

Underlag för val av referenssubstans för zink
inför klassning enligt Avfallsförordningen

RAPPORT F2007:03

ISSN 1103-4092

Förord

Under 2004 tog Avfall Sverige (dåvarande RVF) och Värmeforsks askprogram tillsammans fram en vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt avfallsförordningen. Principen byggde på att förekomsten av vissa ämnen i askan antogs vara fördelad på ett antal referenssubstanser. Som exempel antogs zink föreligga främst som zinkoxid i askan. Förekomsten av olika referenssubstanser samt fördelningen av dessa valdes så att riskerna inte skulle underskattas.

Under 2005 ändrades dock klassificeringen av exempelvis zinkoxid till ekotoxiskt. Då det tidigare var helt oklassat blev den tidigare bedömningen av att allt zink förelåg som zinkoxid extremt pessimistiskt. Med anledning av detta har vi valt att närmare undersöka i vilka former som zink föreligger i aska. Rapporten som ni nu är på väg att läsa är redovisningen av denna undersökning och föreslår att delar av zinkförekomsten skall räknas som zinkoxid medan merparten skall betraktas som franklinit.

Projektet har genomförts av Rolf Sjöblom, Tekedo AB, som också har sammanställt rapporten.

Malmö oktober 2007

Håkan Rylander
Ordf. Avfall Sveriges
Utvecklingssatsning Avfallsförbränning

Weine Wiquist
VD Avfall Sverige

Innehållsförteckning

FÖRORD	1
INNEHÅLLSFÖRTECKNING	2
SAMMANFATTNING	3
SUMMARY	4
1 BAKGRUND, SYFTE OCH UTFÖRANDE	5
1.1 BAKGRUND	5
1.2 SYFTE	7
1.3 FÖRUTSÄTTNINGAR	7
1.4 STRUKTURERING AV DENNA RAPPORT	8
2 INFORMATIONSSÖKNINGEN	9
3 KEMI OCH FASFÖRHÅLLANDEN I MATERIAL AV INTRESSE	10
3.1 INLEDNING	10
3.2 HÖG TEMPERATUR	10
3.2.1 <i>Kristallint berg</i>	10
3.2.2 <i>Cement och kalk</i>	13
3.2.3 <i>Aska från förbränning</i>	16
3.3 LÅG TEMPERATUR	20
3.3.1 <i>Omvandlingar vid låga temperaturer</i>	20
3.3.2 <i>Jord</i>	21
3.3.3 <i>Betong och kalkbruk</i>	22
3.3.4 <i>Härdad och åldrad aska</i>	22
4 FÖREKOMSTFORMER FÖR ZINK – TRADITIONELLA TEKNIKER	25
4.1 INLEDNING	25
4.2 ZINK SOM HUVUDELEMENT	25
4.3 ZINK I ASKA	27
4.3.1 <i>Lakning</i>	27
4.3.2 <i>Termodynamiska beräkningar</i>	29
4.3.3 <i>Diskussion</i>	30
4.4 ZINK I JORD	31
4.5 ZINK I ALKALISKA SYSTEM	34
5 FÖREKOMSTFORMER FÖR ZINK – EXAFS	35
5.1 INLEDNING	35
5.2 OM EXAFS-METODIKEN	35
5.3 FÖRORENAD MARK	37
5.4 FÖRORENADE SEDIMENT	39
5.5 JORDBRUKSMARK	41
6 DISKUSSION OCH SLUTSATSER	43
7 REFERENSER	47

Sammanfattning

I de databaser som finns över farliga ämnen har zinkoxid tidigare varit helt oklassad. Inför klassning enligt Avfallsförordningen (SFS 2001:1063) har zinkoxid därför kunnat väljas som referenssubstans för zink i aska av bekvämlighetsskäl trots att den verkliga tillgängligheten (d v s det som lakar ut) är mycket lägre än den för zinkoxid.

Från slutet av 2005 har emellertid zinkoxid fått en strängare klassning. Avfall Sverige har därför gett Tekedo AB i uppdrag att närmare studera tillgänglighet och söka identifiera vilken referenssubstans som på ett såväl realistiskt som försiktigt sätt representerar egenskaperna hos zink i askor.

Informationssökningar och litteraturgenomgångar har utförts i vetenskapliga databaser och publikationer, i böcker och på Internet. Genomgången har dels avsett tillgänglighet, dels egenskaper över tid. Jämförelse har gjorts med liknande hög- och lågtemperaturmaterial såsom högttemperaturomvandlat berg, kalk och cement respektive naturliga jordmaterial och sediment samt härdat kalk- och cementbruk. Genomgången har avsett dels ”traditionella” tekniker såsom lakförsök, termodynamiska beräkningar och röntgenkristallografi, dels EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

De källor som påträffats stöder alla en entydig bild. Zink går sannolikt in i faser där det inte ingår som något av huvudelementen. Tillgängligheten för zink blir därmed kopplad till dessas löslighetsegenskaper, d v s zink i åldrad aska får typiskt en låg tillgänglighet. I dessa faser förekommer zink tillsammans med järn-II, magnesium och mangan-II som har liknande jonradier och kemiska egenskaper. Dessa ämnen bildar dels blandoxider med järn (t ex spineller), dels skiktsilikater (glimrar). En sådan blandoxid med zink och järn är franklinit, som har en ideal sammansättning (d v s det förekommer exakta och enkla kvoter mellan antalet atomer av olika slag). Denna representerar tillgänglighet för zink i aska på ett rimligt sätt och förekommer också i databaser över farliga ämnen. Franklinit har därför valts som förslag till referenssubstans för zink i aska.

Detta val av referenssubstans gäller inte under alla förutsättningar. Askan måste ha en relativt ”normal” kemisk sammansättning och dessutom bör man genom tester visa att tillgängligheten för zink i aktuell åldrad aska är låg.

Vidare bör den zink som faktiskt lakar räknas som zinkoxid, och därmed bidra i de sammanräkningar av farlighetsegenskaper som skall göras enligt Bilaga 3 i Avfallsförordningen.

Summary

In the past, zinc oxide has had no classification in the databases that exist for dangerous properties. In the classifications that have been made in accordance with the Ordinance of waste (Avfallsförordningen, SFS 2001:1063), it has been convenient as well as cautious to use zinc oxide as a reference substance in spite of the fact that the availability of zinc (i.e. the leachability) in ash is much lower than that for zinc oxide.

However, from the end of 2005, zinc oxide has received a much stricter classification. Avfall Sverige has therefore commissioned Tekedo AB to investigate the availability and to identify, if possible, what reference substance to select in order to achieve a more realistic but yet still cautious representation of the properties of zinc in ash.

Information searches and literature compilations have been carried out in scientific data bases and papers, in books and on the Internet. The analyses have included availability in combination with properties over time. Comparison has been made with similar high and low temperature type of materials such as high temperature modified rock (metamorphic rock), lime and cement, and natural soil material, sediment, and cured lime and cement mortar, respectively. The compilation and analyses have included “traditional” investigation techniques such as leaching, thermodynamic calculations and x-ray crystallography as well as EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

All the sources found have unanimously provided a single interpretation and view. Most likely, zinc appears as a minor element in phases where other elements are the major ones. Thus, the availability of zinc becomes that of the major elements that form the “mother” phase, i.e. the availability of zinc in ash becomes typically very low. In these phases, zinc occurs together with iron-II, magnesium and manganese-II which have similar ionic radii and chemical properties. These elements form mixed oxides with iron (e.g. spinels) as well as certain silicates with infinite sheet structures (micas). One such mixed oxide with iron is franklinite, which has an ideal composition (i.e. there are exact and simple ratios between atoms of different kinds). This mineral represents the availability of zinc in ash in a reasonable way and it also occurs in data bases for dangerous substances. On these grounds, franklinite has been selected as the proposed reference substance for zinc in ash.

This selection is not warranted under all conditions, however. The ash should have a relatively “normal” chemical composition, and also tests should prove that the availability of zinc in aged ash is actually low.

Moreover, the zinc that actually leaches out should be figured as zinc oxide, and thereby contribute in the summations of the dangerous properties in accordance with Appendix 3 of the Ordinance of waste.

1 BAKGRUND, SYFTE OCH UTFÖRANDE

1.1 Bakgrund

Den nuvarande avfallsförordningen (SFS 2001:1063), som började gälla från den 1 januari 2002, innebär en principiellt viktig förändring jämfört med tidigare regler. EWC-förteckningen (EWC = European Waste Catalogue, se Bilaga 2 i förordningen) har nämligen kompletterats med kriterier för farlighet baserade på egenskaperna hos ingående ämnen (Bilaga 3 i förordningen).

Enligt Avfallsförordningen skall ett avfall klassas i endera av två klasser: "farligt avfall" eller "icke farligt avfall". Klassningen har betydelse för hanteringen av avfallet samt för angivande av övre gräns för potentialen för miljö- och hälsopåverkan.

Deponering av restprodukter styrs till stor del av andra regler, vilka utgår från tillgängligheten (d v s lakbarheten) hos de potentiellt miljö- och hälsostörande ämnena. Icke farligt avfall enligt Avfallsförordningen (SFS 2001:1063) får emellertid enligt Naturvårdsverkets acceptanskriterier för deponering (NFS 2004:10) placeras på deponi för icke farligt avfall utan så kallad "grundläggande karaktärisering" under förutsättning att farligt avfall (som klarar acceptanskriterierna för deponi för icke farligt avfall) inte placeras där samtidigt.

Enligt Avfallsförordningen skall restprodukter klassas enligt Bilaga 3 till Avfallsförordningen om de har s k dubbla ingångar enligt Bilaga 2 till Avfallsförordningen. Även sådant avfall som klassas som icke farligt avfall enligt Bilaga 2 skall klassas enligt Bilaga 3 om man kan misstänka att det innehåller farliga ämnen.

Enligt Bilaga 3 till Avfallsförordningen skall avfall klassas som "farligt avfall" om det innehåller farliga ämnen. För bedömning av detta finns en uppräkningslista av egenskaper i Avfallsförordningen vilka i sin tur anknyter till reglerna för märkning av kemiska produkter. Dessa återfinns i Kemikalieinspektionens föreskrifter (KIFS 2005:7) om klassificering och märkning av kemiska produkter.

Klassning enligt Avfallsförordningen (2001:1063) är i praktiken omöjlig att utföra för askor utan omfattande tolkningar. Bland annat har de oorganiska ämnena i askor mycket komplicerad kemisk form och de ämnen som kan identifieras går inte att återfinna i de databaser som finns över farliga ämnen. Detta är huvudskälet till att en klassningsmetodik[1] som tagits fram på uppdrag av Värmeforsk, Söderenergi AB och Naturvårdsverket. Metodiken har även publicerats av Avfall Sverige [2] (se även [3-4]). Enligt denna identifieras ett antal referenssubstanser vilka skall ha följande egenskaper

1. Ha kända egenskaper m a p hälso- och miljöfarlighet
2. Utgöra typiskt förekommande former av aktuellt grundämne
3. Återspegla verkliga ingående ämnen på ett konservativt sätt
4. Återspegla askans egenskaper över tid – dock antas initial kontakt med vatten

För ekotoxiska egenskaper är situationen ytterligare komplicerad genom att det ställs krav på att avfallet inte får vara ekotoxiskt samtidigt som ingen vägledning ges beträffande hur detta skall kvantifieras.

Därför rekommenderas i [1-2] att man dels gör en särskild riskinventering med avseende på långsiktiga ekotoxiska effekter, dels gör en jämförelse med regler som gäller inom andra men närliggande områden.

Vid jämförelsen med Kemikalieinspektionens regler för märkning av kemiska produkter (KIFS 2005:5 och KIFS 2005:7) har konstaterats att klassning som farligt avfall för kvantifierade kriterier aldrig är strängare än märkning med farosymbol enligt KIFS 2005:7. Vidare har det inte framstått som rimligt att tillämpa strängare gränser för okvantifierade krav jämfört med kvantifierade. Därmed har konstaterats att klassning som icke farligt avfall bör göras bara om summahalten ekotoxiska ämnen (räknat på visst sätt, se [1-2] och/eller KIFS 2005:7) är mindre än 2,5 %.

Valet av referenssubstanter har styrts av följande faktorer:

1. Den skall svara mot syftet med avfallsförordningen, d v s askor som innehåller farliga ämnen skall klassas som farligt avfall och askor som inte innehåller farliga ämnen skall klassas som icke farligt avfall
2. Klassningen skall ske på ett försiktigt sätt så att risken är liten för att askor som innehåller farliga ämnen ändå klassas som icke farligt avfall
3. Metodiken skall vara enkel och kunna användas dem som arbetar på en anläggning
4. Den skall kunna tillämpas på de flesta askor

Dessa faktorer tillsammans med de ovan angivna kraven på referenssubstanter har inneburit att det i många avseenden finns mycket stora marginaler mellan klassning som icke farligt avfall och innehåll av farliga ämnen.

Detta gäller särskilt för zink som tidigare varit oklassat, men som ändå hållits under observation. Zink har därför tidigare associerats med den mycket försiktigt valda referenssubstanten zinkoxid.

Från och med den 31 oktober 2005 har zinkoxid emellertid fått en strängare klassning enligt Kemikalieinspektionens regler för märkning av kemiska produkter (KIFS 2005:5 och KIFS 2005:7). Klassningen innebär att zinkoxid är ekotoxiskt med riskfraserna 50 och 53, vilka kan översättas med ”mycket giftigt för vattenlevande organismer” respektive ”kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön”.

Zink är ett nödvändigt (essentiellt) grundämne för allt levande och finns därför naturligt i allt trädbränsle. Vid förbränning zink kvar (anrikas) i såväl bottenaska som flygaska. Zink ingår vidare i de flesta målarfärger (även andra kulörer än vitt) och förekommer därför ofta i förhöjda halter i återvinningsbränslen.

Ofta är dock tillgängligheten låg, och väsentligt lägre än den som ges av den tidigare referenssubstanten zinkoxid. Det finns därmed anledning att närmare gå in på vilken referenssubstant som bör väljas för zink.

Det är mot denna bakgrund som Avfall Sverige har gett Tekedo AB i uppdrag att närmare undersöka frågan samt föreslå en lämpligare referenssubstant för zink.

1.2 Syfte

Syftet med det arbete vars resultat redovisas i denna rapport är att få fram ett underlag för val av referenssubstans för grundämnet zink.

Materialet skall ge underlag för bedömning av i vilka fall en mera realistisk referenssubstans kan väljas. Valet skall dock fortfarande kunna göras på ett försiktigt sätt.

För de fall en mera realistisk referenssubstans inte kan väljas kvarstår zinkoxid som referenssubstans.

1.3 Förutsättningar

Lakningen för de flesta ämnen avtar kraftigt med tiden så snart aska försatts med vatten. Detta hänger samman med att färsk torr aska är resultatet av en högtemperaturprocess, varför de bildade ämnena inte är termodynamiskt stabila i förhållande till vatten och luft vid rumstemperatur. Reaktionerna innebär omfattande omlagringar genom vilka zink binds allt starkare till materialet i övrigt. Översiktliga beskrivningar av dessa åldringsförlopp samt deras koppling till klassning enligt avfallsförordningen återfinns i [1-2,5-6]

En första förutsättning för ett nytt val av referenssubstans är att det går att klarställa att tillgängligheten hos zink i askan är så låg att den svarar mot ämnen som inte är klassade med riskfraserna R50 och R53 (jfr ovan) samt att nivån ligger under den för sådana ämnen som är klassade med dessa fraser.

En klassning skall normalt gälla från det att askan försatts med vatten och för i princip all framtid. För det icke kvantifierade kriteriet ekotoxicitet och för långsiktiga miljöeffekter kan det emellertid knappast vara rimligt att beakta korttidseffekter under förutsättning att man kan visa att materialet i fråga genom åldring under rimligt kort tid får lämpliga miljöegenskaper. I denna bilaga förutses åldring under någon vecka till några år samt att materialet i fråga hålls under lämplig form av institutionell kontroll under denna tid.

Att visa att tillgängligheten är låg efter en kort tid innebär dock inte att man visat att tillgängligheten är låg även efter lång tid. Detta låter sig inte enkelt mätas, eftersom i så fall behöver ha tillgång till mycket långa mättider. Naturvårdsverket har indikerat att ett tusenårsperspektiv skall tillämpas.

I stället behöver bevisningen för långa tider utgå från prediktioner grundade på dels förståelse av de mekanismer för förändring som föreligger, dels analogier, d v s andra system som funnits länge och med vilka jämförelse kan göras.

Mot denna bakgrund har arbetet fokuserat mot vad som är känt kring åldringsmekanismer för askor, sam hur åldring kan påverka tillgängligheten. Arbetet fokuseras också mot liknande material med kända långtidsegenskaper: jord, betong och kalkbruk.

Under arbetet har framkommit efter hand att huvuddelen av den zink som finns i askor knappast förekommer som enkla zinkmineral (d v s med zink som ett ingående huvudämne) utan ingår i fast lösning i andra mineral med andra huvudämnena (eller i vart fall där många ämnen ingår).

En enkel utväg efter denna insikt kunde ha varit att konstatera att några egentliga zinkmineral knappast förekommer, och därmed inte heller några kända och dokumenterade farliga ämnen som innehåller zink.

En sådan slutsats skulle emellertid inte överensstämma fullt ut med intentionerna med Avfallsförordningen, enligt vilka man vill säkerställa att avfallet inte har några sådana egenskaper som det skulle ha om det innehöll kända farliga ämnen.

Arbetet fortsattes därför med ambitionen att beskriva dels vilka mineral och ämnen som faktiskt förekommer, dels vilken tillgänglighet zink rimligen kan ha i dessa.

1.4 Strukturering av denna rapport

Denna rapport har strukturerats i enlighet med ovan givna förutsättningar.

I Avsnitt 2 redovisas informationssökning och inhämtning av material.

I Avsnitt 3 redovisas kemi och fasförhållanden i aska samt i jämförelsematerialen jord, betong och härdat kalkbruk.

I Avsnitt 4 redovisas hur zink förekommer och är tillgängligt i olika matriser utgående från traditionella metoder.

I Avsnitt 5 redovisas några undersökningar vilka genomförts med μ -EXAFS-teknik, vilken är ny och väsentligt känsligare än tidigare metoder. (EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine Structure). Även om den bakomliggande principen är känd sedan decennier är tillämpningarna på zink i jordmaterial ny i flera avseenden. Även om det inte finns någon anledning att ifrågasätta de resultat som redovisas kan det ändå konstateras att de inte är etablerade på samma sätt som äldre resultat vilka återfinns i allmänt kända och accepterade böcker. De presenteras därför i ett särskilt Avsnitt.

2 INFORMATIONSSÖKNINGEN

Informationssökningen har utförts i steg och så att fortsatt sökning har styrts av vad som kommit fram efter hand. Tre typer av sökningar har utförts:

Sökningar i vetenskapliga databaser som Tekedo AB har avtal med: CAPlus, Infodata, Inspec, JICST-Eplus, Pascal och SCISEARCH

Sökningar i böcker

Riktade sökningar på det öppna Internet

Sökningar i vetenskapliga databaser har utförts enligt följande:

zinc AND mineral AND oxide AND solubility gav 67 svar

zinc AND iron AND mineral AND solubility gav 52 svar

zinc AND oxide AND mineral AND geochemistry gav 34 svar

zinc AND iron AND geochemistry gav 155 svar

franklinite gav 399 svar

Ca 25 abstract lästes och 6 artiklar beställdes.

Sökningar efter böcker har gjorts i universitetsbibliotekens databas Libris, och böcker av intresse har lånats hem. Sökning har också gjorts på internationella sidor för elektronisk handel med nya och begagnade böcker och allt som konstaterats vara av intresse har köpts.

De riktade sökningarna på det öppna Internet har främst avsett identifierade behov av komplettering. Bland annat har internationella databaser för mineral utnyttjats.

Generellt kan konstateras att böckerna gett den mest användbara informationen. Detta kan kanske förefalla något förvånande mot bakgrund av att böckerna utgår från vetenskapliga artiklar, precis som de sökningar som gjorts i internationella forskningsdatabaser inom ramen för uppdraget. En avstämning har därför utförts mot de källor som hänvisas till i böckerna. Jämförelsen har resulterat i bedömningen att det inhämtade materialet på ett rimligt sätt återspeglar den relevanta internationella kunskap som finns.

Efter det att litteraturinventeringen enligt ovan genomförts upptäcktes att några publikationer kommit ut under de senaste fem åren i vilka tillämpar en ny teknik, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Denna ger grund för väsentligt mera precisa beskrivningar jämfört med tidigare undersökningar.

3 KEMI OCH FASFÖRHÅLLANDEN I MATERIAL AV INTRESSE

3.1 Inledning

Stora skillnader föreligger mellan de faser som bildas vid höga temperaturer jämfört med rumstemperatur. Den kanske viktigaste skillnaden består i att hydrat, karbonat, sulfat och klorid är instabila i vid höga temperaturer för kemiska sammansättningar som liknar dem hos jord, aska och cement.

På liknande sätt är dessa högtemperaturfaser inte termodynamiskt stabila vid rumstemperatur i kontakt med vatten och luft, och genomgår därför förr eller senare omvandlingar till hydratiserade och karbonatiserade former. Vidare kan vissa ämnen vara lösliga i porvattnet vilket, om detta perkolerar, leder till ändrad kemisk sammansättning.

Eftersom härdad aska är ett resultat av först högtemperaturprocesser och därefter lågtemperaturprocesser behöver båda typerna av förlopp redovisas såväl för askor som för jämförelsematerialen (analogierna).

3.2 Hög temperatur

3.2.1 Kristallint berg

Mineralbildning från och i helt eller delvis smält berg (metamorfa respektive magmatiska bergarter) styrs av den kemiska makrosammansättningen. Man brukar indela berg efter förekomsten av huvudelement som framgår av Tabell 1. Genom diverse empiriska undersökningar har man kommit fram till vilka ungefärliga mineralsammansättningar som olika kemiska bruttosammansättningar ger upphov till. Detta visas i nedre delen av Tabell 1, se även Tabell 2 för förklaringar till förkortningarna för mineralnamnen.

Som framgår av tabellerna 1 och 2 är det kvarts och fältspat (med bl a mineralen ortoklas, albit och anortit) som dominerar. Vissa bergarter innehåller dock för lite kisel för att fri kvarts skall bildas. I stället går allt kisel åt för att bilda silikater, bl a fältspater. Man skiljer inom geologin och mineralogin mellan sura och basiska bergarter enligt Tabell 3.

Tabell 1. Genomsnittliga kemiska sammansättningar för vanligt förekommande typer av bergarter enligt [7]. I tabellen visas även vilka mineral som genereras vid olika sammansättningar. För tolkning av förkortningarna för mineralen, se Tabell 2. Ryolit i tabellen har samma kemiska sammansättning som granit.¹

	Rhyolite	Trachyte	Phonolite	Andesite	Basalt	Nephelinite
SiO ₂	72,82	61,21	56,19	57,94	49,20	40,60
TiO ₂	0,28	0,70	0,62	0,87	1,84	2,66
Al ₂ O ₃	13,27	16,96	19,04	17,02	15,74	14,33
Fe ₂ O ₃	1,48	2,99	2,79	3,27	3,79	5,48
FeO	1,11	2,29	2,03	4,04	7,13	6,17
MgO	0,39	0,93	1,07	3,33	6,73	6,39
MnO	0,06	0,15	0,17	0,14	0,20	0,26
CaO	1,14	2,34	2,72	6,79	9,47	11,89
Na ₂ O	3,55	5,47	7,79	3,48	2,92	4,79
K ₂ O	4,30	4,98	5,24	1,62	1,10	3,46
H ₂ O+	1,10	1,15	1,57	0,83	0,95	1,65
H ₂ O-	0,31	0,47	0,37	0,34	0,43	0,54
P ₂ O ₅	0,07	0,21	0,18	0,21	0,35	1,07
CO ₂	0,08	0,09	0,08	0,05	0,11	0,60
Normative mineral						
Q	32,87	5,00	–	12,37	–	–
C	1,02	–	–	–	–	–
Or	25,44	29,41	30,96	9,60	6,53	3,16
Ab	30,07	46,26	35,48	29,44	24,66	–
An	4,76	7,05	1,50	26,02	26,62	7,39
Lc	–	–	–	–	–	13,57
Ne	–	–	16,50	–	–	21,95
Di	–	2,14	6,89	4,84	14,02	32,36
Wo	–	–	0,73	–	–	–
Hy	1,34	2,06	–	9,49	15,20	–
Ol	–	–	–	–	1,50	2,32
Mt	2,14	4,33	4,05	4,74	5,49	7,95
Il	0,54	1,34	1,18	1,65	3,49	5,05
Ap	0,17	0,49	0,41	0,50	0,82	2,51
Cc	0,17	0,20	0,17	0,11	0,26	1,37
H ₂ O- identifies the water content of a rock released when it is heated up to 110°C, whereas H ₂ O+ is the content of water released when the rock is heated from 110°C up to the melting temperature.						

¹ Ryolit har bildats ur smälta genom snabb kylning, t ex i samband med ett vulkanutbrott. Granit har visserligen också bildats ur smälta men under lång tid och ofta genom processer som är mera komplicerade än ett enkelt stelningsförlopp.

Tabell 2. Mineral enligt standarden CIPW (enligt [7]).

Table 1.2. Standard Minerals of the CIPW Norm (Kelsey, 1965).		
Normative mineral	Notation	Composition
Quartz	Q	SiO ₂
Orthoclase	Or	K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂
Albite	Ab	Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂
Anorthite	An	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
Leucite	Lc	K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂
Nepheline	Ne	Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
Kaliophilite	Kp	K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
Acmite	Ac	Na ₂ O · Fe ₂ O ₃ · 4SiO ₂
Sodium metasilicate	Ns	Na ₂ O · SiO ₂
Potassium metasilicate	Ks	K ₂ O · SiO ₂
Diopside	Di	CaO · (Mg,Fe)O · 2SiO ₂
Wollastonite	Wo	CaO · SiO ₂
Hypersthene	Hy	(Mg,Fe)O · SiO ₂
Olivine	Ol	2(Mg,Fe)O · SiO ₂
Dicalcium silicate	Cs	2CaO · SiO ₂
Sphene	Tn	CaO · TiO ₂ · SiO ₂
Zirkon	Z	ZrO ₂ · SiO ₂
Corundum	C	Al ₂ O ₃
Halite	HI	NaCl
Thenardite	Th	Na ₂ O · SiO ₃
Sodium carbonate	Nc	Na ₂ O · CO ₂
Magnetite	Mt	FeO · Fe ₂ O ₃
Chromite	Cm	FeO · Cr ₂ O ₃
Ilmenite	Il	FeO · TiO ₂
Hematite	Hm	Fe ₂ O ₃
Perovskite	Pf	CaO · TiO ₂
Rutile	Ru	TiO ₂
Apatite	Ap	3CaO · P ₂ O ₅ · $\frac{1}{3}$ CaF ₂
Fluorite	Fr	CaF ₂
Pyrite	Pr	FeS ₂
Calcite	Cc	CaO · CO ₂

Tabell 3. Indelning av bergarter efter surhetsgrad, enligt[7], Avsnitt 3.2.

Typ av bergart	Andel kisel räknat som SiO ₂ , viktsprocent
Sura bergarter	> 63
Intermediära bergarter	52 – 63
Basiska bergarter	45 – 52
Ultrabasiska bergarter	< 45

Som framgår av Tabellerna 1-3 bildas i sura och intermediära bergarter, såsom våra gnejser och graniter främst kvarts och fältspat samt mörka mineral (till stor del glimrar). Fältpaterna utgörs av kalifältspat (Ortoklas) samt natriumfältspat (Albit) och kalciumfältspat (Anortit). Eftersom jonradierna för natrium och kalcium är nära lika är Albit och Anortit extremfallen av sammansättningar med full blandbarhet i fast lösning. Fältspaterna har ett nätverk av kisel med omgivande syre i tre dimensioner.

De mörka mineralen består av silikater av magnesium och järn samt oxider av järn. De förra är ofta glimrar, dvs skikt-silikat med låg hydratiseringsgrad. Tyngre element och övergångsmetaller som förekommer i lägre halter anrikas typiskt i de mörka mineralen.

3.2.2 Cement och kalk

Cement tillverkas av finkrossat stenmaterial med hög halt kalcit (kalciumkarbonat). Vid bränningen avgår koldioxid från kalciten och bildar kalciumoxid som reagerar med kiseldioxid till silikater med mycket höga andelar kalcium. Bruttosammansättning hos cementklinker visas i Tabell 4.

Tabell 4. Sammanställning av typiska data för portlandcement. Tabellen hämtad ur [8].

Component	Minimum	Average	Maximum	Number of samples
SiO ₂ (%)	18,4	21,02	24,50	284
Fe ₂ O ₃ (%)	0,16	2,85	5,78	284
Al ₂ O ₃ (%)	3,10	5,04	7,56	284
CaO (%)	58,10	64,18	68,00	284
MgO (%)	0,02	1,67	7,10	285
SO ₃ (%)	0	2,58	5,35	280
Na ₂ O (%)	0	0,24	0,78	263
K ₂ O (%)	0,04	0,70	1,66	280
Equivalent alkali (%)	0,03	0,68	1,24	280
Free lime (%)	0,03	1,243	3,68	132
Chloride (%)	0	0,016	0,047	15
Sr (mg/kg)	0	532	19 195	191
Zn (mg/kg)	0	22	321	191
Ti (mg/kg)	0	1 059	4 196	288
P (mg/kg)	0	389	2 139	288
Mn (mg/kg)	0	315	2 366	288

En jämförelse mellan Tabellerna 3 och 4 visar att sammansättningen är så basisk att den faller långt utanför de områden som är vanligt förekommande i naturen.

Kalk tillverkas av kalksten som består av ganska ren kalцит (kalciumkarbonat). Enligt [9] består vanlig släckt kalk av nästan ren Portlandit (kalciumhydroxid). Halten kisel räknad som kvarts varierar typiskt mellan 0,1 och 2,0 procent, och halten aluminium räknad som aluminiumoxid varierar typiskt mellan 0,04 och 1,5 procent.

Tabell 5. Huvudelement och bielelement i trädaskor från svenska pannor. Tabellen hämtad från [10-11].

Table 3. Composition of untreated ash materials (results are expressed as %w/w, calculated on dry material)									
	Cyclone oven fly ash	CFB 1 fly ash	CFB 2 fly ash	CFB 3 fly ash	BFB fly ash	Grate 1 bottom ash	Grate 2 80% bottom/20% fly ash	Grate 3 bottom/fly ash	
Si	7,6	10,3	24,6	19,9	16,0	13,3	9,0	12,2	
Al	3,05	4,04	4,76	3,54	2,37	3,44	2,24	2,59	
Ca	28,4	17,9	11,91	16,8	16,4	29,8	24,8	14,7	
Fe	1,76	1,94	2,86	1,60	1,33	1,70	1,80	1,99	
K	1,08	4,40	4,35	4,36	4,75	4,10	8,30	4,50	
Mg	2,96	2,25	1,62	1,81	1,64	3,70	3,05	1,84	
Mn	0,63	1,68	0,89	1,11	1,56	2,70	2,35	1,39	
Na	0,57	1,66	0,91	0,93	0,93	0,84	1,13	1,34	
Ti	0,09	5,05	0,16	0,16	0,10	0,14	0,14	2,30	
P	0,65	1,63	0,52	0,90	1,31	1,75	1,17	1,00	
S	2,15	2,34	1,20	0,43**	1,46	0,04	1,34	0,97	
Cl	0,06	1,62	0,10	0,29**	0,56	<0,002	1,28	1,95	
CM***	10,3	1,1	1,6	9,1*	10,6	2,9	4,4	17,0	
Pb	16	760	75	<12	112	4	74	360	
Cd	5,1	39	9,1	na	11,2	<0,2	25,5	18,5	
Cu	78	250	147	38	97	100	158	194	
Cr	108	480	205	57	103	79	87	149	
Mo	19	38	23	<6	Na	<5	<5	10	
Ni	260	170	170	26	190	200	160	140	
Zn	720	6380	900	1630	2320	165	5400	2140	
V	44	84	114	35	49	64	52	69	
B	61	270	85	na	150	155	310	200	
Hg	0,05	1,0	0,15	na	na	0,02	0,10	0,34	
As	1,9	110	26,0	na	8,7	1,4	29,0	64,4	
Se	0,7	2,8	1,5	na	na	<0,1	0,9	0,6	

*Analysed as loss on ignition which includes carbonates. Applies only to CFB 3 ash.
**Water soluble.
***Combustible matter.
na, not analysed.

Tillverkningsprocessen innefattar en bränning i vilken koldioxid avgår och kalciumkarbonatet omvandlas till kalciumoxid. Därefter släcks kalken genom att den försätts med vatten (samt den vattenånga som bildas till följd av reaktionsvärmets) varvid kalciumhydroxid bildas.

3.2.3 Aska från förbränning

Den kemiska sammansättningen hos aska från träbränslen beror dels på de ämnen träden tagit upp från marken, dels på jordmaterial som deponerats på träd med hjälp av vinden eller på annat sätt tillförts bränslet. De ämnen träden tagit upp från marken förekommer i högre halter i grenar och toppar jämfört med stamved. Askor från återvinnings- och avfallsbränslen innehåller naturligtvis härutöver ämnen vilkas sammansättning beror av det specifika ursprunget.

Exempel på sammansättningar för rena trädaskor återfinns i Tabell 5. Motsvarande mineral visas i Tabell 6.

Tabell 6. Kristallina faser som identifierats i obehandlad aska. Tabellen hämtad från [10-11].

	Cyclone oven fly ash	CFB 1 fly ash	CFB 2 fly ash	CFB 3 fly ash	BFB	Grate 1 bottom fly ash	Grate 2 80% bottom/20% fly ash	Grate 3 bottom/fly ash
SiO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X
CaO	X	X	X	X	X	X	X**	X
CaCO ₃	X	X	X	X	X	X	X	X
Ca(OH) ₂	X			X		X	X	X
CaSO ₄	X	X	X	X		X	X	
Ca ₃ Al ₂ O ₆	X	X	X				X	X
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	X		X					
MgO	X				X	X	X	X
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂				X				
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇						X		
Ca ₂ SiO ₄						X	X	
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)					X			
KAlSi ₃ O ₈			X	X		X		
(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈ *		X	X	X		X		X
K ₂ SO ₄				X	X		X	X
K ₃ Na(SO ₄) ₂		X						
K ₂ Ca(CO ₃) ₂					X	X***		
KCl		X		X	X		X	X
NaCl							X	
K _{0,2} Na _{0,8} Cl				X				
Fe ₂ O ₃		X	X				X	
TiO ₂		X						X

*The calcian albite (Na,Ca)Al(Si,Al)₃O₈, is used here as a collective name for compounds in the albite-anorthite solid solution series. Albite is the sodium aluminium silicate and anorthite is the calcium aluminium silicate. Between these pure compounds mixed compositions are possible. It is not possible to distinguish between these silicates by X-ray diffraction when they are present in low amounts as in the present ash samples.

**Probably Ca_{0,9}Mn_{0,1}O.

***In the Fairchildite form.

Typiska kemiska sammansättningar för askor från återvinningsbränslen visas i Tabell 7 och för askor från sopförbränning i Tabellerna 8 (flygaska) och 9 (bottenaska).

Tabell 7. Exempel på huvudelement i aska från återvinningsbränslen i askupplaget vid Tveta Återvinningsanläggning som ägs av Telge Återvinning AB.

Borrhål	Djup m	Huvudelement, torrsubstanshalt räknade som oxider					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO
A	0,5	38	15,3	13,2	6,3	1,5	2,6
A	2,5	31,4	16,5	17	5,3	1,6	2,6
A	4,5	30,6	15,8	14,1	4	1,4	2,2
A	6,5	36,2	15,9	13,5	6,8	1,7	2,3
A	8,5	42,5	14	7,1	7,1	1,6	1,9
A	11,5	37,3	15,5	11,5	6,4	1,6	2,5
A	13,5	35,6	15,9	14,3	5,8	1,5	2,8
A	15,5	38,1	15,2	15,2	4,6	1,3	1,4
A	16,5	40,4	14,4	13,8	4,3	1,7	1,3
B	2,5	24,5	11,4	22,2	5,7	1,5	1,8
B	7,5	44,4	11,4	11,6	5,9	1,4	1,5
B	13,5	29,5	16,6	15,7	6,3	1,8	1,6
B	17,5	34,5	16,6	14,1	6,6	2	2,5
C	0,5	31,4	14,9	16,2	6,1	1,6	1,9
C	3,5	29,1	10,2	21,1	4,6	1,2	2
D	3,5	46,5	9,9	11,2	3,2	2,5	1,3
D	4,5	55,2	11,4	7,2	3,2	3,3	1,2
Borrhål	Djup m	Huvudelement, torrsubstanshalt räknade som oxider respektive element					
		MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cl	S
A	0,5	0,1	1,1	0,3	0,6	0,1	3,4
A	2,5	0,1	0,6	0,4	0,7	0,2	3,9
A	4,5	0,1	0,7	0,3	0,7	0,3	3,9
A	6,5	0,1	0,8	0,4	0,7	0,6	3,7
A	8,5	0,1	0,8	0,3	0,6	0,7	1,8
A	11,5	0,1	0,7	0,2	0,7	1,5	3,2
A	13,5	0,1	0,7	0,2	0,7	1,8	3,4
A	15,5	0,1	0,4	0,3	0,7	1	3,4
A	16,5	0,1	0,6	0,2	0,6	1	3,9
B	2,5	0,1	1,2	0,3	0,6	2	4,9
B	7,5	0,1	0,8	0,2	0,5	0,8	2,8
B	13,5	0,1	0,9	0,3	0,6	0,7	5,6
B	17,5	0,1	0,7	0,2	0,7	0,5	3,5
C	0,5	0,1	0,8	0,3	0,6	0,9	4,5
C	3,5	0,1	0,9	0,2	0,4	1,3	3,8
D	3,5	0,1	1,6	0,3	0,4	0,4	1,1
D	4,5	0,1	2,1	0,2	0,4	0,2	0,9

Tabell 8. Typiska elementarsammansättningar hos bl a flygaska (längst till vänster) och bambergkaka (längst till höger) från sopförbränning. Från [12].

Table 11.11. Composition of Fly Ash, Dry/Semi-Dry and Wet APC System Residues from Mass Burn Incinerators				
Element	Range for Fly Ash (mg/kg)	Range for Dry/Semidry APC System Residues (mg/kg)	Range for Wet APC System Residue without Fly Ash (mg/kg)	Range for Wet APC System Residue/Fly Ash Mixture (mg/kg)
Ag	2,3 – 100	0,9 – 60	–	53
Al	49 000 – 90 000	12 000 – 83 000	21 000 – 39 000	71 000 – 81 000
As	37 – 320	18 – 530	41 – 210	130 – 190
Ba	330 – 3 100	51 – 14 000	55 – 1 600	330 – 1 900
Be	–	0,5 – 0,9	–	1,5 – 1,9
C	–	–	–	–
Ca	74 000 – 130 000	110 000 – 350 000	87 000 – 200 000	93 000 – 110 000
Cd	50 – 450	14 – 300	150 – 1 400	220 – 270
Cl	29 000 – 210 000	62 000 – 380 000	17 000 – 51 000	48 000 – 71 000
Co	13 – 87	4 – 300	0,5 – 20	14 – 22
Cr	140 – 1 100	73 – 570	80 – 560	390 – 660
Cu	600 – 3 200	16 – 1 700	440 – 2 400	1 000 – 1 400
Fe	12 000 – 44 000	2 66 – 71 000	20 000 – 97 000	15 000 – 18 000
Hg	0,7 – 30	0,1 – 51	2,2 – 2 300	38 – 390
K	22 000 – 62 000	5 900 – 40 000	810 – 8 600	35 000 – 58 000
Mg	11 000 – 19 000	5 100 – 14 000	19 000 – 170 000	18 000 – 23 000
Mn	800 – 1 900	200 – 900	5 000 – 12 000	1 400 – 2 400
Mo	15 – 150	9,3 – 29	1,8 – 44	20 – 38
N	–	–	1 600	–
Na	15 000 – 57 000	7 600 – 29 000	720 – 3 400	28 000 – 33 000
Ni	60 – 260	19 – 710	20 – 310	67 – 110
O	–	–	–	–
P	4 800 – 9 600	1 700 – 4 600	–	6 000 – 7 400
Pb	5 300 – 26 000	2 500 – 10 000	3 300 – 22 000	5 900 – 8 300
S	11 000 – 45 000	1 400 – 25 000	2 700 – 6 000	11 000 – 26 000
Sb	260 – 1 100	300 – 1 100	80 – 200	–
Se	0,4 – 31	0,7 – 29	–	12
Si	95 000 – 210 000	36 000 – 120 000	78 000	120 000
Sn	550 – 2 000	620 – 1 400	340 – 450	1 000
Sr	40 – 640	400 – 500	5 – 300	200
Ti	6 800 – 14 000	700 – 5 700	1 400 – 4 300	5 300 – 8 400
V	29 – 150	8 – 62	25 – 86	62
Zn	9 000 – 70 000	7 000 – 20 000	8 100 – 53 000	20 000 – 23 000

Tabell 9. Typiska elementarsammansättningar hos bl a bottenaska (längst till höger). Från [12].

Table 9.19. Litosphere, Soil and Bottom Ash Composition				
Element	Content in Litosphere (ppm)	Common Range for Soils (ppm)	Ave for Soils (ppm)	Range in Bottom Ash World-Wide
Ag	0,007	0,001 – 5	0,005	0,29 – 36,9
Al	81 000	10 000 – 300 000	71 000	21 900 – 72 800
As	5	1 – 50	5	0,12 – 189
Au	–	–	–	<0,20
B	10	2 – 100	10	38 – 510
Ba	430	100 – 3 000	430	400 – 3 000
Be	2,8	0,1 – 40	6	–
Br	2,5	1 – 10	5	1,4 – 150,2
C	950	–	20 000	10 000 – 60 000
Ca	36 000	7 000 – 500 000	13 700	370 – 123 000
Cd	0,2	0,01 – 0,70	0,06	0,3 – 70,5
Cl	500	20 – 900	100	800 – 4 190
Co	40	1 – 40	8	6 – 350
Cr	200	1 – 1 000	100	23 – 3 170
Cs	3,2	0,3 – 25	6	1,0 – 2,0
Cu	70	2 – 100	30	190 – 8 240
F	625	10 – 4 000	200	200 – 1 100
Fe	51 000	7 000 – 550 000	38 000	4 120 – 150 000
Ga	15	5 – 70	14	10
Ge	7	1 – 50	1	–
Hg	0,1	0,01 – 0,3	0,03	0,02 – 7,75
I	0,3	0,1 – 40	5	2 – 10
K	26 000	400 – 30 000	8 300	750 – 16 000
La	18	1 – 5 000	30	2 – 20
Li	65	5 – 200	20	–
Mg	21 000	600 – 6 000	5 000	400 – 26 000
Mn	900	20 – 3 000	600	83 – 2 400
Mo	2,30	0,2 – 5	2	2,5 – 276
N	–	200 – 4 000	1 400	110 – 900
Na	28 000	750 – 7 500	6 300	2 870 – 42 000
Ni	100	5 – 500	40	7 – 4 280
O	465 000	–	490 000	400 000 – 500 000
P	1 200	200 – 5 000	600	1 400 – 6 400
Pb	16	2 – 200	10	98 – 13 700
Rb	280	50 – 500	10	40 – 50
S	600	30 – 10 000	700	1 000 – 5 000
Sc	5	5 – 50	7	3 – 6
Sb	–	–	–	10 – 432
Se	0,09	0,1 – 2	0,3	0,05 – 10,0
Si	276 000	230 000 – 350 000	320 000	91 000 – 308 000
Sn	40	2 – 200	10	2 – 380
Sr	150	50 – 1 000	200	85 – 1 000
Ti	6 000	1 000 – 10 000	4 000	2 600 – 9 500
V	150	20 – 500	100	20 – 122
Y	–	25 – 250	50	10
Zn	80	10 – 300	50	613 – 7 770
Zr	220	60 – 2 000	300	200

Lindsey, 1979

Som framgår av Tabellerna 4-9 samt tabellerna 1 och 2 så innehåller restprodukter från förbränning samma huvudelement som jordskorpan i övrigt.

En jämförelse mellan tabellerna 3-9 visar att restprodukterna från förbränning kan betraktas som i huvudsakligen ultrabasiska eller basiska, och beträffande bottenlaggen ibland också som intermediära.

En genomgång av faserna i Tabellerna 1 och 2 samt 6 visar på såväl likheter som skillnader. Exempelvis finns kvarts och fältspat (albit-anortit) i båda systemen. Skillnaderna i sammansättning beror främst på att träden tagit upp element som kalium, natrium, svavel och klor selektivt ur marken. Skillnaderna i fassammansättning beror kanske ändå främst på skillnaderna i fasbildning. Det kristallina berget i Tabellerna 1 och 2 har bildats ur smälta under tryck medan faserna i askan har bildats vid förbränning samt genom fraktionerad kondensation av rökgaserna.

3.3 Låg temperatur

3.3.1 Omvandlingar vid låga temperaturer

Material som bildats vid höga temperaturer är som tidigare nämnts ofta inte termodynamiskt stabila vid låga temperaturer och i kontakt med vatten och luft. Omvandlingshastigheten styrs av begränsningar i framförallt yta, löslighet och transport.

Detta kan innebära allt från runstenar i gnejs eller granit med högt kvartsinnehåll och vittringshastigheter på någon millimeter per 1000 år, till flygaska som ibland stelnar medan man blandar den med vatten. I det senare fallet är alla tre parametrarna mycket gynnsamma.

Detta gäller inte minst löslighetsförutsättningarna vilka illustreras i Figur 1. Som framgår av figuren är lösligheterna för oxider av kisel och aluminium låga kring neutrala pH-värden. Därmed blir också reaktionerna med dessa ämnen långsamma. Vid pH-värden över 10 ökar emellertid lösligheterna dramatiskt och därmed också reaktionshastigheterna. Motsvarande gäller för reaktioner med fältspater, dvs ortoklas, albit och anortit i Tabellerna 1 och 2 samt 7.

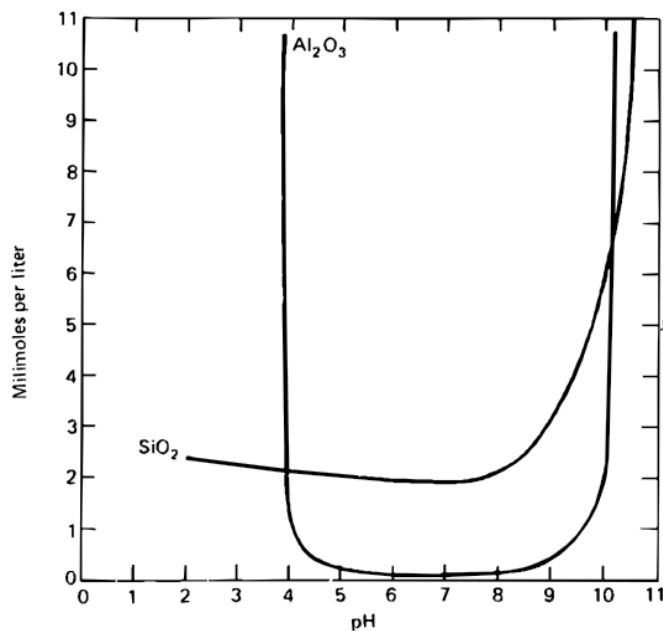


Figure 4.5 Solubility of alumina and amorphous silica in water (Keller, 1964).

Figur 1. Löslighet för aluminiumoxid och amorf kiseldioxid i vatten som funktion av pH.

3.3.2 Jord

Eftersom aluminiumoxid och kiseldioxid är svårslösliga i vatten kring neutrala pH-värden är högttemperaturbergarter med höga halter kvarts och fältspat mycket motståndskraftiga mot vittring. Basiska bergarter enligt Tabell 3 vittrar däremot snabbare.

Vittring kan innebära varierande grad av transport. Det är i första hand alkalimetaller och alkaliska jordartsmetaller som går i lösning, och silikat och aluminat som blir kvar. Oavsett transport hydratiseras oxiderna av aluminium och kisel varvid skiktsilikater med inslag av aluminium bildas. Många skiktsilikater har sådana strukturegenskaper att de partiklar som bildas är mycket små samt skivformiga. Detta innebär att de gärna bildar leror.

En sådan lera som kan bildas i samband med god transport med perkolerande vatten är kaolinit med den kemiska formeln $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Andra leror inkorporerar alkalimetaller och alkaliska jordartsmetaller mellan skikten.

Mangan-II, järn-II och magnesium-II bildar gärna egna typer av mineral, inklusive särskilda silikater (ofta skiktsilikater av typen glimrar), även efter vittring. Detta beror på att jonradien hos dessa ämnen är ungefär lika stora. Då även jonradien för zink-II är ungefär densamma ingår zink gärna i sådana mineral. (Detta gäller för övrigt även koppar-II).

Strukturerna i fråga är ofta oordnade och undgår därför lätt upptäckt med t ex röntgendiffraktion[13-14]. Det är välkänt att dessa faser gärna inkorporerar diverse tungmetaller.[15]

3.3.3 Betong och kalkbruk

Cement består i huvudsak av faser med de kemiska formlerna $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (41-64 vikts-%), $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (13-34 %), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (7-13 %), $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (6-12 %) och CaSO_4 (3,6-5,1 %)[8]. Dessa sönderfaller snabbt i kontakt med vatten varvid silikater med lägre kalciuminnehåll samt portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) bildas. Portlanditen bildar nålar i mikroskala och dessa binder samman ballastkornen (d v s kornen i den sand som tillsätts).

Kalk (d v s $\text{Ca}(\text{OH})_2$) fungerar som bindemedel genom att det höga pH-värdet ger en hög löslighet och reaktivitet på ytorna av ballastkornen. De bakar därmed ihop sig i kontaktytorna (kemisk sintring). Ytterligare härdning kan ske genom karbonatisering med hjälp av koldioxiden i luften. Ett starkare och mera vattenresistent material kan erhållas genom att använda ett reaktivt material även som ballast.

Tillverkning av modern portlandcement kräver bränning av klinkern vid mycket hög temperatur. Före början av 1800-talet klarade man inte att bränna vid så höga temperaturer. Därför användes i stället cement/kalkbruk med ett högt innehåll av kalk ofta i kombination med en reaktiv ballast, t ex krossat tegel eller vissa vulkaniska askor (puzzolana).

3.3.4 Härdad och åldrad aska

När färsk aska kontaktas med vatten får detta ett högt pH-värde eftersom aska (initialt) innehåller ett överskott av ämnen som bildar basiska oxider, främst natrium, kalium, magnesium och kalcium. Ofta har kalcium ett stort inflytande över pH i lakvatten och mätningar i porvatten hamnar därför ofta strax under 12,7 som är det pH man får för mättad lösning av kalciumhydroxid i vatten.[15]

Vid sådana höga pH-värden blir silikater och aluminater lösliga, se Figur 1, vilket innebär att dessa sura oxider så småningom kan komma att neutralisera de basiska ämnena till nya ofta hydratiserade mineral. Ofta finns tillräckligt med oxider av aluminium och kisel samt järn-III i askor för att räcka till för sådan neutralisering, teoretiskt sett.

Att detta också sker i praktiken har konstaterats i arbetena med täckning av deponin i Tveta med aska (jfr Avsnitt 3.2.3). Där har pH i porvattnet sjunkit till ca 9, trots att halten karbonatkol var låg.

Slutsatsen att karbonatisering kan ske mycket långsamt i stora upplag av aska samt att silikater bildas stöds också av [10-11,14], se även referenser i [13]. Där redovisas också att man vanligen erhåller en god karbonatisering i laboratorieskala, men att detta inte observerats annat än på ytan för de askor i verkliga upplag som ingick i studien.

Det kan därför konstateras att tillgång till koldioxid inte är någon nödvändig förutsättning för härdning och omvandling (diagenes) av askor. Detta innefattar sådana processer som leder till sänkning av pH till värden under 10 så som observerats för ett stort antal prover i Tveta.

Över långa tider samt efter det att ovan nämnda åldringsreaktioner skett kommer koldioxid så småningom att tränga in och åstadkomma viss karbonatisering. Luften innehåller nämligen ca 0,03 % koldioxid. Resultatet av denna påverkan kommer inte att bli lika påtagligt som om karbonatisering skett av den färska askan.

Egenskaperna hos järn är av stort intresse i sammanhanget. Enligt Referens [15], Avsnitt 6.8-7, förekommer järn i naturen huvudsakligen som oxider och hydroxider. Utfällning av järn-III kan utnyttjas för att fixera kadmium, koppar, bly och zink, och oxider av järn används därför liksom dem av mangan för vattenrening. På djupa havsbottnar bildas noder av oxider av järn och mangan vilka fångar upp tungmetaller såsom kobolt, nickel, zink och bly ur vattnet. Referens [15] beskriver vidare hur motsvarande processer äger rum i jord, där zink, bly, mangan, nickel, koppar, kobolt, vanadin, molybden och krom uppges anrikas i järnoxider.

Referens [15] fortsätter med att ange att för miljöer som inte är starkt reducerande är absorption med järn en av de viktigaste mekanismerna för fastläggning av spårelement. I aeroba system är denna praktiskt taget irreversibel och i starkt reducerande system binds tungmetallerna sannolikt som sulfid.

Järnoxider i jord är ofta inte tillräckligt väl kristalliserade för att vara detekterbara med röntgendiffraktion. De kan därmed undgå identifiering och karakterisering.

Exempel på faser som kan bildas i aska visas i Tabell 10.

Tabell 10. Mineralfaser i sopförbränningsaska efter åldring, från [16], se även [5]. Faser som förekommer i lägre halter har indikerats med kursiv stil.

Silikat	
Melilit	$(Ca,Na)_2(Al,Mg)(Si,Al)_2O_7$
Wollastonit	$CaSiO_3$
Clinopyroxene	$(Ca,Na)(Fe,Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$
Plagioklas	$(Ca,Na)Al(Al,Si)Si_2O_8$
K-Fältspat	$(K,Na)(AlSi_3O_8)$
Biotit	$K(Mg,Fe)_3(Al,Fe)Si_3O_{10}(OH,F)_2$
Muskovit	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH,F)_2$
Montmorillonit	$(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2SiO_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
Hydrat	
Hydrocalumit	$Ca_2Al(OH)_6[Cl_{1-x}(OH)_x] \cdot 3H_2O$
Hydratiserad Gelenit	$Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 2H_2O$
Sulfat	
Anhydrit	$CaSO_4$
Ettringit	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Oxid	
Hematit	Fe_2O_3
Magnetit	Fe_3O_4
Karbonat	
Kalcit	$CaCO_3$
Hydroxid	
Portlandit	$Ca(OH)_2$
Götit	$FeO(OH)$
Bömite	$AlO(OH)$
Gibbsit	$Al(OH)_3$
Phosfat	
Apatit	$Ca_5(PO_4)_3(Cl,F,OH)$

4 FÖREKOMSTFORMER FÖR ZINK – TRADITIONELLA TEKNIKER

4.1 Inledning

Enligt Naturvårdsverkets rapport om zink i miljön [17] är halten zink i jordskorpan 70 mg/kg i genomsnitt. Som bland annat framgår av grundämnenas upptäcktshistoria [18] har de flesta grundämnen, inklusive zink, en mycket spridd huvudsaklig förekomst. Mineraliseringar utgör undantag, trots att det ofta är dem som är av störst ekonomiskt intresse.

Att en förekomst är spridd innebär att det är de element som förekommer i de högsta halterna som bildar huvuddelen av mineralen. Ett ämne som ingår i låg halt kan sedan antingen ingå i huvudfaserna genom fast löslighet (oftast genom substitution) eller som enskilda spridda mineralkorn i vilka ämnet i fråga är ett huvudelement. I praktiken innebär en spridd förekomst oftast att grundämnet i fråga ingår i fast löslighet. Det finns dock undantag, t ex guld som kan finnas spritt i form av enskilda små korn av relativt rent guld.

4.2 Zink som huvudelement

Faser där zink är huvudelement är i huvudsak kända från koncentrerade förekomster, mineraliseringar. Den viktigaste zinkmalmen är zinksulfid (spalerit och wurtzit) samt omvandlingsprodukter av dessa eller andra sulfidmineral: t ex zinkkarbonat (smithsonit) och zinksilikat (hemimorfit).

Beroende på de exakta betingelserna kan emellertid en rad olika zinkmineral bildas, och zinkmineral av intresse har sammanställts i Tabell 11. De kommer från ett antal källor [15,19-25]. I Referens [23] presenteras Petedunnite (CaZnSiO_6), som är ett nyligen upptäckt och mycket sällsynt mineral².

I pappret [26] görs en genomgång av alla tänkbara liknande mineral och deras omvandlingar i varandra. Syftet är naturligtvis att med detta visa att mineralet i fråga verkligen är nytt. Samtidigt ges en färsk redovisning av hur olika zinkmineral förhåller sig till varandra.

Av mineral som innehåller zink och järn tar man upp [26] franklinit samt magnetit (Fe_3O_4) med variabel sammansättning och inslag av zink i fast lösning.

Tillgängligheten för zink i några av mineralen i Tabell 11 visas i Figur 2. Jämviktskoncentrationerna har erhållits från termodynamiska beräkningar utom värdena för jord som grundar sig på uppmätta värden.

² Det finns bara ett prov i världen.

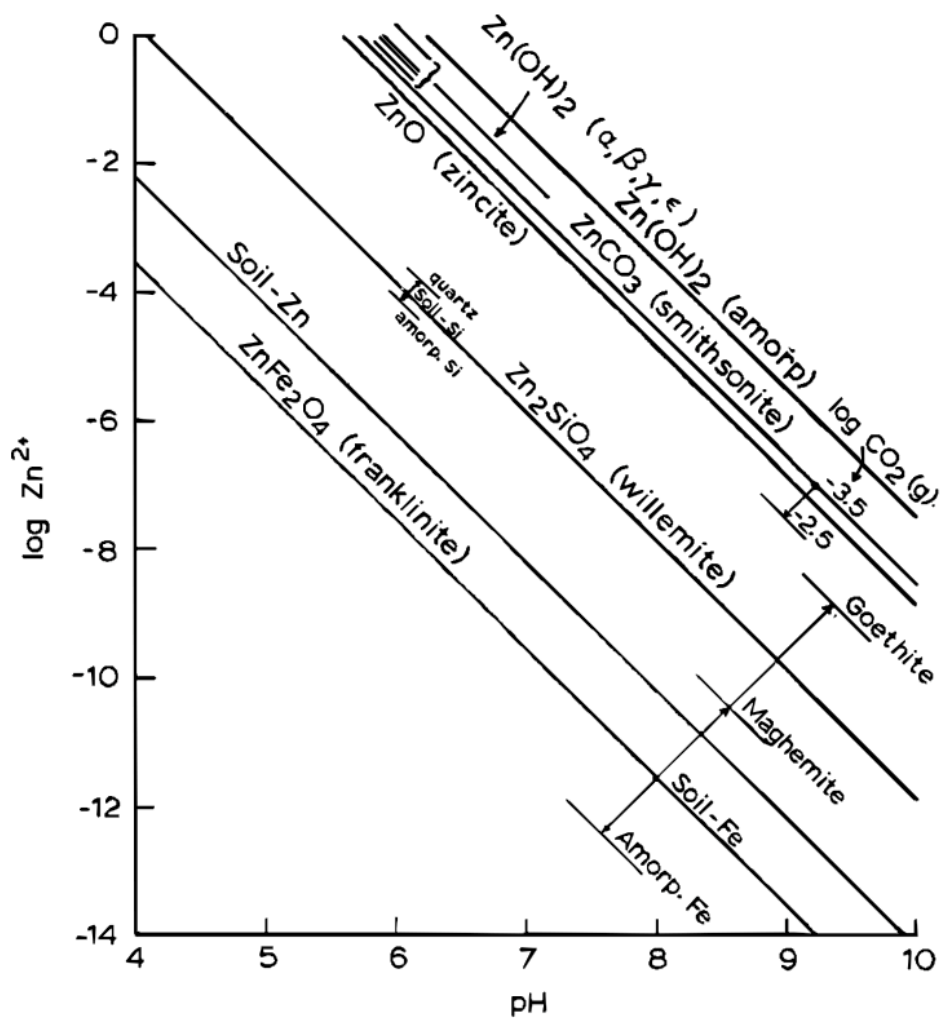


Fig. 13.1 The solubilities of several zinc minerals compared to soil-Zn.

Figur 2. Jämviktskoncentrationer för zinkjoner i vatten över några typiska i naturen förekommande mineral. Från [21]; samma diagram finns även i [15]. Notera att zinkkoncentrationen över franklinit är starkt avhängig av aktiviteten för järn, d v s i vilken form järn föreligger i fast fas.

Tabell 11. Zinkmineral av intresse.

Franklinit	$(\text{Zn, Fe, Mn})(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_4$, zink järn mangan oxid
Gahnit,	ZnAl_2O_4
Goslarit	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hardystonit	$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$
Hemimorfit	$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hopeit	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hydrozinkit	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
Jeffersonit	$\text{Ca}(\text{Mn,Zn,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$
Kalciumzinkat	$\text{CaZn}_2(\text{OH})_6$
Petedunnit	CaZnSiO_6
Smithsonit, zinkspat	ZnCO_3
Sphalerit	ZnS
Willemit	Zn_2SiO_4
Wurtzit	ZnS
Zacagnait	$\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Zinkhydroxid	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
Zinkit	ZnO
Zinkosit	$\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
I cementpasta med högt pH och utan särskilda namn	$6\text{CaO} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
	$6\text{CaO} \cdot 3\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
	$3\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

4.3 Zink i aska

4.3.1 Lakning

De allra flesta lakdata som finns avser färska askor. Detta gäller även torra askor där förändringen i materialegenskaper vid kontakt med vatten är som störst. Det finns betydligt färre data på åldrade askor och i bara enstaka fall finns det uppgifter på lakning före och efter åldring av delar av samma prov. Tekedos stående rekommendation inför mätning av lakegenskaper är att försätta med ca 50 viktsprocent vatten (till vattenkvot 50 % och vattenhalt ca 33 %), samt förvara provet i tättslutande kärl under minst en vecka.

I samband med klassningar har material kommit fram som avser dels helt färska askor, dels askor som åldrats under en vecka efter befuktning. Detta material redovisas i Tabell 12. Observera att de tester som gett upphov till dessa data inte särskilt avsett åldring, samt att det i allmänhet är olika prover (men från samma källa) som använts för testning med respektive utan åldring. Vissa av de prover som angetts som icke åldrade kan ha genomgått viss åldring ändå.

Tabell 12. Lakning (L/S 10) av fuktad aska som åldrats i en vecka jämfört med lakning av färsk aska. Halt i den fasta substansen visas också som jämförelse. Se texten beträffande felkällor.

Ämne	Lakning efter åldring i en vecka, L/S 10, mg/kg	Lakning färsk aska, L/S 10, mg/kg	Halt i askan mg/kg
Zn	0,44	32,5	7365
Zn	10,4	23	6900
Zn	0,39	18	6831
Zn	126	743	9460
Zn	1,84	90,2	10500
medelvärde	28	181	8211

Som framgår av tabellen minskar lakningen med ca en faktor tio redan med en veckas åldring.

Det finns också data från askor som åldrats under lång tid, ca 5 – 15 år, vilka redovisas i Tabellerna 13 och 14. De har erhållits från en särskild borrningskampanj vid Telge Återvinning AB varvid prover togs upp från fyra borrhål. Materialet är hämtat från Referens [5].

Tabell 13. Lakning (L/S 10) och totalhalter av zink i aska från Söderenergi AB som åldrats i ca 5-15 år på Telge Återvinning AB:s deponi i Tveta utanför Södertälje. Data från borrhåll i mg/kg.[5]

Djup	Lakning (L/S 10)	Totalhalter
0-1 m	0,01	203
2-3 m	0,02	194
4-5 m	0,01	179
6-7 m	0,01	144
8-9 m	0,01	123
11-12 m	0,01	204
13-14 m	0,01	271
15-16 m	0,02	519
16-17 m	0,01	519

Som framgår av Tabell 13 är lakningen av zink mycket låg. Det bör noteras att den angivits i milligram per kilo aska. Eftersom lakningen skett med L/S 10 skall man räkna med att 10 liter lakvatten använts för varje kilo aska, vilket innebär att halten zink i lakvattnet varit ca 1 mikrogram per liter i Tabell 13 och 40 – 13 000 mikrogram per liter i Tabell 12.

Detta kan jämföras med de undersökningar av naturliga grundvatten som Naturvårdsverket låtit utföra.[27] Deras data för zink redovisas i Tabell 14.

Tabell 14. Klassning av avvikelse för zink i grundvatten enligt Naturvårdsverket [27].

Benämning	Halt zink mikro-gram per liter
Ingen eller obetydlig avvikelse	< 100
Måttlig avvikelse	100 – 200
Påtaglig avvikelse	200 – 400
Stark avvikelse	400 – 700
Mycket stark avvikelse	700 -

En jämförelse mellan halterna i lakvattnet och data i Tabell 14 visar att halten zink i många fall är högre i grundvatten i mark jämfört med lakvatten från aska. Man skulle alltså, åtminstone teoretiskt, kunna tänka sig att zink skulle migrera från omgivande mark och in i askan.

Det kan vidare påpekas att avvikelse till följd av antropogena effekter (d v s mänsklig aktivitet) förekommer såväl uppåt som neråt. Spridning kring en punktkälla ger upphov till lokalt förhöjda halter i grundvattnet. Det sura nerfallet leder för södra Sveriges del till en ökad urlakning och en minskning av andelen zink i mark med ca 1 % årligen³, och totalt har under perioden 1949-1985 hälften av jordskiktets zink försvunnit.[28]

Omfattande studier har utförts för att förstå och om möjligt åtgärda zinkbrist i mark.[19-20] Zink är ett essentiellt ämne på liknande sätt som järn. Utarmningen är problematisk på sura jordar eftersom utlakningen från jord är proportionell mot vätejonkoncentrationen i kvadrat (se [20] Avsnitt 5.1). Detta gäller inte för aska som har en mycket stor buffertkapacitet gentemot försurning.

4.3.2 Termodynamiska beräkningar

Möjligheterna till termodynamiska beräkningar har utvecklats mycket starkt på senare år. Skälet är en kombination av god tillgång till räknepkapacitet och att olika forskare tar fram termodynamiska data samt sammanställer dessa till databaser.

Zink har ingått i många sådana beräkningar. I detta arbete redovisas dock endast ett par exempel.

Referens [29] handlar om “*Prediction of the leaching behaviour of waste mixtures by chemical speciation modelling based on a limited set of key parameters*” och identifierar kalciumzinkat ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) som det zinkmineral som skapar den termodynamiska jämvikten med porvattnet.

I Referens [30] “*Evaluation of environmental aspects of alternative materials using an integrated approach assisted by a database/expert system*” anges motsvarande mineral vara zin-

³ Uppgiften gäller skogsmark. För jordbruksmark påverkas zinkhalten även av konstgödsling.

koxid (zinkit, ZnO) och zinksilikat (willemit, Zn₂SiO₄). Det anges emellertid vidare att “Zn solubility in MSWI bottom ash may be described equally well by Zn absorption and surface precipitation onto Fe/Al-(hydr)oxide surfaces”. På svenska: “zinklöslighet i bottenlagg från sopförbränning kan beskrivas lika väl med en modell som innebär att zink absorberas och fälls ut på ytan av järn/aluminium(hydr)oxider”.⁴

Termodynamiska beräkningar kan numera regelmässigt ge matematiskt goda anpassningar mellan data, inklusive lakdata, och justerbara parametrar vilka förfinas. För korttidsdata och motsvarande korttidsprocesser svarar anpassningarna mot reaktioner med små andelar av den totala mängden fasta ämnen.[31]

Intresset fokuseras emellertid av naturliga skäl mot långtidsförlopp, se t ex [32]. I enlighet med detta har i viss utsträckning data samlats från försök i laboratorie- och fältskala i tidsskalor som sträcker sig över loppet av några år. I vilken mån extrapolationer till långa tider (>50 år) faktiskt kommer att svara mot verkligheten är naturligtvis svårt att visa. Det finns dock en medvetenhet[31] om att ytterst stor försiktighet bör tillämpas om resultat från termodynamiska beräkningar avseende specier i lösning skall tillämpas för uppskattning av huvudsammansättningen hos det fasta materialet.

Ingen källa har påträffats som gör anspråk på att utifrån lakdata och termodynamiska beräkningar ge något närmare besked om den huvudsakliga mineralsammansättningen (vilken ju är grunden för klassningen), och särskilt inte för längre tider.

4.3.3 Diskussion

Även om termodynamiska beräkningar har sina begränsningar så som beskrevs i Avsnitt 2.1 kan en jämförelse med stabilitetsdata ändå tjäna sitt syfte. Jämviktskoncentrationer för zinkjoner i vatten över några typiska i naturen förekommande mineral visas i Figur 2.

Av de mätdata som redovisats i Avsnitt 4.3.1 är de i Tabell 13 från Tveta av särskilt intresse dels eftersom askorna är ordentligt åldrade, dels eftersom pH-värdet, som ligger kring pH 9, ligger inom det område som visas i Figur 2. För jämförelsen behöver omräkning göras till molaritet. 0,01 mg/kg torrsbstans motsvarar 0,001 mg/liter laklösning och $1,6 \cdot 10^{-8}$ moler per liter, d v s $^{10}\log[\text{koncentrationen Zn}^{2+}] = -8,8$.

Värdet ligger alltså nära det för willemit (Zn₂SiO₄) samt inom det område där man kan förvänta sig att träffa på franklinit. Detsamma kan enligt Avsnitt 13.2 i [21] sägas om jord-Zn. Värdena understiger kraftigt dem för zinkoxid (zinkit, ZnO) och zinkkarbonat (zinkspat, även kallad smithsonit, ZnCO₃).

⁴ Liknande arbete avseende sediment [24] har dock pekat entydigt på järnhaltiga mineral.

Det är viktigt att notera att de lägsta värdena för lakningen har erhållits för de prover som har de lägsta pH-värdena. Enligt Figur 2 skulle motsatsen förväntas, d v s att lösligheten ökar med ca en faktor 100 för varje sänkning av pH med ett steg.

Skälet till det som observerats är att pH-sänkningen inte uppkommit genom att man så att säga bytt vatten, utan genom att materialet självt omlagrats så att de flesta ämnen bundits betydligt hårdare och att alkaliniteten också avsevärt reducerats i samma process. Se Referens [5] för mera detaljer.

De flesta askor har således sådana sammansättningar att det finns stöd för antagandet att zink binds till franklinit eller motsvarande svårslösligt skikt-silikat under loppet av månader och år.

4.4 Zink i jord

Allmänt

Information om zink har påträffats i ett antal källor. Tre av dessa innehåller huvuddelen av materialet och redovisas därför under separata underrubriker i det följande.

Kemiska jämvikter i mark, från [21]

Zink avhandlas i kapitel 13 i [21]. Källan anger att franklinit kan vara det mineral som svarar för lösligheten för zink, så som den framstår i jord (soil-Zn). "Soil-Zn" förväntas variera för olika jordar beroende på den kemiska aktiviteten för järn-III. Franklinit kan tänkas vara amorf samt ha variabel sammansättning.

Samtliga av mineralen zinkhydroxid, zinkoxid, zinkkarbonat är alltför lösliga för att vara beständiga i mark, se Figurerna 2 och 3. Mineralen willemitt (Zn_2SiO_4) har en intermediär löslighet, men även det är alltför lösligt för att svara mot "soil-Zn" i de flesta jordar.

Mineralet hopeit ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) kan enligt [21] tänkas ha potential för att förklara de låga zinkhalterna i grundvatten. En närmare analys visar emellertid att vid normala till förhöjda pH-värden så binds fosfor i stället till kalcium varför mera lättlösliga mineral tar över. Det kvarstår således att bland zinkmineralen är det bara franklinit och liknande som stämmer med de observerade lösligheterna.

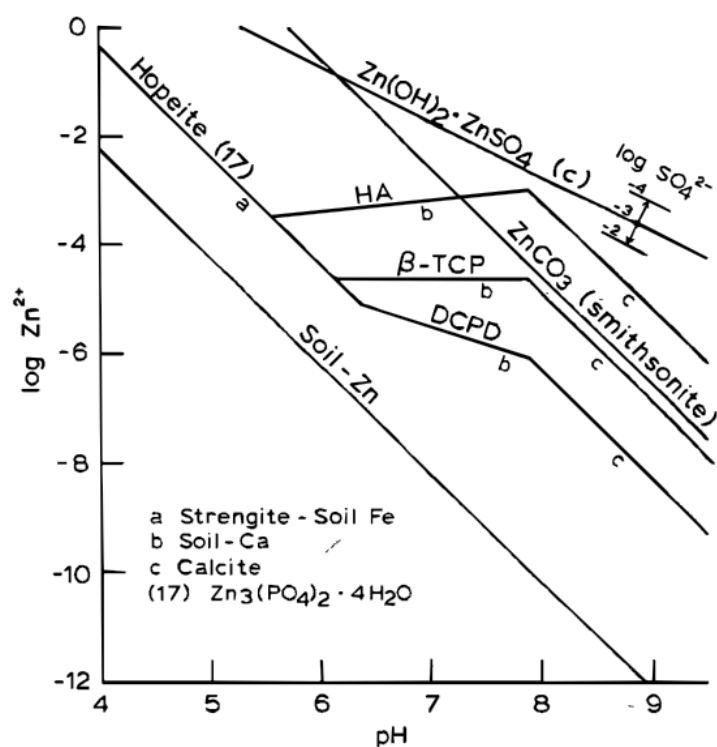


Fig. 13.2 The solubilities of hopeite and $\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4(\text{c})$ compared to other zinc minerals when phosphate is fixed by various iron and calcium phosphates (drawn for $\text{CO}_2(\text{g}) = 0.0003 \text{ atm}$).

Figur 3. Lösligheter för zink i närvaro av fosfor och svavel, från [21], se text.

Zink i jord och växter, från [19]

Från kapitel 1 i [19]. Halten zink i porvatten i mark är lägre än vad som svarar mot lösligheten för alla naturligen förekommande zinkmineral. De är alltså instabila i mark. Ett undantag till detta är franklinit, men det finns inga bevis⁵ på att detta mineral förekommer i jord.

Isotopförsök har visat att endast en bråkdel av totalhalten är utbytbar inom en tid av några dagar. Det handlar om typiskt ca 5 % och som mest ca 15 %.

Från kapitel 2 i [19]. Sorbtion av zink i jord är mycket starkt beroende av pH. Dock har reaktioner med järnoxider en ännu större betydelse. (Jämför med Avsnitt 4.3.3)

⁵ Andra källor har dock identifierat sådana förekomster. I själva verket handlar det rimligen om vad som kan anses vara Franklinit. Som tidigare nämnts är Franklinit en spinell och det föreligger en mycket stor grad av utbytbarhet för olika ämnen i dessa faser. Utbytbarheten gäller i stort bara vid bildning och upplösning.

Zink i miljön, från [20]

Från kapitel 1 i [20]. Det huvudsakliga zinkmineralet i de malmer som utvinns är zinksulfid (zinkblände). Zinksulfider oxideras lätt i luft och bildar då ett antal sekundära mineral, se Tabell 11.

Från kapitel 2 i [20]. Olika försök med fraktionering av jordmaterial har visat på kraftigt förhöjda zinkhalter för den fraktion som innehåller järnoxid. Försök har visat att 30 till 60 % av totalt ingående zink har påträffats i järnfraktionen och 20 – 45 % i lermineralfraktionen.

I naturen förekommer zink i fast lösning i silikater med variabel sammansättning, men inte som rent zinksilikat.

Många forskare har kommit fram till att höga andelar zink förkommer i järnoxidfraktioner, och att zink antagligen blev inneslutet när materialet bildades.

Nivåerna zink i porvatten i jord är extremt låga.

Zink absorberas starkt på leror. Det har till och med framförts att zink som sorberats på montmorillonit (handelsnamn bentonit, en smektit, d v s ett skikt-silikat) byggts in i silikatskelettet i oktaedrisk koordination och därmed blivit i praktiken otillgängligt för utbyte.

Ännu starkare binds dock zink till järn- mangan- och aluminiumoxider, och särskilt till geler.

Från kapitel 9 i [20]. Kapitlet beskriver relativt ingående och tydligt vilken betydelse medfällning har. I och för sig handlar kapitlet om karbonater men effekterna är likartade för alla mineralsystem. Om fördelningskoefficienterna har sådana värden att zink anrikas i en fas som fälls ut så sker en successiv utarmning av vattenfasen till mycket låga värden.

Om zinkkarbonat, från [33]

Från Referens [33]. De termodynamiska egenskaperna hos hydrozinkit ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) har bestämts. Stabilitetsområden framgår av predominansdiagram (Pourbaixdiagram) i Figur 4. Som framgår av figuren minskar lösligheten för zinkmineralen med ökad karbonatisering. Se även Figur 3. Effekten är dock måttlig.

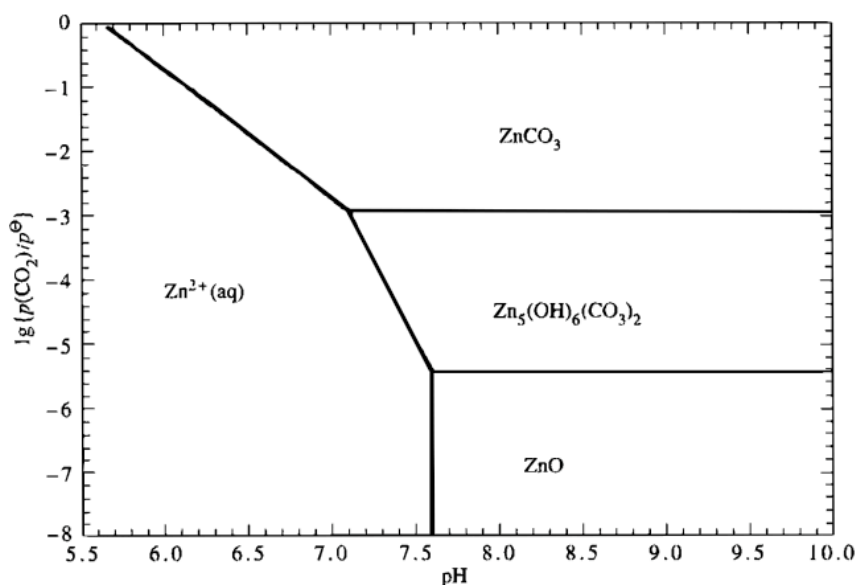


FIGURE 4. Two-dimensional predominance diagram for $(\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ at $T = 298.15 \text{ K}$ and $\alpha(\text{Zn}^{2+}) = 10^{-4}$ with $\lg\{p(\text{CO}_2)/p^0\}$ plotted against pH.

Figur 4. Stabilitetsområden för systemet $(\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$, från [33]

4.5 Zink i alkaliska system

Källorna i Avsnitt 4.4 ovan redovisar absorption av zink till mark under vanligen förekommande betingelser, d v s bl a pH-värden kring neutrala. Därför har informationssökningen även avsett system med högre pH-värden.

Från Referens [22]. Endast en ringa del av zinken går i lösning i betongpasta – minst en storleksordning mindre än för zinkoxid. De huvudsakliga faser som bildas är $6\text{CaO} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $6\text{CaO} \cdot 3\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ och $3\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Från Referens [26]. Cement används i hela världen för att stabilisera farligt avfall, och därmed har forskning också bedrivits med syfte att förstå hur olika potentiellt farliga ämnen binds i aktuell miljö. För zink har ett antal författare fört fram att kalciumzinkat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6$) skulle kunna bildas. Det finns också tecken som tyder på att detta är en intermediär fas, eftersom den inte kunnat identifieras efter några dagar. Mätningarna med XAFS indikerade att zink förelåg som hemimorfit.

5 FÖREKOMSTFORMER FÖR ZINK – EXAFS

5.1 Inledning

Detta Avsnitt (d v s Avsnitt 5) handlar om undersökningar med EXAFS som står för Extended X-ray Absorption Fine Structure (d v s finstruktur för röntgenabsorption som utsträckts till högre energier än frigörelseenergin). Bara en källa har påträffats som redovisar undersökningar av jord utan ”tillsats” av förorening. Det är viktigt att beakta att det finns en principiell skillnad mellan å ena sidan naturligt innehåll av zink som funnits med från det att jorden bildades och å andra sidan zink som tillförts i efterhand.

I förorenade jordar och sediment kan zink därför vara bundet på ett annorlunda och lösare sätt i jämfört med zink som ingått när jordmaterialet i fråga ’bildades. För askor är zink med redan i bränslet och reagerar med övriga ämnen dels i pannan, dels under omvandlingarna (diagenesen) efteråt när askan kontaktas med luft och vatten. Zink som tillförts efter det att jorden bildats kan förväntas bindas företrädesvis på ytan. Vissa mineral, främst skiktmineral med kisel och aluminium och kisel i skikten medger jonbyte mellan skikten. Detta gäller främst envärda joner men kan i viss utsträckning förekomma även för tvåvärda såsom zink.

Zink i förorenade jordar och sediment har ändå tagits med i denna rapport eftersom de studerats med EXAFS-metodik. Några motsvarande studier för askor eller rena jordmaterial har inte påträffats.

Det är inte heller invändningsfritt att utgå från data för en jord som saknar ”förorening”. Det är nu åtskilliga decennier sedan man upptäckte att zink är ett essentiellt näringsämne och att gröda ofta gynnas av tillförsel av zink. Zink ingår därför i olika konstgödningsmedel, och man bör ha detaljerad kunskap om en jords historik för att kunna veta om den är opåverkad av antropogent tillförd zink.

5.2 Om EXAFS-metodiken

Detaljerad kunskap om bindningsförhållanden för tung- och övergångsmetaller kan i dag erhållas med μ -EXAFS-metodik. Detta gäller även ämnen som inte har en hög grad av fjärrordning, som förekommer i låg halt och som bara förekommer i små och enstaka korn (något tiotal kvadratmikrometer). Även om den bakomliggande principen varit känd i många decennier är det först under de senaste ca tio åren som man praktiskt och teoretiskt fått fram de verktyg som behövs för att kunna få fram detaljer i bindningsförhållanden för zink i t ex förorenad mark och sediment. Bara ett fåtal rapporter har påträffats och ingen är äldre än ca fem år.

Mikro-EXAFS är en del av XAFS- metodiken där XAFS står för X-ray Absorption Fine Structure (d v s finstruktur för röntgenabsorption). Det skulle föra för långt att här närmare redogöra för tekniken utan hänvisning görs till Referenserna [34-36]

Metodiken går ut på att man slår ut (frigör) de hårdast bundna elektronerna med röntgenstrålning. För EXAFS, där bokstaven E står för extended (utsträckt, bortanföriggande) handlar det om en energi som överstiger bindningsenergin med 20-30 eV [35]. Anordningen är utformad så att röntgenstrålningen som når provet har en viss energi i varje givet ögonblick. Denna ändras över tid och man registrerar absorptionen som funktion av energin. Variationerna uppkommer till följd av att den elektron som slås ut växelverkar något med omkringliggande atomer, och att denna växelverkan ändras med energin som ett resultat av den utslagna elektronens vägegenskaper.

Ett vanligt röntgenrör (som man t ex använder för röntgenkristallografi) duger inte för sådana här tillämpningar främst därför att energin hos strålningen inte kan varieras, men också beroende på att intensiteten blir för svag. I stället måste en partikelaccelerator användas. En sådan ger ett brett röntgenspektrum som man sedan gör monokromatiskt med hjälp av diffraktion i särskilda kristaller. Genom att vrida kristallerna kan man svepa i energi hos den röntgenstrålning som når provet.

Genom särskilda föranstaltningar kan man ordna så att mätningarna avser bara en mycket liten del av provet, några tiotals kvadratmikrometer. Benämningen på metodiken blir då μ -EXAFS. I praktiken använder man röntgenmikroskop för att välja ut vilka punkter man vill undersöka med μ -EXAFS.

Det finns två alternativa metodiker för tolkning och utvärdering, en teoretisk och en praktisk.

Sedan några år kan man utgående från antaganden om atomarrangemanget i närzonen teoretiskt räkna ut EXAFS-spektra, vilka sedan kan jämföras med de som erhållits experimentellt.[36] Bidraget är störst för de atomer som ligger närmast och avtar med ökat avstånd. Det blir normalt försumbart för avstånd större än någon eller några nanometer.

Man kan också mäta upp EXAFS-spektra för kända substanser och sedan bestämma vilket eller vilken kombination av spektra som ger bästa överensstämmelsen med experimentella data för provet.

Eftersom de referenssubstanser som man kan få tag på ofta är rena faser kan det vara frestande att tolka data som att man också har samma faser i sitt prov. Detta kan emellertid vara vilseledande eftersom det man mäter bara är närmaste omgivningen. Om man har variabel sammansättning, och särskilt om de olika atomslagen som byts mot varandra är ungefär lika tunga kan man förvänta sig att skillnaden blir liten. Däremot kan den upptäckas om skillnaden i atomnummer är stor som t ex mellan magnesium och zink.[37]

Eftersom det område som metodiken känner av är så litet kan graden av substitution (fast lösning) komma att underskattas. Det är väl känt att t ex en sk homogent legering av två metaller

inte har de olika atomslagen godtyckligt fördelade, utan det förekommer kluster med förhöjda halter av det ena och det andra atomslaget.

5.3 Förorenad mark

Jord som förorenats under 100 år med orenat avloppsvatten

Referens [37] avser undersökning av mark som bevattnats med obehandlat avloppsvatten under hundra år och därför kommit att innehålla förhöjda halter av zink (1 103 mg/kg), bly (535 mg/kg) och koppar 290 mg/kg). Dessa extraherades med olika lösningar och resultatet utvärderades bl a med EXAFS och μ -EXAFS.

Jordfraktionen < 2 mm hade följande sammansättning (räknat som enkla oxider): 79,6 % SiO₂, 3,4 % CaO, 2,5 % Al₂O₃, 0,6 % K₂O, 2,0 % Fe₂O₃ och 0,6 % P₂O₅. En jämförelse med tabellerna 1 (berg) samt 5 och 7 (askor) visar att halten kisel är mycket hög och den av övriga element i motsvarande grad lägre.

Den kemiska sammansättningen hos jordmaterialet framgår av Tabell 15. Värdena har omräknats för att jämförelse skall kunna göras med andra jordmaterial.

Som framgår av tabellen har jorden en mycket hög halt av kisel, vilket föreligger huvudsakligen som kvartssand. Finfraktionen är den mest reaktiva, och den har en zinkhalt som är ca 20 gånger högre än kvartssandens. Jämförelse med Tabellerna 5, 6, 8 och 9 indikerar att sammansättningen av huvudämnen i finfraktionen liknar den i askor. Även föroreningshalterna i finfraktionen ligger på nivåer som förekommer i askor.

EXAFS-mätningar gjordes på ett antal punkter och såväl före som efter extraktion med olika komplexbildare. Jämförelse gjordes med stöd av en databas som innehöll ett stort antal naturliga och tillverkade zinkmineral. Principalkomponentanalys och minstakvadratförfining användes för att identifiera vilka kombinationer av faser som bäst svarade mot mätdata. Resultatet av utvärderingen har sammanställts i Tabell 16.

Identifieringen av järnhydroxid och skiktsilikater som huvudvärdar för zink i Tabell 16 stämmer mycket väl överens med det som redovisats i Avsnitt 4 och som grundar sig på andra metoder. I Referensen [37] dras slutsatsen att skiktsilikatet bildats ur zink och kisel i porvattnet.

Den höga halten zinkfosfat kan tänkas ha samband med att fosfathalten i lerfraktionen är kanske ca en tiopotens högre jämfört med aska⁶. Dessutom är det känt att närvaro av levande organismer leder till att zink i marken omvandlas till fosfat.

I Referensen [37] anges att wilemit bara bildas vid hög temperatur och att det därför antas ha antropogent ursprung, t ex damm från smältverk.

⁶ Detta stämmer antagligen inte för aska från förbränning av rötslam.

Samma analys och antagande görs för gahnit, men med det tillägget att detta mineral också bildats sekundärt i gruvavfall samt kan syntetiseras i laboratorium genom nedbrytning av ferrihydrit.

Tabell 15. Sammansättning hos jordmaterialet i Referens [37] räknat som oxider av huvudelementen. Uppgifterna i tabellen är omräknade från Tabell 3 i [37].

	Sand	Silt	Lera
Kornstorlek mm	2 – 0,05	0,05 – 0,002	< 0,002
Viktsandel av %	69	23	8
Huvudelement i % av jorden totalt			
SiO ₂	62,88	14,33	2,39
CaO	0,78	1,87	0,75
Al ₂ O ₃ ,	0,68	1,10	0,73
K ₂ O	0,20	0,29	0,10
Fe ₂ O ₃	0,50	0,78	0,72
P ₂ O ₅	0,12	0,25	0,23
Huvudelement i % av aktuell fraktion			
SiO ₂	91,1	62,3	29,9
CaO	1,1	8,1	9,4
Al ₂ O ₃ ,	1,0	4,8	9,1
K ₂ O	0,3	1,3	1,3
Fe ₂ O ₃	0,7	3,4	9,0
P ₂ O ₅	0,2	1,1	2,9
Spårelement i ppm räknat på jorden totalt			
Zn	188	452	463
Cu	52	136	102
Pb	80	230	225
Spårelement i ppm räknat på aktuell fraktion			
Zn	272	1 966	5 791
Cu	76	593	1 269
Pb	116	1 000	2 809

Tabell 16. Sammanställning av resultat från tolkning av EXAFS-data.[37].

Namn	Andel vikts-%	Kemisk formel
Zn-sorberad ferrihydrit	Ca 30	Fe ₂ O ₃ · ½H ₂ O (ungefärlig formel)
Zinkfosfat	28	Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 2H ₂ O
Zinkhaltig kerolit	24	Si ₄ (Mg _{1.65} Zn _{1.35})O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O
Willemit	11	Zn ₂ SiO ₄
Gahnit	< 10	ZnAl ₂ O ₄

Gahnit är en spinell och kan ha en starkt varierande sammansättning med fast löslighet. Geologen Pete Dunn (Se Referens [23]) har en särskild hemsida med en mängd information om zinkmineraliseringarna av i Jew Jersey där även mineralet franklinit förekommer. Där hänvisas till⁷ en artikel [38] som redovisar att det finns i princip full utbytbarhet mellan zink, järn och mangan. Innan man visat den fulla utbytbarheten ansågs Dysluit som förekommer på samma fyndplats vara ett särskilt mineral, och i en analys anges innehållet bestå av "järnoxidul 12,55 %, zinkoxid 16,80 %, manganoxidul 7,60 %, jernoxid 27,93 % och lerjord⁸ 30,49 %".[39]

Det kan tilläggas att halten humus i den aktuella jorden var hög samt att denna bara innehöll obetydliga halter zink.[37]

Jord som förorenats av utsläpp från ett smältverk

Referens [40] avser undersökningar av förorenad jord från omgivningen till ett smältverk. På grund av de höga halterna av metaller som släppts ut (bl a zink, kadmium och bly) hade 135 hektar tidigare saknat vegetation. År 1990 hade jorden på en mindre del av denna yta behandlats med cyklonaska från förbränning av kolavfall varefter området kunnat vegeteras. Askan innehöll en hög andel modifierat aluminiumsilikat, som antogs binda till tungmetallerna.

Mätningar med bl a EXAFS utfördes på prover såväl före som efter extraktion. Tolkningen av upptagna data gjordes med stöd av en empirisk databas med såväl naturliga som syntetiska mineral.

Resultatet av arbetet var att 30 – 50 % av ingående zink förekom som sådana mineral som ingår i det damm som släppts ut från smältverket, d v s willemit (Zn_2SiO_4), hemimorfit ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) och gahnit⁹ ($ZnAl_2O_4$). Återstående 50 - 70 % av ingående zink ingår i nybildade mineral såsom en icke närmare preciserad dubbeloxid med övergångsmetall och aluminium (jord som inte behandlats med aska) samt zinkinnehållande skikt-silikat (jord som behandlats med aska).

Inga slutsatser kan dras baserade på frånvaron av järnhaltiga zinkinnehållande mineral (vilka ingick i analysen) eftersom ingen uppgift förekommer om järnhalten i jorden och askan.

5.4 Förorenade sediment

Fyto- och fosfatstabiliserade muddermassor

Referens [41] handlar om EXAFS-undersökningar av fyto- och fosfatstabiliserade muddermassor från kanaler. Fytostabilisering innebär att miljö- och hälsostörande ämnen fastläggs genom odling av växter. Fosfatstabilisering gjordes med tillsats av hydroxylapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)

⁷ Adressen till denna uppgift är <http://franklin-sterlinghill.com/palache/gahnite.stm>.

⁸ D v s aluminiumoxid med modernt språkbruk. Grundämnet aluminium hade då ännu inte fått sitt namn.

⁹ Som just påpekats kan emellertid gahnit förekomma som lågtemperaturmineral.

och thomasfosfat från stålverk. Muddermassorna hade lagts upp på omgivande mark, vilket innebär potential för störning av hälsa och miljö genom spridning av tung- och övergångsmetaller.

Sedimenten hade följande kemiska bruttosammansättning räknad som oxider: 68,3 % SiO₂, 6,9 % CaO, 4,8 % Al₂O₃, 2,4 % Fe₂O₃ och 0,7 % P₂O₅. Föroreningshalterna uppmättes till följande räknat som element: 4 700 viktsppm zink, 700 ppm bly, 123 ppm kadmium och 150 ppm koppar.

Mätning med EXAFS samt utvärdering utfördes genom principalkomponentanalys och minstakvadratförfining samt jämförelse med en databas med experimentellt upptagna jämförelsespektra.

Resultaten av uttolkningarna av EXAFS-mätningarna är som följer:

- Zink i obehandlat och ovegeterat sediment förelåg som spalerit (ZnS) ca 50 %, zinkinnehållande ferrihydrit (Fe₂O₃ · ½H₂O, ungefärlig formel) ca 40 % samt zink-aluminiumhydrotalkit (Zn₂Al(OH)₆(CO₃)_{0.5} · nH₂O) och zinkinnehållande skiktsilikat ca 20 %.
- I fosfatbehandlade men ovegeterade sediment minskade andelarna spalerit och zinkinnehållande ferrihydrit med vardera 10 – 20 procentenheter, vilka ersattes med zinkfosfat.
- I närvaro av växter upplöstes spaleriten nästan helt och zink kom i stället att föreligga som fosfat ca 40 - 60 % samt zink-aluminiumhydrotalkit och zinkinnehållande skiktsilikat ca 20 – 40 %.

Arbetet innefattade också termodynamiska beräkningar vilka bland annat visade att halten zink i porvattnet understeg (de inkongruenta¹⁰) lösligheterna för vissa enkla zinkmineral såsom zinksulfid och zinkkarbonat.

Jordtäckta muddermassor

Referens [13] handlar om EXAFS-undersökningar av jord över vilken man lagt upp muddermassor från kanaler. Muddermassorna var kontaminerade med nedfall från smältverk och innehöll 6 600 viktsppm zink. Färskt uppmuddrat sedimentet innehöll spalerit (ZnS) samt zinkit (ZnO) och wilemit (Zn₂SiO₄). Efter uppläggningsen mobiliserades zink genom att zink i löst form samt i form av små partiklar som innehöll spalerit (ZnS) och franklinit (ZnFe₂O₄) fördes vidare till den underliggande jorden med regnvattnet.

¹⁰ Att en upplösning är inkongruent innebär att andra fasta faser bildas samtidigt.

Mätning med EXAFS samt utvärdering utfördes genom principalkomponentanalys och minstakvadratförfining samt jämförelse med en databas med experimentellt upptagna jämförelsespektra.

Resultaten av uttolkningarna av EXAFS-mätningarna är som följer:

- I den okontaminerade jorden ingår zink huvudsakligen som skiktssilikatmineral och till en mindre del som zinkkromit (ZnCr_2O_4), turbostratisk birnessit ($\delta\text{-MnO}_2$ i vilken zink sorberats) och zink-substituerad götit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
- I den övre delen av den kontaminerade jorden ingick zink huvudsakligen ($60 \pm 10 \%$) som zinksulfid samt som järnoxidhydroxid i vilken zink sorberats och zink-järn-siktssilikat, vardera ca $20 - 30 \pm 10 \%$. Även mindre andelar franklinit (ZnFe_2O_4) samt zink-birnesit och zink-götit konstaterades.

5.5 Jordbruksmark

Referens [42] handlar om EXAFS-undersökningar naturlig speciering av zink i jordbruksmark.

Provet hade följande kemiska makrosammansättning i viktsprocent:

SiO₂	Fe₂O₃	Al₂O₃	MnO	K₂O	TiO₂	MgO	Na₂O	P₂O₅	CaO
60,3	13,2	12,2	1,69	1,66	0,76	0,65	0,60	0,30	0,15

Zinkhalten uppgick till 128 mg/kg. Det anges inte i artikeln om zinkinnehållet är naturligt eller antropogent.

EXAFS-mätningar gjordes dels på ett antal punkter vilka identifierats med röntgenmikroskop, dels på materialet som helhet. Jämförelse med referensspektra gjordes dels med stöd av en databas som innehöll ett stort antal naturliga och tillverkade zinkmineral, dels med teoretiskt beräknade spektra. Vidare användes kompletterande experimentella metoder samt principalkomponentanalys och minstakvadratförfining för att identifiera vilka kombinationer av faser som bäst svarade mot mätdata.

Resultaten av uttolkningarna av EXAFS-mätningarna är som följer:

- Följande faser identifierades (främst på enskilda punkter i provet): spalerit (ZnS), zinkkromit (ZnCr_2O_4) (se kommentar nedan), zinkhaltigt skiktssilikat och litioforit (se nedan), samt zinkinnehållande ferrihydrit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ungefärlig formel) eller zinkfosfat.
- Studier över hela provvolymen visade att zink huvudsakligen föreligger i skiktssilikater och att övriga former bara svarar mot $< 10 - 20 \%$ sammantagna.

Litioforit preciseras inte närmare i artikeln. Enligt [43] har mineralet fått sitt namn p g a att det kan innehålla någon procent litium (som annars förekommer mycket spritt i jordskorpan). Mineralen kan ha starkt varierande sammansättning. Referens [43] anger följande två exempel (i viktsprocent):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CuO	BaO	K ₂ O	Li ₂ O
	10,54	1,48	55,12	1,74	2,78	0,73	1,23
0,30	23,84	0,96	48,15				3,30

Identifieringen av zinkokromit grundar sig på en jämförelse mellan gahnit (ZnAl₂O₄), franklinit (ZnFe₂O₄) och zinkokromit (ZnCr₂O₄). De har alla samma typ av kemisk uppbyggnad (spinellstrukturer) och har likartade spektra med EXAFS. Spektra för de ideala sammansättningarna beräknades teoretiskt och dessa spektra jämfördes med de experimentella, varvid likheten med zinkokromit befanns vara störst.

Det är förståeligt att man vill göra en sådan jämförelse med spektra som tydligt skiljer sig åt, och det kan även finnas beräkningstekniska skäl för att använda ideala sammansättningar. Emellertid är det väl känt att spineller ofta har variabel sammansättning och ovan har diskuterats relationen och den fasta lösligheten för bl a järn i gahnit. Motsvarande gäller t ex för zinkrik kromit där det anges [44] finnas en mycket stor och kanske obegränsad löslighet för järn och zink i kromit – zinkokromit (d v s mellan ZnCr₂O₄ och FeCr₂O₄). Den empiriska formel som anges i [44] är (Zn_{0,51}Fe_{0,49})_{Σ1,00}(Cr_{1,12}Al_{0,68}Fe_{0,20})_{Σ2,00}O₄, d v s en järn- och aluminiumrik zinkokromit.

Det kan alltså vara rimligt att anta att den zinkokromit som identifierats i [42] i själva verket innehåller även aluminium och järn.

6 DISKUSSION OCH SLUTSATSER

Eftersom bedömningarna i denna rapport skall innefatta långsiktiga ekotoxiska effekter i aska – ett material som genomgår kemisk omvandling (diagenes) – tillämpas strategin att dels söka förstå mekanismer, dels identifiera analogier för vilka långtidsegenskaperna är kända.

Fokuseringen mot långsiktiga ekotoxiska effekter innebär att förutsättningen för analysen är att askan får tillfälle att härda / åldras under ett antal veckor eller månader.

Analogierna skall sammantagna kunna utgöra en grund för att belysa hur askor uppträder på lång sikt. I denna rapport används främst olika naturliga jordmaterial tillsammans med en analys av likheter och skillnader i förhållande till askor. För att täcka även högre pH-värden som kan förekomma i vart fall innan askan åldrats ordentligt har även jämförelser gjorts med cement- och kalkbruk av olika slag. I sammanhanget bör beaktas att kalk- och cementbaserade material är kända sedan romartiden.

De uppgifter som sammanställts pekar på att halterna zink i porvattnet är mycket låg för samtliga dessa material. Ingenting har påträffats som skulle ge anledning att förmoda eller misstänka att tillgängligheten skulle vara högre i aska jämfört med jord. Däremot kan förmodas att förhöjda pH-värden kan ge aska en lägre tillgänglighet. De data som finns tillgängliga pekar också på en lägre tillgänglighet för zink i aska jämfört med jordmaterial.

Data från ett stort antal källor pekar entydigt på att den verkliga tillgängligheten i aska och jord är väsentligt lägre än vad som svarar mot lösligheten för de flesta enkla mineral där zink ingår som ett huvudämne. Undantag är franklinit och liknande mineral (spineller) med järn, mangan, aluminium och krom samt skikt-silikat med bl a magnesium, järn och bly.

Zink i mark och andra jordmaterial har studerats under ett flertal decennier med traditionella tekniker. Dessa har entydigt identifierat spinellliknande mineral med samt vissa typer av skikt-silikater (glimrar) som de som i första hand binder zink. De studier som genomförts – liksom över huvud taget grundämnenas upptäckshistoria[18] – pekar på att det är de ämnen som förekommer i de högsta halterna i ett jordmaterial eller en aska som styr vilka faser som bildas. Ämnen som förekommer i låga halter bildar ofta inte några särskilda ”egna faser” utan ingår i fast lösning med huvudämnena. Detta gäller enligt [42] särskilt för zink som är mera benäget att gå in i ett antal olika typer av faser jämfört med t ex järn och bly.

Denna slutsats stöds och förstärks av de nyare EXAFS-studier som kommit ut. Här redovisas detaljerad information om hur zink binds till de nyss nämnda typerna av faser. Det finns vissa motsägelser i detta tidiga material och allt är sannolikt inte helt rätt (eller har uppfattats helt korrekt av läsaren), men huvudbilden är klar. Zink binds till jordmaterial på sätt som motsvarar de uppmätta låga tillgängligheterna.

Vad bör då denna kunskapssammanställning och dessa slutsatser innebära för hur vi bedömer zink i samband med klassning enligt avfallsförordningen?

Naturvårdsverket har i sin rapport Zink i miljön [17, Avsnitt 5.4] analyserat frågan om zinköverskott och giftverkan och kommit fram till följande:

”Att ange några ’kritiska’ gränsvärden för toxisk zinkhalt i marken är knappast möjligt utan en god kännedom om flera andra markegenskaper som påverkar zinkens löslighet och biologiska tillgänglighet. Hit hör bl a pH-värde, lerhalt, humushalt och fosfattillgång. Med jordens torrsvikt som beräkningsgrund är kännedom om humushalten helt nödvändig, eftersom denna i hög grad påverkar jordens volym vikt och utbyteskapacitet för katjoner. Detta beaktas tyvärr oftast inte vid halt- och gränsvärdesangivelser på markprov. Ett sätt att kringgå dessa svårigheter är att beräkna halten i förhållande till den förväntade (’bakgrunden’) i respektive typ av jord, något som dock fordrar en god kännedom om normalvärden med olika extraktionsmetoder. Erfarenheten visar, att koncentrationen av zink i lättlöslig/utbytbar form i flertalet jordar (undantag kan finnas!) måste tiodubblas innan några mätbara negativa effekter på växter eller vegetation uppkommer. Zink har en förhållandevis låg växttoxicitet, men man bör hålla i minnet att tidiga stadier av zinkförgiftning är svåra att diagnosticera.”

Med andra ord är det inte halten zink i jorden som är det avgörande utan om det är lättlösligt/tillgängligt för olika organismer. Eftersom denna enligt ovan är låg för askor borde egentligen inte någon ytterligare analys behöva göras.

Om man ändå vill ha en referenssubstans utpekad för att kunna hantera zink och ekotoxicitet på liknande sätt som man gör för de kvantifierade kriterierna i avfallsförordningen föreslås följande.

Den samlade kunskapen som redovisats ovan pekar på två förklaringar:

1. Jämsvikt med mineral med hög halt av järn, såsom franklinitt samt järn(hydr)oxider och järn/magnesiumsilikat
2. Medfällning och inkorporering i andra faser, främst leror

Ur klassningssynpunkt spelar det i princip ingen roll vilket av ovanstående alternativ som väljs som referenssubstans. Det är ju farligheten som man har att utgå från. Dock förefaller ”franklinittalternativet” vara att föredra eftersom det kan föreligga en osäkerhet kring hur lång tid det tar för skiktssilikater att bildas i askor. Det är också en enklare förklaring. Vidare återfinns frank-

linit under namnet ”dijärnzinktetraoxid” i Prevents databas ”Kemiska Ämnen 12.0”, där det helt saknar riskfraser och därmed också ”farliga egenskaper”. Av dessa skäl¹¹ väljs franklinit.

Slutsatsen skulle således vara att zink inte behöver beaktas alls i samband med klassning. Detta skulle emellertid vara ett mindre pessimistiskt sätt jämfört med vad som rekommenderas för krom i [1-2]. För krom handlar det om huruvida krom föreligger som trevärt eller sexvärt. Här är rekommendationen att utföra laktest samt att räkna allt utlakat krom som sexvärt. Om man inte utför något laktest kan man pessimistiskt räkna med att 50 % av ingående krom är krom-VI. Denna rekommendation har visat sig vara mycket försiktig eftersom lakningen i praktiken snarare ligger kring nivån någon procent eller lägre.

Mot denna bakgrund föreslås att laktest utförs, alternativt att lakdata beaktas, och att utlakad mängd zink räknas som zinkoxid. Dock bör samtidigt beaktas att zink är ett essentiellt ämne och att det ur hälso- och miljösynpunkt är olämpligt att tillgången till zink är alltför liten. Därför bör ett sådant förfarande bara tillämpas för zinkhalter i lakvatten som överstiger halter för stark avvikelse enligt Naturvårdsverkets *Bedömningsgrunder för miljö kvalitet* [27] d v s överstiger naturliga halter (jämförvärdet) med högst ca 7 gånger. Detta värde är [27] 0,7 mg/liter.

Klassning enligt ovan bör inte gälla obetingat för alla askor. Franklinit som referenssubstans kan ifrågasättas för följande typer av askor.

- Askor med låga halter aluminium och kisel, som därigenom inte har förutsättningar att ge pH värden i porvattnet som är lägre än 10. Skälet för detta är att analogen med naturligt jordmaterial inte längre håller.
- Askor med höga halter zink i förhållande till halterna av järn, mangan och magnesium. Skälet för detta är att all zink kan då inte bindas till sådana stabila faser som diskuteras i denna rapport.
- Askor med hög lakning av zink även efter åldring med god tillgång till fukt men inte till luft under 28 dagar. Lämplig metodik är den för L/S 10 som skall användas enligt NFS: 2004:10. Skälet för detta är att en mätning av låg lakning utgör en experimentell bekräftelse på att den aktuella askan verkligen har de egenskaper som kan prognosticeras utgående från kemisk sammansättning samt kunskap om åldringsmekanismer och naturliga analogier.

Det hade givetvis varit önskvärt att askor undersökta med EXAFS-metodik hade ingått i underlaget till denna rapport. Sådana studier genomförs också för närvarande vid Chalmers Tekniska Högskola på uppdrag av Värmeforsk. Det finns dock enligt författarens bedömning inte anledning att avvakta resultaten av dessa undersökningar inför valet av ny referenssubstans för zink

¹¹ Observera att valet innebär följande ”finess”. Franklinit innehåller en hög andel zink men är ändå ”oklassat”. Om i stället något annat järnhaltigt mineral med fast löslighet hade valt så hade frågan uppkommit om hur klassningen skulle ha blivit för olika zinkhalter.

eftersom den samlade kunskapen och många omständigheter (vilka redovisats ovan) sammantagna pekar på att valet är rimligt.

7 Referenser

- 1 Adler P, Haglund J-E och Sjöblom R**
Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt Avfallsförordningen. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor, Rapport 866, 2004.
- 2 Adler P, Haglund J-E och Sjöblom R.**
Vägledning vid klassificering av förbränningsrester enligt Avfallsförordningen. Avfall Sverige Utveckling 2005:01 (Identisk med värmeforskrapporten ovan).
- 3 Mikaelsson H**
Utredning, klassificering av farligt avfall. Avfall Sverige Utveckling 2004:6.
- 4 Mikaelsson H**
Vägledning, klassificering av farligt avfall. Avfall Sverige Utveckling 2004:7.
- 5 Sjöblom R, Tham G, Haglund J-E and 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.
- 6 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 12-16 June 2006, Paignton, Torbay, United Kingdom.
- 7 Dobran F**
Volcanic processes. Mechanisms in material transport. Kluwer academic, 2001. ISBN 0-306-46625-23.
- 8 Hewlett P C, editor**
Lea's chemistry of cement and concrete, 4th edition. Butterworth-Heinemann, 1998. ISBN 0 340 56589 6.
- 9 Oates J A H**
Lime and limestone. Chemistry and Technology, Production and Uses. Wiley-VCH 1998. ISBN 3-527-29527-5.
- 10 Steenari B-M**
Chemical properties of FBC Ashes. Inaugural Dissertation, Chalmers University of Technology, 1998. ISBN 91-7197-618-3.

- 11 Steenari B-M and Lindqvist O**
Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil. Biomass and Bioenergy Vol. 13, Nos 1/2, pp 39-50, 1997.
- 12 Chandler A J et al**
Municipal solid waste incineration residues. Elsevier, 1997. ISBN 0-444-82563-0.
- 13 Isaure M-P et al**
Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 69. No 5. pp. 1173-1198, 2005.
- 14 Steenari B-M et al**
Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. Biomass and Bioenergy, Volume 16, Issue 2, February 1999, Pages 119-136.
- 15 Bodek I B, editor**
Environmental inorganic chemistry. Properties, processes and estimation methods. Pergamon Press 1988. ISBN 0-08-036833-6.
- 16 Delville N.**
Study of mineralogy and physical chemistry of residues from incineration of domestic waste with regard to utilization of a rotating furnace. (In French). Université Blaise Pascal. École doctorale des sciences fondamentales No 375. Doctoral thesis, 2003.
- 17 Lindeström L, Nordén U och Tyler G**
Zink i miljön. Naturvårdsverket Rapport 3429, 1988.
- 18 Enghag P**
Encyclopedia of the elements. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2004. ISBN 3-527-30666-8.
- 19 Robson A D, editor**
Zinc in soils and plants. Development in plant and soil sciences, Volume 55. Proceedings of the International Symposium on "zinc in soil and plants" held at the University of Western Australia, 27-28 September, 1993. Kluwer Academic Publishers, 1993. ISBN 0-7923-2631-8.
- 20 Nriagu J O, editor**
Zinc in the environment. Part 1: Ecological cycling. Wiley Interscience, 1980. ISBN 0-471-05888-2.

- 21 Lindsay W L**
Chemical equilibria in soils. The Blackburn Press, 2001. ISBN 0-471-02704-9.
- 22 Bolio-Acreo H and Glasser F P**
Zinc oxide in Portland cement. Part II: hydration, strength gain and hydrate mineralogy. Advances in cement research, 2000, 12, No 4, Oct., p 173-179.
- 23 Essene E J and Peacor D R**
Petedunnite (CaZnSiO₆), an new zinc clinopyroxene from Franklin, New Jersey, and phase equilibria for zincian pyroxenes. American Mineralogist, Volume 72, pages 157-166, 1987.
- 24 Carroll S A, O'Day P A and Piechowski M**
Rock – water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, U S Tri-state mining district. 2 Geochemical interpretation. Environmental Science & Technology, 1998, 32, 956 – 965.
- 25 Carroll S, O'Day P A, Esser B and Randall S.**
Speciation and fate of trace metals in estuarine sediments under reduced and oxidized conditions, Seaplane Lagoon, Alameda Naval Air Station (USA). Geochemical Transactions, 2002, 3(10), 81 – 101.
- 26 Ziegler F, Scheidegger A M, Johnson C A, Dähn R and Wieland E.**
Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: X-ray absorption fine structure (XAFS) investigation. Environmental Science and Technology, Volume 35, No 7, 2001.
- 27** *Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Grundvatten.* Rapport 4915, Naturvårdsverket 1999. ISBN 91-620-4915-1.
- 28 Landner L och Lindeström L**
Zink – resurs och/eller hot? En fakta redovisning. Miljöforskargruppen MFG, F96/34, Fryksta, Sjöleden 9, 665 91 Kil. ISBN 91-630-5117-6.
- 29 van der Sloot H A, van Zomeren A, Dijkstra J J, Meeussen J C L, Comans R N J and Scharff H**
Prediction of the leaching behaviour of waste mixtures by chemical speciation modelling based on a limited set of key parameters. Sardinia 2005. Tenth international waste management and landfill symposium, 3-7 October 2005, S. Margherita di Pula-Cagliari, Sardinia, Italy.

- 30 van der Sloot H A, van Zomeren A, Seignette P, Dijkstra J J, Comans R N J, Meeussen J C L Kosson D S and Hjelmar O**
Evaluation of environmental aspects of alternative materials using an integrated approach assisted by a database/expert system. Advances in Waste Management and Recycling, September 2003, Dundee.
- 31 van der Sloot H A**
 Private communication.
- 32 van der Sloot H A, van Zomeren A, Dijkstra J J, Hoede D, Jacobs J and Scharff H.**
Prediction of long term leachate quality and chemical speciation for a predominantly inorganic waste landfill. Sardinia 2005. Ninth international waste management and landfill symposium, 6-10 October 2003, S. Margherita di Pula-Cagliari, Sardinia, Italy.
- 33 Preis W and Gamsjäger H**
(Solid + solute) phase equilibria in aqueous solution. XIII. Thermodynamic properties of hydrozincite nad predominance diagrams for (Zn²⁺ + H₂O + CO₂). Journal of Chemical Thermodynamics 2001, 33. 803-819.
- 34 Sparks D L**
Environmental soil chemistry. Academic Press 2003. ISBN 0-12-656446-9
- 35 Rehr J J and Albers R C**
Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. Reviews of Modern Physics, 2000, vol. 72, Issue 3, pp. 621-654.
- 36 Als-Nielsen J and McMorrow D**
Elements of Modern X-ray Physics. John Wiley and Sons Ltd, 2000. ISBN 0471498580.
- 37 Tatiana A.**
Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modelling. Geochimica et Cosmochimica Acta 70 (2006) 2163–2190.
- 38 Palache C**
The minerals of Franklin and Sterling Hill Sussex Country, New Jersey. US Geological Survey Professional paper 180, 1935.
- 39 Erdmann**
Lärobok i mineralogien. Zacharias Häggströms Förlag, 1860.

- 40 Nachtegaal M et al**
Effects of in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 69. No 5. pp. 1173-1198, 2005.
- 41 Panfili F**
The effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy, and principal components analysis. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 69, No. 9, pp. 2265-2284, 2005
- 42 Manceau A et al**
Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption and diffraction. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, No. 11, pp. 2467–2483, 2004.
- 43 Anthony J W et al**
Handbook of mineralogy, volume II, halides, hydroxides, oxides. Mineral data publishing, Tucson, Arizona, 1997. ISBN 0-9622097-0-8.
- 44 Weiser T and Hirdes W**
Zinc-rich chromite from paleoproterozoic conglomerates at Tarkwa Gold Mine, Ghana. The Canadian Mineralogist, Vol. 35, pp 587 – 595 (1977).

RAPPORTER FRÅN AVFALL SVERIGES FÖRBRÄNNINGSSATSNING 2007

- F 2007:01 Konvertering av hetvattenpannor till kraftvärmeproduktion
- F 2007:02 Handbok för praktisk tillämpning av standarden SS-EN 14181
Kvalitetssäkring av automatiska mätsystem
- F 2007:03 Underlag för val av referenssubstans för zink inför klassning enligt Avfallsförordningen

