

# Utredning av möjligheter att slutförvara kvicksilveravfall i geologiskt djupförvar

Professor Roland Pusch  
Geodevelopment AB

## Innehåll

<b>1</b>	<b>Allmänt .....</b>	<b>269</b>
<b>2</b>	<b>Trender och förväntningar .....</b>	<b>270</b>
<b>3</b>	<b>Potential för djupförvar – översikt över möjligheter .....</b>	<b>270</b>
3.1	Bergrum .....	270
3.2	Gruvor.....	271
3.3	Förutsättningar för utnyttjande av djupa gruvor som slutförvar av toxiska produkter .....	272
3.2.1	Bergtyper .....	272
3.2.2	Möjligheter och begränsningar.....	273
3.2.3	Speciella önskemål.....	274
<b>4</b>	<b>Ingenjörbarriärer .....</b>	<b>278</b>
4.1	Behov och funktion.....	278
4.2	Förutsättningar och villkor för barriärernas funktion .....	279
4.3	Barriärtyper.....	281
4.3.1	”Buffert” – konventionell metodik .....	281
4.3.2	”Buffert” – alternativ metodik.....	292
4.3.3	”Pluggar” .....	293

<b>5</b>	<b>Ett praktiskt exempel på hur ett slutförvar för batterier eller solidifierat avfall kan fungera.....</b>	<b>295</b>
5.1	Val av gruva.....	295
5.2	Strukturell, geohydraulisk och bergmekanisk modell.....	296
5.2.1	Bergstruktur.....	296
5.2.2	Deponeringsrum.....	299
5.2.3	Geohydrauliska förhållanden.....	300
5.2.4	Bergmekaniska förhållanden.....	300
5.3	Buffert.....	300
5.3.1	Beräkningsförutsättningar och beräkningssteg.....	300
5.3.2	Bevättningsförloppet.....	301
5.3.3	Identifiering av toxisk referenskomponent ...	303
5.3.4	Migration i bufferten av referenskomponenten.....	305
5.4	Funktionsanalys.....	309
5.4.1	Konceptuell modell.....	309
5.4.2	Bergmekanisk analys – stabilitet hos orter och rum.....	310
5.4.3	Geohydrologisk analys.....	312
5.4.4	Spridningsanalys för exemplet Stripa gruva i kristallint berg.....	316
<b>6</b>	<b>Riskaspekter .....</b>	<b>319</b>
<b>7</b>	<b>Slutsatser .....</b>	<b>323</b>
<b>8</b>	<b>Referenser .....</b>	<b>325</b>

## 1 Allmänt

Frågan om hur man kan lösa problemet med slutförvaring av toxiska ämnen är internationell och utredningsinsatser har gjorts av enskilda stater och i form av EU-projekt. Ett av EU-projekten har belyst möjligheterna till sådan förvaring och resulterat i konkreta förslag till hur kvicksilveravfall och pesticider kan isoleras i geologiska djupförvar, speciellt gruvor, på ett tillförlitligt sätt för måttlig kostnad. Detta projekt, "Low Risk Deposition Technology" (LRDT), Contract No EVG1-CT-2000-00020, genomfördes under perioden 2000 till 2004 med Roland Pusch som koordinator och part med särskilt ansvar för bergstabilitets- och geohydrologiska frågor och för ingenjörbarriärer, speciellt ler-material. En liknande funktion finns också genom engagemang i SKBs arbete med utveckling av lerbarriärer ("bentonit") för isolering av såväl lågaktivt som högaktivt radioaktivt avfall. Det har under decennier inneburit genomförande av laboratorie- och fältförsök med sådana barriärer som lett till design och byggande av förvaret i Forsmark för låg- och medelaktivt avfall och till dagens koncept KBS-3V för högaktivt avfall. Det har tillika inneburit ansvar för utformningen av det litauiska konceptet för slutförvaring av låg- och medelaktivt avfall där kravet på kostnadsminimering med bibehållande av säkerhetsmarginaler varit i fokus.

I alla dessa projekt, som resulterat i ett flertal omfattande SKB-rapporter och internationellt lanserade böcker [1,2,3,4] och genomförande av ett antal internationella workshops, har svällande lermaterial undersökts och föreslagits för isolering av farligt avfall och värderats när det gäller funktion, beständighet, applicerbarhet och kostnad. Sådana material föreslås bli använda också i de sammanhang som denna utredning avser och de här föreslagna förfarandena kan, på basis av det samlade kunnandet också med avseende på samverkan med berg, sägas representera optimum från funktions- och kostnadssynpunkt. Dock är förenkling och förbilligande av de beskrivna metoderna väl tänkbara beroende på den geologiska miljön.

## 2 Trender och förväntningar

EU har etablerat ett hierarkiskt koncept för avfallshantering som innebär att man i första hand eftersträvar minimering av produktion av farliga restprodukter och i andra hand har recycling som option. Det tar tid att driva utvecklingen dithän och stora mängder farligt avfall mellanlagras idag i hela västvärlden i avvaktan på en tillämplig teknisk lösning och dess finansiering. I många länder är problemet att solidifiering av flytande eller vätskehaltigt avfall bör eller måste ske för vilket fysikalisk/kemiska metoder kan nyttjas men de är dyrbara och omständliga och det gör att t.ex. pesticider tills vidare förvaras i stora lager med otillräckliga skyddsbarriärer t.ex. i Baltikum. Samma sak gäller tungmetallrikt avfall till vilka restprodukter från elektriska och elektroniska utrustningar hör (EU:s kategori "WEEE"). Hit hör också kvicksilveravfall och just de två kategorierna "batterier" och "pesticider" valdes som referensavfall i det nämnda EU-projektet "Low Risk Deposition Technology", som planeras få en fortsättning i form av nytt ett 3-årigt EU-projekt med inriktning mot riskanalys ("Development of an Integrated Tool for the Identification of Potentially Contaminated Sites, and Preparation of Monetary-based Risk Priority Lists to Draw-up National Remediation Strategies) med start 2007. I föreliggande utredningsarbete tjänar de vunna erfarenheterna beträffande slutförvaring av dessa restprodukter, särskilt batteriavfall, utmärkt väl. De beskrivna teknikerna kan utnyttjas direkt efter anpassning till svenska förhållanden.

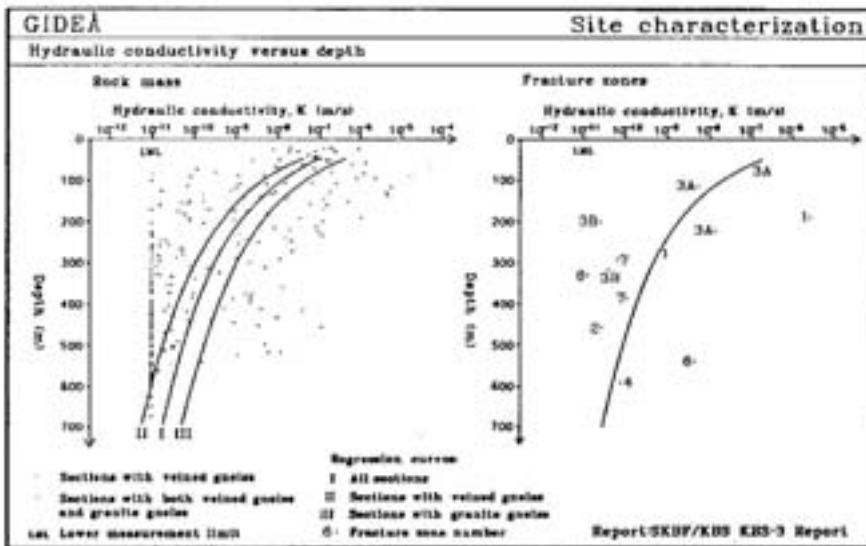
## 3 Potential för djupförvar – översikt över möjligheter

### 3.1 Bergrum

Djupt belägna rum har skapats för försvaret, främst Fortifikationsverket och Flygvapnet, och för lagring av olja i beredskapslager och de kan efter sanering tänkas bli använda för slutförvaring av kvicksilveravfall och pesticider. Ett antal sådana rum kan sannolikt bli tillgängliga och de erbjuder genom utförd bergtätning mot inträngande grundvatten en förutsättning för långsam lösning och migrering av frigjorda tungmetalljoner som frigörs från avfallet. Om konvertering till slutförvar sker i direkt anslutning till avvecklingen från nuvarande verksamhet råder också det gynnsamma för-

hållandet att pumpar, elförsörjning och ventilation fungerar. En brist vid utnyttjande av sådana rum är att de är belägna på relativt ringa djup under markytan och det innebär mindre god isolering av avfallet från biosfären än vid deponering på större djup. Den bristen kan delvis eller helt uppvägas av ökade dimensioner hos de ingenjörbarriärer som under alla omständigheter krävs men kostnaderna blir då högre. En illustration till betydelsen av djupläget hos ett slutförvar ges av Figur 1 som visar exempel på uppmätt genomsläpplighet för vatten (hydraulisk konduktivitet) hos en bergmassa. De tre kurvorna i vänstra diagrammet visar beroendet av bergstyp. Det högra diagrammet visar konduktiviteten hos sprickzoner i området. Man finner bl.a. att berget i medeltal är 100 gånger mer genomsläppligt på 100 m djup än på 500 m djup.

Figur 1 Exempel på utvärdering av hydrauliska konduktiviteten hos kristallint berg (SKB) [1]



### 3.2 Gruvor

Incitamentet till EU-projektet ”Low Risk Deposition Technology” [5] var att djupa gruvor är omgivna av tätare berg än ytligare förvar och att de borde lämpa sig bättre än mer ytligt belägna bergrum eftersom den viktigaste transporten av frigjorda oönskade element från deponerat avfall sker genom vattenströmning i bergmassan.

Ett annat skäl för deponering i utbrutna gruvor är att kvarvarande berg är impregnerat med ämnen från malmkropparna och om dessa innehåller samma eller liknande element som finns i avfallet blir den drivande kraften för frigörelse och transport av dessa liten därför att koncentrationsgradienten (skillnaden i joninnehåll över ett givet avstånd) är låg. Intresset för att finna lämpliga gruvor för slutförvaring av farligt avfall bör därför bli inriktat mot djupa gruvor i berggrund med lämpliga geokemiska förhållanden. Det finns också andra villkor, t.ex. att kvarvarande malmkroppar inte kan få exploateras, att det kan finnas krav på omfattande stabiliseringsåtgärder, samt att kostnaderna för läns-pumpning av orter och utbrutna rum inte får bli orimligt höga.

### **3.3 Förutsättningar för utnyttjande av djupa gruvor som slutförvar av toxiska produkter**

#### **3.2.1 Bergtyper**

Djupförvar erbjuder mycket goda möjligheter till effektiv isolering av toxiska restprodukter. Huvudargumentet är att transporten av farliga element som kan frigöras från avfallsmassan via strömmande grundvatten är mycket långsam. I länder där tillräckligt mäktiga saltlager eller saltdomer förekommer, som i Nordtyskland och Danmark, anses goda förutsättningar råda för effektiv isolering av sådant avfall eftersom sådana bildningar i huvudsak inte innehåller fritt vatten. Goda förutsättningar bedöms också finnas i länder med mäktiga, homogena lager lersediment, t.ex. lersten ("argillaceous rock"). Det finns dock trots allt problem med slutförvaring i sådana geologiska bildningar, som att gas som kan bildas av avfallet i salt inte kan avgå utan bygger upp mycket höga tryck som kan spränga saltberget. När det gäller deponering i rum i lerigt berg innebär den avsevärda uppluckringen och höga genomsläppligheten av berget närmast rummen, som för övrigt inte är långtidsstabila om berget innehåller svällande lermineral, att isoleringen av avfall kan bli dålig.

Den största nackdelen med förvar i gruvor i kristallint berg är att bergmassan i stort är mycket mer genomsläpplig än salt och lersediment men den kompenseras av att berget i princip har mycket god stabilitet. Användning av nedlagda gruvor i Sverige som slutförvar av toxiskt avfall är intressant från kostnadssyn-

punkt, främst därför att utbrutna, stabila rum ju redan finns tillgängliga. En avgörande fråga rörande kostnader har med infrastrukturen att göra, dvs. om gruvan har fungerande system för läns-pumpning, elförsörjning, hisstransport, ventilation och transport under jord. Sådana installationer finns i gruvor som är i drift men på väg att stängas medan gruvor som stängts och vattenfyllets kan kräva höga kostnader för iordningställande. De förstnämnda erbjuder slutförvarsfunktion till låg kostnad när det gäller tillgång till rum för inplacering av avfallet men den höga genomsläppligheten hos bergmassan gör att man måste använda ingenjörbarriärer för isolering av avfallet. Behovet och kostnaderna härför är i fokus i detta dokument.

### 3.2.2 Möjligheter och begränsningar

Följande krav kan ställas på en till djupförvar av toxiskt avfall konverterad gruva:

- Toxiska element frigjorda från avfallsmassan får inte kontaminera omgivande berg så att halterna av elementen i grundvattnet blir högre än som stipuleras av tillståndsgivande myndigheter.
- Transport av avfall till deponeringsrummen måste ske utan risk för kontaminering av förvarsområdet.
- Isolering av avfallet måste fungera under minst tiden fram till nästa glaciation, uppskattningsvis 10 000 år.

Följande förhållanden ger förutsättningar för kostnadseffektiv slutförvaring i en gruva:

- Gruvan bör vara så belägen att de regionala vattentryckförhållandena ger låg grundvattenströmning genom berget.
- Bergmassan där gruvan är belägen bör inte genomskäras av stora sprickzoner med hög vattentransportkapacitet.
- Rum i gruvan som är avsedda för inplacering av avfall bör ha god mekanisk stabilitet och inte kräva omfattande stabiliseringsåtgärder. Det innebär att brytningsmetoden vid malmexploateringen spelar roll vid val av gruva och rum i gruvan.
- Gruvan bör helst ha endast schakt, dvs. ingen ramp, eftersom förslutningen då blir snabbare, lättare och mindre kostnadskrävande.

- Gruvan bör helst ha fungerande system för länsumpning, elför-sörjning, hisstransport, ventilation och körbara vägar eller spår för vagnar under jord

De förstnämnda tre förutsättningarna är viktigast från funktions-synpunkt och behandlas mer ingående i detta dokument. Det sist-nämnda diskuteras inte vidare.

### 3.2.3 Speciella önskemål

Från utnyttjandesynpunkt är följande frågor särskilt viktiga:

- Storleken och stabiliteten hos orter och rum för härbärgering av avfallsmaterialet.
- Malmförekomst.
- Bergstruktur och geohydrologi.
- Behandling av avfall.

#### *Storlek och form*

I LowRiskDT-projektet drogs slutsatsen att cirka 5 000 m<sup>3</sup> är en minsta volym av tillgängligt deoneringsutrymme i en gruva eller utnyttjningsbar gruva. Rum med 5–30 m höjd och bredd en längd av mer än 100 m är fördelaktiga från nyttjandesynpunkt men kan innebära behov av omfattande stabilisering. Geometrin bör vara lämplig för inplacering och inbäddning av avfallskollin, dvs. utrym-mena för inplacering av avfallet bör inte vara för små eftersom det försvårar hanteringen och gör inbäddningen av avfallet dyr. Häst-skoform hos tvärsnittet av rummen är gynnsam från stabilitets-synpunkt.

#### *Malmförekomst*

Framtida förbättrade brytnings- och utvinningsmetoder eller stigande världshandelspriser kan ändra detta och göra gruvan intressant igen för brytning. Man måste därför helt naturligt jämföra möjliga framtida intäkter från malmbrytning med den ersättning som disposition av gruvan för deponering av toxiskt avfall kan ge.



*Bergstruktur och geohydrologi*

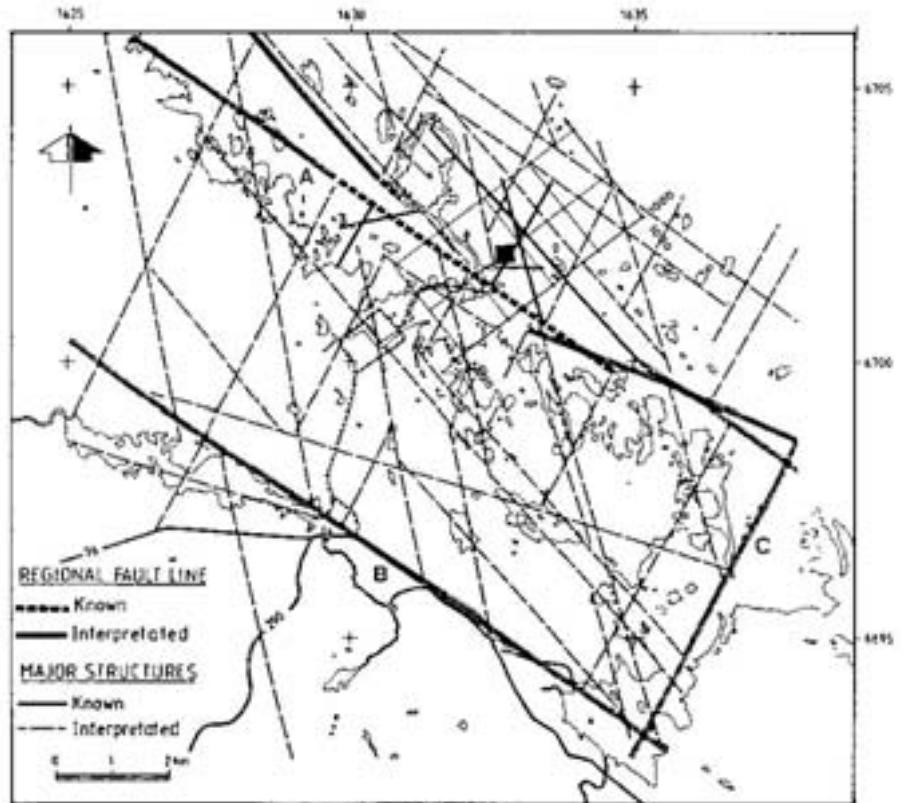
Berggrundens strukturella uppbyggnad är avgörande för grundvattenomsättningen och därmed för spridningen av toxiska element som kan frigöras från avfallet. Som ledning för att bedöma hur grundvattenströmning sker i en bergmassa där en gruva är belägen kan man använda kategoriseringsschemat i Tabell 1.

**Tabell 1 Kategoriseringsschema för berg med diskontinuiteter [1,2]**

Geometri				Karakteristiska egenskaper		
Diskontinuitet, ordningar	Längd, meter	Inbördes avstånd, meter	Bredd, meter	Transmissivitet, m <sup>2</sup> /s	Hydraulisk konduktivitet, m/s	Lerzoner Tjockl. m
Låg ordningsgrad (egenskaperna gäller resp. diskontinuitet, som utgör "sprickzoner")						
1:a	>Tiotals kilometer	Flera kilometer	Hundratals meter	E-5 till E-2	E-7 till E-5	Meter
2:a	Flera kilometer	Hundratals meter	Tiotals meter	E-7 till E-4	E-8 till E-6	Decimeter
3:e	Hundratals meter	Tiotals meter	Meter	E-9 till E-6	E-9 till E-7	Centimeter
Hög ordningsgrad (egenskaperna gäller berg utan diskontinuiteter av lägre ordning än den aktuella)						
4:e	Tiotals meter	Meter	-	-	E-11 till E-9	-
5:e	Meter	Decimeter	-	-	E-12 till E-10	-
6:e	Decimeter	Centimeter	-	-	E-13 till E-11	-
7:e	<decimeter	Millimeter	-	-	<E-13	-

Sprickzoner är orsakade av kritiskt höga spänningar i jordskorpan i olika skeden av jordens historia och de antas ha utvecklats successivt i samband med ändringar i de storskaliga spänningsfälten. I Skandinavien är den vanligaste orienteringen hos 1:a och 2:a ordningarnas diskontinuiteter NV/SO, NO/SV samt mer eller mindre horisontell, men avvikelser finns som kan bero på att spänningsfälten vridits under de senaste årmiljarderna. Figur 2 visar ett typiskt mönster från norra Uppland (Forsmarkområdet). I Skandinavien och andra områden där glaciation ägt rum kan man få en bra bild av förekomsten av sprickzoner i berget genom topografiska former hos berg och sediment. Sålunda rensade framryckande glaciärer ur de mekaniskt svaga sprickzonerna och skapade markerade dalgångar som i det aktuella området är indikationer på förekomst av sådana svagheter av 1:a, 2:a och 3:e ordningarna.

Figur 2 Exempel på orienteringen hos i huvudsak brantstående diskontinuiteter i Forsmarkområdet, norra Uppland. Tre riktningar dominerar: NV/SO, NNV/SSO och NO/SV. Grova streckade linjer är regionala sprickzoner av huvudsakligen 1:a ordningen och heldragna grova linjer är tolkade svagheter av dessa slag. Finare linjer markerar diskontinuiteter av främst 2:a ordningen (SKB) [1].

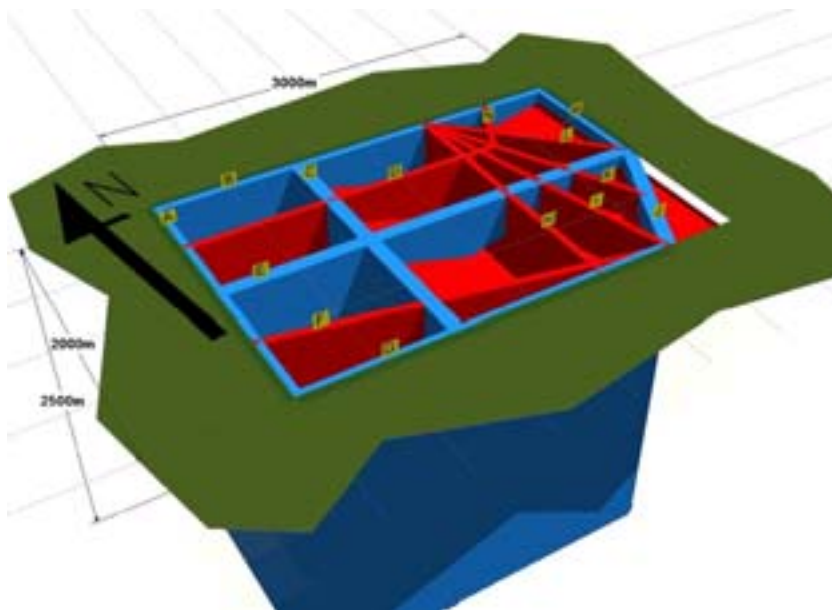


Figur 2 är exempel på att stora zoner ofta bildar ett relativt regelbundet mönster men där svenska gruvor i urberget är belägna kan det finnas stora oregelbundenheter t ex där metallmalmer finns i dombildningar. Här kan större strukturer svänga och vindla men vanligtvis kan man ändå identifiera storstrukturella drag. De omfattande prospekteringsborrningar och geofysiska mätningar som gjorts under de senaste hundra åren i samband med malmletning kan ge gott underlag för härledning av strukturmodeller som kan användas för beräkning av grundvattenflöden och därmed sprid-

ningen av toxiska element som kan frigöras från slutförvar. En fråga av betydelse i sammanhanget är om omfattande lervittring ägt rum eftersom den innebär att täta zoner finns i berget och kan medverka till att minimera spridning av toxiska element.

En strukturmodell som illustrerar hur den strukturella uppbygganden hos granitisk berggrund kan se ut i tre dimensioner finns i Figur 3. Den visar hur förutsättningarna kan vara för att passa in ett förvar för högaktivt radioaktivt avfall i en komplex bergmassa; systemen av förvarstunnlar måste ligga mellan de med blått markerade stora sprickzonerna men kan få genomskäras av mindre sprickzoner markerade med rött. I en gruva råder motsvarande förhållanden, här svarar de stora svagheter mot utbrutna rum och naturliga sprickzoner. De rum som är belägna mellan sådana zoner och på stort avstånd från dem är naturligtvis lämpligast för avfallsdeponering.

**Figur 3** Förenklad och generaliserad modell av Laxemarberget. Volymen är  $3\,000 \times 2\,000 \times 2\,500 \text{ m}^3$ . Den gröna ytan representerar markytan och de blå skivorna svagheter bedömda som tillhörande 2:a ordningen med 100 m bredd. De röda svarar mot svagheter bedömda som tillhörande 2:a och 3:e ordningarna med 50 m bredd.



### *Behandling av avfall*

Medan radioaktivt avfall måste inkapslas i täta behållare som inte får korrodera förrän efter mycket lång tid (>100 000 år) är det för toxiskt kemiskt avfall angeläget att från kostnadssynpunkt minimera eller slippa inneslutning i behållare men likväl åstadkomma effektiv isolering av avfallet från biosfären. Är det fråga om fast avfall, såsom kvicksilverbatterier, kan det ske genom inbäddning i lermaterial, som dels har mycket låg vattengenomsläpplighet och dels plastisk konsistens med självläkningsförmåga. För avfall i vätskeform måste solidifiering göras och det visar sig, när det gäller pesticider, vara möjligt genom blandning med lämpliga lermaterial. Det bör påpekas att användning av behållare av metall, såsom järn, i själva verket kan skapa betydande problem, t.ex. genom bildning av vätgas och knallgas, som under högt tryck skapar kanaler i lerbarriären på sin väg mot markytan.

## **4 Ingenjörbarriärer**

### **4.1 Behov och funktion**

Vid slutförvaring av toxiskt avfall i berg erfordras, för minimering av utsläpp av toxiska element, att avfallet bäddas in i en barriärsubstans med mycket låg genomsläpplighet och med förmåga att bibehålla sin volym så att den inbäddade avfallsmassan utvecklar och bibehåller tät kontakt med berget. Denna barriär kan betecknas som "buffert" därför att den dels fungerar som spärr för uttransport av toxiska element och intransport av ämnen från grundvattnet som kan påverka avfallet, dels har en mekanisk funktion som består i att hålla avfallet på plats. Förutom denna buffert fordras byggande av barriärer vid de öppningar mot markytan som finns vid påslagen, dvs. där orter och ramper når till denna nivå. En sådan barriär kan betecknas som "förslutning". Dessutom kan det vara behov av lokala avstängningar av orter och rum som inte utnyttjas för avfallsdeponering men som kräver återfyllning för att hindra betydande ras eller kollaps som kan äventyra stabiliteten hos avfallsfyllda rum eller ändra grundvattenströmningen i hela bergmassan. Sådana utrymmen kan återfyllas med restmaterial från gruvdriften, t ex skrotsten eller finare material från anrikning som kan anbringas med rationella metoder såsom "hydraulic-fill"-

teknik, men måste isoleras från de avfallsfyllda rummen på grund av återfyllningens höga genomsläpplighet.

Liksom när det gäller radioaktivt avfall måste man avgöra om det finns skäl att möjliggöra återvinning ("retrievability") om det i framtiden skulle visa sig att det finns ett värde hos det deponerade avfallet eller om det skulle visa sig att isoleringen inte skulle vara tillfyllest, t.ex. därför att medicinska gränsvärden ändrats eller att mätvärden från eventuell instrumentering i gruvans omgivning visar högre värden än som predikterats. Risken för det sistnämnda kan bli praktiskt taget eliminerad genom lämplig design och utnyttjande av kvalificerad byggteknik som har sitt ursprung i det internationella arbetet med utveckling av metoder för isolering av högaktivt radioaktivt avfall.

Man kan sammanfatta behovet av ingenjörbarriärer på följande sätt:

- Inbäddning erfordras av fast eller solidifierat kvicksilveravfall i lermaterial med mycket låg genomsläpplighet och låg jontransportkapacitet och med förmåga att expandera för att fylla ut deponeringsrummen och för att självläka vid eventuella förskjutningar i bergmassan. Materialet benämns "buffert" och har både fysikalisk/kemisk och mekanisk funktion.
- Återfyllning av andra utrymmen i gruvan med bergmaterial erfordras för att hindra kollaps och omfattande rörelser i gruvförvaret. Med den terminologi som används i kärnkraftsammanhang benämns materialet "backfill".
- Byggande av täta och mekaniskt stabila pluggar måste göras för isolering av avfallsfyllda utrymmen från resten av gruvan.
- Återfyllning av schakt och ev. ramp måste göras med material som gör intrång i gruvan svår och som finns kvar i relativt opåverkat tillstånd efter en glaciationscykel under den nivå till vilken en glaciär kan erodera berget, dvs. cirka 50 m.

#### 4.2 Förutsättningar och villkor för barriärernas funktion

När det gäller isolering av farligt avfall är den avgörande frågan vilken genomsläpplighet för strömmande grundvatten som inbäddningen, "bufferten", får ha med följdfrågan hur länge detta villkor måste uppfyllas. Vad tiden beträffar är det rimligt att förutsätta att isoleringsfunktionen i huvudsak skall behållas till begynnelsen av nästa glaciation, som kan uppskattas till några tusen år och som i

detta dokument väljs till 10 000 år. Beträffande genomsläppligheten hos "bufferten" föreslås samma villkor gälla som för motsvarande inbäddning av radioaktivt material, dvs. att den inte får överskrida medelvärde hos omgivande bergmassa. Det innebär för ordinärt kristallint berg att värdet på "buffertens" hydrauliska konduktivitet  $K$  högst bör uppgå till  $E-10$  m/s vid förvaring på 500 m nivå (jfr Figur 1). På 400 och 300 m nivåer svarar det mot  $K=5E-10$  m/s ( $5 \times 10^{-10}$  m/s) respektive  $K=E-9$  m/s ( $10^{-9}$  m/s). På 200 m nivå är motsvarande värde cirka  $5E-9$  m/s ( $5 \times 10^{-9}$  m/s). Dessa tal är medelvärden för det naturliga, ostörda berget medan berget närmast utsprängda orter och rum karakteriseras av 100 till 1 000 gånger högre värden som följd av sprängskador. Den sprängstörda zonen ("excavation-disturbed zone", EDZ) som alltid utbildas vid tunnel-drift har varit föremål för omfattande svenska och internationella utredningar i samband med utvecklingen av teknik för isolering av högaktivt radioaktivt avfall [1,2,3]. Slutsatsen från sådana utredningar är att systemet av samverkande orter och rum omges av en sammanhängande zon med  $K$  högre eller lika med  $E-8$  m/s ( $10^{-8}$  m/s). Denna hydrauliska konduktivitet svarar därför mot det högsta värde som "bufferten" bör ha. Störzonen "EDZ" når erfarenhetsmässigt ned till cirka 1.5 m djup från ortgolvet medan den i väggar och tak når in cirka 0.5–1 m i berget. För att inte skapa kontinuerliga strömningsvägar genom den sammanhängande "EDZ" upp till biosfären kan man skära av den genom att bygga pluggar infällda i sidoberget i strategiska positioner, t ex där orterna skär brantstående, vattenförande diskontinuiteter av 2 och 3 ordningarna (Tabell 1, Figur 3).

Schakt och ramp når till markytan och på nivåer över 200 m djup är bergets genomsläpplighet högre än på förvaringsnivå och "EDZ" kan här antas ha  $K > E-6$  m/s ( $10^{-6}$  m/s), vilket motsvarar  $K$ -värdet hos sand/grus-fyllning. Det innebär att dessa förbindelser mellan förvar och biosfär kan vara av enkel typ och huvudsakligen fungera som mekanisk barriär för skydd mot intrång.

## 4.3 Barriärtyper

### 4.3.1 "Buffert" – konventionell metodik

#### *Material*

Lermaterial finns i vårt land i form av sediment och finkornig morän men de saknar de lermineral – smektiter - som erfordras för att ge avfallet en tillräckligt tät inbäddning. Eftersom man enligt ovanstående resonemang kan nöja sig med en genomsläpplighet svarande mot hydrauliska konduktivitetetsvärdet  $K < E-8$  m/s ( $10^{-8}$  m/s) för "bufferten" är det möjligt att finna relativt billiga men tillräckligt effektiva material i marknaden. Vad som är angeläget är att åstadkomma en designlösning som garanterar att värdet kan innehållas under vald minimitid och under de kemiska förhållanden som råder och kan komma att råda i gruvförvaret. Det gäller t.ex. grundvattnets kemiska sammansättning och det elektrolyttillskott som kvicksilveravfallet själv kan ge till "bufferten". Båda påverkar dess hydrauliska konduktivitet och expanderbarhet, som bestämmer självläkningsförmågan. Om grundvattnet vore helt saltfritt skulle det räcka med en densitet av  $1\,050$  kg/m<sup>3</sup> hos ren "smektitbuffert" av den typ som SKB planerar för isolering av använt reaktorbränsle (Wyomingbentonit typ MX-80) med kravet  $K < E-8$  m/s ( $10^{-8}$  m/s) men behöva vara minst cirka  $1\,600$  kg/m<sup>3</sup> om vattnet i porerna och omgivningen har oceanernas salthalt med kalcium som dominerande katjon [3,5]. Expanderbarheten uttryckt som svällningstryck, dvs. det tryck mot omgivande berg som sådan "buffert" ger och som behöver vara minst 50 kPa för bibehålla kontakten med taket i orter, skulle för elektrolytfritt vatten kräva en densitet av cirka  $1\,300$  kg/m<sup>3</sup> och för saltvatten, med katjoner av kalcium eller andra flervärda element, cirka  $1\,600$  kg/m<sup>3</sup> [3,6]. Eftersom sådant grundvatten kan finnas eller kan komma att finnas i ett längre tidsperspektiv måste alltså en "buffert" av detta exklusiva material ha en minsta densitet av  $1\,600$  kg/m<sup>3</sup>. För att få erforderliga marginaler skulle den i själva verket behöva höjas till cirka  $1\,700$  kg/m<sup>3</sup>.

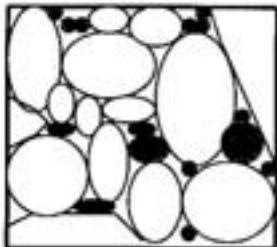
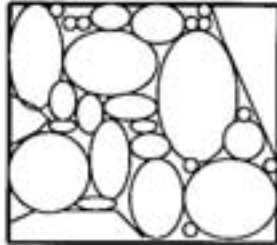
I EU-projektet Low Risk Deposition Technology gjordes bedömningen att kostnaderna vid användning av ren "smektitbuffert" skulle bli orimligt höga och en undersökning, delvis baserad på utredningar för SKB [3,5,6], gjordes därför för att utreda om blandningar av smektitrikt material och lämpligt kornstorleksgraderat bergmaterial ("ballast") med samma fysikaliska egenskaper

skulle kunna tas fram och användas till lägre kostnad. Resultatet av den undersökningen och andra, parallella, studier innebär att smektithalten bör vara minst 30 viktprocent av hela "bufferten" och att problemen med att få tillräckligt god homogenitet hos blandningen kan vara betydande och ge höga kostnader. Valet av lermaterial i EU-projektet ledde därför till den relativt billiga, naturliga Friedland Ton, som finns i mycket mäktiga lager med stor utbredning i nordöstra Tyskland och som har mycket hög lerhalt [3]. Dess tätande lermineralkomponent är ett svällande blandskikt-mineral (illit/smektit) med något sämre tätningsförmåga än de bästa kommersiellt tillgängliga smektitlerorna [3,5] men med tillräckligt goda och i vissa avseenden bättre egenskaper. Materialet, som bryts i öppen täkt till 100 m djup, nyttjas för en mångfald ändamål, mest som tätskikt i ovanjordsförvar av avfall och som råvara för keramiktillverkning. SKB har valt materialet som referenssubstans för återfyllning av deponeringstunnlar med högaktivt avfall.

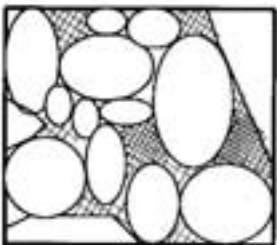
Skillnaden i funktion mellan blandningar av cirka 30 procent lermaterial av ren smektittyp och "ballast" å ena sidan, och naturligt smektitiskt lermaterial å den andra, är att densiteten hos lerkomponenten hos blandningar svårigen kan drivas upp till erforderliga  $1\ 600\ \text{kg/m}^3$  med höggradig utfyllning av porerna mellan ballastkornen ens vid packning av blandningen till en densitet av  $2\ 100\ \text{kg/m}^3$  efter vattenmättnad, medan praktiskt taget alla korn i lera av Friedland Ton-typ har en smektitisk komponent (Figur 4) som gör att sådant lermaterial inte behöver ha så hög densitet för att få motsvarande tätningsegenskaper. Det faktum att det dominerande lermineralet i Friedland Ton har något sämre tätningsförmåga än leror av ren smektittyp gör för övrigt att den är mindre känslig för höga salthalter.



Figur 4 Mikrostruktur hos återfyllning hos smektitisk "buffert". Överst: Lerrika (vita) korn av lermaterial. Mitten: Blandning av lerkorn (svarta "granules") och (vita) "ballastkorn". Underst: Vattenmättad blandning av "ballast" och lerkorn som svällt ut och fyllt mellanrummen mellan ballastkornen med tät lergel [6]. Om samtliga korn i den översta bilden utgörs av lermaterial blir homogeniteten bättre och känsligheten för salt vatten mindre än för blandningarna.

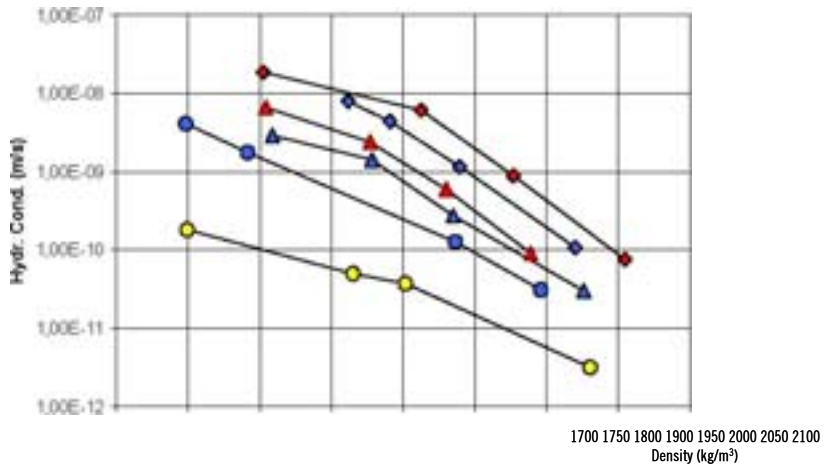


□ Ballast grains      ■ Clay granules

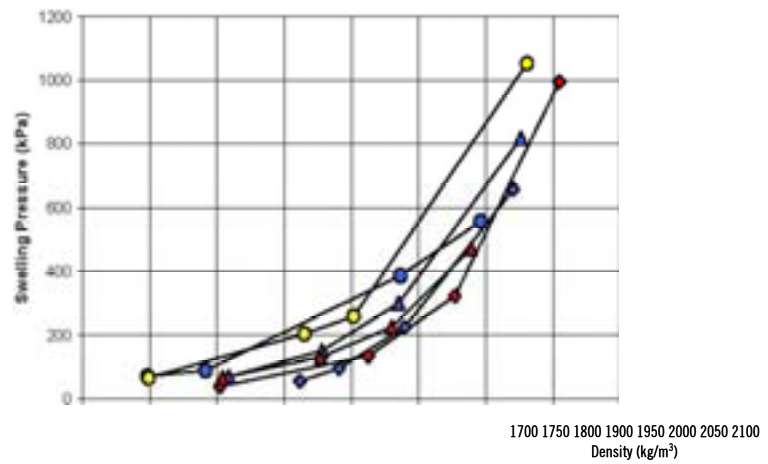


□ Ballast grains      ■ Clay gel

**Figur 5a** Hydraulisk konduktivitet hos Friedland Ton som funktion av densiteten vid mättnad med destillerat vatten (underst), 3.5 procent CaCl<sub>2</sub> (andra underifrån), 10 procent CaCl<sub>2</sub> (tredje underifrån), 10 procent NaCl (fjärde underifrån), 20 procent CaCl<sub>2</sub> (femte underifrån), 20 procent NaCl (överst), [5]



**Figur 5b** Svällningstryck hos Friedland Ton som funktion av densiteten vid mättnad med destillerat vatten (överst), 3.5 procent CaCl<sub>2</sub> (andra uppfifrån), 10 procent CaCl<sub>2</sub> (tredje uppfifrån), 10 procent NaCl (fjärde uppfifrån), 20 procent CaCl<sub>2</sub> (femte uppfifrån), 20 procent NaCl (underst),[5]

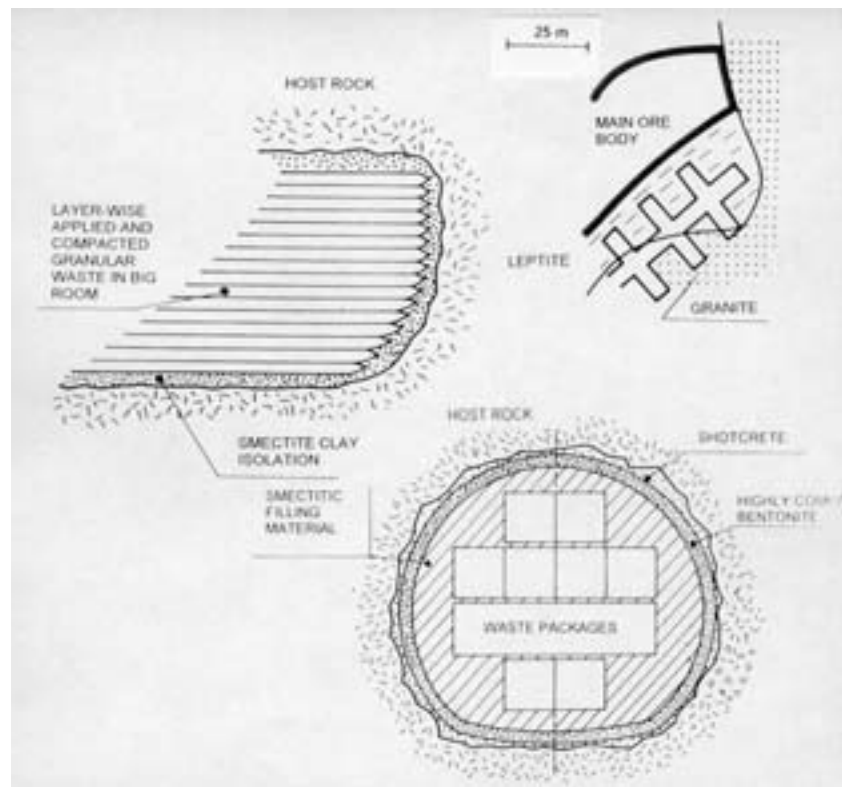


Diagrammen i Figur 5 illustrerar att hydrauliska konduktiviteten  $K$  blir lägre än  $E-8$  m/s ( $10^{-8}$  m/s) och svällningstrycket minst 100 kPa vid en densitet av cirka 1850 kg/m<sup>3</sup> efter mättnad med saltrika lösningar och 1 750 kg/m<sup>3</sup> vid mättnad med färskt eller svagt bräckt vatten. Risken för att elektrolyter löses ut från batteriavfallet och ger den koaguleringsseffekt som orsakar avvikelser mellan kurvorna i diagrammen innebär att den högre densiteten, 1 850 kg/m<sup>3</sup> efter mättnad, bör eftersträvas; i praktiken rekommenderas 1 900 kg/m<sup>3</sup>.

#### *Anbringande av buffert och avfall*

I det nämnda EU-projektet undersöktes flera principer för installation av avfall och "buffert" och i Figur 6 visas två undersökta varianter: inplacering av avfallskollin i mindre orter med applicering av kompakterade block av smektitisk lera däremellan och förslutning av orterna med pluggar av betong [5]. Ett sådant förfarande, som liknar förvar av radioaktivt avfall, bedömdes dock bli orimligt dyrt för måttligt farligt avfall såsom kvicksilverbatterier och liknande. I projektarbetet efterlystes därför enklast tänkbara förfarande för anbringande av buffert och avfall och det svarar mot lagervis utläggning och packning av lermaterial och batteriavfall (Figur 7). En sådan sandwichstruktur består lämpligen av lager av lera som läggs ut och packas i naturfuktigt skick eller torkad till att motsvara "optimal vattenkvot", omväxlande med lager av fast kvicksilveravfall blandat med samma typ av lermaterial. Torkning till "optimal vattenkvot", dvs. den vattenhalt som materialet bör ha för att kunna packas till tätaste lagring av kornen och som svarar mot högsta "torrdensitet" (förhållandet mellan mineralmassan och hela jordelementets volym), gör det möjligt att få mycket god homogenitet och täthet men kan betinga ett för högt pris. För det större vatteninnehåll som karakteriserar många naturliga lermaterial, inklusive Friedland Ton, innebär utläggning och packning av materialet i naturligt tillstånd att kornen inte kan komma så nära varandra därför att övertryck uppstår i porvattnet. Nettoresultatet är en lägre densitet.

Figur 6 Principer för applicering och isolering av toxiskt avfall såsom batterier [5]



Figur 7 Korroderade batterier



Den designprincip som valdes i EU-projektet för fortsatt studium och för modellering av funktionen hos ett kvicksilverförvar innebär lagervis utläggning och packning av lermaterial och batteriavfall blandat med lermaterial till en sandwichstruktur av ovan beskriven typ. Blandningen av batteriavfall och lermaterial kan ske i stora betongblandare (tvångsblandare) och utläggning göras med hjälp av transportband och fördelning med traktorer med schaktblad till 15–25 cm tjocklek. Varje lager av blandad lera och batterier packas med 400–700 kg vibroplatta (10 överfarter), dvs. en relativt försiktig kompaktering för att minimera krossning av batterierna. Över- och underliggande lager av lera ges 25–35 cm tjocklek och packas med hjälp av vibrerande pad- eller fårfotvältar i minst 10 överfarter till en densitet som bör vara minst  $1\,900\text{ kg/m}^3$  efter mättnad med grundvatten. Denna densitet svarar ungefärligen mot en torrdensitet av  $1\,450\text{ kg/m}^3$ .

En designkomponent, som illustreras av sektionerna i Figur 6, är det skikt med tjockleken cirka 1 m av smektitisk lera som bör anbringas närmast golv, väggar och tak i deponeringsorter och rum. Den motiveras av en önskan att ytterligare isolera avfallsmassan från den vattenförande störszonen ”EDZ” varifrån vidare transport av oönskade element kan ske till biosfären. I SKBs pågående utredningsarbete rörande den tekniska lösningen av hur högaktivt avfall kan isoleras har det visats att det finns risk för borttransport av finpartiklar där lerrikt material är i kontakt med riksprickigt berg, som kan jämföras med ”EDZ”. Det innebär att ett lager av nämnd typ inte bör utgöras av ren smektitlera av typen MX-80 som lätt dispergeras och eroderas utan av material med mindre svällningspotential såsom Friedland Ton.

I EU-projektet gjordes en inventering och testning av hur förbehandling genom torkning och malning av Friedlandlera samt utläggning och packning av sådant material kan göras praktiskt. De viktigaste momenten specificerades på följande sätt:

- Torkning och malning samt bevätning till optimal vattenkvot (Figur 8).
- Utläggning och packning i 25–30 cm lager med Komatsu D 41 P caterpillartraktor.
- Packning med BOMAG 213 DM-2 (13,0 t) vibrerande padfootvält (4 överfarter per lager).
- Slutlig packning med BOMAG 213 DH-3 statisk vält (4 överfarter per lager).

**Figur 8** Kvarn med blandare ("Vacuum-Intensive Mixer")



Figurerna 9–11 illustrerar packningsverkan. Tabell 2 ger resultatet från provtagning på fyra nivåer representerande de lager som anbringades och packades.

**Figur 9** Lermaterialet ("Clay noodles") i första lagret före kompaktering



Figur 10 Kompaktering av Friedland Ton med hjälp av en vibrerande pad-foot BOMAG-vält



Figur 11 Homogen struktur hos kompakterad Friedland Ton



Tabell 2 Data från provtagning och laborietestning

Lager	Torr densitet, kg/m <sup>3</sup>	Densitet efter vattenmättnad, kg/m <sup>3</sup>	Vattenkvot, %	Hydraulisk konduktivitet, m/s
1a lagret	1 500	1 945	29	1.9E-10
2a lagret	1 550	1 975	26	2.1E-10
3e lagret	1 510	1 950	29	1.1E-10

Tabelldata visar att de använda packningsteknikerna gav en densitet av minst 1 945 kg/m<sup>3</sup>, dvs. något över det värde som erfordras enligt föregående text. De redovisade laboratoriebestämda värdena svarar mot perkolering med elektrolytfattigt vatten och är väsentligt lägre än de som svarar mot erforderligt svällningstryck (50 kPa) och högsta tillåtna genomsläpplighet (E-8 m/s, dvs. 10<sup>-8</sup> m/s).

För den andra lagerkomponenten i sandwichserien, blandningen av fast kvicksilver avfall och Friedlandlera, finns inga fullskaliga packningsförsök genomförda men sådana förväntas ge samma densitet och genomsläpplighet som de ovan redovisade. Det bekräftas av laboratorieförsök som redovisas nedan under rubriken ”Funktion”.

### Kostnader

I EU-projektet var kostnadsaspekter i fokus och det gav en bild av fördelningen och totalkostnaden av slutförvaring av fast kvicksilveravfall i form av batterier och annat farligt avfall. För deponering av en massa som volymmässigt består av 50 procent avfallsprodukter och 50 procent Friedland Ton blev kostnaderna för placering av 50 000 m<sup>3</sup> lerblandat batteriavfall i orter enligt Tabell 3. Kostnaden per ton deponerat batteriavfall kan enligt denna utredning bli cirka 60 € [5].

**Tabell 3 Kostnadsuppskattning år 2002 av deponering av lerblandat batteriavfall i orter**

Mat./aktivitet	Utförande/produkt	SP/m <sup>3</sup> <sup>1)</sup> (€)	TP <sup>1)</sup> (€)	SP/m <sup>3</sup> u.R. <sup>1)</sup> (€)
1	Blocktillverkning inklusive blandning av lergranulat och avfall och kompaktion av block	64,78	2.835.600,00	56,71
2	Inplacering av block i orter och rum	147,37	6.451.200,00	129,02
3	Fyllning av spalter mm med lergranulat	52,50	326.760,00	6,54
		Summa:	9.613.560,00	192,27

<sup>1)</sup> Uppskattad kostnad undantagandes transporter och mellanlagring. SP/m<sup>3</sup> – pris per m<sup>3</sup> kompakterade lera/batteriblock (BI), TP -totalt pris, SP/m<sup>3</sup> u.R. – pris för applicering (installation).



Investeringskostnaden inkluderar anskaffande av en blockpress och en industrirobot för inplacering av blocken för vilka kostnaderna kan uppskattas som i Tabell 4.

**Tabell 4** Investeringskostnad år 2002 för framställning och kompaktering av block för deponering i orter

No.	Maskin / verktyg	Typ	Investeringskostnad
1	Press	HDP 800	ca. 1,50 Mio €
2	Block puzzle robot	VM 204 Robotec	35.500,00 €

Vid deponering i stora rum är hanteringen mycket mer rationell och de förväntade kostnaderna betydligt lägre. Antar man att deponering skall ske i rum med 50 000 m<sup>3</sup> volym blir de uppskattade kostnaderna enligt Tabell 5. Med lämplig lagersammansättning blir kostnaderna enligt Tabell 5. Kostnaden per ton deponerat batteriavfall kan enligt denna utredning bli cirka 20 €.

**Tabell 5** Kostnadsuppskattning år 2002 av deponering av lerblandat batteriavfall i rum med måtten 50 x 50 x 20 m

Mat/aktivitet	Utförande/produkt	SP/m <sup>3</sup> <sup>1)</sup> (€)	TP <sup>1)</sup> (€)	SP/m <sup>3</sup> u.R. <sup>1)</sup> (€)
1	Utförande för lagren av blandad lera och batteriavfall inklusive material, blandning, anbringande och packning	44,50	732.292,00	14,65
2	Utförande för lagren av lera inklusive material, blandning, anbringande och packning	96,75	1.592.118,00	31,84
3	Komplettering av lerfyllnad	52,50	897.120,00	17,94
	Summa:		3.221.530,00	64,43

<sup>1)</sup> Uppskattad kostnad undantagandes transporter och mellanlagring. SP/m<sup>3</sup> – pris per m<sup>3</sup> kompakterad lera/batteri-massa (BI), TP – totalt pris, SP/m<sup>3</sup> u.R. – pris för applicering (installation).

Investeringskostnaden inkluderar anskaffande av tork/blandningsanordningar och packningsdon såsom vältar för vilka kostnaderna kan uppskattas som i Tabell 6.

**Tabell 6 Investeringarkostnad år 2002 för preparering av blandad lera och batteriavfall och lagervis anbringande sajt packning i stora rum**

No.	Maskin/verktyg	Typ	Vikt/hanterad vikt material	Investeringarkostnad
1	Vibrationsvält	CAT 816 F	25 t 35 t	220.000,00 €
		CAT 826 G		365.000,00 €
2	Slätvält	CS 683 E	19 t	100.000,00 €
3	Elevator/transportör	CAT 330	35 t	215.000,00 €
4	Scraper	CAT 740	22 m <sup>3</sup>	235.000,00 €
5	Bulldoser	D 7 R	30 t	200.000,00 €
6	Hjullastare (Caterpillar)	980 G	29 t/5.4 m <sup>3</sup> )	460.000,00 €
7	Släntmaskin (Graduator)	163 H	16,3 t	285.000,00 €
8	Blandningsstation (Eirich- Mischer/Granulierer)	RV15 Vac	1.200 kg	131.000,00 €
		RV19 Vac	2.400 kg	247.000,00 €
		RV23 Vac	4.800 kg	287.000,00 €
		RV29 Vac	8.400 kg	529.000,00 €
		RV32 Vac	11.200 kg	547.000,00 €

#### 4.3.2 "Buffert" – alternativ metodik

Anbringande och packning av lermaterial med och utan inblandat batteriavfall får den högsta densiteten, bästa svällningsegenskaperna och lägsta genomsläppligheten vid preparering, applicering och packning vid "optimal vattenkvot" [6]. Man kan sannolikt pressa kostnaderna genom att använda naturfuktigt lermaterial av Friedlandtyp eller liknande material och använda ett minimum av processning i form av malning eller krossning men trots effektiv packning med pad-foot- eller fårfotsvältar blir densiteten lägre. Den kan dock likväl komma att ge tillräckligt låg genomsläpplighet och svällbarhet. Ett exempel ges av försök i laboratorium och fält med användande av en litauisk naturlig lera av Tertiär ålder. Den ses som främsta kandidat vid kommande byggnad av ett slutförvar av litauiskt låg- och medelaktivt radioaktivt avfall. Leran, som har cirka 25 procent smektit av montmorillonittyp utgör mäktiga lager i nordvästligaste Litauen och används vid storskalig tillverkning av cement med hög kvalitet. Tabell 7 ger de viktigaste fysikaliska data och Tabell 8 data från storskaliga packningsförsök av cirka 15 och 25 cm utlagda lager av naturligt lermaterial med 420 kg vibratorplatta respektive 7 tons slät vibrationsvält. Ingen sortering eller

annan processning gjordes av materialet som har en vattenkvot av cirka 25 procent i naturen [7].

**Tabell 7** Hydraulisk konduktivitet och svällningstryck hos litauisk lera som "bufferkandidat"

Torr densitet, kg/m <sup>3</sup>	Densitet efter vattenmättnad kg/m <sup>3</sup>	Vattenkvot, viktsprocent	Hydraulisk konduktivitet,* m/s	Svälltryck, kPa
1 190	1 750	39.2	1.2E-10	20
1 660	2 045	29.6	6.0E-11	170
1 760	2 110	21.4	1.4E-11	300

\* Mättnad och genomströmning med destillerat vatten.

**Tabell 8** Resultat av packningsförsök i fält

Lager	Kompakteringsteknik	Tjocklek efter packning, cm	Densitet, kg/m <sup>3</sup> , $\rho/\rho_d$	Vattenkvot, viktsprocent
1	Vibrating plate 420 kg	11	2001/1677	19
2	Vibrating roller, 7 t	17	1938/1611**	20
3	Vibrating roller, 7 t	17	1857/1583*	17

\* Första, understa lagret. \*\* Andra, över lagret

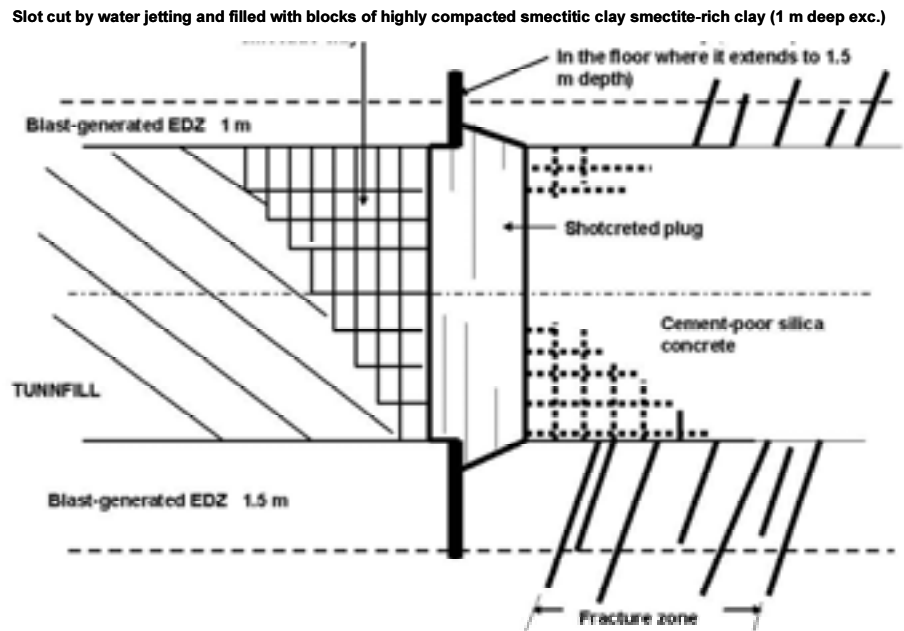
Packningsförsök i laboratoriet (Proctor) visar att torrdensiteten vid packning av material med naturlig vattenkvot blir 1 650–1 750 kg/m<sup>3</sup> och 2 030–2 150 kg/m<sup>3</sup> efter vattenmättnad. Man finner att packningsgraden i fält kan bli väl så god vid användning av vibratorplatta på tunna skikt (15 cm) som med vält på tjockare (25 cm). I praktiken kommer rationell packning av denna naturfuktiga lera att kräva effektivare packningsdon, dvs padfoot- eller fårfootvältar. Denna lera kan erhållas till lägre kostnad än Friedland Ton men transportkostnader kan påverka skillnaden i nettopris.

#### 4.3.3 "Pluggar"

Vid anslutningen av avfallsfyllda orter och rum till gruvans stora transporttunnlar krävs avstängningar för att minimera genomströmning av fyllningarna och för att stänga av "EDZ" i strategiska lägen. Dessa konstruktioner kan göras mer eller mindre effektiva och därmed kostnadskrävande. Figur 12 visar en pluggkonstruktion

som övervägs av SKB för avstängning av transporttunnlar och det kan vara lämpligt att bygga sådana också i ett kvicksilverförvar.

**Figur 12** Plugg för effektiv avstängning av fyllning och vattenjetskuren spalt för avstängning av EDZ (SKB)



För att minimera kostnaderna kan pluggarna byggas i form av ett antal lager av sprutbetong med låg-pH betong (silika-betong) för att få hög hållfasthet och mycket lång funktionstid. Sådana pluggar har byggts och trycksatts i SKBs underjordslaboratorium som en del i ett EU-projekt inriktat just mot avtätning av orter och tunnlar i slutförvar.

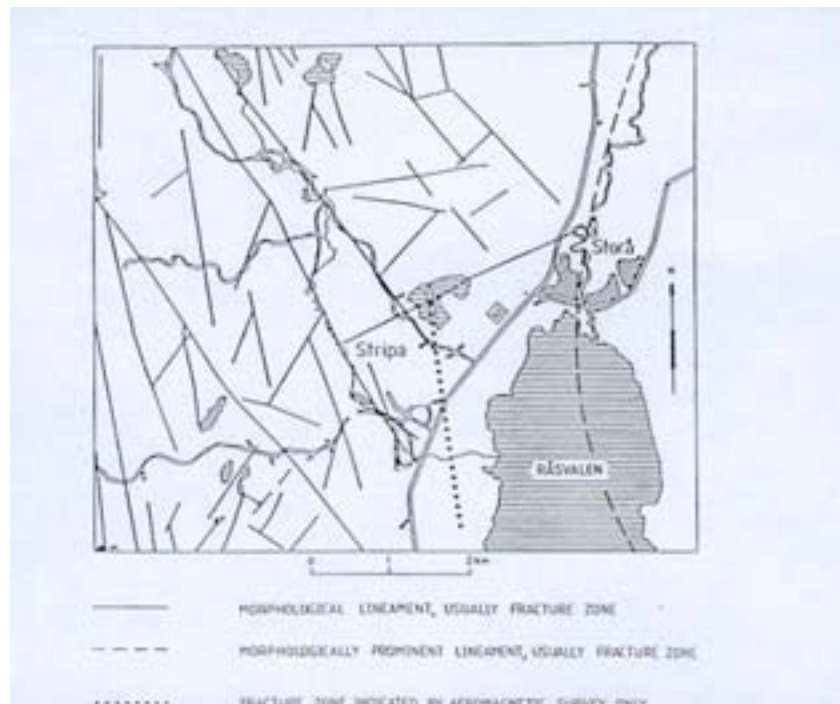
## 5 Ett praktiskt exempel på hur ett slutförvar för batterier eller solidifierat avfall kan fungera

### 5.1 Val av gruva

För cirka 15 år sedan förvärvade Ragn-Sell AB Stripa Gruva med syfte att – om tillstånd kunde fås och den lokala opinionen så medgav – konvertera den gamla järnmalmshugget till slutförvar av kvicksilveravfall. Gruvan hade sedan början av 1980-talet använts av SKB i samverkan med Lawrence Berkeley Laboratories som underjordslaboratorium för fullskalig testning av storskaliga geohydrologiska och geokemiska modeller och för byggande och provning av lerbaserade ”buffertar” och återfyllningar samt pluggar i det s.k. Stripaprojektet, som var inriktat mot teknikutveckling för slutförvaring av högaktivt avfall. Ragn-Sell AB övergav sedermera planerna och sålde gruvan som nu är helt vattenfylld. De bergstrukturella, hydrologiska och kemiska data som bestämdes i Stripaprojektet var lämpliga för att tillämpa bergmekaniska modeller och modeller för beräkning av spridning av kontaminerande ämnen, vilket gjordes i EU-projektet Low Risk Deposition Technology. De redovisas sammanfattningsvis här för att illustrera hur ett slutförvar av batterier eller solidifierade pesticider kan fungera.

Granitdomen där Stripagruvan är belägen har de storskaliga diskontinuiteter av 1:a och 2:a ordningarna som ses i Figur 13. I den skalan finner man brantstående grupperingar med strykning NW-SE och NE-SW. Närmare granskning visar att också 3:e och 4:e ordningarnas diskontinuiteter har ungefär samma orientering. Mindre sprickzoner av 3:e ordningen utgör också system av flackt orienterade svagheter.

Figur 13 1:a och 2:a ordningarnas diskontinuiteter inom 48 km<sup>2</sup> regionen runt Stripa [2]

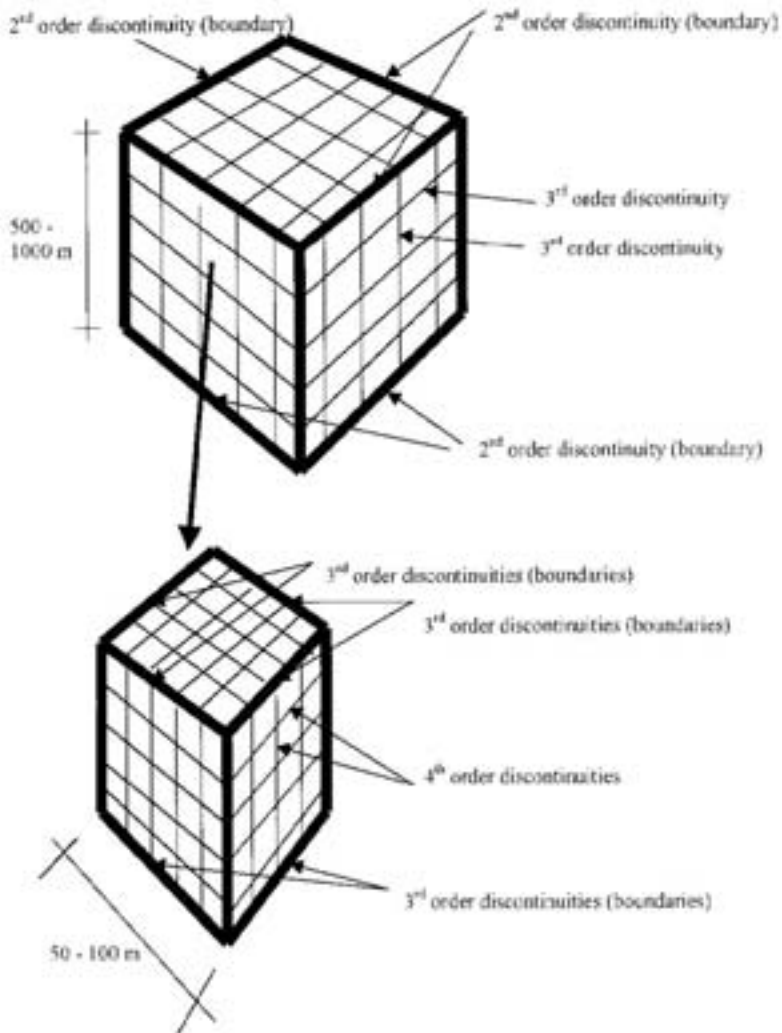


## 5.2 Strukturell, geohydraulisk och bergmekanisk modell

### 5.2.1 Bergstruktur

Omfattande strukturanalyser har gett den generaliserade strukturmodellen i Figur 14. Den har kubisk form och begränsas av 2:a ordningens diskontinuiteter med ett inbördes avstånd av 500–1 000 m och består i övrigt av ortogonalt grupperade mindre sprickzoner av 3:e ordningen med inbördes avstånd av 50–100 m och av 4:e ordningens diskontinuiteter (enskilda vattenförande sprickor) med medelavståndet 5–10 m. För de olika hydrologiska och bergmekaniska modelleringarna antogs data i Tabell 9 och 10.

Figur 14 Strukturmodell för Stripaberget. 2:a ordningens diskontinuiteter har ett inbördes avstånd av 500–1 000 m. 3:e ordningens diskontinuiteter har ett inbördes avstånd av 50–100 m och 4:e ordningens diskontinuiteter medelavståndet 5–10 m [5]



**Tabell 9** Antagna fysikaliska egenskaper hos diskontinuiteter och "bergmatrix" [2,5]. R4, R5 och R6 gäller "bergmatrix" med finare diskontinuiteter än de med ordningsnumren 4, respektive 5, respektive 6

Berg med diskontinuiteter	Hydraulisk konduktivitet, m/s	Transmissivitet, m <sup>2</sup> /s	Mohr/Coulomb friktionsvinkel, $\varphi_0$	Mohr/Coulomb kohesion, c MPa
1:a ordn. diskontin.	E-7 till E-5	E-5 till E-2	15–20	0
2:a ordn. diskontin.	E-8 till E-6	E-7 till E-4	20–25	0
3:e ordn. diskontin.	E-9 till E-7	E-9 till E-6	20–30	0
R4	E-11 till E-9	-	20–35	0.1-1
R5	E-12 till E-10	-	35–50	1–10
R6	E-13 till E-11	-	45–60	10–50

**Tabell 10** Mohr/Coulomb parametervärden som funktion av bergvolymen [2]

Bergvolym, m <sup>3</sup>	Kohesion, MPa	Friktionsvinkel, $\varphi_0$	Typ av diskontinuiteter i resp. bergvolym
<0.001	10–50	45–60	7:e ordningen
0.001–0.1	1–10	40–50	6:e och 7:e ordningarna
0.1–10	1–5	35–45	5:e, 6:e och 7:e ordningarna
10–100	0.1–1	25–35	4:e, 5:e, 6:e och 7:e ordningarna
100–10000	0.01–0.1	20–30	3:e, 4:e, 5:e, 6:e och 7:e ordningarna
>10000	<0.1	<20	Alla

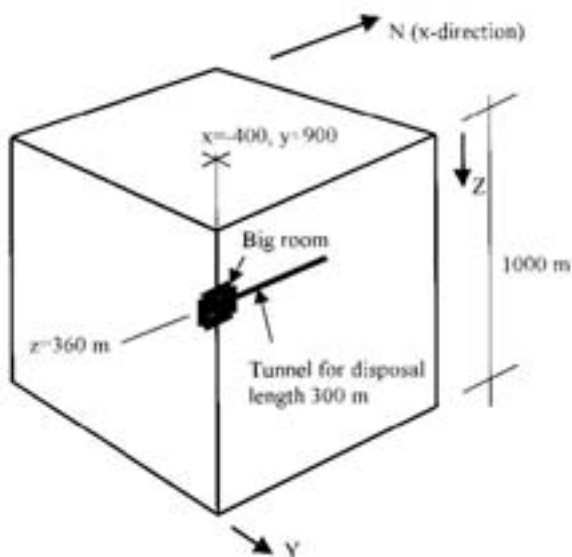
I modellen för hydrologiska och bergmekaniska beräkningar antogs 3:e ordningens diskontinuiteter, de mindre sprickzonerna, ha ett inbördes avstånd av 75–100 m i det kubiska modellberget och vara konforma med modellavgränsande 2:a ordningens diskontinuiteter, representerande de större sprickzonerna inom regionen. 4:e ordningens diskontinuiteter, dvs. mekaniskt och hydrauliskt aktiva enskilda sprickor, modellerades inte som diskreta svagheter utan antogs svara för genomsläpligheten hos bergmassan ("matrixen") mellan sprickzonerna. Den definierades som ett poröst medium.



### 5.2.2 Deponeringsrum

Stripa gruva har ett flertal orter, tunnlar och rum av olika storlek och åtskilliga av dem är lämpliga för avfallsförvaring. En ort och ett större bergtrum valdes för modellering och beräkning av spridningsförloppet av toxiska ämnen i bergmassan. Med någon generalisering kan de sägas representera verkliga utrymmen i gruvan på cirka 360 m djup. Orten antogs ha hästskoform med 5 m takradie och en tvärsnittsarea av 25 m<sup>2</sup>. Bergtrummet antogs ha ungefär de verkliga måtten hos motsvarande rum i gruvan, dvs. 100 m längd, 50 m höjd och 50 m bredd. Den kubiska modellen med 600 m kantmått innehåller dessa utrymmen. Som framgår av Figur 15 är x-axeln orienterad i nordlig riktning och y-axeln i östlig riktning. Z-axeln är vertikal och nedåtriktad. Störzonen "EDZ" antogs sträcka sig 1 m från ortperiferin och 3 m från bergtrummetts periferi.

Figur 15 Ort och bergtrum i Stripamodellen. Orten är benämnd "Tunnel" och bergtrummet "Big room" [5]



### 5.2.3 Geohydrauliska förhållanden

I princip bestäms den storskaliga hydrologin av systemet av 2:a och 3:e ordningarnas diskontinuiteter och av den kontinuerliga störzonen "EDZ" som kortsluter systemet av diskontinuiteter (deterministiska komponenter). "Närfältets" hydrologi bestäms i övervägande grad av systemet av 4:e ordningarnas diskontinuiteter (stokastiska komponenter) och av den kontinuerliga störzonen "EDZ" som kortsluter systemet. Genom att skära av "EDZ" i strategiska positioner med pluggar (Figur 12) kan man förhindra kortslutningen och skapa stagnanta hydrauliska regimer men i EU-projektet bortsåg man från denna möjlighet. 2:a och 3:e ordningarnas diskontinuiteter tillskrevs hydrauliska konduktiviteter enligt Tabell 1 och konduktiviteten hos "matrixen" innehållande diskontinuiteter av övriga ordningar sattes till E-11 m/s på basis av omfattande fältmätningar. Hydrauliska konduktiviteten hos "EDZ" sattes till E-7 m/s med hänsyn till att sprängningen av rummen inte gjorts med särskild omsorg.

### 5.2.4 Bergmekaniska förhållanden

Mätningar i Stripa har visat att den största bergspänningen i horisontell led på 360 m djup är 15–30 MPa medan den vinkelrätt häremot är 5–15 MPa. Vertikalspänningen är 10 MPa. För modelleringen användes värdena 20 MPa för horisontella tryck och 10 MPa för vertikaltrycket. Bergmekaniska data antogs för modelleringen vara: E-modul 50 GPa, Poisson's tal 0.20. Kryplagen antogs ha formen  $\varepsilon = \sigma^n/E + (\sigma^n/\eta)t^\alpha$  med  $n=3$ ,  $\eta=E18$  Pas, and  $\alpha=0.3$  [2]. Överslagsberäkningar antydde att de tidsbetingade rörelserna är små och försumades i modelleringen.

## 5.3 Buffert

### 5.3.1 Beräkningsförutsättningar och beräkningssteg

Som buffertler antogs Friedland Ton från vilken omfattande laboratoriedata fanns tillgängliga [3,6]. Det förutsattes på basis härav och av erfarenheter från packningsförsök att lermassan kan packas in till en torrdensitet av 1 450 kg/m<sup>3</sup> motsvarande 1 900 kg/m<sup>3</sup> efter vattenmättnad. Det motsvarar en hydraulisk konduktivitet av

cirka  $E-9$  m/s ( $10^{-9}$  m/s) vid mättnad och perkolering med saltvatten med kalcium som dominerande katjon.

Friedland Ton har sådana packningsegenskaper att vatteninnehållet i det granulära materialet kan variera avsevärt utan att densiteten påverkas påtagligt, dvs. packningskurvan är flack. Det innebär att lermassan, om den har låg initiell vattenmättnadsgrad, måste ta upp vatten från berget, via "EDZ", till praktiskt taget full vattenmättnad innan genomströmning kan ske. Tiden för att nå vattenmättnad är därför en mycket viktig parameter och beräkning av förloppet är av stor betydelse för funktionsanalysen. Det kemiska förloppet då batteriavfallet blir inbäddat i helt vattenmättad lera och migrationen av toxiska element genom lera till "EDZ" är likaså av stor betydelse för funktionsanalysen. Det är också den efterföljande processen, dvs. den som innebär att de toxiska elementen transporteras med strömmande vatten i "EDZ" och vidare till de hydrauliskt aktiva bergdiskontinuiteterna. Alla dessa förlopp är beräkningsbara som visades i EU-projektet. Följande beräkningssteg genomfördes för att definiera "källtermen" dvs. koncentrationen av mest toxisk komponent som emanerar från batterierna vid kontakten mellan buffert och "EDZ":

1. Buffertens bevättningsförlopp.
2. Identifiering av toxisk referenskomponent.
3. Migration i bufferten av referenskomponenten.

### 5.3.2 Bevättningsförloppet

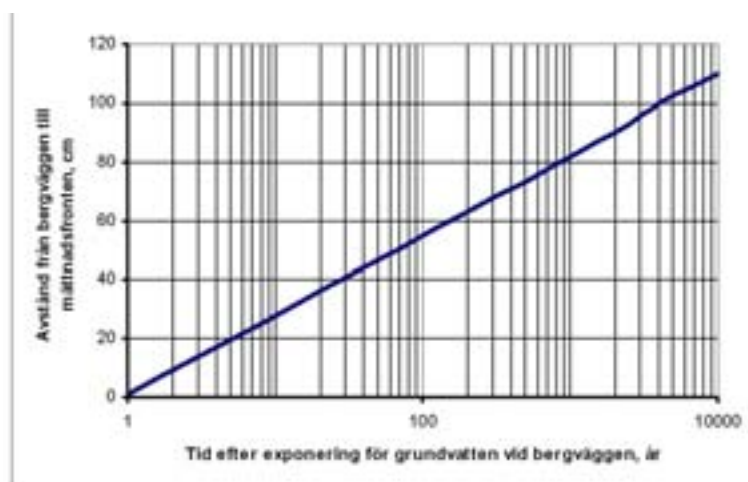
Vattenmättnadsförloppet hos smektitisk, omättad lera vid låga och måttliga vattentryck, dvs. under de förhållanden som råder under de första hundraåren i en gruva som får återfyllas på ett naturligt sätt med grundvatten, är i princip av diffusiv karaktär och de många mätningar som gjorts i laboratorieskala visar att det är rimligt att anta diffusionskoefficienten  $3E-10$  m<sup>2</sup>/s för beräkning av tidsförloppet [3,5]. Resultatet illustreras av diagrammet i Figur 16, som visar att bevättningsfronten de första 100 åren når in cirka 0,5 m i lermassan och befinner sig cirka 1 m från kontakten med "EDZ" efter cirka 4 000 år. Om avfallsmassan befinner sig mer än 1,5 m från bergväggen kommer den beräkningsmässigt inte att vara omsluten av vattenmättad buffertlera förrän efter mer än 10 000 år. Först då kan jonvandring ske i bufferten till "EDZ" utan fördröjning. I praktiken kommer dock bevättningsförloppet att bli

snabbare därför att vattentrycket är påskyndande och man kan grovt uppskatta att förloppet i en gruva blir dubbelt så snabbt som vid ren diffusion. Det är emellertid uppenbart att frigörelse och migrering av toxiska komponenter från batterier och annat fast avfall kan fördröjas mycket kraftigt genom inbäddning i lermaterial med initialt låg vattenkvot.

### Slutsatser

Om man tillämpar data på de två tillämpningarna *ort* och *bergrum* i Stripa gruva finner man att lerinbäddningen av avfall i *orten* kan nå relativt hög vattenmättnadsgrad och en begynnande frigörelse och transport of toxiska element efter några tusen år medan huvuddelen av lerinbäddningen av avfall i *bergrummet* är långt ifrån vattenmättad efter den tiden. Man måste emellertid beakta att "EDZ" som omger rummet har större transportkapacitet för toxiska element på grund av sin högre hydrauliska konduktivitet och att den kan kräva kostnadskrävande stabilisering innan deponering kan ske.

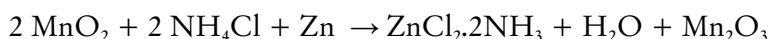
Figur 16 Bevätningstakten hos buffert av Friedland Ton. Diffusionskoefficienten =  $3E-10$  m<sup>2</sup>/s



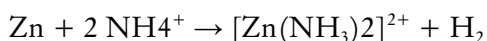
### 5.3.3 Identifiering av toxisk referenskomponent

Som inledning till EU-projektet Low Risk Deposition Technology gjordes en inventering av den kemiska sammansättningen hos referenssubstanserna batteri- och pesticider. För brunstensbatterier, alkaliska batterier, kvicksilveroxidbatterier och silveroxidbatterier har man identifierat de elektrolyter som kan läcka ut ur cellerna (oftast koncentrerad kaliumhydroxid).

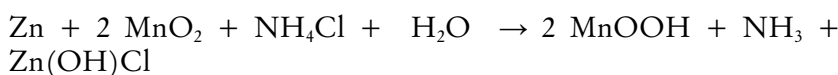
Brunstensbatterier kan läcka ut en zinkkloridlösning alternativt en zinkklorid- och ammoniumkloridlösning. I ett urladdat kvicksilverdioxidbatteri förekommer kvicksilvret i metallisk form och borde således läcka ut ur ett havererat batteri i denna form. I de övriga batterityperna tillsattes kvicksilver i metallisk form till zinken vid tillverkningen av anoden. Det hade en korrosionsinhiberande verkan samtidigt som det var ett hjälpmedel vid pressningen av anoden (alkaliska celler, silveroxidceller). Det torde inte reagera under cellernas urladdning, men det är okänt om kvicksilvret kan tänkas oxideras efter att zinken förbrukats. Om det inte reagerat förekommer kvicksilver i metallisk form. Summareaktionen för brunstensbatterier med celler med innehållande zinkklorid/ ammoniumklorid kan skrivas [5,8]:



med motsvarande korrosionsreaktion när batteriet laddas ut till mycket låga spänningar eller laddar ur sig själv:



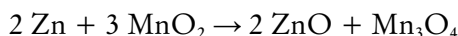
När batteriet laddas ut med hög strömstyrka sker följande reaktion:



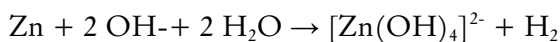
Såväl ammoniak som vätgas innebär ett inre tryck, som i och för sig begränsas av gasläckaget men som trycker ut elektrolyten när ett hål uppstår.

*Alkaliska batterier* har samma elektrodpar som brunstensbatterier, och därmed samma elektrodreaktioner. Elektrolyten är dock en vattenlösning av kaliumhydroxid (40 viktsprocent).

Summareaktionen är:



Då ett batteri laddas ut till mycket låga spänningar eller laddar ur sig själv sker korrosion av zinkanoden.



För denna typ av batterier har man bestämt sammansättningen enligt Tabell 11.

**Tabell 11 Sammansättning i medeltal för alkaliska batterier (Dell i [5,8])**

Batterikomponent	Viktprocent
Electrolytiskt mangan	32–38
Grafit	3–5
Zink	11–16
Stål	19–23
Kaliumhydroxid	5–9
Bariumsulfat	<5
Vatten, papper, plastic, etc.	Balans till 100 %

Förväntade reaktioner mellan batterier och porvatten i lerinbäddningen är:

1. Komplexbildning.
2. Lösnings- och utfällningsreaktioner.
3. Jonbyte.
4. Oxidations-reduktionsreaktioner.

Kinetiken hos dessa reaktioner är mycket komplex och grunddata för t.ex. sorption dåligt kända och man bör vid modellering av funktionen hos ett gruvförvar av batterier utgå från att reaktionerna är mycket snabba. Reaktionsprodukterna illustreras av undersökningar av batteriavfall i deponier (Bartolozzi et al, 1994) inkluderande analys av 15 kg batterier i en hushållsavfallsdeponi i Italien. Efter avlägsnande av 9,5 kg grafit och 5,5 kg plast- och stål-emballage befanns resten, som luktade starkt av ammoniak på grund av reaktioner mellan ammoniumklorid och kaliumhydroxid, ha den sammansättning som ges i Tabell 12.

**Tabell 12 Sammansättning av batterier i avfallsdeponi (Bartolozzi et al., 1994 i [5,8])**

Komponent	Koncentration, %
Grafit	5
Plast	11
Järn	68
Zink	15
Koppar	1

När det gäller kvicksilver, som har valensstadierna +1 och +2 och därför kan ersätta Na som är ursprunglig adsorberad katjon i Friedland Ton och därmed bindas i lermassan, gäller att dess löslighet under aeroba förhållanden är låg. Metanbildande bakterier kan emellertid omvandla kvicksilver i metallisk form till organiska former som t.ex. metylkviksilver  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  men eftersom bakterier inte kan vara rörliga eller mångfaldiga i smektitisk lera med hög densitet kan den risken undanröjas. Kviksilver är redox-känsligt och ger med kloridjoner fasta reaktionsprodukter.

### 5.3.4 Migration i bufferten av referenskomponenten

Laboratorieförsök för att identifiera det från praktisk synpunkt viktigaste toxiska elementet som kan frigöras från batterier i den alltmera syrefria miljö som lerinbäddningen representerar under vattenmättnadsförloppet, har utförts med olika slag av kortslutna, okorroderade och korroderade batterier.

#### *Alkaliska batterier*

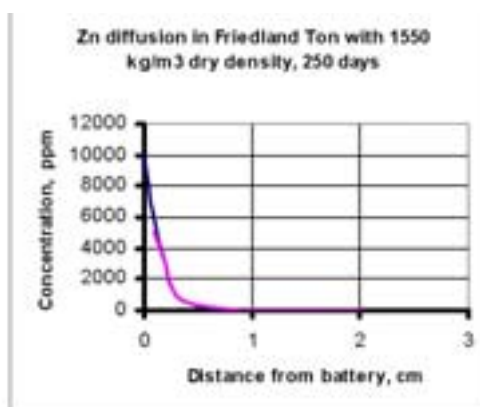
För att skapa förhållanden som kan uppkomma vid packning av lerblandat batteriavfall pressades Friedlandlera med cirka 8 procent vattenkvot innehållande alkaliska batterier i en ödometercell för bevätning av blandningen och provtagning efter 10 månader för att bestämma jonsammansättningen och migrationsförloppet hos viktigare joner som frigjorts från batterierna. Genom att pressa torrblandningen under 30 MPa, som gav torrdensiteten  $1\,550\text{ kg/m}^3$ , åstadkoms önskad bristning hos batterierna och genom att använda 20 procent NaCl-lösning och 3,5 procent CaCl<sub>2</sub>-lösning simulerades fall med hög salthalt i grundvattnet. Vid cellernas öppnande

efter 10 månader (Figur 17) och analys av uttagna prover visades att densiteten hos lermaterialet var cirka  $1\,975\text{ kg/m}^3$  och vattenkvoten 30 procent och att Ca, Zn och Ni hade migrerat in i leran men endast till några millimeters avstånd från närmaste batteriyta (Figur 18). Zink hade migrerat längst och den utvärderade diffusionskoefficienten svarar mot  $E-13\text{ m}^2/\text{s}$  ( $10\text{--}13\text{ m}^2/\text{s}$ ), vilket är betydligt lägre än som är typiskt för flervärda joner. Anledningen till den mycket långsamma migrationen är komplexering och sorption av reaktionsprodukterna.

**Figur 17** Uppskuret prov med alkalibatterier från vilket elektrolyter pressats ut vid kompakteringen (halobildningar)



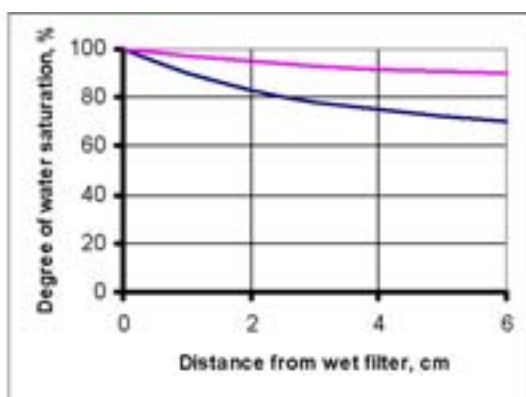
**Figur 18** Zn-koncentrationerna på olika avstånd från de alkaliska batterierna. Kurvan som når upp till 10 000 ppm är den teoretiska diffusionsprofilen för  $D=E-13\text{ m}^2/\text{s}$ . Den sammanfaller i det närmaste med de uppmätta värdena.





Ytterligare tester gjordes med starkt korroderade kvicksilverbatterier med 30 mm diameter och 60 mm längd (Figur 7), samt av icke korroderade kvicksilverbatterier av knapptyp med 12 mm diameter och 4 mm tjocklek. I båda dessa testserier användes destillerat vatten för vattenmättnad och perkolering. Den inbäddande lerans densitet valdes låg för att simulera dåligt utförd packning i gruvan: torrdensiteten var  $1\,400\text{ kg/m}^3$ , vilket motsvarar cirka  $1\,850\text{ kg/m}^3$  efter vattenmättnad. Vid försöken med initialt intakta batterier bestämdes vattenmättnadsgraden efter 3 och 10 månader och den visade att den diffusionsstyrda bevätningen svarade mot diffusionskoefficienten  $E-9\text{ m}^2/\text{s}$  (Figur 19) innebärande något snabbare bevätning än den som antogs för högre densitet i exemplet i Kap. 5.3.2.

**Figur 19** Bevättningsförlopp hos lerinbäddningen med initialt intakta batterier. Den understa kurvan representerar vattenmättnadsgraden efter 3 månader och den övre situationen efter 10 månader.



Resultatet av laboratoriestudien med korroderade batterier visade att ammoniumgas bildats och något fördröjt vattenmättnaden. Den utvärderade diffusionsstyrda hastigheten hos elementen frigjorda från batterierna, dvs. Cu, As, Cd och Hg svarade mot  $D = E-10$  till  $E-9\text{ m}^2/\text{s}$ . För Hg var koncentrationen utomordentlig låg och av samma storleksordning som i den naturliga leran.

Resultatet av den 18 månader långa studien med icke korroderade Hg-batterier i Friedlandlera med torrdensiteten  $1\,400\text{ kg/m}^3$  visade att ingen som helst avgång av joner från batterierna ägt rum.

Däremot hade omfattande jonbyte till kalcium ägt rum i leran från ursprungligen Na vid perkolerings med 3,5 procent CaCl<sub>2</sub>-lösning. Figur 20 visar det typiska utseendet hos batterierna vid testens avslutning. Korrosionsdjupet bedömdes genom mikroskopi vara högst 10 µm.

Figur 20 Uppskuret prov med batterierna i okulärt sett opåverkad form



### *Slutsatser*

I valet av mest toxiskt element som kan avges från batterier vid funktionsanalyserna bedömdes, på basis av litteraturreferenserna och de utförda försöken, zink vara lämplig referenskomponent därför att elementet har den största rörligheten av de från batterierna avgivna ämnena med praktiskt betydelsefull koncentration. Migration av detta element är vägledande också när det gäller Hg men koncentrationen i vattnet som strömmar i "EDZ" och vidare i de större strukturerna i berggrunden blir homeopatiska för Hg.

En viktig slutsats från den kemiska modelleringen och de utförda försöken är att gasbildning sker. Gasbildningen har betydelse för den avfallsgivande lerans fysikaliska tillstånd och skall beskrivas och värderas i funktionsanalyserna.

## 5.4 Funktionsanalys

### 5.4.1 Konceptuell modell

Källtermen, dvs. koncentrationen av referenskomponenten i avfallsmassan, är den parameter som styr migrationen av denna komponent från avfallsmassan via omgivande berg till biosfären. En helt korrekt definition av denna term skulle inkludera beräkning av vattenmättnadsförloppet, lösningskinetiken vid frigörelse av toxiska ämnen, samt den diffusionsstyrda vandringen av dessa ämnen genom lerinbäddningen. Eftersom kemiska data är för få när det gäller lösningskinetiken valde man i EU-projektet att anta att hela avfallsmassan momentant går i lösning när vattenmättnad skett, innebärande att frigörelse och migrering sker så fort vattenmättnadsfronten nått in i den lerinbäddade avfallsmassan. Referenskomponenten zink antogs utgöra 25 viktprocent av batterimassan och värdet på kvoten mellan lermaterialmassa och batterimassa varierades i intervallet 1:1 till 1:20. Lerans torrdensitet antogs ligga i intervallet 1 400–1 600 kg/m<sup>3</sup>, medan batteriernas densitet antogs till 2 500 kg/m<sup>3</sup>.

Med förutsättningen att det är vattenmättnadsförloppet som styr frigörelsen av referenskomponenten Zn och dess migrering genom lerinbäddningen skall alltså en rimlig diffusionskoefficient för vattenmättnaden väljas. I EU-projektet bedömdes koefficienten ligga mellan E-13 m<sup>2</sup>/s för effektivt kompakterad lera och E-9 m<sup>2</sup>/s för den packningsgrad som lätt kan erhållas i rum i en gruva. Med dessa förutsättningar och det starkt konservativa antagandet att såväl vattenmättnad *från* lerans kontakt med "EDZ" och motriktad migrering av Zn-joner (komplex) *till* "EDZ" sker med samma diffusionshastighet kan förloppet beräknas. Om lagret av ren lera med cirka 1 m tjocklek mellan den lerinbäddade avfallsmassan och "EDZ" tas bort och avfallsmassan sålunda antas vara i kontakt med "EDZ" ger den konceptuella modellen följande förlopp:

- I perioden 0–2 år sker samtidig vattenmättnad och migrering av Zn intill 0,2 m avstånd från "EDZ".
- I perioden 2–20 år sker samtidig vattenmättnad och migrering av Zn intill 0,2 m avstånd från "EDZ".
- I perioden 20–200 år sker samtidig vattenmättnad och migrering av Zn intill 0,5 m avstånd från "EDZ".
- I perioden 200–4000 år sker samtidig vattenmättnad och migrering av Zn intill 1 m avstånd från "EDZ".

- I perioden 4 000–100 000 år sker samtidig vattenmättnad och migrering av Zn intill 1,5 m avstånd från ”EDZ”. Efter den tiden är i praktiken hela fyllningen i orten vattenmättad och innehåller endast en ringa mängd toxiska element; den helt avgörande mängden sådana element har läckt ut till ”EDZ” och vidare ut i bergmassan.

Man inser att om man väljer ett bergrum av den storlek som antogs i EU-projektet (100 m x 50 m x 20 m) och omger sandwichstrukturen lerlager/ler-inbäddat avfall med en 1 m tjock ”liner” av packad Friedland Ton så kommer inte höggradig bevätning och spridning av toxiska element från förvaret att börja förrän efter flera tusen år.

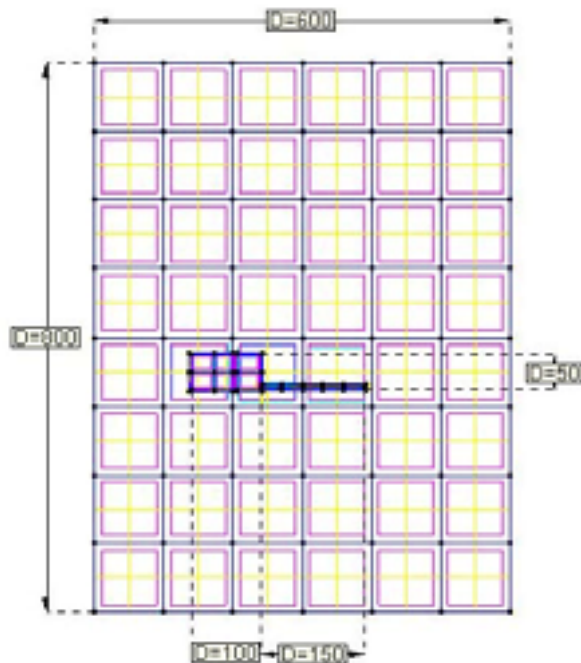
För att vid fortsatt beräkning av spridningen av referenskomponenten välja mycket konservativa förutsättningar och villkor valdes i EU-projektet ett konstant värde på källtermen svarande mot dess medelkoncentration under hela 100 000-årsperioden. Det innebär val av ytterligare konservativa förutsättningar för spridning.

#### 5.4.2 Bergmekanisk analys – stabilitet hos orter och rum

Beräkningarna utfördes av Computational Mechanics International (CMI) som var en av parterna i EU-projektet Low Risk Deposition Technology. Numerisk analys i tre dimensioner gjordes med användning av Boundary Element Method (BEM) utvecklad till kodformen GiD. För vissa ändamål kombinerades BEM-koden BEASY och GiD. Mohr/Coulombs brottkriterium valdes, vilket krävde en utveckling av postprocessningsrutinen Tcl [5].

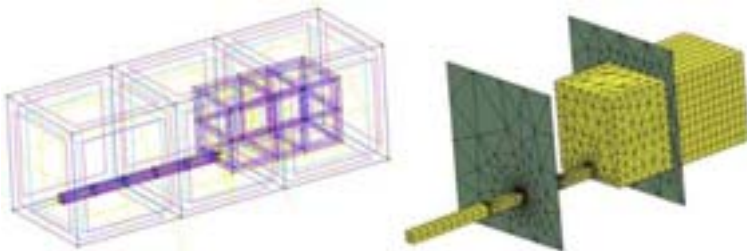
Elementmönstret framgår av Figur 21 i vilken man ser orten och bergrummet i vertikal sektion. Horisontella bergspänningar i massan sattes till 20 MPa medan den vertikala spänningen sattes till 10 MPa.

Figur 21 Elementmodellen med ort och rum samt systemet av 3:e ordningens diskontinuiteter



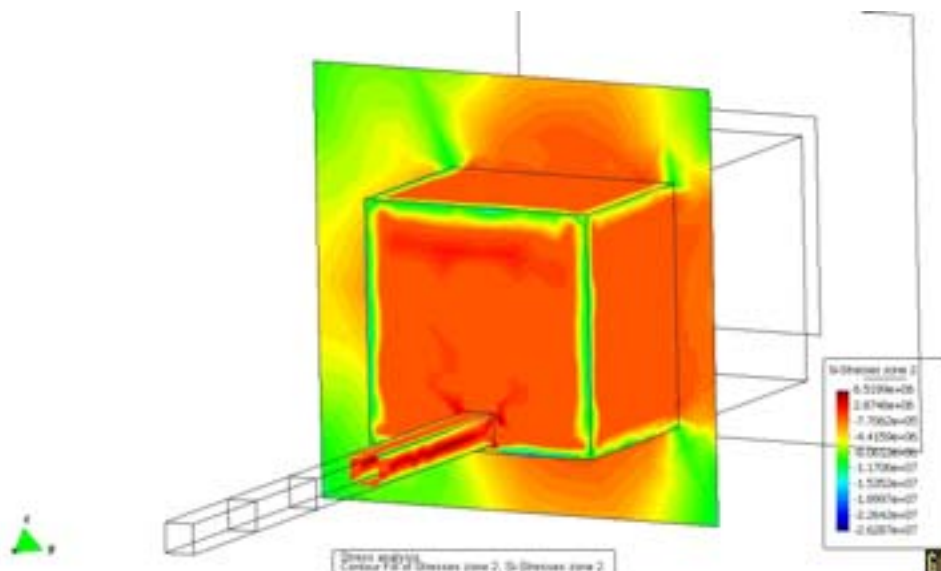
Orten (tunneln) antogs vara omgiven av en mekanisk störzon "EDZ" till 1 m avstånd från periferin. För rummet antogs "EDZ" sträcka sig 3 m från periferin. Figur 22 visar systemet i perspektiv.

Figur 22 Geometri och elementnät. Observera sprickzonerna genom ort och rum



Av Figur 23 framgår att låga dragspänningar verkar i ortväggarna. De fordrar inte stabilisering medan sådan bör göras av bergrumsväggarna där "EDZ" har dålig stabilitet, ett tillstånd som är typiskt för stora bergrum.

**Figur 23** Fördelningen av maximala spänningar i ort och rum i N/m<sup>2</sup>. Minustecken innebär tryckspänning och plustecken dragspänning



### Slutsatser

*EU-projektet visar att de framtagna numeriska verktygen är mycket lämpliga för att genomföra erforderliga stabilitetsberäkningar och att de kan användas kommersiellt. Relevansen hos resultaten bestäms mer av riktigheten hos bergstrukturmodellen än hos de antagna Mohr/Coulombparametrarna.*

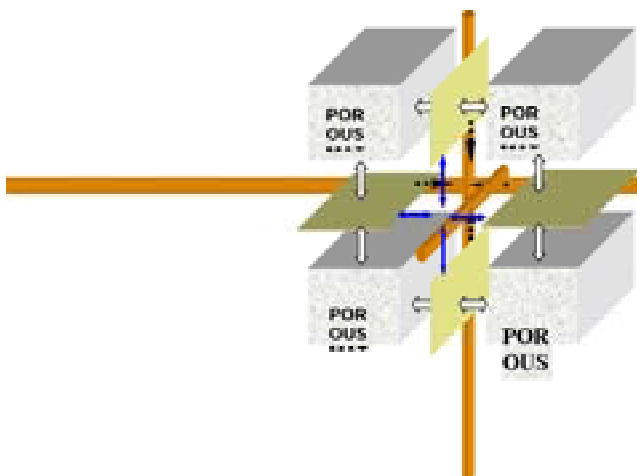
### 5.4.3 Geohydrologisk analys

Två typer av analyser har gjorts, en för långtidsprognoser, dvs. upp till 600 000 år, och en för korttidsprognoser, dvs. upp till några få tusen år. Följande förutsättningar valdes:

- Diskret sprickmodell användes för 3:e ordningens diskontinuiteter.
- Bergmassan ("matrix") med diskontinuiteter av 4:e till 7:e ordningarna betraktas som ett poröst medium.
- Darcys lag användes för vattenomsättningen.
- Bergmassan ("matrix") i 3D, Sprickzonerna i 2D och sprickzonernas skärningar ("kanaler") i 1D implementerades och kopplades in i den integrerade 3D modellen.

Figur 24 visar hur bergmassan fungerar hydrauliskt: Systemet av porösa block innehåller konduktiva komponenter i form av sprickzoner (3:e ordningens diskontinuiteter) som skär varandra och skapar storskaliga kanaler.

Figur 24 Koppling av olika genomsläppliga komponenter i berget



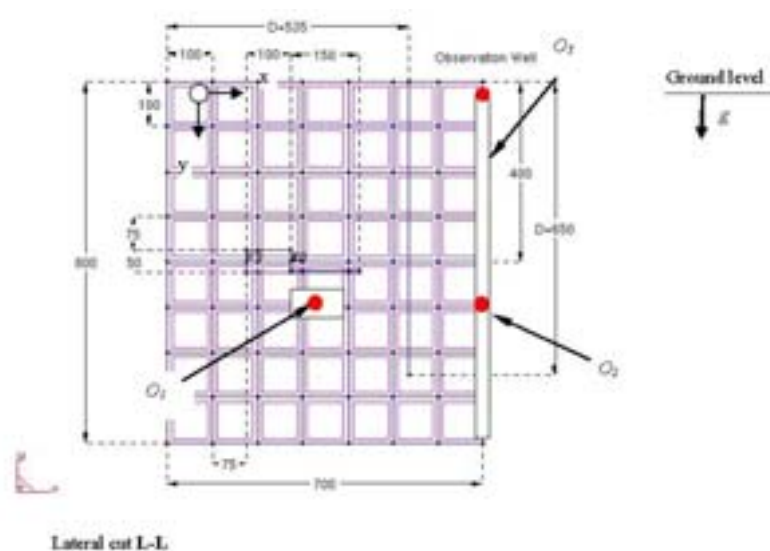
Hydrauliska data valdes enligt Tabell 13. Figur 25 visar ett vertikalt snitt genom elementmodellen för spridningsanalys med tre observationspunkter varav två (O2 och O3) är belägna i en tänkt observationsbrunn – "dricksvattenbrunn" – på 275 m horisontellt avstånd från bergrummet.

**Tabell 13** Hydraulisk konduktivitet K och jondiffusivitet D hos komponenterna i systemet berg och ingenjörbarriär [1,5]

Parameter	Lermaterial	Berg ("porösa mediet")	Sprickzoner	EDZ runt bergrummet	EDZ runt orten (tunneln)
K	m/s	1E-10	1E-9	1E-7	1E-7
D	m <sup>2</sup> /s	1E-10	1E-9	1E-7	1E-7

Zn som separat element eller  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ -och  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , i jämvikt med  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$  kan antas för elektrolytfattigt grundvatten medan dess förekomst i salt grundvatten blir av formen  $\text{ZnCO}_{3(aq)}$  och  $\text{ZnCl}^+$ . I fortsatta analyser bör jämviktning med de fasta faserna  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2(s)}$  och  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$  i batterimassan beaktas.

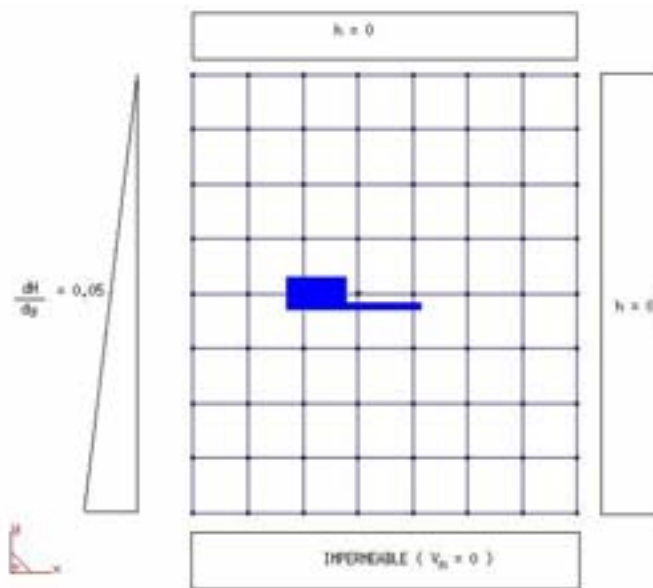
**Figur 25** Vertikal sektion genom bergrum och ort samt observationspunkt under gruvan och observationsbruk på 275 m avstånd från bergrummet



De hydrauliska gränsvillkoren med hydrostatisk fördelning av trycktillskottet på inströmningssidan innebärande en horisontell hydraulisk gradient av i medeltal 5 procent framgår av Figur 26.

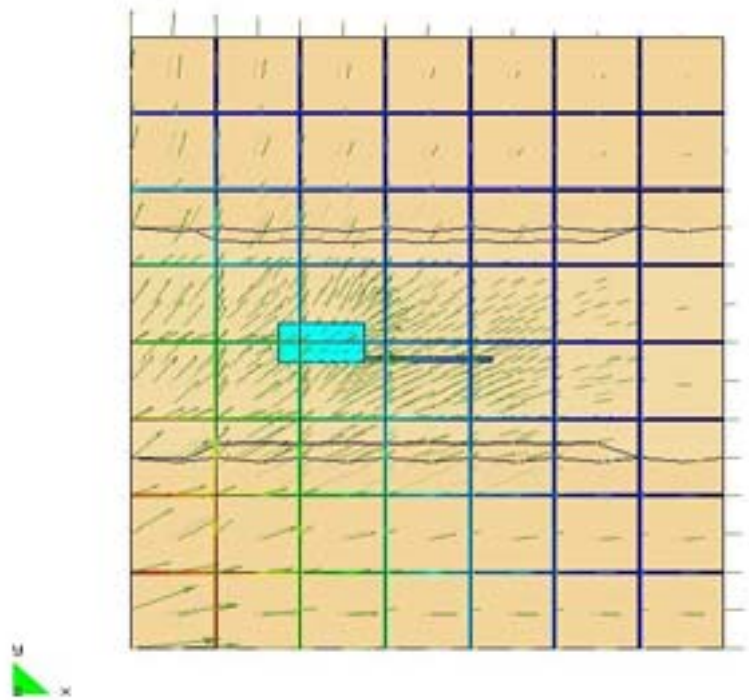


Figur 26 Hydrauliskt gradientvillkor (övertryck &gt;0) för gruvberget



Det initiala tillståndet när det gäller zinkkoncentrationen är att den för tiden  $t=0$  är lika med noll i hela massan. Resultatet av flödesanalysen illustreras av Figur 27 som visar flödes hastigheten i sprickzonsystemet i vektorform under steady state-förhållanden.

Figur 27 Vektorplottning av strömningshastigheter i gruvberget



#### 5.4.4 Spridningsanalys för exemplet Stripa gruva i kristallint berg

Grundantagandet beträffande källtermen var att batterimassan blandats med Friedland Ton i massförhållandet 50:50 och att zink utgjorde 25 viktprocent av batterimassan. Den diffusiva transporten av zink i lerbarriären förutsattes ske med diffusionskoefficienten  $E-9 \text{ m}^2/\text{s}$  och fördröjning genom sorption motsvarande  $K_d$ -faktorn  $0.02 \text{ m}^3/\text{kg}$  samt relationen:

$$R = +1 \frac{\rho}{n} K_d \quad (5-1)$$

där  $n = 0.25$  är porositeten och  $\rho$  densiteten medan  $R$  är en retardationsfaktor med värdet  $R = 121$ .  $K_d$ -värdet är mycket konservativt

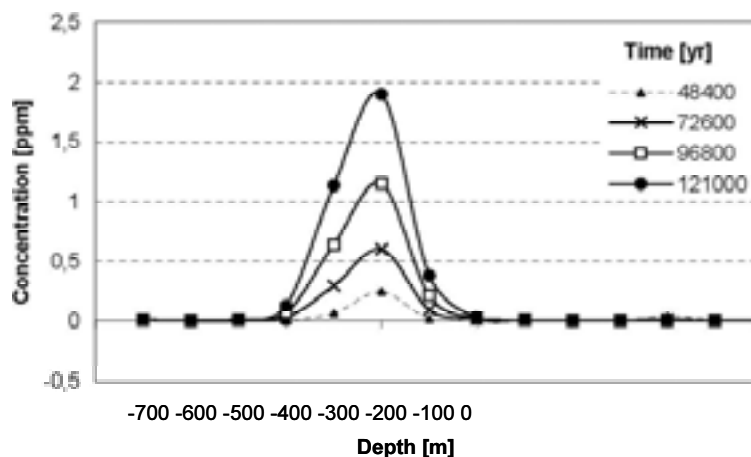
eftersom det kan variera mellan 0.0014 and 320 m<sup>3</sup>/kg enligt mätningar i mer än 70 undersökningar [5].

*Koncentration av zink i observationsbrunnen ("dricksvattenbrunnen")*

Beräkningarna visar att under 120 000 år kommer inte koncentrationen av zink i någon del av brunnsvattnet att överstiga 2 ppm (Figur 28), dvs. lägre än tillåtet gränsvärde för dricksvatten (3 ppm) och av samma storleksordning som i normalt brunnsvatten. Det är emellertid inte sannolikt att man överhuvudtaget skulle kunna finna zink som emanerar från avfallet ens efter flera hundra tusen år i brunnen på grund av de extremt konservativa förutsättningarna för beräkningarna:

- Lerbarriären antas helt vattenmättad från start (i bergrummet dröjer bevätningen i själva verket många tusentals år).
- Hela zinkinnehållet antas löst och fritt att migrera genom diffusion och strömning från start (i själva verket innebär lösningskinetiken en avsevärd fördröjning).
- Ingen fördröjning av zinkjontransporten antas ske som följd av sorbering på mineral i sprickzonerna (i sprickzoner av 3:e ordningen finns en betydande mängd klorit och glimmer samt smektit som sprickmineral och deras jonbytespotential innebär sorption och fördröjning av migreringen).
- Värdet på retardationsfaktorn R är avsevärt lägre än som rapporteras i litteraturen [5].

Figur 28 Zinkkoncentrationen i den djupa observationsbrunnen ("dricks-vattenbrunnen") som funktion av tiden efter förslutning av förvaret



### Slutsatser från funktionsanalysen

Den viktigaste slutsatsen från den integrerade funktionsanalysen är att orter och mindre rum i gruvor av Stripatyp omges av mindre stört berg än mycket stora bergrum och kräver därför ett minimum av stabilisering. Batteriavfallet i mindre rum exponeras emellertid tidigare för inträngande grundvatten och det ger snabbare en högre koncentration av toxiska avfallskomponenter i gruvans omgivning än vid deponering i stora rum. Den stora avfallsmängden ger efterhand naturligtvis ett större bidrag till grundvattenkontamineringen.

När det gäller spridningen av toxiska avfallskomponenter sker den utomordentligt långsamt i berg av Stripatyp och ger koncentrationer av zink som är lägre än tillåtet och det först efter etthundratusen år. Härefter innebär spridningsscenarioet att koncentrationen minskar. Det är sannolikt att det i verkligheten är tal om ännu långsammare spridning och lägre koncentrationer i gruvans närfält och på större avstånd.

## 6 Riskaspekter

Den avgörande frågan när det gäller praktisk tillämpning av förfarandet att innesluta batteriavfall i packat lermaterial av den beskrivna typen är hur spridd den farligaste toxiska komponenten kommer att vara sedan vattenmättnadsprocessen kommit långt. Man kan urskilja följande stora funktionsrelaterade riskfrågor när det gäller bufferten:

1. Hur är den kemiska och fysikaliska långtidsstabiliteten hos ingenjörbarriären, dvs. lerinbäddningen?
2. Hur effektivt kan förvaret förslutas och vilka material kan användas för detta?
3. Vilka exogena effekter, t.ex. tektonik och glaciation, kan påverka isoleringspotentialen hos batteriförvaret?

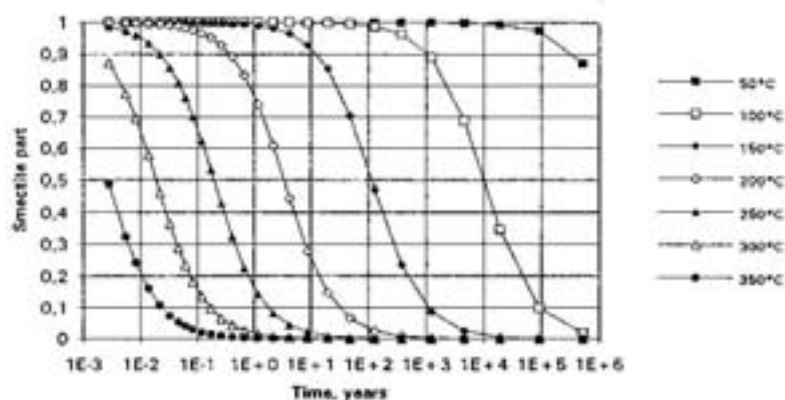
### *1. Kemiskoch fysikalisk stabilitet hos lerinbäddningen*

Smektitiska leror är känsliga för pH < 6 och pH > 10. Bestämning av pH hos genomströmmat porvatten i laboratorieförsöken med Friedland Ton med batterier visar att värdet stabiliseras på cirka 8–9, innebärande obefintlig risk för lösning eller omvandling av lerinbäddningen. Däremot undergår sådana leror jonbyte och för Friedland Ton är det tal om byte av ursprungligen sorberat Na till tvåvärda joner som härrör från perkolerande grundvatten eller från batteriinnehållet, dvs. kalcium, zink, mangan eller kvicksilver. Härvid ändras genomsläppligheten men när det gäller Friedland Ton är påverkan liten och hänsyn härtill tagen i funktionsanalysen.

På lång sikt kan smektiter omvandlas till icke svällande mineral (illit och klorit) enligt Ekv. 5–2, vilket medför ökad genomsläpplighet och förlust av expanderbarheten. Processen är starkt beroende av temperatur och tillgång på kalium som framgår av diagrammet i Figur 29, som grundar sig på SKBs modell för naturlig konvertering av smektitisk inbäddning av kapslar med högaktivt avfall [1,3,5]. Den avgörande faktorn är temperaturen och om den förblir lägre än 30–50°C kommer omvandlingen till icke svällande lera i batteriförvaret att vara försumbart liten under flera hundra-tusen år oberoende av tillgången på kalium.



Figur 29 Diagram över förväntad omvandling av smektit till illit för aktiveringsenergin 27 kcal/mole. "Smectite part 1" representerar oomvandlad, dvs. 100 procent smektit, som svarar mot 97 procent efter 100 000 år vid 50°C och mot 50 procent efter 10 000 år vid 100°C



När det gäller fysikalisk stabilitet har gasbildning betydelse. En av reaktionsprodukterna från korrosion av alkaliska batterier och kvicksilverbatterier är vätgas och även ammoniakgas kan erfarenhetsmässigt bildas i batterimassan. Att gasbildning är en realitet visar det faktum att tiden för vattenmättnad vid laboratorieförsöken var 50 procent kortare än i lera utan batterier då Hg-batterierna inte var genomkorroderade från början, men 50 procent längre då dessa var högradigt korroderade. Bildad gas bygger upp ett tryck som, då det överskrider lerans svällningstryck, banar sig väg i ett fingerlikt mönster genom leran och vidare genom "EDZ" till skärande sprickor och sprickzoner i berget. Om leran har god expanderbarhet kommer de skapade kanalerna att självläka vid tryckfall medan de kvarstår i icke expanderande lermaterial och därigenom permanent ökar vattengenomsläppligheten. Leror med hög halt av vissa smektitmineral, som montmorillonit, är ytterst gynnsamma därvidlag men de är känsliga för högre salthalter. Friedland Ton framstår som ett optimalt alternativ.

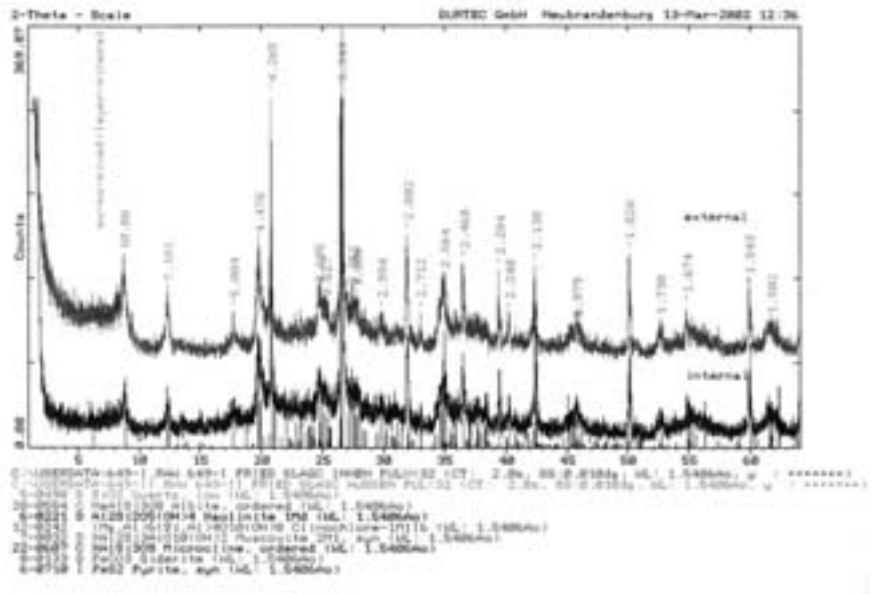
*2. Hur effektivt kan förvaret förslutas och vilka material kan användas för detta?*

En särskild fråga gäller kemisk samverkan mellan avfallets lerinbäddning och betong i pluggkonstruktioner. Vid användning av Portlandcement i betongen kan det höga pH (>11) ge upphov till lösning av lermineralen och det är därför angeläget att använda låg-pH cement. Denna fråga har belysts i flera EU-projekt (bl.a. ECOCLAY, [9]) som rört omvandling av smektitrika leror och i en specialstudie av samverkan mellan låg-pH betong och Friedland Ton [10]. Den sistnämnda är relevant i detta sammanhang.

I studien [10] var kompakterad Friedland Ton med en torrdenstet av 1 400 kg/m<sup>3</sup> i kontakt med strömmande cementvatten från MERIT 5000 (34 procent SiO<sub>2</sub>, 13 procent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 17 procent MgO and 31 procent CaO) av svensk tillverkning och ELECTROLAND (3 procent SiO<sub>2</sub>, 41 procent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 39 procent CaO and 16 Fe-föreningar) av spanskt ursprung under 5 månader. Vid testernas slut undersöktes leran med röntgendiffraktionsteknik och elektronmikroskopi. Undersökningen visade:

1. pH hos perkolaten låg mellan 7.4 and 9.4 och visar att inget av cementmaterialen hotar beständigheten hos lera av typ Friedland Ton. En viss, ringa lösning av lermineralen, speciellt klorit, ägde dock rum.
2. Illitisering ägde inte rum (Figur 30 visar samma mönster för lera påverkad och opåverkad av cement).
3. Lerans mikrostrukturella uppbyggnad hade inte ändrats. Samma vågiga struktur och fördelning av porer ses i opåverkad och cementpåverkad lera.
4. Efter perkoleringen bestämdes den hydrauliska konduktiviteten och svällningstrycket hos leran och de befanns vara desamma som hos obehandlat lermaterial av detta slag.

Figur 30 XRD-diagram av lermaterial uttaget från reaktionscellen efter 5 månader, dels långt från kontakten med cementlösningen ("external") och vid kontakten "internal"); MERIT 5000



Effektiv isolering av batteriavfall kräver också att förbindelserna till gruvförvaret förseglas permanent. För detta krävs pluggkonstruktioner av den typ som illustreras i Figur 12, möjligen utförda i sprutbetong med användning av oarmerad betong med låg-pH cement och stort överskott av kisel. Pluggarna placeras strategiskt i transporttunnlar så att avfallsfyllda orter och rum avskiljs mekaniskt och hydrauliskt från resten av bergmassan. Återfyllning av transporttunnlar och alla andra rum bör göras så att kollaps och konvergens som kan utbildas med tiden blir begränsad. Sådana rörelser kan annars radikalt ändra riktningen och omfattningen hos grundvattenflödet också i den avfallsfyllda delen av gruvförvaret. Påslag i form av öppningar vid ramper och schakt måste blockeras genom sprängstensfyllning och inplacering av passade block från stenindustrins skrotstensupplag.



### 3. Exogena effekter

Liksom när det gäller långlivat radioaktivt avfall bör man beakta och räkna in påverkan av klimatiska förändringar och tektoniska processer i funktionsanalyserna. Beträffande klimatpåverkan är framtida glaciationer de viktigaste processerna och man kan med rimlig tillförsikt tillämpa samma synsätt som SKB utvecklat. Det innebär att erosion innebärande avskalning och bortförande av berggrundsmaterial av framryckande glaciärer inte förväntas ske till mer än 200 m vid tiofaldig glaciation/deglaciation. Permafrost kan utbildas till några hundra meters djup och det innebär islinsbildning och permanent förlust av lerinbäddningens homogenitet. Placering i gruvrum på minst 300 m djup eliminerar den risken.

När det gäller inverkan av tektonik kan man i praktiken bortse härifrån om avfallsmassan inte genomskärs av någon rörelsezon som är kraftigt vattenförande. Det beror på att smektitiskt lermaterial till skillnad från t.ex. cement är duktilt och självläkande vid skjuvning.

## 7 Slutsatser

### *Allmänt*

Inbäddning av batteriavfall i smektitiskt lermaterial och anbringande i djupa gruvor kan ge utomordentligt effektiv isolering. Det har genom EU-projektet Low Risk Deposition Technology rörande frågan om det är möjligt att till rimlig kostnad åstadkomma effektiv isolering av batteriavfall i nedlagda gruvor, visats att man under obegränsad tid kan få en lägre halt av det toxiska referenselementet zink i deras omgivning än gränsvärdet för dricksvatten.

För teknisk/ekonomisk optimering eftersträvas minimering av lerinbäddningens tjocklek och densitet och det har visats att enkel lagervis utläggning och packning av lerblandat batteriavfall och ren lera är tillfyllest. Med utnyttjande av relativt stora bergrum bör det vara möjligt att genom särskilt anpassad teknik och materialval få ned kostnaderna under den nivå, cirka 66 Euro per kubikmeter lerinbäddat avfall som beräknades i projektet. Den summan svarar ungefär mot en avfallsmassa av 1 ton. Transportkostnader och investeringar för t.ex. pumpning och försörjning med elkraft och ventilation är då inte medräknade, vilket innebär att gruvor med

sådan infrastruktur är de främsta kandidaterna för härbärgering av batteriavfall.

Valet av lermaterial har avgörande betydelse för funktionen hos avfallsmassan i förvaret och för kostnaderna för dess isolering. Med den bakgrund som mångårigt forsknings- och utvecklingsarbete inom SKB:s ansvarsområde givit kan man se smektitiska lermaterial som lämpliga. Ett kommersiellt tillgängligt lermaterial av den typen, Friedland Ton, visar sig vara särskilt lämpligt på grund av sin relativt stora okänslighet för höga salthalter i porvattnet när det gäller täthet, expanderbarhet och sorption och det användes därför i det aktuella EU-projektet som referenssubstans. Detta lermaterial är också referenssubstans i SKB:s utveckling av tekniker för återfyllning av tunnlar med deponeringshål för radioaktivt avfall. Beroende på kostnaden för materialet och eventuellt erforderlig förbehandling i form av torkning och malning kan andra material bli attraktiva och kostnadseffektiva och ett sådant är den litauiska leran av Tertiär ålder som har förutsättningar för att fungera tillräckligt väl i ett gruvförvar.

### *Funktionsanalys*

För att få en uppfattning om hur spridning av frigjorda toxiska ämnen från avfallsmatrisen kan ske i verklig bergmiljö, dvs. där transporten i fjärrfältet sker via strömning i berg med realistisk strukturell uppbyggnad, har pilotberäkningar gjorts med fingering av slutförvaring av alkaliska och Hg-batterier i Stripa gruva. Resultatet av arbetet kan sammanfattas på följande sätt:

- Zink är det mest betydelsefulla toxiska elementet som avgår från såväl alkaliska batterier som Hg-batterier.
- Migrering av Zn från batterier till omgivande permeabelt berg ("EDZ") sker inte via strömning utan via diffusion som inte startar förrän lerinbäddningen är höggradigt vattenmättad, en process som kan ta flera tusen år i anspråk.
- I strukturellt normalt berg med en "referensbrunn" (observationsbrunn) belägen cirka 275 m från ett gruvförvar på 400 m djup i berg med en regional hydraulisk gradient av 0.05 (m/m) kommer inte tungmetaller från avfallet att finnas i brunnsvattnet förrän efter 50 000 år och då i försumbara koncentrationer.

*Annat avfall*

En allmän slutsats av arbetet är att konceptet med lerinbäddning av fast eller solidifierat kemiskt avfall i djupa gruvor ger utomordentligt goda förutsättningar för helt säker slutförvaring. Det är därför angeläget att anpassa och tillämpa metodiken på slutförvaring av andra typer av mycket toxiskt avfall och här står pesticider som viktigaste avfallssubstans. De har vätskeform och måste i första hand solidifieras, vilket kan göras enkelt genom blandning med smektitisk lera. Används Friedland Ton bör viktsproportionerna avfall:lera vara 1:3. I EU-projektet Low Risk Deposition Technology undersöktes pesticiden Dichlorvos som sorberas i och på expanderande lermineralpartiklar och dess molekyler visade sig ha en rörlighet som ungefär svarar mot den hos elementet zink vid inbäddning i Friedland Ton.

**8 Referenser**

- 1 Pusch, R., 1994. Waste Disposal in Rock, Developments in Geotechnical Engineering 76. Elsevier Publ. Co (ISBN: 0-444-89449-7).
- 2 Pusch, R., 1995. Rock Mechanics on a Geological Base. Developments in Geotechnical Engineering, 77. Elsevier Publ. Co. ISBN: 0-444-89613-9.
- 3 Pusch, R. & Yong, R., 2006. Microstructure of Smectite Clays and Engineering Performance, Taylor & Francis (ISBN: 10: 0-415-36863-4).
- 4 Pusch, R., 2007. Geological storage of Radioactive Waste (Springer Verlag), under framställning.
- 5 Popov, V., Pusch, R., 2006. Disposal of Hazardous Waste in Underground Mines. WIT Press (ISBN: 1-85312-750-7).
- 6 Pusch, R., 2002. The Buffer and Backfill Handbook. Part 2: Materials and techniques. SKB Technical Report TR-02-12. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, Stockholm.
- 7 SKI, 2005-2007. Rapporter avseende studier av NSR.
- 8 Degryse, F., Bross, K., Smolders, E., Merckx, R., 2003. Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with CaCl<sub>2</sub> soil extract', European Journal of Soil Science, 54, pp. 149-157.

- 1 Huertas, F. et al., 2000. Effects of cement on clay barrier performance, ECOCLAY project. Final report Contract No F14W-CT96-0032, European Commission, Brussels.
- 2 Pusch, R., Zwahr, H., Gerber, R., Schomburg, J., 2003. Interaction of cement and smectitic clay – theory and practice. *Appl. Clay Sci.* Vol.23, pp 203-210.

# Geologiska förutsättningar för undermarksförvar

## Slutförvaring av kvicksilver i gruvor

Sven Arvidsson  
Sveriges Geologiska undersökning

### Inledning

Föreliggande PM är framtagen för att ge underlag för diskussioner om lagring av kvicksilverhaltigt avfall i gruvor. Informationen bygger på bergverksstatistik samt internt material m.m. om gruvorna.

### Urval

En sammanställning har gjorts över de gruvor som var i drift i Mellansverige under 1949 (Tabellbilaga 6.1). I sammanställningen har lagts till uppgifter som är eller kan vara av relevans för urval av gruvor att studera vidare.

Flertalet av gruvorna som var i drift 1949 har lagts ner och endast ett fåtal finns fortfarande i drift.

Vid urval av vilka gruvor som kan vara värda att studera ytterligare har kriterier som djup, volym, vattenflöde, tillgång till infrastruktur inklusive schakt med hiss eller ramp för nedfart, geologi etc. använts.

Tre gruvområden som är i drift har tagits med eftersom det kan vara en fördel att deponera i gruvor som är drift där schakt och ramper hålls i gott skick av gruvföretaget och där skicklig personal finns tillgänglig. Tanken med att överväga gruvor i drift är att i

dessa gruvor finna lämpligt utrymme för deponin, endera i lämnade rum som inte längre behövs i brytningen eller också att spränga ut ett särskilt utrymme för ändamålet i ett sådant område i gruvan där det inte finns någon malm eller som i övrigt inte behövs för gruvdriften. Det tregruvorna som föreslås av denna kategori är Zinkgruvan, Garpenberg och Gåsgruvan (vid Persberg).

Övriga gruvor som föreslås för en mera ingående undersökning är Kantorp, (bra läge mellan Katrineholm och Flen), i Södermanlands län, Ställbergfältet (djup gruva), Stripa (välkänd geologi efter KBS-studier) och Stråssa i Örebro län. Bäcke-gruvan (finns troligen lave med hiss kvar), Kallmorafältet (finns lave kvar på aktivt industriområde) och Mimerfältet (laven finns centralt i Norberg) i Västmanlands län, Vintjärn (två lavar finns kvar), Idkerberget Vintjärn (två lavar finns kvar), Tuna Hästberg (betonglave finns kvar) och Håksbergfältet (lave finns kvar i Håksberg, men också ramp i Iviken som sitter ihop med Ickorrbotten-Håksberg och Källbotten). i nuvarande Dalarnas län.

I många av de förslagna gruvorna torde det finnas kalkstens-kroppar i berget i vilka avfallet skulle kunna deponeras. Vid fortsatt utredning bör i första hand gruvkartorna hos bergmästaren studeras där man kan se såväl geologin som rummens och ortarnas utsträckning i tre dimensioner.

## Rapport

# Slutförvaring av kvicksilver i statens civila beredskapslager av olja

Carl-Magnus Backman  
Sveriges Geologiska undersökning  
Enheten för miljö och geokemi

### Inledning

Föreliggande rapport är framtagen på uppdrag av Sten Bjurström, Miljödepartementet för att belysa möjligheterna att slutförvara kvicksilverhaltigt avfall i statens civila beredskapslager av olja. Informationen i rapporten bygger på internt material vid SGU och personlig information från handläggare som arbetat med avveckling av lagren.

### Allmänt om statens civila beredskapslager av olja

Antalet civila beredskapslager för olja var ursprungligen 42 stycken som överfördes till Statens oljelager och senare till Sveriges geologiska undersökning med uppdraget att avveckla verksamheten, tabellbilaga 6.2.

Allmänt kan lagren beskrivas som bestående av ett eller flera bergrum i allmänhet under grundvattenytan med en volym på bergrummen mellan 10 000 till 130 000 kbm. Oljelagret i Ludvika som hade en volym på 170 000 var beläget i en gammal gruva med en avvikande konstruktion från de övriga. Bergrummen ligger med ett undantag mellan 20 till 50 meter under markytan. Ovanför bergrummen finns ett ortssystem som sammanbinder de olika rummen.

I ortssystemet fanns den tekniska utrustning som behövdes för drift av anläggningen. Ovan jord fanns en förvaltningsbyggnad, i vissa fall utrustad med hiss ned till det övre ortssystemet, samt lastnings- och lossningsplats. Lastning och lossning av oljeprodukter skedde i allmänhet via järnväg eller båt. Biltransporter förekom även, men i mindre utsträckning.

Två lagringstekniker användes, den med rörlig vattenbädd som innebar att den fria volymen ovanför produktytan hölls konstant genom att vattenmängden i bergrummet anpassades efter produktmängden, och den med fast vattenbädd som innebar att bergrummet i princip endast innehöll produkt.

I dagsläget är majoriteten av lagren miljösäkrade eller sålda. De två kvarvarande inte miljösäkrade lagren i Pilgrimsstad och Blädinge kommer att miljösäkras år 2008/2009. De sålda anläggningarna används fortfarande som oljelager.

### **Avvecklade och miljösäkrade oljelager**

Den grundläggande filosofin med miljösäkring av oljelagren var att de oljeprodukter som efter utpumpning och rengöring av bergrummen fanns kvar skulle genomgå en bakteriell nedbrytning under relativt lång tid (ett tidsperspektiv upp till år 2050). Under den tiden skulle det grundvatten som passerat igenom bergrummet tas ut under kontrollerade former antingen vid en passiv utströmning genom en så kallad hydraulisk avledning till en recipient eller genom utpumpning. Innan försegling av bergrummen har dessa i möjligaste mån gjorts rena genom att vattenytan har tillåtits stiga till högsta tillåtna lagringsnivå varefter vätskeytan har skummats på flytande produktrester som därefter har pumpats ut. I huvuddelen av de avvecklade och miljösäkrade oljelagren har införts en så kallad hydraulisk avledning, vilket innebär att en ledning har borrats in i berget mellan en recipient och bergrummet. Tanken är att bergrummen skall fyllas med grundvatten och när grundvattennivån når recipientens vattenyta kommer vatten att flöda ut från bergrummet via en kontrollbrunn. Föroreningsnivån på det utströmmande vattnet kontrolleras stickprovsmässigt att föroreningshalter ligger inom fastställda värden.

När de första anläggningarna avvecklades tömdes det övre ortssystemet på allt material men under senare skede revs enbart material av ekonomiskt värde eller sådan material som har negativ



påverkan på miljön. Detta innebär att stål och aluminiumkonstruktioner kan finnas kvar i ortssystemet.

Den mark som hörde till bergrummen har huvudsakligen sålts. För kontroll av grundvattnet i kring bergrummet har ett antal observationsrör etablerats. Bergrummen, observationsrören och vissa markrestriktioner har knutits som servitut till den mark som kvarstår i statens ägor. I vissa fall har staten inte kvar någon äganderätt till mark utan innehar erforderlig nyttjanderätt till annans mark.

## Krav på bergrum på slutförvar av kvicksilver

Den modell för slutförvar av kvicksilver som den beskrivs i delrapporten ”M2005:2 – Utredning av slutförvar av kvicksilverhaltigt avfall, Stockholm 2006”, innebär att kvicksilverhaltigt avfall i form av sulfid eller selenid kan, i närvaro av grundvatten deponeras i djupförvar. Kvicksilverhaltigt avfall i övrigt som skall deponeras i djupa förvar bör överföras till kvicksilversulfid eller kopparamalgam. För material som inte lämpar sig för överföring bör någon form av ingjutning äga rum.

Djupförvaret och vald metod för deponering skall säkerställa att läckaget blir litet och endast skall kunna åstadkomma små tillägg till naturliga halter i mark, vatten och luft. Anläggningen skall i princip alltid betraktas som säker och inte lägga bördor på kommande generationer. Djupförvaret skall ej hindra en framtida användning av markytan och oavsiktligt intrång i deponin skall så långt som möjligt förhindras.

De fysiska krav som finns på anläggningen är dels en form av ovanjordsanläggning för mottagning av material med schakt eller ramp ned till deponeringsnivån. Deponeringen skall ske på 300–600 meters djup och den totala volymen på bergrummen uppskattas till mellan 15 000 och 100 000 kbm. Under driftstid (uppfyllningstiden) krävs kvalificerade system för ventilation, länshållning, säkerhetssystem och kommunikation.

Kraven på berggrunden är att det bör vara relativt sprickfritt för att hålla grundvattenflödet genom lagret på en låg nivå. Förvaringsmodellen innebär att ett lermaterial (bentonit) placeras kring förvaringskapslarna för att minimera utläckage av kvicksilver.

Övriga krav som har uppställts är att risken för intrång är liten, till exempel genom borrning av brunnar i närheten av lagret.

## Oljelager som slutförvar för kvicksilver

Man kan omedelbart konstatera att de gamla civila beredskapslagren för petroleumprodukter inte uppfyller kraven på djup, för förläggning av ett kvicksilverlager. De svenska lagren är placerade på ett djup omkring 20 till 50 meter. Ett lager är något djupare, det så kallade gasollagret i Otterbäcken som är placerad med botten på ett djup av 145 meter under markytan. De önskade volymerna på bergrum finns dock, vilket framgår av bilagan.

Vid övervägande av användning av oljelager måste man beakta ett antal komplicerande faktorer.

## Oljelagrens geografiska lokalisering

Dessa lokaliserades med tanke på god tillgång till transporter antingen via båt, järnväg eller i undantagsfall landsväg. De lager som hade tillgång till båttransport kan generellt bedömas ha attraktivt läge långt in i framtiden vilket gör att man inte kan utesluta oavsiktlig påverkan i framtiden (exempelvis Kristinehamn, Köping, Lärbro, Motala, Otterbäcken, Vänersborg). Ett antal oljelager har en relativt central placering i tätort (Köping, Jönköping, Ludvika, Vad och möjligen även Vilshult). Lagret i Junsele är placerad inom naturreservatet Långvattnet, Köping cirka en km från ett naturreservat, Blådinge i närheten av sjön Salen med stora naturvärde och Lycksele cirka två km från ett naturreservat. Anläggningarna i Vad och Värnamo är placerade relativt nära betydande sötvattenförekomster (Barken respektive Vidösten).

## Lagrad produkt

I de olika bergrummen har olika typer av kolväten lagrats, från kolväten med korta kedjor som gasol (Otterbäcken) till tunga brännoljor i Ludvika. De vanligaste produkterna var diesel och bensin. I Vad lagrades flygbensin MC-77.

Vid bedömning av möjligheten att lagra kvicksilver i oljeberg-rum måste man beakta att rester av kolväten finns kvar i rummen. Detta kan dels innebära ett arbetsmiljöproblem under själva uppfyllande tiden och dels ett problem om kvicksilver läcker ut eftersom det kan finnas kvar rester av organiskt material som med kvicksilvret kan omsättas till lätttrörliga organiska kvicksilver-

föreningar. Gasollagret i Otterbäcken har gasfriförklarats och innehåller således inget organiskt material och erfarenheten av långvarig luftning av anläggningen i exempelvis Skogaby och Pilgrimsstad visar att även bensinanläggningar kan fås fria från petroleumkolväten.

Anläggningar där diesel och tyngre produkter har lagrats torde dock kräva omfattande mekanisk rening av cisternerna innan lagring kan påbörjas.

### *Geologi och grundvattentillrinning*

Förläggningen av bergrummen förefaller ha styrts av andra faktorer än tillgång till homogent berg med liten vattengenomsläpplighet. I fallet Sala visade det sig exempelvis att berget var extremt sprickigt med hög genomströmning av grundvatten, vilket ledde till att geometrin för bergrummen ändrades.

För att få ett mått på genomströmningen har i bilagan angivits hur lång tid det förväntas ta innan bergrummen i en anläggning fyllts med grundvatten. Denna tid varierar från mindre än ett år (Gällö) till cirka 80 år (Ramsjö). Anläggningen i Jönköping, som bestod av plåtklädda cisterner inne i ett bergrum, var belägen över grundvattenytan, liksom Lärbro 3.

### **Infrastruktur**

För miljösäkrade anläggningar gäller att den infrastruktur som fanns ovanjord är borta. Förvaltningsbyggnader har rivits eller sålts och järnvägsspår har tagits bort. De schakt eller andra öppningar som medgav tillträde till det övre ortssystemet har gjutits igen.

Från det övre ortssystemet är tillgången till ett enskilt bergrum begränsad. För att komma ned i ett bergrum finns normalt endast en manhålslucka (ofta 900 mm diameter). Det hisschakt som finns för att komma ned i det övre ortssystemet är inte placerat i anslutning till öppningen till ett bergrum.

För att genomföra en lagring i bergrum med allt det som det innebär i form av transport av behållare, lagring av dessa på ett systematiskt sätt och efterföljande kontroll, torde det bli nödvändigt att ta upp nya schakt antingen från det övre ortssystemet eller från markytan och låta alla transporter ske via hiss.

En bättre möjlighet att få tillgång till lagren torde vara att öppna det påslag som användes för att ta ut bergmaterial i samband med att bergrummen byggdes. Detta skulle i så fall möjliggöra transport med fordon in i bergrummet.

Påslaget och övre delen av tillfartsorten till första betongbarriären är fylld med massor. De arbetsorter som användes för att ta ut material från bergrummen är också tillslutna med betongbarriärer vid anslutning till respektive bergrum. .

I samband med avvecklingen öppnades påslag och alla barriärer så när som på en till anläggningen i Värnamo för att möjliggöra inspektion av bergrummen. Fullständig kontakt finns nu mellan de fyra bergrum som utgör anläggningen. Påslag och barriär övre barriär i tillfartsort har senare förslutits, men anläggningen i Värnamo är antagligen den miljösäkrade anläggning som är lättast att komma in i.

### Legala aspekter

Vid tidigare diskussioner rörande alternativ användning av gamla oljelager för lagring av miljöfarligt avfall lyfts fram aspekten att juridiska komplikationerna kan uppstå i samband med diskussioner om ansvarsförhållanden om den miljöfarliga oljelagringsverksamheten ersätts med annan miljöfarlig verksamhet. Om staten ikläder sig ett ansvar för slutförvaring av kvicksilver är denna invändning oviktig.

Etablering av kvicksilverlager kräver dock återköp av mark.

### Slutsatser

Huvudinvändningen mot att lagra kvicksilverhaltigt avfall i gamla oljelager är att de ligger på litet djup i förhållande till vad som är önskvärt. En komplicerande faktor är att det torde kräva omfattande åtgärder för att förändra miljösäkrade lager, där miljösäkringen är inriktad på ett perspektiv på cirka 50 år varefter föroreningen förväntas vara försvunnen, till ett lager där perspektivet är mycket långsiktigt, det vill säga föroreningsskällan kommer ständigt att finnas kvar.

## Tabellbilaga 6.1

Gruva/Gruvfält	Malm- typ	Drift- start	Nedlagd år	Uj/ Dagbr	Djup	Mton	Vatten- föring		Anläggningar	Anfart
<b>Stockholms län</b>										
<i>Häverö kommun</i>										
Herrängsfältet	Fe			uj				leptit-granit	troligen inte	
<b>Uppsala län</b>										
<i>Alunda kommun</i>										
Ramhällsfältet	Fe	1861	1975	uj				leptit, skarn, kalkst	?	
<i>Films kommun</i>										
Dannemora gruvor	Fe	1481	1992	uj	620 m	24		hällfl, kalkst	lave, verk kvar	hiss
<i>Lena kommun</i>										
Salsta gruvor	Fe				92 m					
<b>Södermanlands län</b>										
<i>Sköldinge kommun</i>										
Kantorps gruvfält	Fe	1855	1967	uj		6,1		pegmatit, skarn	lave kvar?	
<i>Floda kommun</i>										
Stavsältet	Fe, Mn		1967	uj	120 m?					
<i>Tunabergs kommun</i>										
Stora Uttervik	Mn			db?	liten				dagbrott litet	
Strömhultsgruvan	Mn			db?						
<b>Östergötlands län</b>										
<i>Tjällmo kommun</i>										
Baggetorps- och alggruvorna	W			uj?	små gruvor					
<b>Jönköpings län</b>										
Smålands Taberg	FeTi			uj	inte speciellt djup			Tl-Fe		stoll
<b>Värmlands län</b>										
<i>Färnebo kommun</i>										
Persbergs odalfält	Fe	1400	1977	uj		7,7			lave kvar?	
Långbansfältet	Fe	1710	1961	uj		1,3			lave kvar	
<i>Nordmarks kommun</i>										
Tabergs gruvor	Fe		1962	uj						
Finnmosse gruvor	Fe		1973	uj					riven	
Nordmarks gruvor	Fe	1600	1965	uj		6,5				
Värmlandsbergs- gruvan	Fe			uj					troligen riven	

Gruva/Gruvfält	Malm- typ	Drift- start	Nedlagd år	Uj/ Dagbr	Djup	Mton	Vatten- föring		Anläggningar	Anfart
<b>Örebro län</b>										
<i>Nora kommun</i>										
Stribergs gruvfält	Fe	1500	1967	uj		5,2				
Rödbergsfältet	Fe			uj?						
Pershyttefältet	Fe	1600	1961	uj		4,8				
Knutsbergsgruvan	Fe			uj?						
<i>Hjulsjö kommun</i>										
Ösjöbergsfältet	Fe		1964	uj						
<i>Hällefors kommun</i>										
Sirsjöbergsfältet	Fe		1961	uj						
<i>Hammar och Lerbäcks kommuner</i>										
Ämmebergs zinkgruvor	Zn, Pb	1857	pågår	uj		>18				schakt, hiss
<i>Kopparbergs köping</i>										
Kaveltorpsfältet	Pb, Zn	1857	1973?	uj		1,1				
Ljusnarsbergs gruvfält	PB, Zn, Cu		1973	uj					gruvcirkus	
<i>Ljusnarsbergs kommun</i>										
Ställbergsfältet	Fe	1870	1970	uj	1000 m?	6,5			lave kvar?	
Polhemsgruvan				uj						
Haggruvefältet	Fe			uj					lave kvar	
Sköttgruvan	Fe	1873	1972	uj		3,3				
Mossgruvan	Fe		1972	uj					lave kvar	
Bastkämsfältet	Fe	1854	1978	uj		6,2			riven	
Yxsjöbergsfältet	W	1728	1989	uj		5,2			laven kvar?	
<i>Linde kommun</i>										
Stripa odalfält	Fe	1400	1977	uj		16,1			laven kvar?	
Fanthyttefältet	Fe			uj	liten					
Högbansfältet	Fe			uj	liten					
Nybergsfältet	Mn		1969	uj	liten					
Lovisagruvan	Pb, Zn		pågår	uj					ramp	
Håkansboda	Co			uj	liten				liten lave	
<i>Ramsbergs kommun</i>										
Blankafältet	Fe			uj						
Stråssa gruvfält	Fe	1857	1982	uj		28			laven kvar	
<b>Västmanlands län</b>										
<i>Sala stad</i>										
Sala silvergruva	Zn	1500	1962	uj		1,6			lave finns	turistgruva
<i>Skinnskattebergs kommun</i>										
Riddarhytte odalutmål	Fe	1700	1979	uj		1,6				
Källfallsfältet	Fe			uj						
Persgruvefältet	Fe			uj						
Bäckegruvan	Fe, Cu		1979	uj					lave och verk kvar	

Gruva/Gruvfält	Malm- typ	Drift- start	Nedlagd år	Uj/ Dagbr	Djup	Mton	Vatten- föring		Anläggningar	Anfart
<i>Norbergs municipal- samhälle</i>										
Eskilsbacksfältet	Fe			uj					rivet	
<i>Norbergs kommun</i>										
Kallmorafältet	Fe			uj					lave kvar?	
Risbergsfältet (Bondgruvan)	Fe			uj	>190 m?				ramp, pluggad	
Morbergsfältet	Fe			uj						
Norrbergsfältet	Fe			uj						
Getbacksfältet	Fe	1350	1980	uj		34,7				
Rödbergsfältet	Fe			uj						
Klackbergsfältet	Fe		1963	uj	200??			senare dolomit	lave kvar	
Nya och gamla Kolningsbergfält en	Fe		1967	uj						
Mimer = Karlavagnsfältet	Fe	1908		uj		kvränd			lave, verk	
<i>Fagersta stad</i>										
Semlafältet	Fe		1967	uj				senare dolomit	lave riven?	
Bäckgruvan	Fe			uj						
<b>Kopparbergs län</b>										
<i>Falu stad</i>										
Falu gruva	S-kis, Cu	1000	1992	uj, dagb		28,15			via dagbrott	
<i>Svärdsjö kommun</i>										
Vintjärnsfältet	Fe	1731	1978	uj		7,4		gnejs, kalkst	två lavar finns	
Svärdsjö gruvfält				uj						
<i>Vika kommun</i>										
Kalvbäcksfältet	Zn, Pb			uj						
<i>Stora Skedvi kommun</i>										
Lövåsfältet	Pb, Zn			uj?						
<i>Stora Tuna kommun</i>										
Idkerbergfältet	Fe, P	1901	1977	uj	800 m	10,7		skarn, diab	lave kvar	
Tuna Hästbergs- fältet	Fe	1648	1968	uj		6,4		skarn, kalkmalm	lave kvar	
<i>Silvbergs kommun</i>										
Hästahagbergs- gruvan	Fe, Mn	1860- talet		uj?	285?			skarn		
<i>Sätters kommun</i>										
Bispbergfältet	Fe	1380	1967	uj	300- 380 m	2,61		kvränd	lave kvar?	
<i>Garpenbergs kommun</i>										
Smältarmoss- gruvorna	Fe	1873	1979	uj		3,7			lave kvar	
Intrångets gruvor	Fe	1934	1969	uj		5,2			lave kvar	
Garpenbergs odalfält	Zn, Pb, Cu	1300	pågår	uj		8			lave kvar + ramp	
Haggruvefältet	Fe			uj						

Gruva/Gruvfält	Malm- typ	Drift- start	Nedlagd år	Uj/ Dagbr	Djup	Mton	Vatten- föring		Anläggningar	Anfart
<i>Grangärde kommun</i>										
Grängesbergs exportfält	Fe	1500	1989	uj		150			lavar kvar	
Risbergsfältet	Fe		1980	uj					lave kvar	gaslager
Saxbergsfältet	Zn, Pb, Cu	ca 1890	1988	uj					inget kvar	
<i>Ludvika kommun</i>										
Blötbergsgruvan	Fe	1768	1979	uj	600	18,8	mkt vatten		lave kvar	ramp Fredmun dberg
Håksbergsfältet	Fe	1550	1979	uj		18,2	ganska torr?		lave kvar, ramp lär finns i Iviker	
Lekombergsfältet	Fe	1860	1945	uj		2,9			ej lave	
Sörviksfältet	Fe			uj					ej lave	
Källbottenfältet	Fe			uj					ej lave	schakt finns
<i>Ludvika stad</i>										
Hillängsgruvan	Fe	1917	1950	uj		1		olja-lager	lave kvar – olja-lager	
<i>Norrbärke kommun</i>										
Nybergsfältet	Fe	1600	1965	uj		3,7			ej lave	
Kärrgruvefältet	Fe		1965	uj					ej lave	
Stollbergs- och Svartbergsfälten	Pb, Zn, Fe, Mn	1300	1981	uj		4			ej lave	Lustigkul la- laven
Grängsgruvan	Zn, Pb			uj					ej lave	nej, rivet
<b>Gävleborgs län</b>										
<i>Hofors kommun</i>										
Nyängsfältet	Fe		1966	uj	657 m		sjöar	skarnmalm		
Storstrecksfältet	Fe		1962	uj			sjöar			
<i>Torsåkers kommun</i>										
Bodåsfältet	Fe		1973	uj				skarnmalm, granit	lave kvar?	



## Tabellbilaga 6.2 – vissa egenskaper hos civila beredskapslager för olja

I tabell bilaga 6:II listas vissa egenskaper av intresse i sammanhanget. I bilagan visas vilken eller vilka produkter som lagrats i anläggningen. D/B betyder diesel och bensin. Sålda anläggningar eller anläggningar som övergått till annan statlig huvudman (Skredsvik) markeras med x och behandlas. De anläggningar som i dagslägen är miljösäkrade markeras med x. Ungefärlig uppfyllningstid för bergrummen anges där denna är känd. De två sista kolumnerna markera om det finns två diskvalificerande faktorer – djup respektive geografisk belägenhet, vilket kan vara antingen läge i eller i närheten av tätort eller belägenhet till hänsynskrävande omgivning.

### Statens civila beredskapslagar av olja

Egenskaper av intresse vid kvicksilverlagring							
	Lagrad Volym m <sup>3</sup>	Produkt	Sålda	Miljösäkr	Uppfyllningstid	Diskvalificerande faktorer Djup	Läge
Asphyttan	37000	Diesel		x	15 år	x	
Blädinge	73000	Diesel			*	x	
Bålsta	121000	Diesel		x	50 år	x	x
Gånghester	50000	Diesel		x	12 år	x	
Gällö	70000	D/B		x	<1 år	x	
Gävle			x				
Göteborg			x				
Hofors	54000	Diesel		x	ca 2 år	x	
Junsele	74000	Diesel		x	*	x	x
Jönköping	80000	Bensin		x	Över grv	x	x
Kristinehamn	37000	Bensin		x	18 år	x	x
Köping 1	35000	D/B		x	3 år	x	x
Köping 2	130000	Diesel		x	30 år	x	x
Ludvika	170000	Diesel		x	*	x	x
Lycksele	73000	Bensin		x	*	x	x
Lärbo 165 (D)	14000	Diesel		x	ca 2 år	x	x
Lärbo 141 (B)	13000	Bensin		x	ca 2 år	x	x
Lärbo Ovanjord	10000			x	Över grv	x	x
Motala	48000	Diesel		x	10 år	x	

Egenskaper av intresse vid kvicksilverlagring							
	Lagrad Volym m <sup>3</sup>	Produkt	Sålda	Miljösäkr	Uppfyllningstid	Diskvalificerande faktorer Djup	Läge
Murjek	55000	Diesel		x	<1 år	x	
Norrköping			x				
Nynäshamn			x				
Oskarshamn			x				
Otterbäcken D	114000	Diesel		x	10 år	x	x
Otterbäcken G	130000	Gasol		x	25 år	x	x
Pilgrimsstad	43000	Bensin			*	x	
Piteå			x				
Ramsjö	57000	Diesel		x	80 år	x	
Sala	120000	Bensin		x	*	x	
Skattkärr	40000	Diesel		x	2 år	x	
Skogaby	133000	D/B		x	ca 2 år	x	
Skredsvik			x				
Strömstad			x				
Uddevalla			x				
Vad	27000	MC77		x	*	x	x
Vetlanda	112000	Diesel		x	18 år	x	
Vilshult	55000	Diesel		x	5 år	x	x
Vänersborg	12000	Diesel		x	*	x	
Värnamo	53000	D/B		x	5 år	x	x
Västerås			x				
Åtvidaberg	46000	Diesel		x	10 år	x	

\* Anläggning med rörlig vattenbädd i driftsskedet. Uppfyllnadstid för berggrummet har ej bestämts.

# Kvicksilver i naturen – omvandlingar, kretslopp och förekomst av en ”rörlig pool”

Professor Arne Jernelöv

## Sammanfattning

Kvicksilver genomgår i naturen en serie kemiska och biokemiska omvandlingsreaktioner vilka medför att ämnet genom att ändra egenskaper deltar i ett flertal olika biogeokemiska kretslopp. I detta är det unikt som miljögift.

Dessa kretslopp i biosfären sker med olika tidskonstanter – från månader och år till sekler och millenia – men innebär alla att kvicksilvret i dem har en hög sannolikhet att återkomma till utgångspunkten eller växla över till ett annat kretslopp. Endast i ringa utsträckning finner kvicksilvret i biosfären en väg ut ur kretsloppen till en varaktig vila i geologiska strukturer. Denna omständighet (som påminner om människans roll i vissa religioner) gör att det kvicksilver som människan historiskt – avsiktligt genom gruvbrytning eller oavsiktligt genom koleldning – mobiliserat från geosfären i stor utsträckning finns kvar i biosfären och deltar i kretslopp som medför fortsatt exponering av ekosystem och människor. Denna ”rörliga pool” till vilken såväl konquistadorer som industrisamhället bidragit och som ger upphov till vad vi vardagligt kallar ”bakgrunds nivåer” är i dag 2–3 gånger så stor som den var i förhistorisk tid. Endast genom att aktivt demobilisera kvicksilver kan människan minska den rörliga poolen och därmed den globala biosfärens kvicksilverinnehåll.

## Lite kvicksilverkemi som bakgrund

Oorganiskt kvicksilver förekommer i naturen i två huvudsakliga former: Som elementärt eller metalliskt kvicksilver,  $\text{Hg}^0$ , och i oxiderad tvåvärd form,  $\text{Hg}^{2+}$ . Den förra är den form som medelålders och äldre människor känner igen från kvicksilvertermo-

metrar. Den är flytande vid rumstemperatur och påminner om smält silver. Kvicksilvrets kokpunkt är över tre hundra grader men liksom andra flytande ämnen, t.ex. vatten, avdunstar det – om än långsamt – vid mycket lägre temperaturer inklusive de som råder i vår omgivning. Elementärt kvicksilver är alltså flyktigt och finns som ånga i luften. Tillsammans med andra metaller, t.ex. guld, koppar, silver och tenn bildar det amalgamer – ömsesidiga lösningar. Som grå-svart tandlagningsmaterial är det välkänt.

Oorganiskt tvåvärt kvicksilver är en jon som kan bilda salter och komplex med ett stort antal ämnen. En del av dessa, som kvicksilversulfid och -selenid, har extremt låg löslighet i vatten. Andra, som kvicksilveroxid och -klorid, är lösliga.

Kvicksilver kan också förekomma i organisk form och i naturen bildas metylkvicksilver i två former, mono- och dimetylkvicksilver,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , resp  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . Den förra är vattenlöslig och har förmågan att passera biologiska membran och barriärer som blod/hjärn- och placentabarriärerna. Den senare är flyktig.

### **Omvandlingar av betydelse för kretslopp i akvatiska system**

*Då förekomsten av en rörlig pool av kvicksilver till vilken människans olika utsläpp bidragit och bidrar är det centrala rationella argumentet för åtgärder, som syftar till att aktivt skilja kvicksilver som finns i teknosfären från biosfären, och då insikten om förekomsten av en sådan pool vuxit fram gradvis som en del av studier och modellering av kvicksilvrets bio-geo-kemi och ännu inte kan sägas vara allmänt känd, redovisats kunskapsutvecklingen vad gäller omvandlingar av betydelse för kvicksilvrets kretslopp i akvatiska system i ett historiskt sammanhang. Man kan då urskilja tre "epoker" i forskningshistorien. En som sträcker sig från mitten av 1960- till slutet av 1970-talet, en annan från slutet av 1970- till slutet av 1980-talet och en tredje därefter. Under den första var focus i forskningen på metylkvicksilver och förekomsten därav i fisk och Japan och Sverige var ledande länder. I den andra låg tyngdpunkten på atmosfärisk långdistanstransport med USA i forskningsfronten och i den tredje har intresset främst riktats mot kvicksilveranvändning i tropikerna och ämnets omsättning där och i världshaven med ett brett internationellt deltagande.*

### Vad var känt om biologisk metylering av kvicksilver och andra biokemiska omvandlingar innan situationen i tropisk och subtropisk miljö studerades?

Biologisk kvicksilvermetylering upptäcktes av svenska forskare 1967. Den första rapporten beskrev hur oorganiskt tvåvärt kvicksilver som sattes till sjösediment till en del omvandlades till metylkvicksilver av de där befintliga mikroorganismerna. Processen förklarade hur det kunde komma sig att fisk som levde i kvicksilverförorenade vatten kunde innehålla nästan hundra procent av sitt kvicksilver i metylform trots att alla kända utsläpp innehöll oorganiskt kvicksilver eller fenylkvicksilver.

Att levande organismer skulle producera metylkvicksilver var överraskande. En ledande amerikansk forskare på området har kallat det "den mest häpnadsväckande upptäckten på det metalltoxikologiska området". Orsaken till denna förvåning var att metylkvicksilver för människor och andra djur liksom för fåglar är betydligt giftigare än oorganiskt kvicksilver och att organismer, när det gäller naturligt förekommande ämnen, som regel beter sig ändamålsenligt. Då ter sig nedbrytning av den giftigaste formen rimligare än syntes.

Många organismer bryter också ned metylkvicksilver liksom andra organiska kvicksilverföreningar. Det var känt långt innan den biologiska metyleringen av ämnet upptäcktes. Till demetylerarna hör också bakterier och svampar, vilket gör att mikroorganismer i en och samma miljö både bildar och bryter ner metylkvicksilver i olika biokemiska processer. Man kan därför tala om t.ex. metyleringshastighet såväl brutto som netto.

Upptäckten av den biologiska metyleringen av kvicksilver utlöste en period av intensiv forskning avseende kvicksilvrets omvandling mellan olika förekomstformer i naturen och speciellt i akvatisk miljö. En serie nya upptäckter följde också. Bildning av dimetylkvicksilver som en möjlig slutprodukt av biologisk metylering var en sådan. Denna flyktiga kvicksilverform hittades först i en ruttnande fisk. Senare fastslogs att slutresultatet av den biologiska metyleringen tenderar att bli monometylkvicksilver vid låga pH-värden och dimetylkvicksilver vid höga.

Det var sedan länge känt att en kvicksilverdroppe, alltså elementärt eller metalliskt kvicksilver, oxideras på ytan om det ligger länge i luft och alltså omvandlas till tvåvärt kvicksilver, som tillsammans med syre bildar en gråsvart hinna av kvicksilveroxid på droppen.

Den erforderliga redoxpotentialen för denna oxidationsprocess var också känd. Just därför föreföll det märkligt att detsamma skulle kunna ske under vatten i sjösediment. Vattnets mycket låga syrehalt jämfört med luftens gjorde att redoxpotentialen inte kunde nå det ovan nämnda kritiska värdet. Likväl ledde även utsläpp av metalliskt kvicksilver till vattendrag till förhöjda halter av metylkvicksilver i fisken där. Förklaringen stod att finna i det tvåvärda kvicksilvrets mycket höga affinitet för organiskt material och i synnehet för svavel och selen. Om den oxiderade formen binds mycket starkt till närvarande ligander minskar detta den för oxidation erforderliga potentialen. Kvicksilver kan oxideras under vatten i organiska sediment. Bindningsstyrkan betecknas med den grekiska bokstaven alfa och kanske kan man utan att häda hävda att denna alfa-koefficient är en grundbult i förståelsen av metallers miljö-kemi.

Ett par biokemiska mekanismer för biokemisk metylering av kvicksilver beskrevs också tidigt. Bägge ledde vidare till förklaringar och förståelse av kvicksilvrets miljöbiokemi och ekologi. Den först beskrivna mekanismen var resultatet av lyckade *in vitro* (utan levande organismer) försök med överföring av metylgrupper från metylkobalamin, vitamin B<sup>12</sup>, till oorganiskt tvåvärt kvicksilver. Metylkobalamin är ett ämne som hos många organismer spelar en avgörande roll i ett mycket stort antal biokemiska metyleringsreaktioner. I vissa organismer är denna metylgruppsbärare särskilt aktiva. Det hör s.k. metanogena bakterier som lever i syrefattiga miljöer och producerar metan. Efter upptäckten av denna mekanism för biologisk kvicksilvermetylering var nästa steg att i naturen undersöka metyleringsaktiviteten i de miljöer mellan aeroba (syresatta) och anaeroba (syrefria) där metanogena bakterier är rikligt förekommande. Som väntat befanns den vara mycket hög.

Den andra biokemiska mekanismen kunde beskrivas efter en serie försök med olika mutanta stammar av brödmöglet *Neurospora crassa*. Den kan beskrivas som en felsyntes av den svavelhaltiga aminosyran metionin i närvaro av kvicksilver. Kvicksilver som har en mycket hög affinitet för svavel binder till den svavelatom i homocystein på vilken en metylgrupp skulle ha placerats för att det skulle bli metionin. När kvicksilvret sitter där hamnar metylgruppen på det i stället och metylkvicksilver bildas.

Metionin är en aminosyra som finns hos de allra flesta levande organismer, men den syntesväg vars slutsteg beskrivits ovan finns

bara hos lägre organismer. Högre djur och växter framställer det på annat sätt.

När denna mekanism var klarlagd hade ett mycket stort antal bakterier och svampar hunnit testas för sin förmåga att metylera kvicksilver och samtliga undersökta former hade denna förmåga. Detta till skillnad mot däggdjur, fåglar, fiskar, grodor, kräft- och blötdjur som saknade den. För de allra flesta mikroorganismer gällde också att deras aktivitet beträffande metylering av kvicksilver korrelerade väl med deras allmänna biologiska aktivitet mätt som syreförbrukning eller dehydrogenasaktivitet. (Dehydrogenas är ett enzym som är centralt i cellers energiförsörjning.) Undantag från denna korrelation med en mycket högre kvicksilvermetylering förekom, som ovan sagts, i miljöer utan syre och utan fria sulfidjoner.

Den hypotes, som så att säga gav sig själv, var att felsyntesen av metionin var den bland mikroorganismer allmänt förekommande biokemiska mekanismen för metylering av kvicksilver, medan vissa – de metanogena – hade ytterligare en syntesväg och därigenom en mycket högre kvicksilvermetyleringsaktivitet.

Senare undersökningar har visat att även en annan grupp av bakterier som lever i gränlandet mellan aeroba och anaeroba förhållanden, sulfatreducerarna, har en mycket hög aktivitet med avseende på kvicksilvermetylering. De finns också ofta vid syresprångskikt i den fria vattenmassan förutom i sedimenten. Vilken biokemisk mekanism de använder sig av i metyleringsprocessen är ännu inte klarlagt.

Än mycket senare har det också visats att det också i oceanernas ytvatten produceras metylkvicksilver i stora mängder. Här är dock slutprodukten huvudsakligen dimetylkvicksilver, vilket är i enlighet med den tidigare observationen från limnisk miljö att metyleringsprocessen resulterar i mest dimetylkvicksilver vid pH över neutralpunkten. Världshaven är svagt alkaliska. Vilka organismer som utför kvicksilvermetyleringen i oceanernas väl syresatta ytvatten är inte känt. Deras metyleringsaktivitet är mycket hög. Metanproducerande och sulfatreducerande bakterier kan det inte vara just på grund av den höga syrehalten i vattnet. Ringa tillgång till organiskt substrat gör även andra heterotrofa (sådana som lever av att bryta ned organiskt material = de flesta) bakterier mindre sannolika och svampar kan nästan uteslutas. Mikroskopiska planktonalger eller autotrofa ("självnärande" med fotosyntesförmåga) bakterier har föreslagits som kandidater, men hypotesen har inte

verifierats. Den biokemiska mekanismen som dessa effektiva metylerare använder är inte heller känd.

Förvåningen var som sagt stor när det visades att metylkvicksilver syntetiserades av organismer. Den blev till att börja med inte mindre när det också visade sig att mikroorganismer med god metyleringsförmåga var mer toleranta mot oorganiskt tvåvärt kvicksilver än de med sämre. För bakterier och svampar var metyleringen ett sätt att avgifta kvicksilvret! Förklaringen till detta ligger i metylkvicksilvrets förmåga att lätt och snabbt passera biologiska barriärer som cellmembran, blod/hjärn barriären och placentan. För högre organismer med differentierat nervsystem och intrikat fosterutveckling innebär detta att metylkvicksilver till skillnad mot oorganiskt tvåvärt tar sig till de känsligaste ställena – hjärnan och fostret. För bakterier och svampar innebär det att metylkvicksilver, som bildas i cellen, lätt tar sig ut genom cellmembranen. Metyleringen möjliggör en passiv utsöndring av kvicksilvret, skulle man kunna säga.

Metylering är inte det enda sätt som mikroorganismer kan avgifta oorganiskt tvåvärt kvicksilver på. Vid den tid då svenska forskare först studerade metyleringsprocessen höll deras japanska kollegor på med studier av bakteriell reduktion av oorganiskt tvåvärt kvicksilver till elementärt. De påvisade processen och klarlade en del av biokemin bakom den och konstaterade också att de bakteriegrupper som var goda kvicksilverreducerare också hade högre tolerans för oorganiskt tvåvärt kvicksilver.

Då elementärt kvicksilver är flyktigt antas mikrobiell kvicksilverreduktion vara en viktig faktor bakom 'degasing', avgång av kvicksilver från mark och vatten till luft.

Ytterligare en mekanism för produktion av metylkvicksilver finns beskriven. Den involverar humus. Forskare hade funnit att när oorganiskt tvåvärt kvicksilver sattes till steriliserade prover, som innehöll humus, så kunde en liten mängd metylerat kvicksilver extraheras. En större mängd eller upprepad tillsatts till det sterila provet ökade inte den utvinnbara metylkvicksilvermängden. Om däremot provet återinfekterades och fick stå en stund innan det åter steriliserades och oorganiskt tvåvärt kvicksilver tillsattes erhöll en mindre tillskottsmängd av metylkvicksilver. Den förklaringshypotes som växte fram ur detta sade att oorganiskt tvåvärt kvicksilver kunde binda till ett begränsat litet antal tillgängliga metylgrupper i humus för att sedan extraheras som metylkvicksilver. När provet för en tid återinfekterades frilade mikroberna nya



metylgrupper till vilka kvicksilver kunde binda. Metylkvicksilver i jonform erhöles vid båda tidpunkterna genom att extraktionsprocessen spjälkade av metylgruppen med vidhängande kvicksilver från resten av humusmolekylen.

Om man ska kalla processen kemisk eller biokemisk blir en definitionsfråga, då själva metylgruppsöverföringen, enligt hypotesen, sker på rent kemist väg, medan tillgången på metylgrupper, som kvicksilvret kan binda till, kommer av mikroorganismernas attacker mot humuskomplexen.

Humus spelar också en central roll för förklaringen av de slående höga metyilkvicksilverhalter som man fann i områden, t.ex. nya vattenkraftsmagasin, som nyligen satts under vatten. Det var i Kanada och Finland, som man först observerade fenomenet, men det har sedan konstaterats på många håll i taiga- (det nordliga barrskogs-) bältet. Förklaringen var att kvicksilver som var bundet till humusämnen i jord innan uppdämningen skedde blev tillgängligt för metylering när det hamnade under vatten.

I ett skede av forskningen om biologisk metylering av kvicksilver ägnades betydande intresse åt balansen mellan metylering och demetylering och frågan om de båda processerna påverkades olika av omgivningsparametrar som temperatur, pH och syrehalt. Nettometyleringen, skillnaden mellan de två processerna, visade sig ha ett svagt negativt samband med temperatur och ett starkt negativt samband med pH-värde och syrehalt. Beroendet var dock inte linjärt utan var mest uttalat vid riktigt låga, arktiska, temperaturer och när nästan inget syre fanns. (Surhetsmättet pH är en logaritmisk funktion så frågan om linjäritet är lite mer komplex.)

Studier av nettometyleringshastigheter, som ju direkt är avhängiga av balansen mellan metylering och demetylering, har dock förblivit svåra av rent metodologiska skäl även om resultat som de ovan redovisade kan anses rimligt tillförlitliga. Bara som ett litet exempel på de svårigheter som forskaren möter kan nämnas att båda processerna är beroende av substratkoncentrationen. Om man alltså startar ett experiment med att tillsätta oorganiskt tvåvärt kvicksilver har den ena processen, metyleringen, sitt substrat till hands men inte den andra, demetyleringen, eftersom inget metyilkvicksilver ännu hunnit bildas. Initiellt blir allt metyleringshastigheten brutto lika med den netto. Allt eftersom metyleringen fortgår ökar mängden metyilkvicksilver medan mängden tillgängligt oorganiskt kvicksilver minskar. Nybildningen av metyilkvicksilver avtar alltså och nedbrytningen ökar. Man skulle kunna föreställa sig

att de två processerna efter en tid skulle finna en jämvikt, men så är det bara om de fysiskt kemiska förhållandena förblir konstanta liksom populationen av mikroorganismer, men detta är osannolikt såväl i laboratoriemiljö som under fältmässiga förhållanden.

Dessa svårigheter blir än större genom de högst olika hastigheter med vilka huvudprodukterna, metylkvicksilver och oorganiskt tvåvärt kvicksilver, kan passera cellmembran och andra barriärer. Metylkvicksilver gör detta lätt och fort och kan därför lämna den mikroorganismcell, där det bildades. Oorganiskt tvåvärt kvicksilver binder å andra sidan starkare till organiskt material och andra ligander. Detta medför att om processerna sker i sediment kan omrörning radikalt förändra förutsättningarna och resultaten. Sammantaget medför dessa och många andra metodologiska problem att fältobservationer av nettometyleringshastighet är svåra att göra med rimlig tillförlitlighet och att laboratorieförsök är nästan omöjliga att få representativa.

Redan innan forskningen om kvicksilver i miljön på allvar påbörjats hade geologer och mineralforskare observerat förekomsten av mycket höga kvicksilverhalter i järn- och manganmoduler på havsbotten. Senare i samband med miljömotiverade studier av kvicksilverhalt i botten sediment konstaterades samma sak i myr-malm på bottenarna i svenska och finska insjöar och i Bottenviken. Detta ledde till spekulationer om olika mekanismer för samutfällning av järn och kvicksilver i syrerikt vatten.

#### **Vad hade studier i tempererade områden lärt oss om kvicksilveranrikning och -halt i fisk?**

Utan att ha nämnvärd kontakt med varandra var svenska och japanska forskare först med att beskriva vissa grundläggande mönster för kvicksilvers förekomst i fisk. Till dessa hör att halten är högre i större och äldre individer av en art och högre i rovfisk än i plankton- och bottenfauneätare.

Ett viktigt genombrott kom sedan när en svensk forskare fann att kvicksilver i fisk till nästan hundra procent föreligger i form av metylkvicksilver. Det hade avgörande betydelse för den toxikologiska riskbedömningen men spelade också en stor roll för förståelsen av upptags- och anrikningsmönster. Den bild som stegvis framträdde var följande:

Fisk tar upp kvicksilver från vatten och via födan. Upptag sker i princip av många olika förekomstformer, organiska lika väl som oorganiska, men det sker i särskilt hög grad av metylkvicksilver beroende på att ämnet både är fettlösligt och på att det snabbt och lätt passerar cellmembran. Väl inne i fisken kan oorganiskt kvicksilver utsöndras och vissa organiska former, som fenykvicksilver, brytas ned. Det gäller dock inte metylkvicksilver, som fisk varken kan utsöndra eller metabolisera. Väl inne i fisken stannar det där. En följd av detta är att fiskens 'body burden' aldrig minskar och att dess koncentration av metylkvicksilver bara kan minska genom utspädning i en större kroppsvolym till följd av tillväxt. Detta fordrar dock att fisken flyttar till en mindre belastad miljö (som t.ex. laxsmolt kan göra om de vandrar från en förorenad älv ut i havet). Bli fisken kvar under samma omständigheter fortsätter den ta upp metylkvicksilver via andningsvatten och föda och dess halt ökar därför vanligen med storlek och ålder. Detta kallas bioackumulation. Då fiskar liksom alla organismer behöver äta mer än de själva tillväxer – ofta tio kilo för att själva öka ett – koncentrerar de persistenta (svårnedbrytbara) ämnen som de inte kan utsöndra. Då de alltid därigenom får högre halter än deras bytesdjur/föda har kommer organismer på toppen av näringskedjan att få de högsta halterna. Detta kallas näringskedjeanrikning eller biomagnifikation. En orsak till att äldre individer av en art tenderar att ha högre koncentration än en yngre med samma vikt är att den behövt äta mer för att nå den storlek den har, då den måst underhålla den s.k. basmetabolismen (som ej medför tillväxt) under längre tid.

Metylkvicksilver i akvatiska system utgör ett nästan perfekt exempel på ett ämne som bioackumuleras och anrikas i näringskedjan. Stora exemplar av topp-predatorerna i de akvatiska systemen, som gädda i våra insjöar och hajar i världshaven, får därmed de högsta metylkvicksilverhalterna. Givetvis spelar den lokala föroreningssituationen också en mycket stor roll. I vattendrag med direkta utsläpp av kvicksilver kan halterna bli mycket höga. Delångerån i Sverige är ett sådant exempel där det svenska rekordet för kvicksilverhalt i fisk, en gädda, noterades i slutet av 1960-talet med 17 ppm eller mg/kg. Denna notering var förvisso exceptionellt hög och överträffas bara av en del fisk från Minamatabukten i Japan. (Där de tidiga analyserna utfördes med en äldre och mindre säker kolorimetrisk metod, ditizonmetoden.) Dock var halter upp till 5 ppm vanliga i större rovfiskar från vattendrag med direktutsläpp av kvicksilver både i Skandinavien och Nordamerika.

Systematiskt förhöjda kvicksilverhalter i fisk påträffades dock inte bara i vattendrag med direkta kvicksilverutsläpp utan också generellt i försurade sjöar. Många försök gjordes att förklara detta fenomen. Metyleringsprocessen med monometylkvicksilver var en förklaringskandidat, styrkan av de kemiska komplex som oorganiskt tvåvärt kvicksilver bildar vid lågt pH en annan. Så småningom visade sig huvudförklaringen vara den förändring av näringskedjan, som leder till rovfisken ifråga, som inträffar när försurningskänsliga arter försvinner. Nära nog generellt kan man säga att i sjöar med ett pH på 5 eller lägre är kvicksilverhalten i enkilos rovfiskar 1 ppm eller mer.

Från de öppna oceanerna rapporterades höga metylkvicksilverhalter i de stora rovfiskarna haj, tonfisk och svärdfisk. Individer med en storlek på 20–30 kg hade ofta kvicksilverhalter på 1 ppm och större individer än mer. I Medelhavet nås 1 ppmgränsen vid redan vid halva denna fiskvikt.

### **Vad kunde vi postulera om effekterna av kvicksilverutsläpp i tropisk och subtropisk miljö från vad vi visste?**

Utsläpp av oorganiskt kvicksilver i såväl elementär som tvåvärd form i tropiska ekosystem kunde förväntas leda till förhöjda halter av kvicksilver i fisk, framför allt i form av metylkvicksilver. Koncentrationerna kunde förväntas bli högst i stora och relativt gamla rovfiskar. Givet den svagt negativa korrelation som konstaterats mellan temperatur och nettometylering av kvicksilver, den positiva korrelationen mellan temperatur och tillväxt hos fisken och den negativa korrelationen mellan tillväxthastighet och metylkvicksilverhalt var det dock att vänta att rovfisken i tropiska vattendrag inte skulle nå riktigt samma höga kvicksilverhalter som deras gelikar i kallare områden. Detta naturligtvis under förutsättning att utsläppta mängder och resulterande koncentrationer i sediment och vatten var någorlunda jämförbara.

Förväntningen var alltså uttryckt i kvantitativa termer att kvicksilverhalter över ett par ppm skulle vara mycket ovanliga och bara förekomma i exceptionellt stora fiskar.

Till följd härav kunde fiskätande fåglar och däggdjur förväntas ha förhöjda kvicksilverhalter, men troligen inte mer än vad deras deras demetylerings- och utsöndringssystem, inklusive fjädrar och

päls, kunde klara. Massdöd och populationskrascher var således inte att vänta.

Dammkonstruktioner och nyöversvämmande markområden förväntades inte medföra förhöjda kvicksilverhalter i fisk så som observerats ske i tempererade områden, eftersom jordar i tropiska områden i allmänhet och i regnskogar i synnerhet har lågt innehåll av humus och annat organiskt material.

### **Vad var motiven för SCOPE's<sup>1</sup> Hg-projekt och varför ville internationella kvicksilverforskare studera situationen i Amazonas?**

När SCOPE's kvicksilverprojekt startades 1993 skedde detta med det uttalade syftet att studera om kvicksilver, som släpptes ut i tropiska ekosystem, betedde sig på annat sätt och innebar större risker för människor eller andra arter i ekosystemet, än vad man kunde vänta sig utifrån raka extrapoleringar av de resultat, som erhållits från studier av dess beteende och effekter i kalla och tempererade delar av världen. Det fanns givetvis teoretiska grunder för antagandet att så skulle kunna vara fallet och det fanns preliminära resultat från undersökningar och observationer som föll utanför förväntade ramar.

En grundläggande skillnad mellan de tempererade och subarktiska ekosystemen å ena sidan och de olika tropiska och subtropiska å den andra är givetvis temperaturen. Att biologiska kemiska och många fysiska processer går fortare vid högre temperatur är självklar kunskap för de flesta. Många forskare angav också detta som en orsak att förvänta sig en högre produktion av metylkvicksilver från utsläppen av elementärt och oorganiskt tvåvärt kvicksilver. Tillkommande argument var högre primärproduktion och bildning av organiskt material, mer transport av humus till vattendragen och en därmed och med de stora nederbörds mängderna sammanhängande större uttransport av kvicksilver från mark till vatten.

Flera av dessa argument kunde, som vi redan sett ovan, ifrågasättas redan i utgångsläget, men de tillhörde argumentarsenalen.

---

<sup>1</sup> International Council of Scientific Unions, ICSU, som kan sägas vara de nationella vetenskapsakademiernas internationella samarbetsorganisation, har en miljökommitté, Scientific Committee on Problems of the Environment, SCOPE..

Mer entydiga var konstaterandet, att medan bottensediment anses vara de viktigaste källorna för produktion av metylkvicksilver i kvicksilverförorenade limniska system i tempererade områden, fanns goda skäl att anta att det i tropiska regnskogar som Amazonas skulle vara översvämningsområden, sumpmarker, flytande vegetationsöar och säsongsmässigt vattendränkta skogar som skulle ha den rollen. Vidare innehåller tropiska ekosystem ett mycket större antal arter och bland dem många specialiserade predatorer (rovdjur). Detta innebär att de kanske bara har en bytesart eller t.o.m. ett utvecklingsstadium av en art. Närbesläktade rovdjurarter eller populationer skulle därmed kunna exponeras för helt olika kvicksilvernivåer och få helt olika halter.

Till följd av den högre artdiversiteten och det lägre antalet individer av varje art ökar beroendet av enskilda individer för artens fortlevnad. Detta gör känsligheten större även om exponeringsnivån inte är högre. Vidare är näringskedjorna i allmänhet längre i de högdiversa ekosystemen i tropisk regnskog och längre näringskedjor ger förutsättningar för högre grad av biomagnifikation. Tropiska ekosystem har vidare som regel mindre förmåga att återhämta sig (resilians) när de väl störts. Många fågelarter t.ex. lägger bara ägg en gång om året, trots den jämna höga temperaturen, och då bara ett ägg åt gången. Återhämtning efter en populationsnedgång blir då ytterst långsam.

De ovan nämnda observationerna, som SCOPE-gruppen hade tillgång till och som föll utanför förväntade ramar, avsåg dels en tidigt publicerad rapport om 15 ppm kvicksilver i en 0,2 kg stor piraya, dels ett korttidsförsök med kvicksilvermetylering, som angav praktiskt taget fullständig omvandling av det tillförda oorganiska tvåvärda kvicksilvret inom loppet av få dygn.

## Resultat och slutsatser från SCOPE-projektet och forskning under "epok 3"

Resultat av den typ som nämns ovan har inte erhållits vid upprepade analyser och försök. Den initiella metyleringshastigheten, då brutto- och nettometylering är nästan lika, vid försök med tillsatts av oorganiskt tvåvärt kvicksilver ligger inom ramarna för vad en temperaturkorrigering med Q 10 (fördubblad hastighet vid tio en temperaturhöjning av tio grader Celsius) av resultaten från tempererade områden ger. Annorlunda uttryckt: Kviksilvermetyleringen följer den allmänna mikrobiella aktiviteten utom i gränsområden mellan aeroba och anaeroba zoner. I just den typ av biotoper, som omtalas ovan, som regelbundet nyöversvämmas och där vattenståndet växlar är den mikrobiella aktiviteten och kviksilvermetyleringen initieellt och brutto hög. Vid försök eller mätningar över lite längre tid visar också resultaten från Amazonas att nedbrytningen av metylkvicksilver, demetyleringen, tar fart och så småningom uppvägs en så stor del av bruttometyleringen av metylkvicksilverbildningen netto blir lägre än i jämförbara biotoper i kallare klimat.

Ett mycket stort antal analyser har genomförts och rapporterats från sediment, vatten och fisk från Amazonas. Om de två förra är inte mycket att säga då de höga värdena är helt beroende av lokala kvicksilverutsläpp. Resultaten av fiskanalyserna visar på mönster som till stora delar är identiska med de som återfinns i tempererade områden. Den dominerande delen av kvicksilver i fisk föreligger som metylkvicksilver.

(Även om de rapporterade siffrorna oftare är 75–90 procent jämfört med Skandinavien och Nordamerikas 90–100 procent. SCOPE-gruppen gjorde bedömningen att denna skillnad knappast är reell, utan ett resultat av att många forskare i sin egen kvalitetskontroll utesluter delresultat där delen, metylkvicksilverhalten, är större än helheten, totalkvicksilverhalten. Likafullt måste så då och då bli fallet om sanningen är att delen är nästan lika med helheten och bägge analyserna har en inte försumbar osäkerhet. Det som var tänkt som kvalitetskontroll blir då en felkälla.)

Stora fiskar har högre kvicksilverhalter än små artfränder. Rovfisk har högre halter än plankton och växtätare. Fiskar som lever i sura vatten har högre halter än de i neutrala eller svagt alkaliska.

I två avseenden avviker mönstret i resultaten från Amazonas från resultaten från kallare områden. Bottenlevande fiskar med en

huvudsaklig diet av maskar, mollusker och insekter har relativt höga halter av kvicksilver, ofta i nivå med rovfiskarnas. En årtidsvariation synes också föreligga i tropikerna, med högre halter i fisk under torrperioden.

Ett överraskande resultat var en oväntad likhet. I Amazonas och andra delar av Sydamerika innehåller fisken i nybyggda kraftverksdammar höga kvicksilverhalter. Det är t.o.m. så att de allra högsta rapporterade och kvalitetssäkrade värdena för kvicksilver i fisk kommer från stora kraftverksmagasin som är mindre än tio år gamla. Dessa resultat var oväntade då de tropiska och subtropiska jordarna inte innehåller humusbundet kvicksilver på det sätt som jordar i taigaområdet gör.

Undersökningar visade snart att de järnrika tropiska jordarna lika fullt innehåller kvicksilver. Detta är bundet till trevärt järn på samma sätt som i oceanbottens järn- och mangannoduler eller nordisk myrsmalm. Vad som händer när stora djungelområden sätts under vatten utan att vegetationen först avlägsnas är att det organiska materialet från döda träd och annat bryts ner i vattnet och förbrukar syre. När syrehalten blir mycket låg och redoxpotentialen med den reduceras det trevärda järnet till tvåvärt och går i lösning. Kvicksilvret som är inbudet i järnfällningen följer med och blir tillgängligt för metylering i en vattenmiljö på gränsen mellan aerobi och anaerobi, dvs. där metyleringsaktiviteten är som störst.

Överlagrat på detta mönster finns naturligtvis effekterna av den lokala föroreningen. Ju mer kvicksilver som lokalt tillförs vattendraget/området desto högre halt i fisken utan att de ovan redovisade relationerna ändras.

I jämförelse med de metylkvicksilverhalter som förekommer i insjöfisk i tempererade områden är de som rapporteras från tropiska och subtropiska Latinamerika inte särskilt höga. I tropiska Amerika är halter i fisk sällan över 1 ppm och aldrig över 3, inte ens i de största fiskarna från de hårdast kvicksilverförorenade områdena.

Från Afrika och Asien fick avsevärt färre undersökningar av kvicksilver i miljön rapporterade. Fiskens halter ligger väl inom ramen för de från Amazonas med undantag för två anomalier. De storvuxna nilabborrar som utplanterats i Viktoriasjön och kommit att dominera dess ichtyo (fisk) fauna till skada för ett många endemiska ciklidarter har enligt rapporter ofta kvicksilverhalter på



flera ppm. Några kvicksilverkällor, som verkar signifikanta givet sjöns storlek, är inte kända.

Fisk från de djupa, näringsfattiga och svagt alkaliska Tanganyika- och Nyassa- (Malawi-) sjöarna och då särskilt den pelagiska fisken uppvisar mycket låga kvicksilverhalter. Även kilostor fisk kan ha metylkvicksilverhalter på bara några hundra ppm.

Dessa resultat avviker kraftigt från de nivåer, som rapporterats från alla andra områden än Bajkalsjön, som SCOPE-gruppen erfor hade liknande superlåga halter i endemiska pelagiska fiskarter bl.a. laxfiskar.

En möjlig förklaring då dessa tre sjöar är mycket djupa är att kvicksilveromsättningen där liknar de öppna oceanernas såtillvida att det kvicksilver som med partiklar först ned under språngskiktet och till botten förblir där och ytvattnets kvicksilvertillförsel domineras av nedfall från atmosfären. Sjöarnas vattenmassa och särskilt ytvattnet är också väl syresatta så någon zon på gränsen mellan aerobi och anaerobi med särskilt intensiv kvicksilvermetylering finns inte. Inte heller verkar det finnas någon motsvarighet till oceanernas metylerare – de som misstänks vara planktiska mikroalger eller autotrofa bakterier. Denna förklaring är dock bara SCOPE-gruppens gissning.

Även rapporterade resultat från södra Asien följer mönstret med högre kvicksilverhalter i stora än i små fiskar, mer i rovfiskar än i växt-, plankton- och bottenfauneätare, men även här är de rapporterade halterna ganska låga, även när fisken kommer från områden med kvicksilverutsläpp. Sällan rapporteras halter av kvicksilver över 1,5–2 ppm. Ett remarkabelt undantag utgör uppgiften att köttet av fiskätande krokodiler från kustområden kan ha upp till 10 ppm i köttet.

Det är värt att uppmärksamma att termer som ”inte särskilt höga” och ”ganska låga” enbart används i den ekotoxikologiska jämförelsen med förhållanden i tempererade områden. WHO's rekommendationer och de flesta i-länders gränsvärden avråder från eller förbjuder mer än tillfällig konsumtion av fisk med mer än några tiondels ppm metylkvicksilver. Mer om toxikologiska effekter följer i nästa kapitel.

## Regionala och globala kretslopp och de omvandlingar som ligger till grund för dem

*Då förekomsten av en rörlig pool av kvicksilver till vilken människans olika utsläpp bidragit och bidrar är det centrala rationella argumentet för åtgärder, som syftar till att aktivt skilja kvicksilver som finns i teknosfären från biosfären, och då insikten om förekomsten av en sådan pool vuxit fram gradvis som en del av studier och modellering av kvicksilvrets bio-geo-kemi och ännu inte kan sägas vara allmänt känd, redovisats kunskapsutvecklingen vad gäller kvicksilvrets regionala och globala kretslopp och de omvandlingar som ligger till grund för dem i ett historiskt sammanhang.*

Modeller över ämnens transporter och omvandlingar utgår från kända egenskaper och fysiskt-kemiska reaktioner hos substanserna samt uppmätta halter av olika förekomstformer i olika medier. Utifrån dessa försöker man sedan beräkna transport- och reaktionshastigheter och de mängder som transporteras eller omvandlas. Rent teoretiskt skulle man naturligtvis kunna gå den andra vägen, men som regel är statistiska parametrar lättare att fastställa experimentellt eller analytiskt än dynamiska, som då får beräknas.

Med kännedom om olika kvicksilverformers egenskaper, som sammanfattningsvis redovisats i inledningen och tidigare kapitel, och resultat av haltmätningar i olika medier som luft, havsvatten, mark och biota konstruerades de första modellerna över kvicksilvrets kretslopp. Det skedde på 1960-talet.

Dagens modeller ser ungefär likadana ut vad gäller vilka kvicksilverformer som finns var och hur omvandlingar och transporter sker, men siffervärdena på flöden och mängder i kritiska 'compartments' som luft och (havs)vatten är i dag helt andra.

Orsakerna till detta ligger främst i resultaten från de kemiska analyserna. Man kan roa sig med att göra en skämtpresentation på temat "kvicksilvrets försvinnande" genom att ta t.ex. de resultat avseende havsvattens kvicksilverhalt, som publicerades i internationella vetenskapliga tidskrifter med 'peer review', ett system för kollegors ömsesidiga kvalitetskontroll, under åren 1965–1990. Vid periodens början låg siffran hundra gånger högre än vid dess slut! Det var inte heller så att en enda radikal revidering svarade för förändringen. En sådan skulle ju kunnat följa på ett tekniskt genombrott som medförde en helt ny analysmetod. I stället var det gradvisa förbättringar, där samverkande felkällor och kontaminerings-

risker eliminerades en efter en, vilket gav stegvis lägre och lägre värden som hölls för sanna. Plottade på en kurva ger de en suggestiv bild av fortgående radikala haltminskningar – ”kvicksilvrets försvinnande”. De publicerade och ”försanthållna” halterna i luft genomgick en liknande men inte lika drastisk minskning och processen var inte riktigt lika utdragen i tiden.

(Med denna erfarenhet i bakfickan kan man naturligtvis inte låta bli att fråga sig om vi i dag är helt säkra på att de siffror vi använder oss av är korrekta. Svaret är naturligtvis att vi inte kan vara absolut säkra på det, men att vi som alltid måste arbeta, i all ödmjukhet, med den bästa information som vetenskapen för dagen kan tillhandahålla. En viss trygghet ligger i att siffrorna i stort hållit sig de senaste femton åren och att helt skilda metoder nu finns som ger samma resultat.)

Betydelsen av om halten i media som vatten eller luft är tio eller hundra gånger högre eller lägre förstår man lätt om man tänker sig att vi ska bedöma i hur hög grad mänskliga aktiviteter påverkar situationen. Om t.ex. en industri släpper ut en viss känd mängd kvicksilver i havet respektive luften så kan den vara ett mycket litet tillskott om halterna där redan är (naturligt) höga men ett mycket stort om de är låga.

### **Atmosfärstransport – hur mycket och hur långt?**

Tillskotten av kvicksilver till atmosfären utgörs främst av elementärt kvicksilver,  $\text{Hg}^0$ , och dimetylkvicksilver,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , som bägge är flyktiga. Bägge omvandlas efter kortare eller längre tid. Elementärt kvicksilver oxideras till oorganiskt tvåvärt kvicksilver,  $\text{Hg}^{2+}$ , som är vattenlösligt och kan tvättas ut med nederbörd. Det kan också binda till partiklar i luften och falla till marken med dessa. Dimetylkvicksilvret kan brytas ned på två sätt. I kontakt med syra, t.ex. i områden med utsläpp av svaveldioxid, spjälkas en metylgrupp av och bildar med syrans vätejon metan, varefter vattenlösligt monometylkvicksilver,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , oftast endast kallat metylkvicksilver, återstår. Då det s.k. arktiska diset, som numera oftast ligger över det norra polarområdet under den ljusa årstiden, har kondensationskärnor av just svaveloxider, kan denna process bidra till att t.ex. röding i sjöar på Spetsbergen har höga metylkvicksilverhalter. Den andra processen som bryter ner dimetylkvicksilver i luften är en fotokemisk reaktion som bildar elementärt

kvicksilver och etan. Det elementära kvicksilvret oxideras därefter som ovan.

Flyktiga kvicksilverföreningar med låg vattenlöslighet tillförs alltså lufthavet, omvandlas till vattenlösliga förekomstformer och tvättas ur med nederbörd – det är mönstret. I luften finns alltså dels de flyktiga formerna som ännu inte omvandlats, dels de vattenlösliga som ännu inte tvättats ur. Den absoluta huvuddelen av kvicksilver i luft utgörs av elementärt kvicksilver, men andelen oorganiskt tvåvärt samt di- och monometylkvicksilver är inte heller försumbara.

Denna bild av sakernas tillstånd fanns alltså redan för trettiofem år sedan och har inte ändrats mycket under tiden.

Att mäta flöden av kvicksilver till och från lufthavet är mycket mer besvärligt än att mäta koncentrationerna av olika kvicksilverföreningar i det. Tillförseln i form av avdunstning av de flyktiga formerna från mark och vatten varierar mycket i tid och rum och är svårsmäta. Detsamma gäller den större mängden som kan komma ut vid t.ex. vulkanutbrott.

Vad gäller nedfallet, så är den s.k. torrdepositionen, dvs. det som faller ner utan nederbörd t.ex. genom att kvicksilvret binds till damm och andra småpartiklar som pollen i luften, och når marken med detta stoft, notoriskt svårt att mäta på ett representativt sätt. Kvar blir kvicksilver i nederbörd som jämfört med alla andra svårsmäta flöden är relativt lätt att provta och analysera.

När nu kvicksilvret i den globala nederbörden under ett år relateras till den totala mängden kvicksilver i atmosfären finner man att de två mängderna är ungefär likstora. Det innebär att kvicksilvrets upphållstid i atmosfären skulle vara i genomsnitt ungefär ett år. På den tiden hinner luftmassorna röra sig flera varv runt jorden och halterna på olika platser representerar inte främst de lokala utsläppen eller den naturliga tillförseln från området utan mer ett globalt medelvärde. Dock är det mer korrekt att tala om utjämningen och transporter i termer av hemisfärer – halvklot – då luftutbytet mellan halvkloten över ekvatorn är klart mindre än inom respektive hemisfär. Atmosfärens halter skiljer också något och är genomsnittligt något högre på norra halvklotet än på södra. Rubikens frågor kan alltså besvaras med att kvicksilvret transporteras och blandas nästan globalt – gott och väl inom respektive halvklot – under det år det genomsnittligt stannar i atmosfären. Sätter man siffervärlden på den mängd som finns i atmosfären och som under ett år faller ut med nederbörd blir det mellan 5 000 och

10 000 ton. Den siffran är dubbelt eller tredubbelt så stor som den beräknas ha varit under förindustriell tid.

### **Gräshoppor eller studsande bollar. Finns det en lättroilig pool?**

Om bilden av kvicksilver i atmosfären som en global eller semi-global företeelse är riktig så är konsekvensen att ett utsläpp till luften inte har några direkta lokala eller regionala effekter med mindre än att det är så stort att det påverkar åtminstone hemisfärens medelvärde. I det skulle kvicksilver likna andra ämnen, t.ex. koldioxid och metan, med lång atmosfärisk uppehållstid. Det finns emellertid ett antal studier, såväl äldre som nyare, som motsäger denna bild. Gamla undersökningar av snö och mossa runt svenska kloralkalifabriker visade både på ett lokalt nedfall, som även med dåtidens analysmetoder var urskiljbart inom några mil från fabriken, och på förekomsten av re-emission, dvs. att kvicksilver som fallit ner återavdunstade. Andra undersökningar av kvicksilvernedfall på sjöar pekade på en nästan momentan re-emission av en stor del av det kvicksilver som föll på sjöytan. Närmare nutid visade nedfallsstudier i södra Sverige att elimineringen av en mycket stor utsläppskälla i det forna Östtyskland efter den tyska återföreningen markant minskade kvicksilvernedfallet. Dessa och många andra undersökningar på andra håll i världen tyder på en lokal effekt som inte är förenlig med årslång medeluppehållstid för elementärt kvicksilver i atmosfären.

När forskarna sökt förklaringar som förenar dessa observationer med huvudbilden har tre olika hypoteser framförts. Den ena säger att i närområdet till de industrikällor, vid vilka ett lokalt nedfall av kvicksilver konstaterats, är luften mycket mer än vanligt förorenad också med sådana ämnen som ozon och kväveföreningar, vilka bidrar till en lokalt snabbare oxidation av det elementära kvicksilvret. Luften innehåller också mycket mer sot, till vilket det tvåvärda kvicksilvret kan binda och med vilket det kan falla till marken. Den globala medeluppehållstiden skulle då vara det sammanvägda resultatet av kortare uppehållstid för elementärt kvicksilver i förorenad luft och längre i ren.

En annan förklaring skulle kunna vara att en viss andel av det till atmosfären utsläppta kvicksilvret redan föreligger i oxiderad tvåvärd form – kanske även bundet till partiklar redan i utsläppsögon-

blicket – och att denna del därför faller ut snabbt, men att det är irrelevant för frågan om det elementära kvicksilvrets uppehållstid.

För att förklara den tredje hypotesen används ofta liknelser med studsande bollar eller hoppande gräshoppor. Om man släpper en boll, t.ex. en pingisboll, mot ett hårt golv så kommer den först att falla under en kort stund, träffa golvet, studsa upp och falla ner igen osv. tills den slutligen lägger sig till ro. Bollens uppehållstid i luften kan nu definieras på flera sätt. Ett är att mäta tiden från en studs till nästa. Ett annat är att mäta tiden från det bollen släpptes tills den stannat för gott. Om vi återvänder till liknelsen med den studsande bollen och tänker oss många studsande bollar på ett stengolv. Om vi vidare tänker oss att man lägger en mjuk liten matta på en del av golvet så kommer de bollar som träffar mattan att stanna där och inte studsa upp igen. Effekten när alla bollar stannat blir att det kommer att ligga många fler på mattan än på motsvarande stora golvytor.

Hypotesen tar alltså fasta på re-emission och antar att kvicksilver beter sig ungefär som bollarna i att det faller ner och ”studsar” upp igen (dock utan att varje ny tid i luften blir kortare än den förra). Den ettåriga medeluppehållstiden skulle då vara tiden innan det åter kommit till ro, dvs. i bollanalogin slutat studsa, men innan dess skulle det ha träffat marken många gånger.

I liknelsen ingår också att det i naturen finns ”mjuka mattor”, alltså områden från vilka kvicksilver inte snabbt re-emitteras. Exempel på sådana är områden med lågt pH, som många mossar, myrar och försurade sjöar och mycket kalla områden som Arktis och fjällvärlden. Även forskarnas kvicksilverfällor och provtagare blir exempel på ”supermjuka mattor”.

Gräshoppsliknelsen har främst använts för att beskriva hur klorerade kolväten, bl.a. många insekticider, rör sig från varma områden mot polerna i hopp. Den allegorin tar främst fasta på temperaturen som utlösare av hoppen. Ju varmare det är desto snabbare hoppar gräshoppan/det klorerade kolvätet vidare och desto längre blir hoppet. Ju kallare det blir desto längre dröjer det till nästa språng och desto kortare blir detta. Effekten blir att fler och fler gräshoppor återfinns där det är kallt, för de som kommit dit blir kvar i högre grad än de som hamnat på ett varmare ställe och snabbt flyttar vidare. Även för kvicksilvers re-emission är temperaturen en viktig faktor så liknelsen har tillämplighet även för detta ämne.

En än större fråga är om människan genom att frigöra kvicksilver ur mineraler och t.ex. kollager, både avsiktligt för ett uttalat ändamål och som sidoeffekt av något annat, har skapat en relativt lätttrörlig pool av ämnet i biosfären. Kvikksilvret i denna pool skulle då ständigt genomgå olika kretslopp och endast mycket långsamt återföras till mineraler och geologiska lager. Den allra största delen skulle fortsätta att cirkulera i atmosfärens ganska snabba kretslopp, i de limniska systemens trögare eller markens långsamma, men ständigt kunna växla system och hela tiden finnas tillgängligt för biologiskt upptag. Om det är så skulle det kvicksilver, som romare och konkvistadorer använde, alltjämt finnas med oss och frågan om 'antropogent' respektive 'naturligt' bli diffus och ganska teoretisk. Denna pool skulle då ständigt fyllas på med allt det kvicksilver vi fortsatt tar ur geologiska depåer och långtidstrenden för t.ex. havsfiskens kvicksilverhalt skulle vara uppåtriktad. Mer därom i nästa avsnitt.

### **Kvikksilver i de öppna oceanernas ytvatten – mängder och omvandlingar**

Som ovan sagts är de halter av kvicksilver i havsvatten som uppmäts i dag blott en hundradel av de man trodde gällde för tre decennier sedan. Denna nedjustering av kvicksilverpoolen i oceanernas vindomblandade ytvatten har medfört en radikal förändring i synen på samspelet mellan atmosfär och hav samt vad avser människan påverkan på havens och de marina organismernas kvicksilverhalt.

Naturligtvis tillförs haven kvicksilver via avrinning från land. Stora floder för årligen ut tonvis med kvicksilver. Detta är dock i det närmaste försumbart när det gäller oceanernas kvicksilverbalans. Denna domineras av å ena sidan ett utflöde med partiklar genom det temperatursprångskikt som skiljer de översta cirka hundra metrarna av omblandat vatten från de djupare lagren. Beroende på de stora djupen och på detta språngskikt, som kallas termoklin, är det mycket lite av det sedimenterade materialet som kommer upp i ytvattnet igen. Det gäller även kvicksilver. I detta avseende skiljer sig haven från de flesta sjöar. Ett viktigt undantag utgör dock de begränsade zoner där närings- och kvicksilverrikt bottenvatten väller upp.

Den andra delen av det flöde som bestämmer ytvattnets kvicksilverhalt utgörs av utbytet över vattenytan. Till skillnad mot flödet vid språngskiktet är detta dock inte enkelriktat utan går åt bägge hållen. Ner i havet går huvudsakligen oorganiskt tvåvärt kvicksilver som tvättas ur luften med regn. Upp ur havet går elementärt kvicksilver och dimetylkvicksilver.

Om vi sätter siffervärden på dessa storheter ser vi att ytvattnet i världshaven innehåller nästan elva tusen ton kvicksilver. Flödet med sedimenterande partiklar genom språngskiktet avlägsnar årligen arton hundra ton och sex hundra kommer åter upp i uppvällningszonerna. Två tusen ton beräknas falla ner på havsytan och ungefär 800 ton återemitteras som flyktiga kvicksilverföreningar. Räkna man om detta till uppehållstid finner man att de oceana ytvattnets kvicksilverinnehåll omsätts på fem, sex år. En förändrad tillförsel via atmosfären får alltså ett snabbt genomslag.

De biologiska och kemiska omvandlingar av kvicksilver som sker i havens ytvatten liknar dem som sker i sötvatten. Oorganiskt tvåvärt kvicksilver reduceras till elementärt eller metyleras. Redan på 1960-talet, i kvicksilvermetyleringsstudiernas barndom, visste man att slutprodukten av mikrobernas metylgruppsöverföring till kvicksilver blev monometylkvicksilver vid låga och neutrala pH-värden och dimetylkvicksilver vid höga. Havsvatten är svagt alkaliskt – motsatsen till surt – och har alltså ett pH över neutralpunkten. Det är därför i och för sig inte förvånande att dimetylkvicksilver produceras i havet. Dock synes mängderna vara större än vad man från dessa ”gamla” kunskaper skulle förvänta sig och det är ännu inte klarlagt vilka organismer som svarar för denna bildning av dimetylkvicksilver och vilken eller vilka biokemiska mekanismer de använder. En hypotes är att det är mikroskopiska alger som omvandlar kvicksilvret i havet.

En fråga som inte kan besvaras är om halten av metylkvicksilver i havens ytvatten, som sannolikt mer än fördubblats genom antropogena utsläpp till atmosfären, direkt motsvaras av en motsvarande ökning av fiskens metylkvicksilverhalt. Erfarenheterna från insjöar tyder inte på det, men där är kvicksilveromsättningen i hög grad beroende av processer i sedimenten, vilket inte är fallet för världshavens ytvatten, och även många andra viktiga faktorer skiljer. I insjöarna ökar fiskens halt med stigande kvicksilverbelastning, men inte direkt proportionellt utan mindre. Olikheterna mellan de stora marina och de små limniska systemen gör dock att jämförelsen troligen inte är relevant. I brist på direkt kunskap är det



tills vidare inte orimligt att anta att människan också är ansvarig för en huvuddel av det metylkvicksilver som t.ex. grindval, tonfisk, svärdfisk och haj innehåller.

## Den rörliga poolen av kvicksilver – storlek och ursprung

Begreppet ”rörlig pool” är, när det gäller kvicksilver i naturen, förhållandevis nytt. Företeelsen – eller åtminstone vissa komponenter av den – hade observerats av forskare sedan 1960-talet, men de generaliserade slutsatsen och termen hör huvudsakligen till det senaste decenniet. Större spridning utanför forskarkretsar fick konceptet (även om termen inte direkt användes) i och med UNEP’s ”Global Mercury Assessment” från december 2002.

Viktiga komponenter i rörlig-pool-konceptet är ”återemission” till luft och ”återkontaminering” av fisk och andra akvatiska organismer.

Som ovan sagts befinner sig kvicksilvret i den rörliga poolen i olika typer av kretslopp som löper med vitt skilda tidskonstanter från veckor och månader till tusen- och tiotusentals år. När man vill beräkna den rörliga poolens storlek måste man alltså bestämma sig för en tidskonstant (eller vissa förekomstformer) som definierar ”rörlig”. Det faktum att geologiska strukturer huvudsakligen innehåller kvicksilversulfid och att denna är extremt svårlös gör att en sådan kemisk definition vid första påseendet ter sig attraktiv, men geologiska strukturer som de vid kvicksilvergruvan i Almadén i Spanien, där en stor del av det kvicksilver, som människan historiskt använt, har brutits, innehåller också kvicksilveroxid och metalliskt kvicksilver om än i mindre mängder. Kvicksilver som oxid förekommer också i myrmalm och i järn-mangan moduler på havsbotten – strukturer med mycket lång varaktighet. Än mer komplicerat blir det med en kemisk definition då kvicksilver-sulfiden vid överskott av sulfidjoner bildar disulfid som är vattenlös.

En annan definition som utgår från ”compartments” är också behäftad med vissa avgränsningsproblem men är nog detta till trots mer användbar. Kvicksilver i geologiska strukturer klassas då som ”orörligt”. Hit hör bergarter, järn-mangan moduler på havsbotten och kolförekomster. Avgränsningsfrågor dyker likafullt upp: Hur klassar man kvicksilver i torv och i järnrika tropiska jordar? Hur ser

man på havens djupvatten med omsättningstider på kanske tiotusentals år? Vad med kvicksilver infruset i tundra?

Ett pragmatiskt sätt att komma runt dessa definitionsfrågor är att sätta en tidsgräns inom vilken kvicksilvret i ett kretslopp förväntas återkomma till utgångspunkten eller byta till ett annat kretslopp för att det ska klassas som "rörligt". Om 1 000 år använts som en sådan gräns faller alla de fyra exemplen ovan utanför och anses som orörliga eller immobiliserade. Detta innebär givetvis inte att kvicksilvret i dessa "compartments" inte t.ex. vid klimatförändring eller ändrad markanvändning kan komma att mobiliseras inom tusenårsgränsen utan bara att det om rådande förhållanden består inte förväntas göra det.

Med denna ganska snäva definition av den rörliga poolen av kvicksilver återfinns denna främst i följande "compartments":

- Atmosfär
- Havens ytvatten ner till 100 meters djup
- Sötvatten och insjösediment
- Havsvatten på djup mellan 100 och 1 000 meter
- I jordar tillsammans med humus och annat organiskt material

Mätningar av halter och beräkningar av mängderna kvicksilver i dessa compartments" ger följande avrundade siffror i ton:

- |   |             |
|---|-------------|
| • Atmosfär  | 5 200*      |
| • Havsvatten ner till 100 m                                   | 11 000*     |
| • Havsvatten mellan 100 och 1 000 m                           | 216 000*    |
| • I jordar tillsammans med humus och annat organiskt material | 1 500 000** |
| • Sötvatten och insjösediment                                 | 400 000***  |

\* Värdena från UNEP's Global Mercury Assessment

\*\* Skattningen har gjorts utifrån kol/kvicksilver-relationen i jordar av i medeltal 1 million: 1 samt en total global mängd av organiskt kol i jord av 1 500 miljarder ton.

\*\*\* Tillgängliga data från kvicksilverinnehållet i sjösediment kommer huvudsakligen från ett begränsat antal sjöar som oftast är kontaminerade med från lokala källor. De ger inte underlag för att ens grovt beräkna något globalt medelvärde. I stället några mycket grova antaganden gjorts som underlag för skattningen:

- 1 procent av den globala landarealen utgörs av sjöar
- Det finns 10 ggr mer Hg per C i sjösediment än i jord
- Halten kol i sjösediment är 10 ggr högre än i jord
- Torrhalten i sjösediment är ¼ av den i jord

Med följande antagna omsättningstider skulle det resulterande årliga kvicksilverflödet i/från dessa ”compartments” bli:

• Atmosfär	1 år	5 200 ton
• Havsvatten ner till 100 m	4 år	2 750 ton
• Havsvatten 100–1 000 m	100 år	2 160 ton
• Jordar	500 år*	3 000 ton
• Sötvatten och insjösediment	1 000 år*	400 ton

\* Det är uppenbart en siffra för omsättningstid innebär en mycket grov skattning av ett genomsnittligt värde. I t.ex. ett sjösediment är omsättningen mycket högre i ytlagret, de översta millimetrarna, än längre ner. Omsättningen där i det nysedimenterade ytlagret kan uppgå till så mycket som 10 procent på ett år medan det redan på ett sedimentdjup av 1 cm kan vara nere i 1 procent och på en decimeters djup 0,1 procent per år. Givetvis hänger siffervärdena nära samman med sedimentens omblandningsgrad t.ex. genom bottenlevande organisms aktivitet. Även den kemiska förekomstformen är av stor betydelse. Organiska sediment är ofta anaeroba, syrefria, på något djup. Detta innebär att sulfatjoner reduceras sulfidjoner och att tvåvärt oorganiskt kvicksilver fälls ut som svårslöslig och svårtillgänglig kvicksilversulfid. Helt otillgänglig är dock inte heller denna. Vid överskott av sulfidjoner bildas lösliga disulfider och i kontakt med syrgas – om sedimenten åter blir aeroba – oxideras sulfiden åter till sulfat.

Även i jordar är omsättningen klart högre i ytlagret t.ex. genom att flyktigt elementärt kvicksilver bildas genom påverkan av UV-ljus eller på biokemisk väg och avgår till atmosfären. Längre ner i jordarna är sannolikheten för sådana processer klart mindre. Generellt sett antas omsättningshastigheten vara lägre i sjösediment än i jord beroende på den lägre syrehalten/redoxpotentialen och då sjöar är sedimentationsbassänger med fortgående överlagring.

Enligt dessa överslag skulle alltså den rörliga poolen av kvicksilver utgöras av 2,13 millioner ton av vilka 13 500 ton, 0,6 procent, skulle omsättas per år.

Givetvis lämnar kvicksilver den rörliga poolen och övergår till mer stabila ”compartments” som oceaners bottenvatten, geologiska strukturer och frusen tundra. I UNEP’s Global Mercury Assessment beräknas att 400 ton kvicksilver årligen ”begravs” i oceanernas djup. Av den mängd som faller från atmosfären som våt- eller torrdeposition hamnar kanske 10 procent eller 500 ton om året i ”compartments” såsom glaciärer, tundra eller torvmarker från vilka reemissionen är ringa och inom vilka eventuella kretslopp är mycket långsamma. Även kvicksilver i jordar och sediment övergår i viss utsträckning i geologiska strukturer i samband med nybildning av bergarter och myrmalm. Omfattningen av denna immobilisering av kvicksilver är dock okänd och låter sig svårslösligen skattas. Minst 1 000 ton och möjligen betydligt mer lämnar alltså årligen den rörliga poolen, som alltså skulle kunna ha en halveringstid på upp till 1 000 år.

Tillskottet till den rörliga poolen utgörs av människans utsläpp från såväl avsiktlig kvicksilveranvändning som genom oavsiktlig mobilisering vid t.ex. kolförbränning eller ändrad markanvändning. OECD angav 1994 (med breda intervall) att utsläppen till luft uppgick till 3560 ton, till vatten 4 600 ton och till mark 10 100 ton<sup>2</sup>. I dag torde de vara lägre, kanske hälften så stora totalt. Emissionerna till atmosfären, som UNEP 2002 skattade till 2 600 ton per år, kommer till 2/3 från eldning av fossilbränslen främst kol, och med starkt ökande kolanvändning i länder som Indien och Kina ökar även dessa kvicksilverutsläpp. Andra utsläpp utom de från småskalig guldgrävning förväntas fortlöpande minska.

Människans totala emissioner = bidrag till den rörliga kvicksilverpoolen totalt sett torde uppgå till närmare 1 million ton. Den enskilt största användningsområdet har varit för extraktion av ädelmetaller, t.ex. konkvistadorernas silverutvinning med den s.k. patio-processen i Syd- och Mellanamerika, som totalt beräknas ha ianspråktagit 300 000 ton. För en uppsjö av användningar i industrisamhället, t.ex. i kloralkali-industrin, har det åtgått drygt denna mängd. Över 100 000 ton har tillförts biosfären genom förbränning av kol och andra fossila kolväten och stora mängder, men utspridda över mycket lång tid, har frigjorts vid ändrad markanvändning, t.ex. uppodling.

Människan kan alltså ha bidragit med upp till hälften av det kvicksilver som i dag finns i det som här definierats som den rörliga poolen.

För vissa av poolens ”compartments” har mer precisa beräkningar kunnat göras. Så anger t.ex. UNEP’s Global Mercury Assessment att atmosfärens kvicksilverinnehåll ökat från 1 800 förindustriella ton till dagens 5 200 – nästan en tredubbling – medan mängden i havets ytvatten, de översta hundra metrarna, gått från 5 800 ton till 10 800 – nästan en fördubbling. På havsdjup mellan 100 och 1 000 m uppskattar UNEP att kvicksilvermängderna ökat med 0,4 procent per år.

Även i mark- och sjösedimentprofiler kan ökningarna beläggas genom ytlager, som sällan innehåller mindre än dubbelt så höga värden som djupare liggande lager, och som stundom håller tio gånger högre kvicksilverhalter eller mer lokalt.

---

<sup>2</sup> En del av den mängd som anges som utsläpp till mark läggs i deponier som kan ha en varaktighet av över tusen år och således här skulle klassas som icke tillförda den rörliga poolen.

Även naturliga processer fyller på den rörliga kvicksilverpoolen. Vid vulkanutbrott kan ansemliga kvicksilvermängder frigöras och genom erosion lösgörs kvicksilver från berggrunden. Storleken av dessa flöden är inte väl känd men överslagsberäkningar antyder att det genomsnittligt rör sig om mindre än 500 ton om året.

## Ett svenskt perspektiv på flöden och pooler av kvicksilver i biosfären

Genom den atmosfäriska långdistanstransporten av kvicksilver är det inte särskilt relevant i det längre tidsperspektivet att tala om en nationell rörlig pool. Även för stora länder som USA gäller att en huvuddel av det nedfallande kvicksilvret kommer utifrån och för relativt små länder som Sverige gäller detta i än högre grad. I det lite kortare perspektivet och särskilt när det gäller kvicksilver i lokala akvatiska kretslopp – de som leder till de aktuella kvicksilverhalterna i insjö- och Östersjöfisk – är de historiska utsläppen till vatten fortfarande relevanta.

Om man likväl jämför svenska nationella ”compartments” med motsvarande globala – det gäller då främst kvicksilver i mark och sjösediment – finner man att våra nivåer genomgående är något högre än de globala genomsnitten. Detta har två grundorsaker. Den ena är att kvicksilveranvändningen i Sverige bl.a. på grund av industristrukturen med en betydande skogsindustri och kopplad klor-alkali industri använt och släppt ut mer kvicksilver än genomsnittligt även för i-länder. Den andra är att Sverige geografiskt ligger nordligt med ett kallt klimat och att det globala mönstret för lufttransporter och utfall innebär att ämnen som klorerade kolväten och kvicksilver avdustar snabbare i varmare områden och därför nettotransporteras mot polerna inklusive till oss. Då Sverige även är sjörikt och sjöar har egna lokala kretslopp för kvicksilver förstärks kvicksilveröverskottet i nationella ”compartments” än mer.

Uppskattade rörliga pooler av kvicksilver i svenska ”compartments”:

- Mark\* 3 000 ton
- Sjösediment 10 000 ton

\* Här ingår inte kvicksilver i torvmarker då det antas ha en längre omsättningstid än 1 000 år och sålunda inte klassas som ”rörligt”.

Med cirka 0,25 procent av landytan och 2 procent av sjöarna skulle Sverige alltså enligt detta för närvarande ha 0,7 procent av den globala mängden kvicksilver i de rörliga poolerna mark och sjösediment. Som ovan framhållits är det dock genom den atmosfäriska långdistansporten rimligt att i första hand betrakta den rörliga poolen ur ett globalt perspektiv

# Statens offentliga utredningar 2008

---

## *Kronologisk förteckning*

1. Barlastvattenkonventionen – om Sveriges anslutning. N.
2. Immunitet för stater och deras egendom. UD.
3. Skyddet för den personliga integriteten. Bedömningar och förslag. Ju.
4. Omreglering av apoteksmarknaden. S.
5. Könsdiskriminerande reklam. Kränkande utformning av kommersiella meddelanden. N.
6. Fastighetsmäklaren och konsumenten. Ju.
7. Världsklass! Åtgärdsplan för den kliniska forskningen. U.
8. Bidrag på lika villkor. U.
9. Transportinspektionen. En myndighet för all trafik. + Bilagor. N.
10. 21+1→2. En ny myndighet för tillsyn och effektivitetsgranskning av socialförsäkringen. S.
11. Frihet för studenter – om hur kår- och nationsobligatoriet kan avskaffas. U.
12. Finansiella sektorn bär frukt. Analys av finansiella sektorn ur ett svenskt perspektiv. Fi.
13. Bättre kontakt via nätet – om anslutning av förnybar elproduktion. + Annex: Grid issues for electricity production based on renewable energy sources in Spain, Portugal, Germany, and United Kingdom. N
14. Timmar, kapital och teknologi – vad betyder mest? En analys av produktivitetsutvecklingen med hjälp av tillväxtbokföring. Fi.
15. LOV att välja – Lag Om Valfrihetssystem. S.
16. Förtursförklaring i domstol. Ju.
17. Frivux – valfrihet i vuxenutbildningen. U.
18. Evidensbaserad praktik – till nytta för brukaren. S.
19. Att slutförvara långlivat farligt avfall i undermarksdeponi i berg. M.

# Statens offentliga utredningar 2008

---

## *Systematisk förteckning*

### **Justitiedepartementet**

---

Skyddet för den personliga integriteten.  
Bedömningar och förslag. [3]  
Fastighetsmäklaren och konsumenten. [6]  
Förtursförklaring i domstol. [16]

### **Utrikesdepartementet**

---

Immunitet för stater och deras egendom. [2]

### **Socialdepartementet**

---

Omreglering av apoteksmarknaden. [4]  
21+1→2. En ny myndighet för tillsyn  
och effektivitetsgranskning av social-  
försäkringen. [10].  
LOV att välja – Lag Om Valfrihetssystem. [15]  
Evidensbaserad praktik – till nytta för  
brukaren. [18]

### **Finansdepartementet**

---

Finansiella sektorn bär frukt.  
Analys av finansiella sektorn ur ett svenskt  
perspektiv. [12]  
Timmars, kapital och teknologi  
– vad betyder mest?  
En analys av produktivitetsutvecklingen  
med hjälp av tillväxtbokföring. [14]

### **Utbildningsdepartementet**

---

Världsklass! Åtgärdsplan för den kliniska  
forskningen. [7]  
Bidrag på lika villkor. [8]  
Frihet för studenter – om hur kår- och  
nationsobligatoriet kan avskaffas. [11]  
Frivux – valfrihet i vuxenutbildningen. [17]

### **Miljödepartementet**

---

Att slutförvara långlivat farligt avfall i under-  
marksdeponi i berg. [19]

### **Näringsdepartementet**

---

Barlastvattenkonventionen – om Sveriges  
anslutning. [1]  
Könsdiskriminerande reklam.  
Kränkande utformning av kommersiella  
meddelanden. [5]  
Transportinspektionen. En myndighet för  
all trafik. + Bilagor. [9]  
Bättre kontakt via nätet – om anslutning  
av förnybar elproduktion.  
+ Annex: Grid issues for electricity  
production based on renewable energy  
sources in Spain, Portugal, Germany, and  
United Kingdom. [13]