2.18	Mg [mM]	2.32	0.19	2.26	0.14
Al [mM]	1.16	Al [mM]	1.34	0.13	1.33	0.18
Cd [mM]	0.00	Cd [mM]	0.00	0.00	0.00	0.00
Co [mM]	0.01	Co [mM]	0.01	0.00	0.01	0.00
Cu [mM]	1.08	Cu [mM]	0.73	0.13	0.83	-0.35
Fe [mM]	3.08	Fe [mM]	2.71	0.22	2.47	-0.37
Mn [mM]	0.05	Mn [mM]	0.07	0.01	0.06	0.00
Ni [mM]	0.00	Ni [mM]	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb [mM]	0.00	Pb [mM]	0.00	0.00	0.00	0.00
S [mM]	14.28	S [mM]	15.09	1.07	14.72	0.11
Si [mM]	0.37	Si [mM]	0.48	0.04	0.54	0.85
Zn [mM]	0.75	Zn [mM]	1.13	0.06	1.07	0.39

		<i>Kolonne 2</i>	<i>Gj snt</i>	<i>Std avvik</i>	<i>Siste måling</i>	Δ <i>kolonne 2</i>
		pH	5.27	0.34	5.24	2.00
		Kond [mS/m]	198.22	6.53	208.00	-10.89
		Eh [mV]	-25.33	42.12	-68.00	-136.00
		Ca [mM]	9.43	0.74	8.23	3.70
		Mg [mM]	2.32	0.22	2.05	0.00
		Al [mM]	0.01	0.02	0.02	-1.33
		Cd [mM]	0.00	0.00	0.00	0.00
		Co [mM]	0.01	0.00	0.01	0.00
		Cu [mM]	0.06	0.05	0.14	-0.67
		Fe [mM]	2.13	0.24	1.72	-0.57
		Mn [mM]	0.08	0.01	0.08	0.02
		Ni [mM]	0.00	0.00	0.00	0.00
		Pb [mM]	0.00	0.00	0.00	0.00
		S [mM]	14.60	0.96	12.48	-0.49
		Si [mM]	0.40	0.03	0.41	-0.08
		Zn [mM]	1.11	0.10	1.06	-0.01

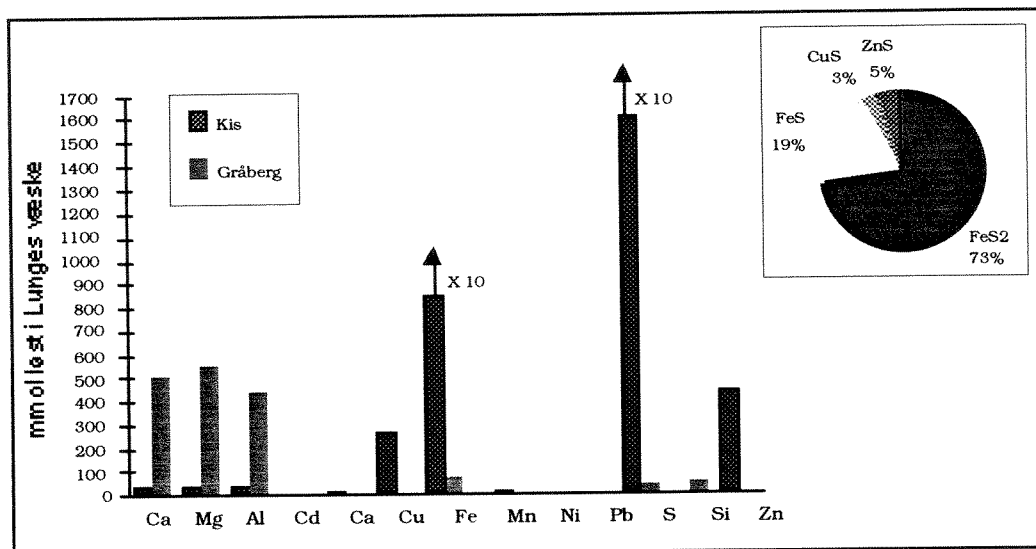
		<i>Kolonne 3</i>	<i>Gj snt</i>	<i>Std avvik</i>	<i>Siste måling</i>	Δ <i>kolonne 3</i>
		pH	5.98	0.11	5.76	0.71
		Kond [mS/m]	196.61	9.28	204.00	-1.60
		Eh [mV]	-127.45	25.90	-152.00	-51.74
		Ca [mM]	10.04	1.06	7.78	0.60
		Mg [mM]	2.33	0.15	2.45	0.01
		Al [mM]	0.00	0.00	0.00	-0.01
		Cd [mM]	0.00	0.00	0.00	0.00
		Co [mM]	0.01	0.00	0.01	0.00
		Cu [mM]	0.00	0.00	0.00	-0.06
		Fe [mM]	1.98	0.21	2.13	-0.16
		Mn [mM]	0.08	0.01	0.07	0.00
		Ni [mM]	0.00	0.00	0.00	0.00
		Pb [mM]	0.00	0.00	0.00	0.00
		S [mM]	14.62	1.35	11.63	0.02
		Si [mM]	0.44	0.05	0.47	0.04
		Zn [mM]	1.11	0.15	1.16	0.00



FIGUR 2 Endring i gjennomsnittlig vannkjemi i kolonne 1, 2 og 3. Summen av bidragene fra hver kolonne viser total endring i vannkjemi fra råvann til ut av kolonne 3. Verdiene som er plottet er hentet fra tabell 2.



FIGUR 3 Målt red/oks-potensiale (Eh) i råvann og kolonner. Eh (mV) endrer seg betydelig fra råvannet til kolonne 3. Den største endringen skjer fra råvann til kolonne 1 og fra kolonne 1 til kolonne 2, mens det kun er en mindre reduksjon i Eh fra kolonne 2 til 3. Middelerverdiene for Eh er vist i tabell 2. "Analyse" henviser til analysene i vedlegg A1.



FIGUR 4 Analyseresultater fra gråberg og kis løst i Lunges væske. Jern og svovelkonsentrasjonene må multipliseres med 10. Kakediagrammet viser beregnet fordeling av sulfidmineraler i kisgrusen som er benyttet i kolonne 1 og 2. Sulfidinnholdet i grønnsteinen er ikke analysert, men den inneholder trolig <1 vekt% kis.

2.4. Oppløsning med Lunges væske

Lunges¹ væske løser de mineraler som er aktuelle i dette forsøket. Figur 4 viser fordelingen av analyseresultatene fra to prøver. Prøvene ble knust og finmalt i agatmorter før oppslemming i Lunges væske. Kisprøven inneholder i hovedsak kobber, sink, jern og svovel, mens gråberget inneholder kalsium, magnesium, aluminium, jern, svovel og silisium. Gråberget er en grønnstein som i tillegg til kalsiumkarbonat inneholder epidot, kloritt, plagioklas og amfibol. Sulfidmineralene er fordelt mellom pyritt (FeS₂, svovelkis), magnetkis (FeS), covellitt (CuS) og sinkblende (ZnS).

Figur 4 viser også fordelingen av kismineraler i kisgrusen som er benyttet i kolonne 1 og 3. Pyritt (FeS₂) og magnetkis (FeS) er de dominerende sulfidmineralene. Pyritt dominerer med mere enn 73%, magnetkis har ca 19%, sinkulfid ca 5% og kobbersulfid ca 3%.

1. Sammensetning på Lunges væske: HNO₃:HCl = 3:1

3. Kjemi og geokjemiske reaksjoner

Kapittelet inneholder et sammendrag av hva som menes med vandige bestandeler, likevektskonstanter og metningsindekser. Viktige geokjemiske reaksjoner i kolonnene er beskrevet.

3.1. Spesiering, likevektskonstanter og metningsindekser

Målte konsentrasjoner i kolonnene gir ikke riktige aktiviteter til ionene i løsning. Løsningen inneholder en rekke vandige bestandeler (**spesier**) som ioner, nøytrale spesier, komplekser og elementer i løsning, f.eks Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HCO_3^- og ZnHCO_3^+ , som hver har sin aktivitet. Aktiviteten til forskjellige spesier i løsningen er både avhengig av ionestyrke, pH, red/oks-potensial og kompleksdannende ioner. Resultatene fra en analyse av vann med høy ionestyrke må derfor bearbeides i en egnet spesieringsrutine for å få riktige aktiviteter til videre arbeid.

Likevektskonstantene til geokjemiske reaksjoner er beregnet vha beregningsrutiner og databaser i SUPCRT92 (Johnson et al. 1991) eller hentet fra WATEQ4F modellens database (Ball & Nordstrom, 1992). WATEQ4F inneholder termodynamiske data og algoritmer til å utføre aktivitetsberegninger på de fleste løsninger som inneholder tungmetaller dersom ionestyrken er mindre enn 1M.

Til å vurdere hvorvidt en løsning er overmettet, mettet eller undermettet mhp et mineral benyttes **metningsindeksen** (SI). Den er differansen mellom logaritmen til ioneaktivitetproduktet (IAP) og logaritmen til likevektskonstanten (K), dvs. $SI = \log IAP - \log K$. Når løsningen er overmettet på et mineral vil IAP være større enn K og følgelig gi en positivt metningsindeks. Når løsningen er mettet på et mineral vil IAP være lik K og metningsindeksen blir lik null. Når løsningen er undermettet på et mineral vil IAP være mindre enn K og gi en negativ metningsindeks.

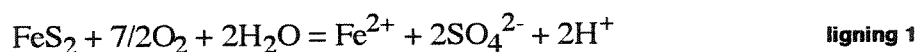
En løsning kan være overmettet på en rekke mineraler uten at disse nødvendigvis dannes og den kan være undermettet uten at mineralene løses. Det som bestemmer mengden løst eller fellet mineral vil være reaksjonshastighet og oppholdstid.

3.2. Pyrittoksidasjon

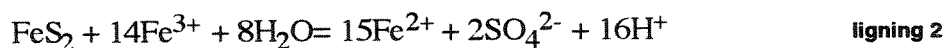
Oksidasjon av pyritt er en sammensatt prosess som involverer flere reaksjoner. Oksygen som tilføres kolonnene via råvannet reduseres først og deretter reduseres treverdig jern. Sulfat innholdet i råvannet er betydelig og vil kunne være et oksidasjonsmiddel.

Oksidasjon med oksygen, treverdig jern og sulfat er vist i punktene 1-3:

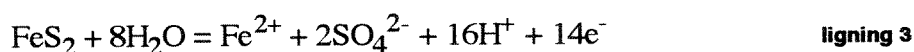
1. Når det er rikelig tilgang på oksygen vil reaksjonen gå helt til jernhydroksid. I kolonne 1 er OH⁻-aktiviteten trolig for lav til at hydroksid felles. Oksidasjonen av pyritt skrives derfor til jern(II) (ligning 1).



2. Når oksygenaktiviteten er betydelig redusert reduseres jern(III) til jern(II). For at denne reaksjonen skal få betydning må oksidasjonspotensialet i råvannet være betydelig høyere enn 400mV, eller så blir jern(III) aktiviteten ubetydelig.



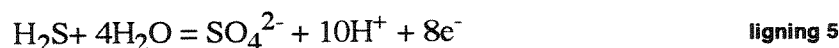
3. Når jern(III) aktiviteten er ubetydelig er det S(VI) i sulfat som reduseres.



Ved hjelp av SUPCRT92 (Johnson *et al.* 1991) beregnes likevektskonstanten for ligning 3. Peters-Nernst ligning gir red/oks-potensial(Eh[volt]) - pH sammenhengen:

$$\text{Eh}_{\text{likning 3}} = 0.307 + 0.0042 * (-16 * \text{pH} + \log([\text{Fe}^{2+}] * [\text{SO}_4^{2-}]^2)) \quad \text{likning 4}$$

I tillegg til ligning 3 og ligning 4 kan en likevekt mellom hydrogensulfid og sulfat beskrive utviklingen i red/oks-potensiale. Denne reaksjonen samt ligning for Eh-pH sammenheng er vist under, også her er likevektkonstanten beregnet vha SUPCRT92.



$$\text{Eh}_{\text{likning 5}} = 0.303 + 0.0074 * (-10 * \text{pH} + \log([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}])) \quad \text{likning 6}$$

Red/oks-potensialet i kolonnene er kontrollert av aktiviteter og reaksjoner med sulfid og sulfat

3.3. Karbonatopløsning/felling

Kalsiumkarbonat oppløsning kontrollerer pH i grønnsteinkolonnen. Mineralet løses svært raskt og øker både pH alkalitet i løsningen.

Sideritt (FeCO_3) dannes når jern(II)- og bikarbonataktiviteten i løsningen er tilstrekkelig, samtidig som sulfidaktiviteten er lav. Økende sulfidaktivitet fører til at jernsulfider dannes isteden for sideritt.

Reaksjonsligningene til kalsiumkarbonat og sideritt er vist i "Nyttige kjemiske reaksjoner" på side 16.

Kobberkarbonat/hydroksid (malakitt og azuritt) felles først når pH er høyere enn 7 og red/oks-potensial større enn null. Dvs geokjemiske miljøer med karbonatopløsning og tilførsel av oksygen. Dette er ikke tilfellet i noen av kolonnene.

3.4. Kobbersulfid

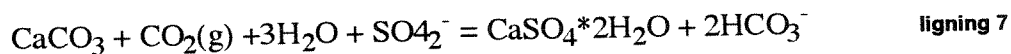
Stabiliteten til kobbersulfider i forhold til en løsning avhenger av sulfid-, kobber(II)- og kobber(I)-aktiviteten, samt pH og Eh. Figur 10 på side 26 viser stabilitetsområdet for bl.a CuS (covelitt) som trolig er det viktigste kobbermineralet i kolonnene. Chalcopyritt (CuFeS₂) er sammen med pyritt stabilt ved lavere red/oks-potensiale enn det som er målt i kolonnene.

Kobberoksid (Cu₂O) vil først opptre ved høyere pH og red/oks-potensiale og enverdig kobbersulfid (Cu₂S) vil trolig ikke dannes siden løst kobber feller som covelitt ved tilstedeværelse av jernsulfid (i de aktuelle pH-Eh områdene).

Reaksjonsligningene er vist i "Nyttige kjemiske reaksjoner" på side 16.

3.5. Gips

Gips innstiller vanligvis raskt likevekt med løsningen og kan være med på å kontrollere kalsium og sulfatkonsentrasjonen i kolonnene. I kombinasjon med kalsiumkarbonat kan kalsium frigjøres ved karbonatforvitring og dermed felle gips i en løsning med tilstrekkelig sulfat (se figur 9 på side 25).

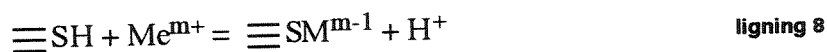


3.6. Silikatforvitring

Silikatforvitring i grønnstein vil også forbruke endel hydrogenioner og følgelig stabilisere en massebalanse ved en moderat pH når kalsitt ikke er tilstede. Bidraget fra epidot, amfibol og kloritt til å endre pH er ikke estimert for kolonneforsøket siden forbruket av hydrogenioner ved oppløsning av kalsitt innen forsøkets varighet helt overskygger silikatforvitringen.

3.7. Adsorpsjon av kobber og sink

Adsorpsjon av kobber og sink på pyritt og magnetkisooverflatene vil avhenge av ionestyrken til gruvevannet, konsentrasjon av metallene og pH. Dette kan skrives som en adsorpsjon til et negativt ladet sulfid ($\equiv \text{S}^-$) i et kismineral. Adsorpsjonen skjer i konkurranse med hydrogenioner:



Hvis adsorpsjonen skjer i konkurranse med flere ioner må den skrives om til en ionebyttereaksjon (Appelo & Postma, 1994).

Ljøekell (1980) beskriver adsorpsjonsforsøk hvor kobber og sink absorberes i magnetkis (FeS) og pyritt (FeS₂). Forsøkets varighet og konsentrasjoner er sammenlignbare med konsentrasjonene i denne rapporten. Kornstørrelsene var betydelig mindre (silt) og red/

oks-potensialet er ikke oppgitt. pH ble holdt konstant i hvert forsøk men varierte mellom forsøkene. Følgende konklusjoner kan trekkes.

1. Adsorpsjon av kobber i magnetkis (pH=5.6) skjer raskere enn i pyritt (pH=5.2).
2. Adsorpsjon av sink i magnetkis skjer senere enn for kobber i magnetkis, selv om pH i dette forsøket var 6.2.
3. Det er mulig å oppnå lave kobberkonsentrasjoner i løsninger med pH ned mot 4.0. Ved pH 6 ble det oppnådd konsentrasjoner på 1 mg/l (15 mM)
4. Sinkadsorpsjon trenger pH opp mot 8 for å oppnå konsentrasjoner på ca 5 mg (76 mM).
5. Det ble absorbert 312 mg Cu/kg pyritt og 1818 mg Cu/kg magnetkis.

Adsorpsjon slik det er benyttet i Ljøkell kan også simuleres med felling av CuS eller CuFeS₂. Disse likevektreaksjonene inngår i geokjemiske beregninger av aktiviteter, pH og red/oks-potensial og er derfor å foretrekke fremfor adsorpsjonsberegninger.

4. Modellering av geokjemiske prosesser i kolonnene

Ionekonsentrasjonene i kolonnene er så høye at det er nødvendig å ta hensyn til dannelse av komplekser (eks Zn(SO₄)₂⁻², FeHCO₃⁺) for å få riktige aktiviteter til videre geokjemisk bearbeiding. Dette er gjort med det geokjemiske programmet WATEQF (Ball & Nordstrom, 1992) som beregner aktiviteter til kjemiske bestandeler i løsningen og metningsindekser til en rekke aktuelle mineraler. Resultatene fra metningsindeksberegninger med WATEQ4F er benyttet til modellkolonnene som er simulert med PHREEQM (Appelo & Postma, 1992; Parkhurst et al., 1992). De viktigste prosessene som har endret vannets kjemiske sammensetning er søtkvantifisert vha beregningsverktøyet NETPATH (Plummer *et al.*, 1991).

4.1. Nyttige kjemiske reaksjoner

Til tolkningen av måleresultatene fra kolonnene er det benyttet geokjemiske modeller som beregner aktiviteter og metningsindekser i løsningen. Disse beregningene sannsynliggjør et sett med minerallikevekter som kan forklare målte endringer i ionekonsentrasjoner, red/oks-potensial og pH.

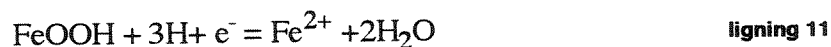
1. Cu²⁺: Reduksjon-oksidasjonslikevekt mellom kobber(I) og kobber (II)



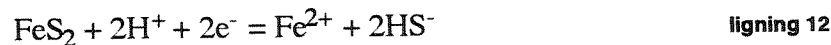
2. Fe³⁺: Reduksjon-oksidasjonslikevekt mellom jern (III) og jern(II)



3. Goethitt (FeOOH): Likevekt mellom treverdig jernhydroksid og jern(II)



4. Pyritt (FeS_2): Likevekt mellom jern(II) og pyritt



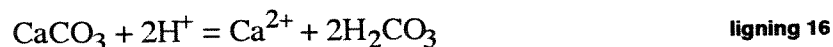
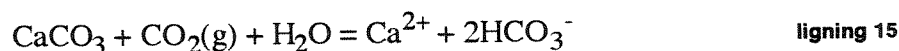
5. Covelitt (CuS): Likevekt mellom kobber(II) og covelitt



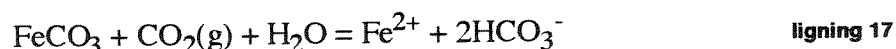
6. ZnS (amorf): Likevekt mellom sink(II) og amorf sinksulfid



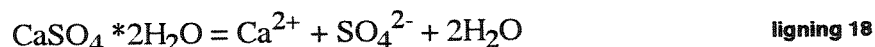
7. Kalsitt (CaCO_3): Kalsiumkarbonatopløsning avhenger i første rekke av pH og deltrykket til karbondioksid.



8. Sideritt (FeCO_3): Jernkarbonatlikevekten avhenger av konsentrasjonene til bikarbonat og toverdige jern. Minerallet kan dannes når løsningen har lave konsentrasjoner av sulfid.



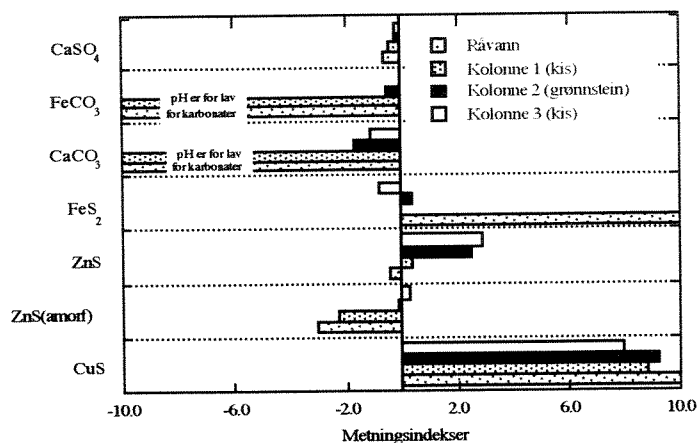
9. Gips (CaSO_4): Oppløsning og felling av minerallet avhenger av kalsium og sulfatkonsentrasjonen i løsningen.



Absorpsjon kan være en viktig mekanisme for å beregne fjerning av kobber fra gruvevannet (se "Adsorpsjon av kobber og sink" på side 15). Den er i vår behandling simulert som felling av sulfidmineraler.

4.2. WATEQ4F: Aktiviteter og metningsindekser i kolonnene

WATEQ4FMac (Håøya & Aagaard, 1994) er benyttet til å beregne aktiviteter og metningsindekser på bakgrunn av kjemiske analysedata fra kolonneforsøket. Resultatet av simuleringene er vist i figur 5 og på tabellform i vedlegg A3. Figur 5 viser metningsindekser for endel mineraler (se "Spesiering, likevektskonstanter og metningsindekser" på side 13). Alle de nevnte mineralene i figur 5 er trolig ikke tilstede i kolonnene. Beregningene av metningsindeks gjøres for "alle tenkelige" mineraler som kan kombineres med den sammensetningen løsningen har, og aktuelle mineraler velges vha geokjemiske vurderinger.



FIGUR 5 Metningsindekser beregnet vha WATEQ4F spesieringsprogram. Sentrale mineraler er vist. Karbonatene er utelatt fra listen i råvann og kolonne 1.

Beregnet metningsindeks, hvor gjennomsnittskonsentrasjoner fra tabell 2 på side 10 er benyttet, viser at sulfid, sulfat og karbonatreaksjoner kontrollerer vannkvaliteten. Følgende mineralreaksjoner kan være av betydning ut fra vurderinger av figur 5:

1. Oksidasjon av pyritt (FeS₂). Nær metning i kolonne 1, 2 og 3.
2. Sinkulfid: Sinkblende (ZnS) nær metning i råvann og kolonne 1. ZnS(amorf) nær metning i kolonne 2 og 3.
3. Gips (CaSO₄) nær metning i råvann, kolonne 1, 2 og 3.
4. Sideritt (FeCO₃) nær metning i kolonne 2 og 3.
5. Kalsitt (CaCO₃) er svakt undermettet i kolonne 2 og 3.

Fjerning av kobbersulfid er koblet til tilstedeværelse av pyritt i kolonnene og tilskrives trolig mineralet covellitt:

6. Covellitt (CuS) er overmettet i råvann, kolonne 1, 2 og 3.

Variasjonene i red/oks-potensiale, pH og ionekonsentrasjoner kan forklares vha disse reaksjonene.

I vedlegg 3 er WATEQ4F resultatene vist. Følgene punkter kan trekkes ut av simuleringsresultatene:

1. Likevekt med goethitt (FeOOH) ved pH 2.8 kan forklare jern(II)-konsentrasjonen i råvannet.
2. Kolonnene er alle i nær likevekt med pyritt. Dette kan forklare jernkonsentrasjonene og red/oks-potensial i kolonnene.
3. Kolonnene er overmettet på kobberoksid og kobbersulfid, dvs cupritt (Cu₂O), covellitt (CuS), chalcopyritt (CuFeS₂) og chalcositt (Cu₂S). Det

er trolig kun covelitt som felles. Chalcopyritt felles ved lavere red/okspotensial enn det som er målt i kolonnene.

4. Kolonne vannet er svakt undermettet på sideritt i kolonne 2 og 3.
5. Kolonnene 2 og 3 er svakt undermettet på kalsitt.

4.3. "Forutsigende" modellering av vannkjemi i kolonne 1 og 2

"Forutsigende" modellering er en betegnelse som er gitt geokjemiske modeller som søker å forutsi vannkjemien til f.eks råvannet når det utsettes for geokjemiske endringer og blanding av vann typer. PHREEQM (Appelo & Postma, 1992; Parkhurst et al., 1992) er denne typen geokjemiske modell. Dette kolonneforsøket er egnet til å utprøve forutsigende modellering på geokjemiske miljøer med kis- og karbonatmineraler.

Forutsigende modellering gjøres ved å "gjette" på reaksjoner i kolonnene for så å beregne de endringer i vannkjemi og mineralutfellinger (event ionebytte og adsorpsjon) dette fører til i hver kolonne. I dette arbeidet er mineralreaksjoner mellom råvann, kismineraler og kalsiumkarbonat benyttet til simulere prosessene som skjer i laboratoriekolonnene. Reaksjonene i modelkolonne inkluderte elementer som jern, sink, kobber og kalsium.

Massebalansen blir tatt hånd om for de reaksjoner som er inkludert. Modellen er dermed en hjelp til å holde orden på hvor mye ioner som er tilført eller fjernet fra løsningen. I tillegg til å blande løsninger er det mulig å inkludere transport i et porøst medium, ionebyttelikevekter og andre reaksjoner som ikke er knyttet til likevekter.

Databasen i PHREEQM er utvidet til å kunne behandle tungmetallene sink og kobber, men den er ikke fullstendig mhp. spesier og mineraler med sink og kobber.

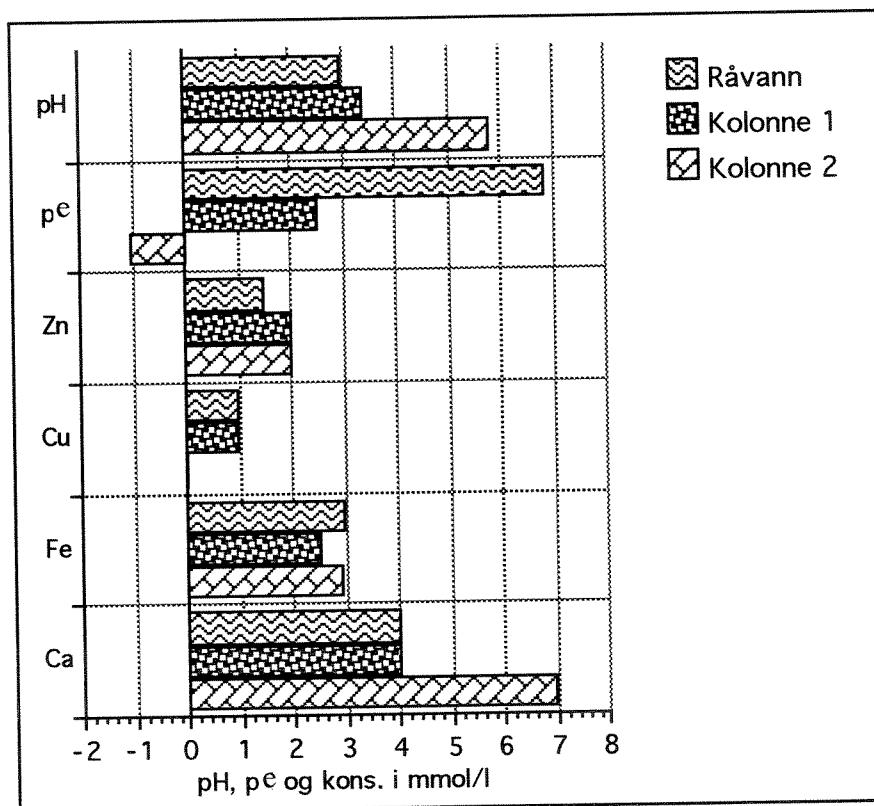
I modellkolonne 1 senkes red/oks-potensialet fra råvannet til det som tilsvarer en likevekt mellom pyritt (FeS_2) og jern(II). Likevekt med sinkblende (ZnS) er med for å simulere den målte konsentrasjonsøkningen for sink fra råvann til kolonne 1.

I modellkolonne 2 heves pH ved kalsiumkarbonatoppløsning ($\text{SI}=-1.5$), kobber fjernes ved å beregne likevekt med covelitt (CuS , $\text{SI}=0.0$), mens red/oks-potensialet beregnes fra likevekt mellom pyritt (FeS_2 , $\text{SI}=0.0$) og løsningen.

Figur 6 viser hvordan vannkvaliteten for viktige elementer endres fra råvann til kolonne 2. Modellen gir følgende forklaring på endringene i konsentrasjoner:

1. pH øker i kolonnene pga kalsiumkarbonatoppløsning. Aktiviteteberegninger viser at kalsiumkarbonat skal være undermettet .
2. pe: Red/oks-potensialet ($E_h = pe \cdot 59 \text{mV}$) avtar fra råvann til kolonne 1 og 2. Dette simuleres som likevekt med goetitt i råvannet og oksidasjon av pyritt i kolonne 1 og 2. Pyrittlikevekten er både pH og pe avhengig, karbonatoppløsningen fører derfor til at pe avtar når pH stiger.
3. Zn: Konsentrasjonen kontrolleres av likevekten mellom sinksulfid og kolonnevannet.
4. Cu: Konsentrasjonen kontrolleres av likevekten mellom covelitt (CuS) og kolonnevannet.

5. Fe: Konsentrasjonen kontrolleres av likevekten mellom pyritt og kolonnevannet.
6. Ca: Konsentrasjonen stiger i kolonne 2 hvor kalsittopløsning er definert.



FIGUR 6

Resultater fra PHREEQM simulering av modellkolonner. Modellkolonnene er definert vha resultatene fra WATEQ4F beregningene. Denne type modellsimulering kalles forutsigende modellering siden PHREEQM forutsier endringene i vannkvalitet når råvannet utsettes for endrede geokjemiske betingelser. Resultatene er langt på vei sammenlignbare med måleresultatene fra kolonneforsøket. Usikkerheter er særlig knyttet til hvorvidt kobber felles/fjernes som oksid, sulfid eller ved adsorpsjon. Kolonne 1 har likevekt med pyritt (FeS_2) og sinkblende (ZnS), og kolonne 2 har i tillegg likevekt med kalsiumkarbonat (CaCO_3 , $S_{\text{I}}=-1.5$), covelitt (CuS) og pyritt (FeS_2). Ca konsentrasjonen på 7 mM i modellkolonne 2 er tilnærmet lik siste måling fra kolonne 2.

Oksygenforbruket er ikke simulert, siden oksygen raskt forbrukes i kontakt med sulfidmineraler i toppen av kolonne 1. Det er ikke analyser på sulfidkonsentrasjonen. Denne er beregnet fra pyrittlikevekten (se ligning 12 på side 17) ved at jern (II) konsentrasjonen er gitt i råvannet. Sulfid er igjen i likevekt med sulfat fra råvannet.

Når mengden av forskjellige mineraler i kolonnene er kjent kan modellsimuleringen også inkludere oppløsning av en bestemt mengde mineral. Dette er nyttig når kjemiske endringer simuleres for lengere tidsperioder hvor mineraler "brukes opp". Mindre mengder kalsiumkarbonat i kiskolonnen (kolonne 1) og mindre mengder pyritt i grønnsteinkolonnen (kolonne 2) kan da reagere til det ikke er mere igjen, og på den måten gi en mere kvantitativ beregning av endringene i vannkvalitet hvor også tid inkluderes.

4.4. Kvantitative beregninger vha NETPATH

Det er benyttet et beregningsverktøy (Plummer *et al.*, 1991) til å finne en mulig massebalanse for endringene i vannkjemi i kolonne 2 og 3. I beregningene er det benyttet seks begrensende faktorer og syv reaksjoner:

- Kalsium, jern, kobber, sink, svovel og elektronoverføringer (red/oks-potensial) er inkludert i beregningene som begrensende faktorer.
- Oppløsning eller felling av kalsitt, pyritt, CuS, ZnS, sideritt (FeCO₃), gips og ΔS (usikkerhet i svovelanalyser) er inkludert som mulige reaksjoner.

TABELL 3

En mulig massebalanse geokjemiske reaksjoner i kolonne 2 og 3. Positive verdier er oppløsning og negative er felling av mineraler. De er noe usikkerheter knyttet til særlig svovelanalysene (standardavvik $\approx \pm 1\text{mM}$).

Viktige geokjemiske reaksjoner i kolonne 2 og 3

CALCITE	4.27737 mM
PYRITE	-.00571 mM
CuS	-.72425 mM
ZnS	-.01970 mM
ΔS	.29096 mM
SIDERITE	-.71828 mM

Viktige geokjemiske reaksjoner når usikkerheter i analysene er inkludert

CaCO ₃ (kalsitt)	4.27737 mM
CuS (covelitt)	-.72425 mM
FeCO ₃ (sideritt)	-.71828 mM

Tabellen over kvantifiserer reaksjonene i kolonne 2 og 3 per liter gruvevann. Det er totalt behandlet 40 liter gruvevann. Resultatet av massebalanseberegningen viser at en kombinasjon av karbonat og sulfid reaksjoner kan forklare de endringer i vannkjemi som finner sted i kolonne 2 og 3.

Fjerning av kobber og jern i kolonne 2 og 3 kan knyttes utfelling av covellitt (CuS). Senket redokspotensial kan knyttes til likevekten mellom redusert og oksydert svovel, henholdsvis H₂S/SO₄ eller FeS₂/SO₄ (ligning 3 på side 14 og ligning 5 på side 14). Det er små endringer i sinkkonsentrasjonen i kolonne 2 og 3. Utfelling av sideritt (FeCO₃) skjer gjerne når sulfidaktiviteten synker (er lav), noe som skjer når pH stiger pga oppløsning av kalsiumkarbonat i kolonne 2.

Et fullstendig sett av "mulige" løsninger på massebalansen er vist i vedlegg A4. Det er også utført en simulering hvor elektroner (RS) er utelatt som begrensende faktor.

5. Diskusjon

I dette arbeidet er geokjemiske likevektreaksjoner knyttet til analyseresultatene fra et kolonneforsøk med kolonnemateriale og forurenset gruvevann fra Løkken gruver. Det er utført kvantitative og kvalitative vurderinger og beregninger på variasjoner i red/okspotensial, pH, løst jern, kobber, sink, kalsium og svovel. Kvalitative beregninger og simuleringer ligger til grunn for hvilke likevektreaksjoner som kan forklare målte endringer i vannkjemi, og kvantitative beregninger gir en massebalanse for viktige elementer.

Kolonneforsøket varte i ca to måneder. Analyseresultater fra den siste måneden er benyttet til å utarbeide geokjemiske reaksjoner i kolonnene. Innkjøringsperioden på en måned har da fjernet uønskede effekter som følge av eksponering og pakking av kolonnematerialet.

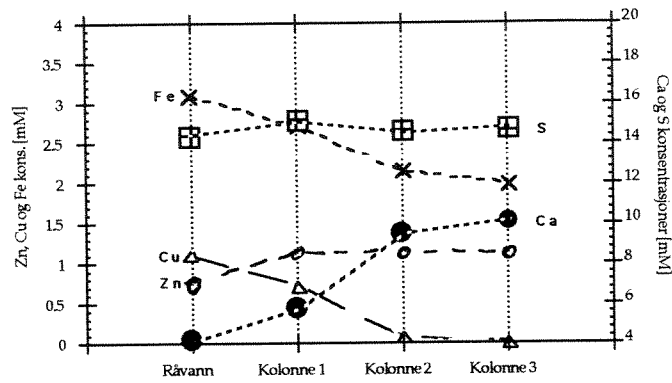
Det er da antatt at vannsammensetning i hver kolonne endrer seg lite med tid. Denne antagelsen er akseptabel for å forklare og kvantifisere viktige geokjemiske reaksjoner i kolonnene innenfor testperioden, men enkelte reaksjoner i kolonnene har en kvantitativ begrensning. Dette kan gjelde opptreden av noe kis i grønnsteinkolonnen og noe kalsiumkarbonat i kiskolonnen. De kvalitative konklusjonene på reaksjonene i kolonnene vil derimot ikke endre seg med tid.

Geokjemiske reaksjoner som forklarer endringer i red/okspotensial og konsentrasjoner er sannsynliggjort og sammenstillt i en massebalanse.

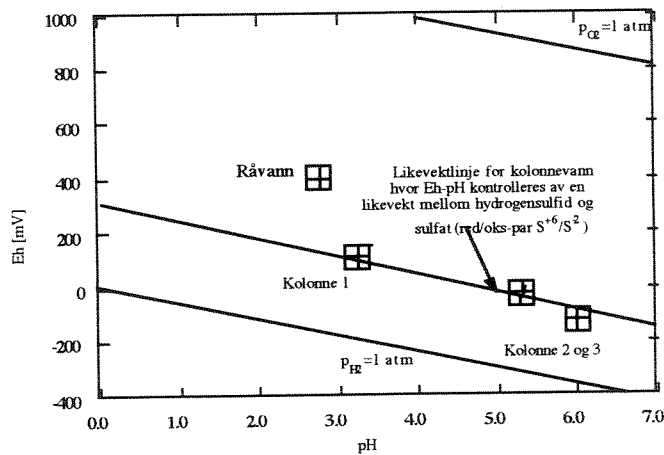
Analyseresultater

Ionekonsentrasjonen i kolonnene synes å stabilisere seg etter ca en måned, men det er tydelig at mindre endringer ville ha skjedd også ut over to måneder som forsøket varte. Gjennomsnittsverdier fra den siste måneden er derfor benyttet til å karakterisere geokjemiske reaksjoner i kolonnene (figur 7). Kommentarene under trekker også inn tidsutviklingen i hver kolonne (se vedlegg A2).

1. Konsentrasjonen av **jern** i løsning avtar fra råvann til kolonne 1, 2 og til en viss grad kolonne 3. Konsentrasjonene i kolonnene avtar med tid.
2. Konsentrasjonen av **svovel** i løsning øker i kolonne 1 i forhold til råvannet. Etter kolonne 1 er konsentrasjonen størst og den avtar i kolonne 2. Konsentrasjonene avtar med tid.
3. Konsentrasjonen av **kalsium** i løsning stiger fra råvann til kolonne 1, 2 og 3. Økningen er størst i kolonne 2. Konsentrasjonene viser ingen stabil tidsutvikling.
4. Konsentrasjonen av **kobber** avtar fra råvann til kolonne 1, 2 og 3. Reduksjonen er størst i kolonne 2 og minst i kolonne 3. Tidsutviklingen viser at reduksjonen i kobberkonsentrasjon øker med tid i kolonne 3.
5. Konsentrasjonen av **sink** øker i kolonne 1. Konsentrasjonsøkningen i forhold til råvannet avtar med tid.



FIGUR 7 Gjennomsnitt konsentrasjoner fra ni tidsparallelle analyseserier i kolonneforsøket etter en måned innkjøring.



FIGUR 8 Beregnet og målt red/oks-potensial i råvann og kolonner. Beregnet red/oks-potensial i kolonnene er gjort med ligning 5 på side 14.

Red/oks-potensial

Red/oks-potensialet er en ustabil og vanskelig parameter å måle og det er derfor også lagt vekt på å kunne beregne red/oks-potensialet. Figur 8 viser utviklingen av red/oks-potensial og pH fra råvann til kolonnene 1, 2 og 3. De målte Eh verdiene gir bra overenstemmelse med beregnede verdier ut fra følgende antagelser:

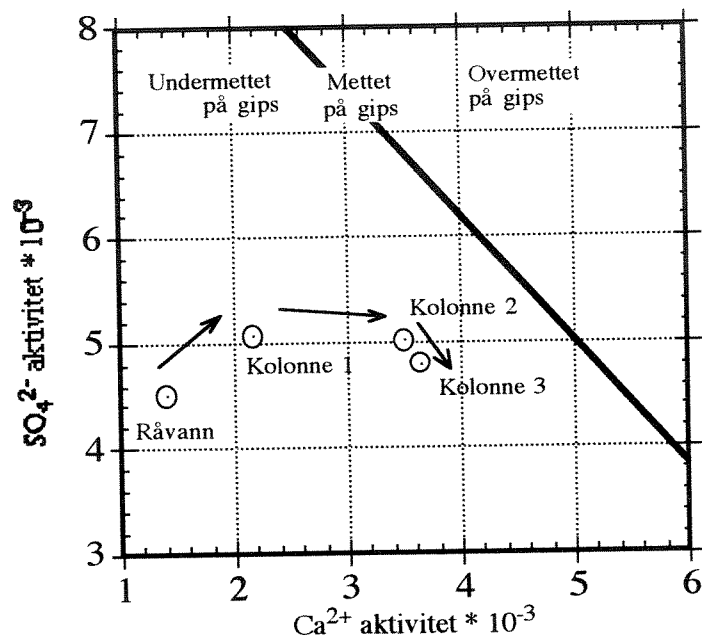
1. Råvannet har fått et redusert innhold av løst jern og sulfat som følge av at oksygenrikt vann har reagert med pyritt (FeS_2) etter ligning 1 på side 14.
2. Utløp kolonne 1: Red/oks-potensialet (Eh) er redusert etter reaksjon med pyritt, og Eh kan beregnes etter likevekt mellom pyritt, løst jern og sulfat etter ligning 3 på side 14.
3. Utløp kolonne 2: Det sure vannet reagerer med kalsitten i kolonne 2 slik at pH stiger til ca 5.5. Eh synker samtidig og er igjen kontrollert av likevekten mellom pyritt, sulfat og løst jern (se ligning 4 og ligning 6 på side 14).
4. Utløp kolonne 3: pH er steget ytterligere pga oppløsning av slikatminerale og kalsitt. Eh synker ytterligere pga denne pH-stigningen.

Oppløsning og felling

Vannanalysene viser at det skjer endringer i ionekonsentrasjonene i kolonnene. Dette skyldes reaksjoner mellom kolonnevannet og mineraler. Kolonnene inneholder i første rekke kis- og karbonatminerale som reagerer relativt raskt og innstiller tilnærmede likevekter med kolonnevannet. Vannanalysene viser derimot at konsentrasjonene avtar fra råvann inn i kolonnene. Dette kan skyldes forskjellige reaksjoner:

1. **Jern og kobber** kan felle som sulfider, og da enten som chalcopyritt (CuFeS_2), covelitt (CuS) eller eller chalcositt (Cu_2S). Tilstedeværelse av pyritt og magnetkis samt red/oks- og pH-forhold gjør at kobber trolig felles som covelitt.
2. **Jern** kan felle som hydroksider (goethitt) i øvre del av kolonne 1.
3. **Jern** kan felle som sideritt (FeCO_3) i kolonne 2 og 3 (se ligning 17 på side 17)). Dette avhenger av at sulfidaktiviteten er lav.
4. **Kalsium** konsentrasjonen kontrolleres ved oppløsning av kalsiumkarbonat. Dette hever pH og øker alkaliteten.
5. **Sink** kan løses og felles som sinkulfid. Kolonne 1 er mettet på sinkblende mens kolonne 2 og 3 er mettet på amorf ZnS .

Figur 9 viser at beregnede gjennomsnittaktiviteter i kolonne 2 og 3 nærmer seg likevekt for gips, men at løsningen ikke mettes på mineralet.



FIGUR 9 Utvikling av beregnet aktivitet for kalsium og sulfat. Linjen viser likevekten mellom en løsning og mineralet gips. Aktivitetene er beregnet med WATEQ4F (se vedlegg A3).

Massebalanse for jern, svovel og kalsium vha NETPATH

NETPATH er en geokjemisk modell som kvantifiserer kjemiske reaksjoner ut fra bl.a konsentrasjonsforskjeller mellom vannprøver, dvs beregner en massebalanse. For å kunne gjøre dette er det nødvendig å kjenne endringene i vannkjemi og hvilke reaksjoner som kan forårsake disse endringene.

Tabell 3 på side 21 viser resultatet av en simulering hvor syv reaksjoner var tillatt for å fordele fem elementer pluss elektroner. Elektronoverføringene var knyttet til oksidasjon av pyritt. Denne massebalansen støtter opp om at karbonat- og sulfidreaksjoner kan forklare de målte endringene i vannkjemi ("Kvantitative beregninger vha NETPATH" på side 21). Den indikerer at endringene i vannkjemi i kolonne 2 og 3 i hovedsak kan forklares ved at kobber felles som covelitt (CuS), jern som sideritt (FeCO₃) mens kalsiumkonsentrasjonen stiger pga kalsitopløsning (CaCO₃).

Kolonnene 2 og 3 representerer det som skjer når grunnvann strømmer i sprekker hvor det eksponeres for grønnstein (m/kalsiumkarbonat) og kisminaler.

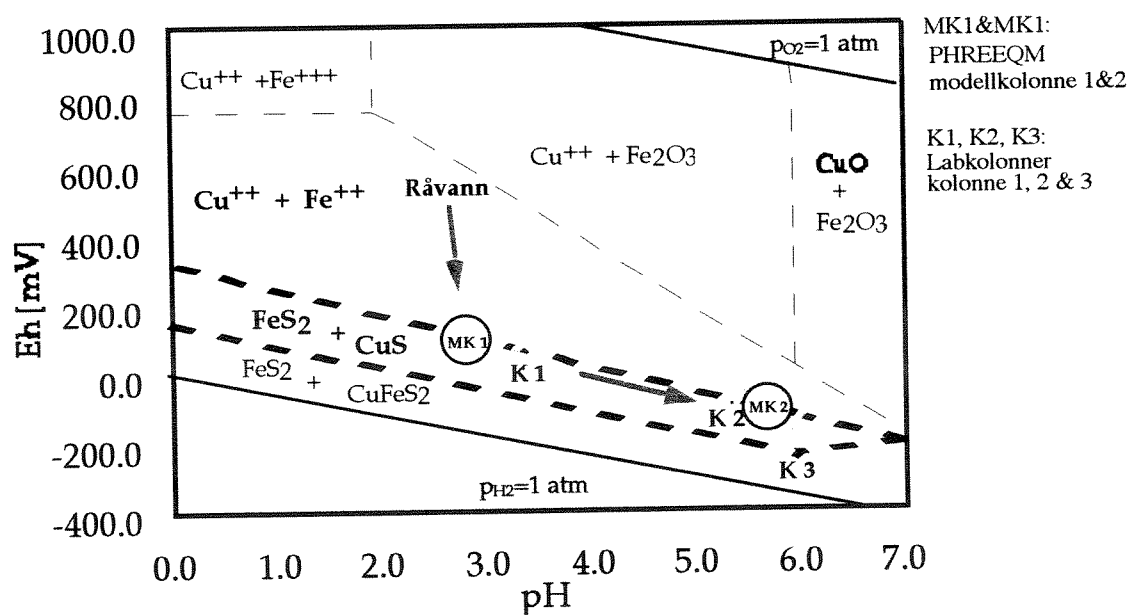
Eh-pH diagram

Diagrammet i figur 10 (forenklet fra Garrels & Christ, 1965) viser utviklingen til målt og simulert pH og red/oks-potensial (K1, 2 og 3 er målt og MK1 og 2 er simulert). Et slikt diagram er bygget opp av likevektslinjer mellom mineraler og løste spesier av elementene

kobber, jern, svovel, oksygen og hydrogen. På linjene foreligger likevekt mellom tilgrensende løste bestandeler eller mineraler.

Figur 10 viser et råvann som er i likevekt med goethitt (FeOOH , ikke vist¹), som bringes i likevekt med pyritt og covelitt i kolonne 1. Når pH stiger (pga karbonatopløsning) følger Eh samme likevektslinje. Utviklingen i modellert og målt red/oks-potensial og pH stemmer bra overens.

Aktivitetene i diagrammet er ikke helt overførbare til problemstillingen i kolonneforsøket. Jernaktiviteten er bl.a for lav og sulfidaktiviteten muligens for høy. Diagrammet viser at kobber fra løsning felles som covelitt (CuS) når pyritt er tilstede i kolonnene. Chalcopyritt (CuFeS_2) kan dannes ved ytterligere reduksjon i red/oks-potensialet. Chalcositt (Cu_2S) er utelatt fra diagrammet.



FIGUR 10

Målt og modellert utvikling av red/oks-potensiale i kolonnene. Figuren er et forenklet Eh-pH diagram som viser stabiliteten til mineraler og vandige bestandeler med elementene Cu-Fe-S-O-H (1 atm, 25°C) (Garrels & Christ, 1965). Cu_2S , Cu og Cu_2O er nevnt i rapporten men utelatt fra diagrammet. Totalt løst svovel er 10^{-1} M. Modellberegningene er utført med PHREEQM.

1. Likevektlinjen for " $\text{Cu}^{++} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ " kan parallellforskyves til "R åvann". Dette påvirker også tilknyttede likevektlinjer.

6. Konklusjon

Målsetningen med kolonneforsøket var særlig å undersøke endringer i kobberkonsentrasjonen, men også andre elementer ble fulgt. Analysert vannkvalitet fra laboratoriekolonnene viser følgende endring i sammensetning etter å ha passert henholdsvis kolonne 1, 2 og 3:

1. Redusert innhold av løst jern og kobber.
2. Øket innhold av sink og kalsium.
3. Svovelinnholdet viser tendens til å bli redusert.
4. Øket pH.
5. Redusert red/oks-potensial (Eh).

Endringene i vannkjemi er vha en massebalanse knyttet til følgende reaksjoner:

1. Oksidasjon av pyritt (FeS_2).
2. Oppløsning av kalsiumkarbonat (CaCO_3).
3. Oppløsning av sink sulfid (ZnS).
4. Felling av kobbersulfid (CuS).
5. Felling av sideritt (FeCO_3).

Under prøveperioden fjernes kobber i hovedsak i kiskolonne 1 og grønnsteinkolonnen. Mot slutten av prøveperioden øker andelen kobberfjerning i den siste kiskolonnen. Dette kan forklares med at kapasiteten for kobberfjerning blir oppbrukt i grønnsteinkolonnen.

Geokjemiske programmer er benyttet til å gjøre kvalitative og kvantitative beregninger basert på analyseresultatene og kunnskap om hvilke reaksjoner som trolig kan forklare endringene i vannkjemi.

Målte endringer i vannkjemi fra laboratoriekolonnene er for endel elementer simulert vha det geokjemiske programmet PHREEQM. Modellkolonnene i PHREEQM benytter følgende reaksjoner for å simulere kjemiske endringer når råvannet reagerer med mineralene i kolonne 1 og 2:

I modellkolonne 1 (kis) er jern fra råvannet i likevekt med pyritt (FeS_2). Dette senker red/oks-potensialet og jernkonsentrasjonen avtar. Sinkkonsentrasjonen er beregnet fra en likevekt mellom løsningen og sinkblende (ZnS).

I modellkolonne 2 (gråberg m/kalsiumkarbonat) er løsningen, som kommer fra modellkolonne 1, i likevekt med pyritt (FeS_2), covelitt (CuS) og kalsiumkarbonat. Dette senker red/oks-potensialet, hever pH og fjerner kobber fra løsningen.

Kolonne 3 (kis) er ikke modellert med siden det i prøveperioden bare skjer mindre endringer i ionekonsentrasjoner i denne kolonnen, pH øker noe og red/oks-potensialet synker noe.

Massebalanse er vha NETPATH satt opp for viktige elementer i kolonne 2 og 3. Dette viser at oppløsning av kalsiumkarbonat, og felling av covelitt og sideritt kan forklare endringen i vannkjemi i disse kolonnene. Reaksjonene representerer det som skjer når grunnvann strømmer i sprekker hvor det eksponeres for gråberg (m/ kalsiumkarbonat) og kismineraler.

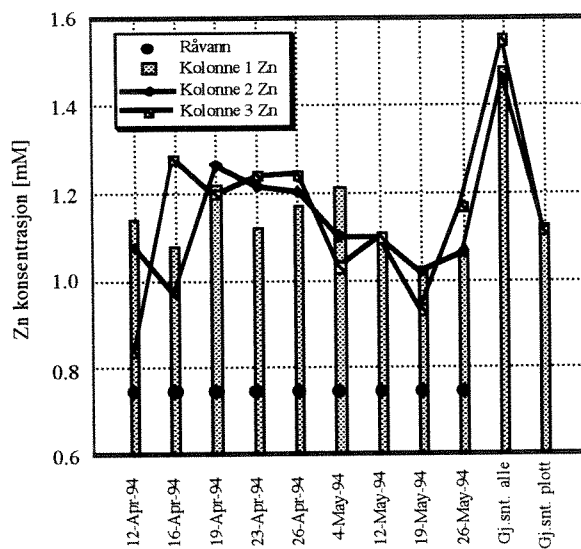
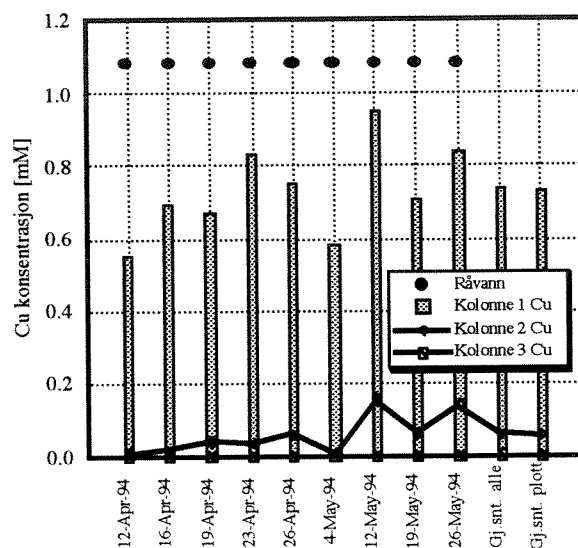
Analyseresultater, beregnede kjemiske parametere og en massebalanse sannsynliggjør at oksidasjon av pyritt, karbonatreaksjoner og reaksjoner med sink- og kobbersulfid forklarer målte endringer i vannkjemi. Reaksjonene som er beskrevet er overførbare til et gruvesystem som Løkken gruver.

7. Referanser

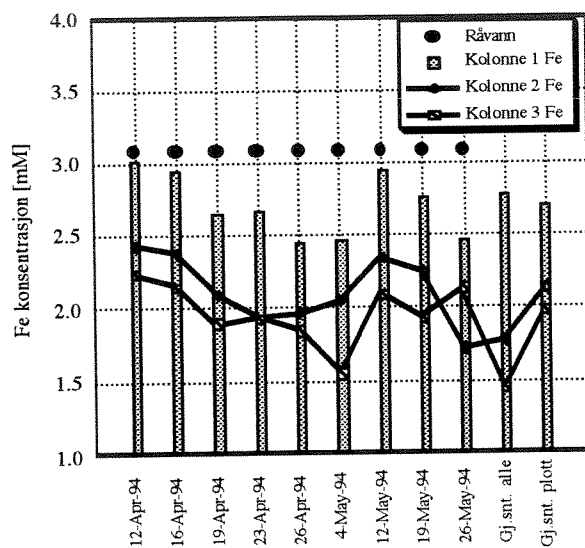
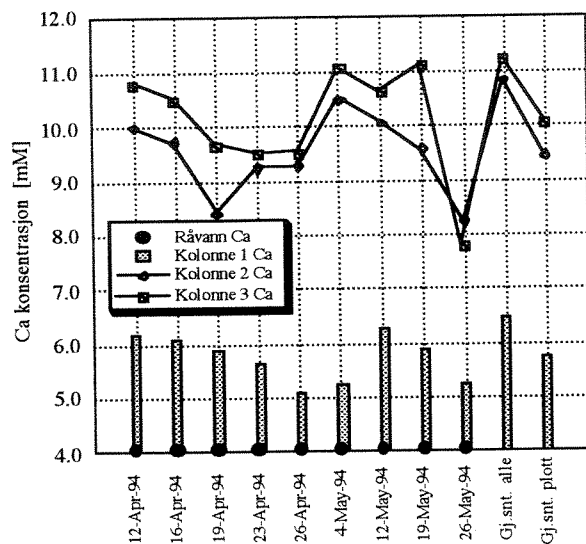
- Appelo, C. A. J. & Postma, D. (1992). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema, P.O. 1675, 3000 BR Rotterdam, Netherlands.
- Arnesen, R. T. Nygaard, K., Iversen, E. R. & Christensen, B. (1994). *Vannfylling av Wallenberg gruve* (Miljøteknologi No. 3079). NIVA.
- Ball, W. B. & Nordstrom, K. D. (1992). *Wateq4F. A Program for Calculating Speciation of Major Trace, and Redox Elements in Natural Waters*. TNO Institute of applied Geoscience, P.O. Box 6012, 2600 JA Delft, the Netherlands.
- Garrels, R. M. & Christ, C. L. (1965). *Eh-pH Diagrams. Solutions, Minerals and Equilibria* (pp. 172-266). New York, Evanston, London and Tokyo: Harper & Row and John Weatherhill, inc.
- Håøya, A. O. & Aagaard, P. (1994). *Wateq4FMac. Hypercard version of Wateq4F 2.0 for Machintosh*. Per Aagaard, Univ. i Oslo, Institut for geologi, pb. 1047 Blindern, N-0316 Oslo.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H. & Helgeson, H. C. (1991). *SUPCRT 92: A software package for calculating the standard molar thermodynamic properties of minerals, gasas, aqueous species, and reactions from 1-5000 bars and 0° to 1000°C*. Computers and Geosciences.
- Ljøkell, P. (1980). *Prosjekt "Rensing av gruvevann" ved hjelp av oppredningsavgang* (Teknisk rapport No. 47/2). Bergforskningen.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. & Plummer, L. N. (1992). *PHREEQE. A Geochemical Model Based on an Ion Pairing Aqueous Model*. TNO Institute of Applied Geoscience, P.O. Box 6012, 2600 JA Delft, The Netherlands.
- Plummer, L.N., E.C. Prestemon & D.L. Parkhurst (1991). *An Interactive Code (NETPATH) for Modelling NET Geochemical Reactions along a Flow PATH*. USGS Water-Resources Investigations Report 91-4078.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1981). *Oxydation and Reduction. Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters* (pp. 780). New York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore: John Wiley & Sons.
- Wolery, T.J. & S.A. Daveler, (1992). *EQ3/6*. Energy Science and Technology Software Center, P.O. Box 1020, Oak Ridge, TN 37831-1020, USA. (Phone: (615) 576-2606).

Vedlegg A2. Analyseresultater etter en innkjøringsperiode på ca en måned.

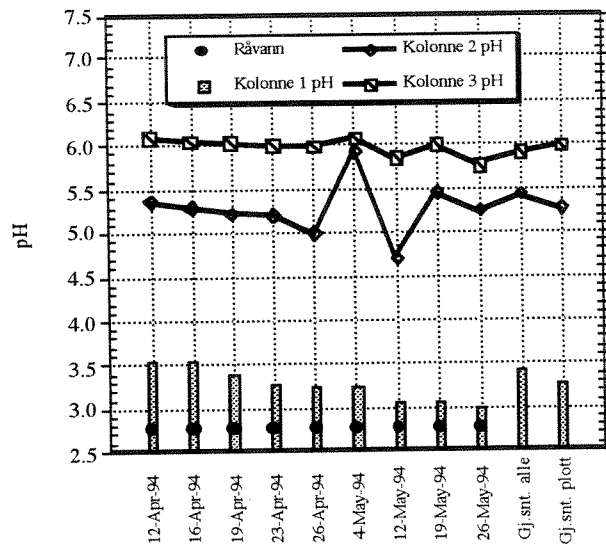
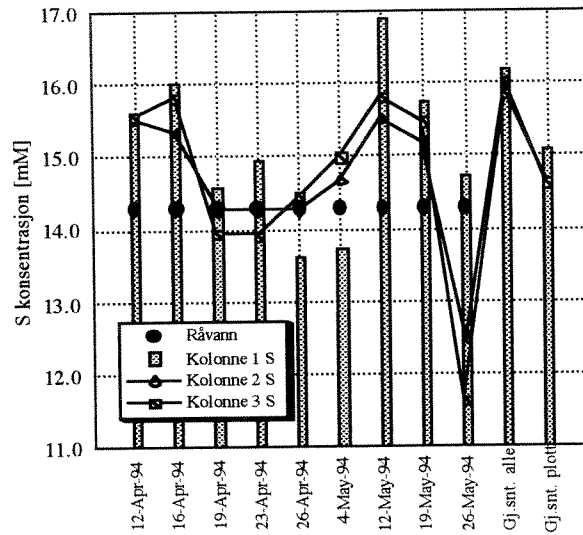
Analyseresultatene er ikke direkte sammenlignbare siden angitt tid ikke er korrigert for oppholdstid i kolonnene. Gjennomsnittsverdier for alle analyser og for analysene etter innkjøringsperioden er vist. Råvannet ble analysert før forsøket startet, konsentrasjonene er antatt å være stabile gjennom hele forsøket, slik som vist.



A2. fortsettelse



A2. fortsettelse



Vedlegg A3. Inndata og resultater fra Wateq4F modellering.

INNDATA RÅVANN****

Råvann1. Redoks 0.4 V . pH 2.8 . aa ts *5
0.0 0.0 210195 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 .0100 0.0000 0.0000
TEMP--- PH--- EHM--- DOC--- DOX--- CORALK--
20.00 2.80 .400 0.00 0.00 2
FLAG---DE.NS--- PRNT PUNCH EHOPT:-1--2--3--4--5--6--7--8--9
MMOL 1.02336 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
EMPOX--- ITDS--- COND--- SIGMDO---SIGMEH---SIGMPH---
0 0.00 0.00 .3000 .3000 .1500
CA-----MG-----NA-----K-----CL-----SO4-----
4.0000 2.0000 0.0000 0.0000 0.0000 14.2000
HCO3-----FE TOT---H2S AQ---CO3-----SIO2TOT---NH4-----
0.0000 3.1000 .0001 0.0000 .3700 0.0000
B TOT---PO4---AL---F---NO3---
0.0000 0.0000 1.1500 0.0000 0.0000
\$\$\$\$ ---+++++.++++ ---+++++.++++ ---+++++.++++ ---+++++.++++
CUN 145 .74500 130 1.10000 160 .00100 109 .05000

INNDATA KOLONNE 1****

Kolonne 1. Redoks 10 mV . pH 3.1 . aa ts *5
0.0 0.0 210195 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 .0100 0.0000 0.0000
TEMP--- PH--- EHM--- DOC--- DOX--- CORALK--
20.00 3.40 .010 0.00 0.00 2
FLAG---DE.NS--- PRNT PUNCH EHOPT:-1--2--3--4--5--6--7--8--9
MMOL 1.02336 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
EMPOX--- ITDS--- COND--- SIGMDO---SIGMEH---SIGMPH---
0 0.00 0.00 .3000 .3000 .1500
CA-----MG-----NA-----K-----CL-----SO4-----
6.5000 2.4000 0.0000 0.0000 0.0000 16.2000
HCO3-----FE TOT---H2S AQ---CO3-----SIO2TOT---NH4-----
0.0000 2.7700 0.0001 0.0000 .4600 0.0000
B TOT---PO4---AL---F---NO3---
0.0000 0.0000 1.2700 0.0000 0.0000
\$\$\$\$ ---+++++.++++ ---+++++.++++ ---+++++.++++ ---+++++.++++
CUN 145 1.49000 130 .73000 160 .00400 109 .07000

INNDATA KOLONNE 2****

Kolonne2. Redoks -100 mV . pH 5.8 . Cu=0.15 aa ts *5
0.0 0.0 210195 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 .0100 0.0000 0.0000
TEMP--- PH--- EHM--- DOC--- DOX--- CORALK--
20.00 5.50 -0.100 0.00 0.00 2
FLAG---DE.NS--- PRNT PUNCH EHOPT:-1--2--3--4--5--6--7--8--9
MMOL 1.02336 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
EMPOX--- ITDS--- COND--- SIGMDO---SIGMEH---SIGMPH---
0 0.00 0.00 .3000 .3000 .1500
CA-----MG-----NA-----K-----CL-----SO4-----
10.8000 2.7600 0.0000 0.0000 0.0000 16.0000
HCO3-----FE TOT---H2S AQ---CO3-----SIO2TOT---NH4-----
15.0000 1.7900 .0001 0.0000 .4500 0.0000
B TOT---PO4---AL---F---NO3---
0.0000 0.0000 0.0100 0.0000 0.0000
\$\$\$\$ ---+++++.++++ ---+++++.++++ ---+++++.++++ ---+++++.++++
CUN 145 1.46000 130 .90000 160 .00400 109 .07000

INNDATA KOLONNE 3. Redoks -150 mV . pH 5.8 . Cu=0.15 aa ts *5
0.0 0.0 210195 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 .0100 0.0000 0.0000
TEMP--- PH--- EHM--- DOC--- DOX--- CORALK--
20.00 5.80 -0.150 0.00 0.00 2
FLAG---DE.NS--- PRNT PUNCH EHOPT:-1--2--3--4--5--6--7--8--9
MMOL 1.02336 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
EMPOX--- ITDS--- COND--- SIGMDO---SIGMEH---SIGMPH---
0 0.00 0.00 .3000 .3000 .1500
CA-----MG-----NA-----K-----CL-----SO4-----
11.1700 2.5000 0.0000 0.0000 0.0000 15.9000
HCO3-----FE TOT---H2S AQ---CO3-----SIO2TOT---NH4-----
15.0000 1.4600 .0001 0.0000 .4500 0.0000
B TOT---PO4---AL---F---NO3---
0.0000 0.0000 1.2700 0.0000 0.0000
\$\$\$\$ ---+++++.++++ ---+++++.++++ ---+++++.++++ ---+++++.++++
CUN 145 1.55000 130 .15000 160 .00400 109 .07000

1 Rävänn. Redoks 0.4 V . pH 2.8 . aa ts *5

0.0 0.0 210195 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 .0100 0.0000 0.0000
 TEMP = 20.000000
 PH = 2.800000
 EH(0) = .400000
 DOC = .000000
 DOX = .000000
 CORALK = 2
 FLG = MMOL
 DENS = 1.023360

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	4.00000000
Mg	1	2.00000000
Na	2	.00000000
K	3	.00000000
Cl	4	.00000000
SO4	5	14.20000000
HCO3	6	.00000000
Fe total	16	3.10000000
H2S aq	13	.00010000
CO3	17	.00000000
SiO2 tot	34	.37000000
NH4	38	.00000000
B tot	86	.00000000
PO4	44	.00000000
Al	50	1.15000000
F	61	.00000000
NO3	84	.00000000
Zn	145	.74500000
Cu	130	1.10000000
Cd	160	.00100000
Mn	109	.05000000

DOX = .0000 DOC = .0 INPUT TDS = .0
 Anal Cond = .0 Calc Cond = 2698.4 Activity H2S calc from SO4 and pe = 1.28E-44
 Anal EPMCAT = 26.4929 Anal EPMAN = 27.8039 Percent difference in input cation/anion balance = -4.8291
 Calc EPMCAT = 18.3060 Calc EPMAN = 18.6165 Percent difference in calc cation/anion balance = -1.6820
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = .05519
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = .03547

Sato

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Norb Alk	aH2O
20.00	2.800	1877.0	.03547	7.54E-47	2.41E-42	0.00E+00	0.00E+00	.000	0.00E+00	4.43E-11	.9996
I Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	%ofTot	Activity	Act Coeff	-Log Act			
50 Al	30.320	6.238	1.126E-03	2.316E-04	20.57	4.928E-05	.2128	4.307			
58 ALSO4	1	96.233	7.836E-04	69.60	6.598E-04	.8420	3.181				
59 Al(SO4)2	-1	23.947	1.095E-04	9.73	9.220E-05	.8420	4.035				
0 Ca	2	156.660	108.212	3.916E-03	69.08	1.403E-03	.5188	2.853			
31 CaSO4 aq	0	162.756	1.198E-03	30.59	1.208E-03	1.0082	2.918				
160 Cd	2	.110	9.790E-07	5.638E-07	57.59	2.834E-07	.5027	6.548			
175 CdHS	1	.003360	2.314E-08	2.36	1.948E-08	.8420	7.710				
174 CdSO4 aq	0	.074	3.554E-07	36.30	3.583E-07	1.0082	6.446				
277 Cd(SO4)2	-2	.007590	3.648E-08	3.73	1.834E-08	.5027	7.737				
130 Cu	2	68.305	47.277	1.077E-03	7.454E-04	69.22	3.747E-04	.5027	3.426		
143 CuSO4 aq	0	52.777	3.313E-04	30.76	3.340E-04	1.0082	3.476				
16 Fe total	2	169.174	3.035E-03								
7 Fe	2	123.476	2.215E-03	72.99	1.114E-03	.5027	2.953				
33 FeSO4 aq	0	122.706	8.093E-04	26.67	8.159E-04	1.0082	3.088				
63 H	1	1.836	1.825E-03	.00	1.585E-03	.8686	2.800				
1 Mg	2	47.514	31.938	1.958E-03	1.316E-03	67.22	6.955E-04	.5284	3.158		
22 MgSO4 aq	0	77.073	6.415E-04	32.76	6.468E-04	1.0082	3.189				
109 Mn	2	2.684	1.968	4.895E-05	3.589E-05	73.31	1.804E-05	.5027	4.744		
117 MnSO4 aq	0	1.968	1.306E-05	26.68	1.316E-05	1.0082	4.881				
26 OH	-1	.000000	5.089E-12	.00	4.285E-12	.8420	11.368				
13 H2S aq	0	.003330	9.790E-08	7.474E-08	76.34	7.535E-08	1.0082	7.123			
34 SiO2 tot	0	21.724	3.622E-04								
23 H4SiO4aq	0	34.750	3.622E-04	100.00	3.652E-04	1.0082	3.437				
5 SO4	-2	1332.937	849.797	1.390E-02	8.863E-03	63.75	4.522E-03	.5102	2.345		
62 HSO4	-1	72.069	7.439E-04	5.35	6.263E-04	.8420	3.203				
145 Zn	2	47.589	30.751	7.294E-04	4.713E-04	64.62	2.369E-04	.5027	3.625		
158 ZnSO4 aq	0	38.596	2.395E-04	32.84	2.415E-04	1.0082	3.617				
159 Zn(SO4)2	-2	4.723	1.838E-05	2.52	9.237E-06	.5027	5.034				

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
140 Al(OH)3 (a)	-7.039	4.092		11.131	
17 Anhydrite	-.854	-5.197		-4.344	
239 Antlerite	-9.714	-1.424		8.290	
472 Basaluminite	-14.276	8.424		22.700	
240 Brochantite	-14.591	.749		15.340	.160
19 Brucite	-14.737	2.442		17.179	
97 Chalcedony	.173	-3.437		-3.610	
227 Chalcocite	11.496	-23.740		-35.236	.160
250 Chalcocopyrite	12.268	-23.445		-35.714	
20 Chrysotile	-32.378	.452		32.830	
246 Covellite	10.611	-11.959		-22.570	.300
99 Cristobalite	.219	-3.437		-3.656	
226 Cuprite	-7.979	-9.607		-1.628	
154 Diaspore	-3.095	4.092		7.188	
340 Epsomite	-3.328	-5.504		-2.175	
112 Ferrihydrite	-5.709	-.818		4.891	
51 Gibbsite (c)	-4.303	4.092		8.395	.200
110 Goethite	.182	-.818		-1.000	.800
332 Greenockite	1.054	-15.080		-16.135	
118 Greigite	-10.485	-55.520		-45.035	
18 Gypsum	-.617	-5.198		-4.581	
47 Halloysite	-11.687	1.310		12.997	
46 Kaolinite	-6.566	1.310		7.876	
128 Laumontite	-17.750	-49.205		-31.455	
189 Manganite	-14.808	10.532		25.340	
141 Prehnite	-31.195	-43.020		-11.825	
114 Pyrite	12.354	-6.266		-18.620	
183 Pyrolusite	-21.985	20.209		42.194	
101 Quartz	.618	-3.437		-4.055	
153 Sepiolite(d)	-24.088	-5.428		18.660	
36 Sepiolite(c)	-21.322	-5.428		15.894	
395 SiO2 (a)	-.684	-3.437		-2.754	
286 Sphalerit(c)	-.437	-12.158		-11.721	
242 Tenorite	-5.637	2.173		7.811	
287 Wurtzite	-2.413	-12.158		-9.745	
282 Zincite (c)	-9.439	1.974		11.413	
281 ZnO (a)	-9.336	1.974		11.310	
285 ZnS (a)	-3.060	-12.158		-9.098	

1 Kolonne 1. Redoks 10 mV . pH 3.1 .

aa ts *5

0.0 0.0 210195 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 .0100 0.0000 0.0000
 TEMP = 20.000000
 PH = 3.400000
 EH(0) = .010000
 DOC = .000000
 DOX = .000000
 CORALK = 2
 FLG = MMOL
 DENS = 1.023360

Species	Index No	Input Concentration
Ca	: 0	: 6.50000000
Mg	: 1	: 2.40000000
Na	: 2	: .00000000
K	: 3	: .00000000
Cl	: 4	: .00000000
SO4	: 5	: 16.20000000
HCO3	: 6	: .00000000
Fe total	: 16	: 2.77000000
H2S aq	: 13	: .00010000
CO3	: 17	: .00000000
SiO2 tot	: 34	: .46000000
NH4	: 38	: .00000000
B tot	: 86	: .00000000
PO4	: 44	: .00000000
Al	: 50	: 1.27000000
F	: 61	: .00000000
NO3	: 84	: .00000000
Zn	: 145	: 1.49000000
Cu	: 130	: .73000000
Cd	: 160	: .00400000
Mn	: 109	: .07000000

DOX = .0000 DOC = .0 INPUT TDS = .0
 Anal Cond = .0 Calc Cond = 2649.9 Activity H2S calc from SO4 and pe = 6.19E+03
 Anal EPMCAT = 31.4797 Anal EPMAN = 31.7299 Percent difference in input cation/anion balance = -.7917
 Calc EPMCAT = 20.2769 Calc EPMAN = 20.9558 Percent difference in calc cation/anion balance = -3.2929
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = .06488
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = .04039

T	pH	TDS ppm	Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
20.00	3.400	2188.6	.04039	2.88E-71	9.21E-67	0.00E+00	0.00E+00	.000	0.00E+00	1.94E-10	.9996

I Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	%ofTot	Activity	Act Coeff	-Log Act
50 Al	33.484	.031	1.244E-03	2.442E-04	19.64	4.810E-05	.1970	4.318
58 AlSO4		.506		8.629E-04	69.38	7.204E-04	.8348	3.142
59 Al(SO4)2		.141		1.348E-04	10.84	1.125E-04	.8348	3.949
0 Ca	254.573	.821	6.366E-03	4.300E-03	67.55	2.161E-03	.5025	2.665
31 CaSO4 aq		1.336		2.061E-03	32.37	2.080E-03	1.0093	2.682
160 Cd	.439337	.001166	3.917E-06	2.178E-06	55.60	1.058E-06	.4857	5.976
175 CdHS		.000056		8.057E-08	2.06	6.726E-08	.8348	7.172
174 CdSO4 aq		.001472		1.482E-06	37.84	1.496E-06	1.0093	5.825
277 Cd(SO4)2		.000175		1.763E-07	4.50	8.561E-08	.4857	7.067
127 Cu		.215		7.095E-04	99.25	5.923E-04	.8348	3.227
130 Cu	45.329678	.001096	7.149E-04	3.620E-06	.51	1.758E-06	.4857	5.755
16 Fe total	151.165		2.713E-03					
7 Fe		.517		1.944E-03	71.65	9.441E-04	.4857	3.025
33 FeSO4 aq		.555		7.667E-04	28.26	7.739E-04	1.0093	3.111
63 H		.002213		4.610E-04	.00	3.981E-04	.8635	3.400
1 Mg	57.017	.178	2.350E-03	1.538E-03	65.42	7.885E-04	.5128	3.103
22 MgSO4 aq		.466		8.127E-04	34.58	8.203E-04	1.0093	3.086
109 Mn	3.758	.013	6.855E-05	4.922E-05	71.80	2.391E-05	.4857	4.621
117 MnSO4 aq		.014		1.934E-05	28.21	1.952E-05	1.0093	4.710
26 OH		.000000		2.043E-11	.00	1.706E-11	.8348	10.768
13 H2S aq	.003330	.000003	9.793E-08	1.734E-08	17.71	1.750E-08	1.0093	7.757
34 SiO2 tot	27.008		4.505E-04					
23 H4SiO4aq		.206		4.505E-04	100.00	4.547E-04	1.0093	3.342
5 SO4	1520.675	4.694	1.586E-02	1.026E-02	64.67	5.059E-03	.4930	2.296
62 HSO4		.097		2.108E-04	1.33	1.760E-04	.8348	3.754
145 Zn	95.178	.284	1.459E-03	9.134E-04	62.60	4.437E-04	.4857	3.353
158 ZnSO4 aq		.385		5.013E-04	34.35	5.059E-04	1.0093	3.296
159 Zn(SO4)2		.055		4.454E-05	3.05	2.163E-05	.4857	4.665

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
140 Al(OH)3 (a)	-5.250	5.882		11.131	
17 Anhydrite	-.617	-4.961		-4.344	

239	Antlerite	-14.251	-5.961	8.290	
472	Basaluminite	-8.269	14.431	22.700	
240	Brochantite	-20.257	-4.917	15.340	.160
19	Brucite	-13.482	3.696	17.179	
97	Chalcedony	.268	-3.342	-3.610	
227	Chalcocite	20.814	-14.422	-35.236	.160
250	Chalcopyrite	11.000	-24.713	-35.714	
20	Chrysotile	-28.424	4.406	32.830	
246	Covellite	8.849	-13.722	-22.570	.300
99	Cristobalite	.314	-3.342	-3.656	
226	Cuprite	1.973	.345	-1.628	
154	Diaspore	-1.306	5.882	7.188	
340	Epsomite	-3.225	-5.400	-2.175	
112	Ferrihydrite	-10.686	-5.795	4.891	
51	Gibbsite (c)	-2.513	5.882	8.395	.200
110	Goethite	-4.794	-5.794	-1.000	.800
332	Greenockite	2.192	-13.942	-16.135	
118	Greigite	-21.845	-66.880	-45.035	
18	Gypsum	-.381	-4.962	-4.581	
47	Halloysite	-7.917	5.080	12.997	
46	Kaolinite	-2.797	5.080	7.876	
128	Laumontite	-12.403	-43.858	-31.455	
189	Manganite	-19.590	5.750	25.340	
141	Prehnite	-24.556	-36.381	-11.825	
114	Pyrite	.006	-18.615	-18.620	
183	Pyrolusite	-32.872	9.322	42.194	
101	Quartz	.713	-3.342	-4.055	
153	Sepiolite(d)	-21.293	-2.633	18.660	
36	Sepiolite(c)	-18.527	-2.633	15.894	
395	SiO2 (a)	-.588	-3.342	-2.754	
286	Sphalerit(c)	.401	-11.320	-11.721	
242	Tenorite	-6.766	1.045	7.811	
287	Wurtzite	-1.574	-11.320	-9.745	
282	Zincite (c)	-7.966	3.447	11.413	
281	ZnO (a)	-7.863	3.447	11.310	
285	ZnS (a)	-2.222	-11.320	-9.098	

1 Kolonne2. Redoks -100 mV . pH 5.8 . Cu=0.15 aa ts *5

0.0 0.0 210195 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 .0100 0.0000 0.0000
 TEMP = 20.000000
 PH = 5.500000
 EH(0) = -.100000
 DOC = .000000
 DOX = .000000
 CORALK = 2
 FLG = MMOL
 DENS = 1.023360

Species	Index No	Input Concentration
Ca	: 0	: 10.80000000
Mg	: 1	: 2.76000000
Na	: 2	: .00000000
K	: 3	: .00000000
Cl	: 4	: .00000000
SO4	: 5	: 16.00000000
HCO3	: 6	: 15.00000000
Fe total	: 16	: 1.79000000
H2S aq	: 13	: .00010000
CO3	: 17	: .00000000
SiO2 tot	: 34	: .45000000
NH4	: 38	: .00000000
B tot	: 86	: .00000000
PO4	: 44	: .00000000
Al	: 50	: .01000000
F	: 61	: .00000000
NO3	: 84	: .00000000
Zn	: 145	: 1.46000000
Cu	: 130	: .90000000
Cd	: 160	: .00400000
Mn	: 109	: .07000000

DOX = .0000 DOC = .0 INPUT TDS = .0
 Anal Cond = .0 Calc Cond = 3336.4 Activity H2S calc from SO4 and pe = 8.25E-03
 Anal EPMCAT = 34.8989 Anal EPMAN = 46.0728 Percent difference in input cation/anion balance = -27.5995
 Calc EPMCAT = 23.3035 Calc EPMAN = 22.9485 Percent difference in calc cation/anion balance = 1.5352
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = .07363
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = .04465

Sato

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2	Atm pCO2	ppm CO2	Atm log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
20.00	5.500	3162.5	.04465	1.97E-70	6.31E-66	3.23E-01	1.42E+04	-.491	1.47E-02	4.49E-08	.9993

I Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	%ofTot	Activity	Act Coeff	-Log Act	
50 Al	3	.264	.040	9.803E-06	1.497E-06	15.27	2.774E-07	.1853	6.557
51 AlOH	2		.058		1.327E-06	13.53	6.271E-07	.4727	6.203
52 Al(OH)2	1		.073		1.196E-06	12.20	9.916E-07	.8292	6.004
58 AlSO4	1		.609		4.964E-06	50.64	4.116E-06	.8292	5.386
59 Al(SO4)2	-1		.168		7.683E-07	7.84	6.370E-07	.8292	6.196
0 Ca	2	422.983	286.896	1.059E-02	7.183E-03	67.85	3.520E-03	.4900	2.453
31 CaSO4 aq	0		450.751		3.322E-03	31.38	3.357E-03	1.0103	2.474
160 Cd	2	.439	.243	3.921E-06	2.167E-06	55.25	1.024E-06	.4727	5.990
275 CdHCO3	1		.011		6.437E-08	1.64	5.337E-08	.8292	7.273
175 CdHS	1		.014		9.780E-08	2.49	8.109E-08	.8292	7.091
174 CdSO4 aq	0		.295		1.421E-06	36.23	1.435E-06	1.0103	5.843
277 Cd(SO4)2	-2		.036		1.721E-07	4.39	8.135E-08	.4727	7.090
6 HCO3	-1	894.367	119.831	1.470E-02	1.971E-03	13.40	1.648E-03	.8362	2.783
85 H2CO3 aq	0		767.267		1.241E-02	84.42	1.255E-02	1.0112	1.901
127 Cu	1		55.861		8.821E-04	99.99	7.315E-04	.8292	3.136
130 Cu	2	55.885904	.003738	8.822E-04	5.903E-08	.01	2.791E-08	.4727	7.554
16 Fe total	2	97.684		1.755E-03					
7 Fe	2		66.243		1.190E-03	67.83	5.627E-04	.4727	3.250
309 FeHCO3	1		13.023		1.118E-04	6.37	9.272E-05	.8292	4.033
33 FeSO4 aq	0		68.475		4.523E-04	25.78	4.570E-04	1.0103	3.340
63 H	1		.003696		3.679E-06	.00	3.162E-06	.8595	5.500
1 Mg	2	65.569	43.059	2.706E-03	1.777E-03	65.69	8.901E-04	.5009	3.051
22 MgSO4 aq	0		108.938		9.081E-04	33.57	9.175E-04	1.0103	3.037
109 Mn	2	3.758	2.568	6.862E-05	4.690E-05	68.35	2.217E-05	.4727	4.654
119 MnHCO3	1		.454		3.927E-06	5.72	3.257E-06	.8292	5.487
117 MnSO4 aq	0		2.671		1.775E-05	25.87	1.794E-05	1.0103	4.746
26 OH	-1		.000044		2.589E-09	.00	2.147E-09	.8292	8.668
13 H2S aq	0	.003330	.000006	9.803E-08	1.714E-10	.17	1.731E-10	1.0103	9.762
34 SiO2 tot	0	26.421		4.411E-04					

23	H4SiO4aq	0		42.250		4.411E-04	100.00	4.457E-04	1.0103	3.351
5	SO4	-2	1501.901	1000.080	1.568E-02	1.045E-02	66.61	5.012E-03	.4798	2.300
145	Zn	2	93.262	54.944	1.431E-03	8.434E-04	58.93	3.987E-04	.4727	3.399
272	ZnHCO3	1		12.561		9.976E-05	6.97	8.272E-05	.8292	4.082
158	ZnSO4 aq	0		71.733		4.459E-04	31.16	4.505E-04	1.0103	3.346
159	Zn(SO4)2	-2		10.359		4.037E-05	2.82	1.908E-05	.4727	4.719

	Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
140	Al(OH)3 (a)	-1.189	9.942		11.131	
17	Anhydrite	-.410	-4.753		-4.344	
239	Antlerite	-11.254	-2.964		8.290	
21	Aragonite	-1.806	-10.112		-8.306	.020
236	Azurite	-10.366	-6.230		4.136	.090
472	Basaluminite	3.769	26.469		22.700	
240	Brochantite	-14.859	.481		15.340	.160
19	Brucite	-9.230	7.949		17.179	
12	Calcite	-1.659	-10.112		-8.453	.020
97	Chalcedony	.260	-3.350		-3.610	
227	Chalcocite	23.193	-12.043		-35.236	.160
250	Chalcopyrite	13.367	-22.347		-35.714	
20	Chrysotile	-15.684	17.146		32.830	
246	Covellite	9.244	-13.326		-22.570	.300
99	Cristobalite	.305	-3.350		-3.656	
226	Cuprite	6.356	4.728		-1.628	
154	Diaspore	2.755	9.942		7.188	
11	Dolomite (d)	-4.420	-20.821		-16.401	
401	Dolomite (c)	-3.849	-20.821		-16.972	
340	Epsomite	-3.177	-5.353		-2.175	
112	Ferrihydrite	-6.502	-1.611		4.891	
51	Gibbsite (c)	1.547	9.942		8.395	.200
110	Goethite	-.610	-1.610		-1.000	.800
332	Greenockite	4.374	-11.761		-16.135	
118	Greigite	-17.520	-62.555		-45.035	
18	Gypsum	-.173	-4.754		-4.581	
47	Halloysite	.187	13.184		12.997	
46	Kaolinite	5.307	13.184		7.876	
128	Laumontite	.096	-31.359		-31.455	
10	Magnesite	-2.757	-10.709		-7.952	
235	Malachite	-6.789	-1.392		5.397	.080
189	Manganite	-15.214	10.126		25.340	
315	Otavite	-1.548	-13.648		-12.100	.100
141	Prehnite	-7.637	-19.462		-11.825	
114	Pyrite	.390	-18.231		-18.620	
183	Pyrolusite	-28.287	13.907		42.194	
101	Quartz	.705	-3.350		-4.055	
190	Rhodochrs(d)	-1.923	-12.313		-10.390	
153	Sepiolite(d)	-12.814	5.846		18.660	
36	Sepiolite(c)	-10.048	5.846		15.894	
9	Siderite (d)	-.458	-10.908		-10.450	
395	SiO2 (a)	-.597	-3.350		-2.754	
268	Smithsonite	-1.112	-11.058		-9.945	
286	Sphalerit(c)	2.550	-9.171		-11.721	
242	Tenorite	-4.365	3.445		7.811	
287	Wurtzite	.575	-9.171		-9.745	
282	Zincite (c)	-3.813	7.600		11.413	
281	ZnO (a)	-3.710	7.600		11.310	
285	ZnS (a)	-.073	-9.171		-9.098	

1 Kolonne 3. Redoks -150 mV . pH 5.8 . Cu=0.15

aa ts *5

0.0 0.0 210195 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 .0100 0.0000 0.0000
 TEMP = 20.000000
 PH = 5.800000
 EH(0) = -.150000
 DOC = .000000
 DOX = .000000
 CORALK = 2
 FLG = MMOL
 DENS = 1.023360

Species Index No Input Concentration

Ca : 0 : 11.17000000
 Mg : 1 : 2.50000000
 Na : 2 : .00000000
 K : 3 : .00000000
 Cl : 4 : .00000000
 SO4 : 5 : 15.90000000
 HCO3 : 6 : 15.00000000
 Fe total : 16 : 1.46000000
 H2S aq : 13 : .00010000
 CO3 : 17 : .00000000
 SiO2 tot : 34 : .45000000
 NH4 : 38 : .00000000
 B tot : 86 : .00000000
 PO4 : 44 : .00000000
 Al : 50 : 1.27000000
 F : 61 : .00000000
 NO3 : 84 : .00000000
 Zn : 145 : 1.55000000
 Cu : 130 : .15000000
 Cd : 160 : .00400000
 Mn : 109 : .07000000

Anal Cond = .0 Calc Cond = 3323.1 Activity H2S calc from SO4 and pe = 5.96E+01
 Anal EPMCAT = 36.8765 Anal EPMAN = 45.8756 Percent difference in input cation/anion balance = -21.7494
 Calc EPMCAT = 24.2091 Calc EPMAN = 23.7785 Percent difference in calc cation/anion balance = 1.7946
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = .07727
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = .04568

Effective
 T pH TDS ppm Ionic Str pO2 Atm ppm O2 Atm pCO2 Atm ppm CO2 Atm log pCO2 CO2 Tot Ncrb Alk aH2O
 20.00 5.800 3135.9 .04568 1.14E-72 3.65E-68 2.80E-01 1.23E+04 -.553 1.47E-02 2.81E-05 .9993

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act
50	Al	33.484	1.126	1.245E-03	1.258E-04	10.11	2.299E-05	.1827	4.638
51	ALOH		3.222		2.207E-04	17.73	1.037E-04	.4698	3.984
52	Al(OH)2		7.999		3.952E-04	31.74	3.272E-04	.8279	3.485
181	Al(OH)3		.533		2.057E-05	1.65	2.079E-05	1.0106	4.682
53	Al(OH)4		.885		2.808E-05	2.26	2.325E-05	.8279	4.634
58	AlSO4		16.161		3.958E-04	31.79	3.277E-04	.8279	3.485
59	Al(SO4)2		4.278		5.884E-05	4.73	4.872E-05	.8279	4.312
0	Ca	437.474	99.663	1.095E-02	7.493E-03	68.44	3.650E-03	.4872	2.438
29	CaHCO3		4.944		1.474E-04	1.35	1.220E-04	.8279	3.914
31	CaSO4 aq		149.503		3.309E-03	30.22	3.344E-03	1.0106	2.476
160	Cd	.439	.081	3.921E-06	2.184E-06	55.71	1.026E-06	.4698	5.989
275	CdHCO3		.006435		1.118E-07	2.85	9.257E-08	.8279	7.034
175	CdHS		.004726		9.789E-08	2.50	8.104E-08	.8279	7.091
174	CdSO4 aq		.095		1.367E-06	34.86	1.381E-06	1.0106	5.860
277	Cd(SO4)2		.011		1.601E-07	4.08	7.521E-08	.4698	7.124
6	HCO3	894.367	69.174	1.470E-02	3.416E-03	23.23	2.852E-03	.8349	2.545
85	H2CO3 aq		221.594		1.077E-02	73.22	1.089E-02	1.0115	1.963
127	Cu		3.101		1.470E-04	100.00	1.217E-04	.8279	3.915
130	Cu	9.314317	.000029	1.470E-04	1.366E-09	.00	6.417E-10	.4698	9.193
16	Fe total	79.675		1.431E-03					
7	Fe		17.388		9.382E-04	65.56	4.408E-04	.4698	3.356
309	FeHCO3		5.889		1.519E-04	10.61	1.257E-04	.8279	3.901
33	FeSO4 aq		17.154		3.403E-04	23.78	3.439E-04	1.0106	3.464
63	H		.000617		1.846E-06	.00	1.585E-06	.8586	5.800
1	Mg	59.393	13.114	2.451E-03	1.625E-03	66.33	8.097E-04	.4981	3.092
21	MgHCO3		.906		3.201E-05	1.31	2.650E-05	.8279	4.577
22	MgSO4 aq		31.690		7.933E-04	32.37	8.017E-04	1.0106	3.096
109	Mn	3.758	.829	6.862E-05	4.550E-05	66.30	2.137E-05	.4698	4.670
119	MnHCO3		.253		6.563E-06	9.57	5.434E-06	.8279	5.265
117	MnSO4 aq		.824		1.643E-05	23.95	1.661E-05	1.0106	4.780
26	OH		.000029		5.174E-09	.00	4.284E-09	.8279	8.368
13	H2S aq	.003330	.000001	9.802E-08	8.565E-11	.09	8.655E-11	1.0106	10.063

34	SiO2 tot	0	26.421		4.411E-04					
23	H4SiO4aq	0		14.068		4.411E-04	99.99	4.457E-04	1.0106	3.351
5	SO4	-2	1492.514	321.926	1.559E-02	1.010E-02	64.79	4.815E-03	.4768	2.317
145	Zn	2	99.011	18.731	1.519E-03	8.635E-04	56.83	4.056E-04	.4698	3.392
272	ZnHCO3	1		7.378		1.759E-04	11.58	1.457E-04	.8279	3.837
158	ZnSO4 aq	0		23.339		4.357E-04	28.67	4.403E-04	1.0106	3.356
159	Zn(SO4)2	-2		3.258		3.813E-05	2.51	1.791E-05	.4698	4.747

	Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
140	Al(OH)3 (a)	1.629	12.761		11.131	
17	Anhydrite	-.411	-4.755		-4.344	
239	Antlerite	-14.987	-6.697		8.290	
21	Aragonite	-1.252	-9.558		-8.306	.020
236	Azurite	-13.604	-9.468		4.136	.090
472	Basaluminite	14.425	37.125		22.700	
240	Brochantite	-19.630	-4.290		15.340	.160
19	Brucite	-8.671	8.508		17.179	
12	Calcite	-1.105	-9.558		-8.453	.020
97	Chalcedony	.260	-3.350		-3.610	
227	Chalcocite	21.934	-13.302		-35.236	.160
250	Chalcopyrite	12.220	-23.493		-35.714	
20	Chrysotile	-14.007	18.823		32.830	
246	Covellite	7.905	-14.665		-22.570	.300
99	Cristobalite	.305	-3.350		-3.656	
226	Cuprite	5.399	3.770		-1.628	
154	Diaspore	5.573	12.761		7.188	
11	Dolomite (d)	-3.368	-19.770		-16.401	
401	Dolomite (c)	-2.798	-19.770		-16.972	
340	Epsomite	-3.236	-5.411		-2.175	
112	Ferrihydrite	-6.567	-1.676		4.891	
51	Gibbsite (c)	4.366	12.761		8.395	.200
110	Goethite	-.676	-1.676		-1.000	.800
332	Greenockite	4.673	-11.461		-16.135	
118	Greigite	-18.362	-63.397		-45.035	
18	Gypsum	-.175	-4.756		-4.581	
47	Halloysite	5.824	18.821		12.997	
46	Kaolinite	10.945	18.821		7.876	
128	Laumontite	6.349	-25.106		-31.455	
10	Magnesite	-2.260	-10.212		-7.952	
235	Malachite	-8.928	-3.531		5.397	.080
189	Manganite	-15.189	10.151		25.340	
315	Otavite	-1.009	-13.109		-12.100	.100
141	Prehnite	-.768	-12.593		-11.825	
114	Pyrite	-.838	-19.458		-18.620	
183	Pyrolusite	-28.822	13.372		42.194	
101	Quartz	.705	-3.350		-4.055	
190	Rhodochr(s)(d)	-1.400	-11.790		-10.390	
153	Sepiolite(d)	-11.696	6.964		18.660	
36	Sepiolite(c)	-8.930	6.964		15.894	
9	Siderite (d)	-.026	-10.476		-10.450	
395	SiO2 (a)	-.597	-3.350		-2.754	
268	Smithsonite	-.567	-10.512		-9.945	
286	Sphalerit(c)	2.857	-8.864		-11.721	
242	Tenorite	-5.403	2.407		7.811	
287	Wurtzite	.881	-8.864		-9.745	
282	Zincite (c)	-3.205	8.208		11.413	
281	ZnO (a)	-3.102	8.208		11.310	
285	ZnS (a)	.233	-8.864		-9.098	

Vedlegg A4.

Resultat av NetPath simulering av massebalanse. SIM 1 (m/RS) og SIM 2 (u/RS). ΔS er inkludert for å gi modellen mulighet til å ta hensyn til standardavviket til svovelkonsentrasjonene ($\approx 1\text{mM}$).

SIM 1: Massebalanse for kalsium, kobber, jern, sink, svovel.
Reaksjonene skjer i kolonne 2 og 3.
Elektronoverføringer (RS) er ikke inkludert.

Initial Well : Kolonne 1

Final Well : Kolonne 3

Final	Initial				
CA	9.9622		5.6849		
BA	.0000		.7242		
FE	1.9647		2.6887		
LI	1.1014		1.1211		
S	14.5068		14.9712		
CALCITE	CA	1.0000	C	1.0000	RS .0000
PYRITE	FE	1.0000	S	2.0000	RS -14.0000
CuS	S	1.0000	BA	1.0000	RS .0000
ZnS	LI	1.0000	S	1.0000	RS .0000
AS	S	1.0000	RS		.0000
SIDERITE	FE	1.0000	C	1.0000	RS 6.0000
Fe-S	FE	1.0000	S	1.0000	RS -16.0000

	MODEL	
	1	
CALCITE		4.27737
PYRITE		-.72399
CuS		-.72425
ZnS		-.01970
AS		1.72752

	MODEL	
	2	
CALCITE		4.27737
PYRITE		.13977
CuS		-.72425
ZnS		-.01970
SIDERITE		-.86376

	MODEL	
	3	
CALCITE		4.27737
PYRITE		1.00353
CuS		-.72425
ZnS		-.01970
Fe-S		-1.72752

	MODEL	
	4	
CALCITE		4.27737
CuS		-.72425
ZnS		-.01970
AS		.27954
SIDERITE		-.72399

	MODEL	
	5	
CALCITE		4.27737
CuS		-.72425
ZnS		-.01970
AS		1.00353
Fe-S		-.72399

MODEL 6

CALCITE	4.27737
CuS	-.72425
ZnS	-.01970
SIDERITE	-1.00353
Fe-S	.27954

SIM 2: Massebalanse for kalsium, kobber, jern, sink og svovel.
 Reaksjonene skjer i kolonne 2 og 3.
Elektronoverføringer (RS) er inkludert.

Initial Well : Kolonne 1
 Final Well : Kolonne 3

Final	Initial				
CA	9.9622	5.6849			
BA	.0000	.7242			
FE	1.9647	2.6887			
LI	1.1014	1.1211			
S	14.5068	14.9712			
RS	90.9558	95.1855			

CALCITE CA	1.0000 C	1.0000 RS	.0000
PYRITE FE	1.0000 S	2.0000 RS	-14.0000
CuS S	1.0000 BA	1.0000 RS	.0000
ZnS LI	1.0000 S	1.0000 RS	.0000
AS S	1.0000 RS		.0000
SIDERITE FE	1.0000 C	1.0000 RS	6.0000
Fe-S FE	1.0000 S	1.0000 RS	-16.0000

MODEL 1

CALCITE	4.27737
PYRITE	-.00571
CuS	-.72425
ZnS	-.01970
AS	.29096
SIDERITE	-.71828

MODEL 2

CALCITE	4.27737
PYRITE	-7.90678
CuS	-.72425
ZnS	-.01970
AS	8.91031
Fe-S	7.18279

MODEL 3

CALCITE	4.27737
PYRITE	.26100
CuS	-.72425
ZnS	-.01970
SIDERITE	-.74253
Fe-S	-.24247

MODEL 4

CALCITE	4.27737
CuS	-.72425
ZnS	-.01970
AS	.28473
SIDERITE	-.71880
Fe-S	-.00519