

Frigjøring av tungmetaller og produksjon av sur avrenning ved oksidasjon av metallsulfid fra sulfidgruver.

Av Rolf Arne Kleiv og Bjørge Brattli

Rolf Arne Kleiv er Dr.ing.-stipendiat ved Institutt for Geologi og Bergteknikk, NTNU, Trondheim. Bjørge Brattli er professor i geologi/ing.geologi ved samme institutt.

Sammendrag

Oksidasjon av metallsulfider i sulfidholdige masser kan resultere i sur og tungmetallrik avrenning som vil kunne representere et miljøproblem i lokale vassdrag. Denne artikkelen gir en oversikt over de kjemiske og fysiske forhold som er avgjørende for frigjøring av tungmetaller fra sulfidmalm. Oppmerksomheten er konsentrert rundt oksidasjon av svovelkis, det vanligst forekommende metallsulfidet. I kontakt med oksygen og vann vil svovelkis oksideres til sulfat og treverdige jern. Reaksjonen produserer i tillegg store mengder syre. Reaksjonshastigheten for kjemisk oksidasjon av svovelkis er i utgangspunktet lav, men kan økes betydelig ved hjelp av mikrobiologisk katalyse. Sur avrenning vil kunne nøytraliseres helt eller delvis i reaksjon med omkringliggende masser.

Abstract

The oxidation of metal sulphides and the resulting generation of acid drainage is an important process that may

contribute to the deterioration of aquatic systems. This article views the chemical and physical factors controlling the release of heavy metals from sulfidic ore. The oxidation of metal sulphides is described with the focus on the oxidation of pyrite, the most common metal sulphide. The oxidation of pyrite by oxygen in a humid environment produces sulphate and ferric iron. The reaction also produces large amounts of acid. The reaction rate for the pure chemical oxidation of pyrite is low, but microbial catalysis may increase the rate dramatically. Acid drainage may be neutralised when reacting with surrounding rock or soil.

Innledning

Forurensing av vassdrag som følge av avrenning fra gruver drevet på sulfidmalm er et velkjent miljøproblem. Den kjemiske reaksjonen mellom oksygen, vann og metallsulfider kan resultere i sur og tungmetallrik avrenning som vil kunne påføre et vassdrag betydelige økologiske skader. Prosessene som sty-

rer frigjøring av sulfidbundet metall er kompliserte, likeså mekanismene som styrer tungmetallenes mobilitet og spredning i vassdraget. Denne artikkelen forsøker å gi en grunnleggende oversikt over de viktigste faktorene som virker inn på dannelsen av sur og tungmetallholdig avrenning fra sulfidgruver. Oppmerksomheten vil være konsentrert rundt de kjemiske og fysiske forhold som er avgjørende for frigjøring av tungmetaller fra sulfidmalm.

Grunnleggende kjemiske reaksjoner

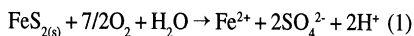
De fleste metallsulfider vil kunne oksideres i nærvær av oksygen og vann. Blant annet vil mineraler som sinkblende og kobberkis kunne gjennomgå en slik oksidasjon. Best kjent er oksidasjon av svovelkis (FeS_2) da dette er det vanligst forekommende metallsulfidet. Dette betyr at svovelkis er det kismineralet som har størst betydning ved dannelsen av sur avrenning fra sulfidgruver. I neste avsnitt gis det derfor en oversikt over reaksjonsmønsteret ved oksidasjon av svovelkis.

Oksidasjon av svovelkis

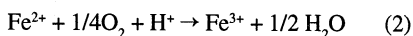
Oksidasjon av svovelkis og andre metallsulfider har blitt studert i nesten ett århundre, men enkelt aspekter er fortsatt uklare. For en generell og sammenfattende oversikt over dette arbeidet vises til Lowson (1982) og Nordstrøm (1982).

Oksidasjon av svovelkis er en komplisert prosess som omfatter flere trinn

(Stumm & Morgan 1981). Første trinn er oksidasjon av sulfid til sulfat:

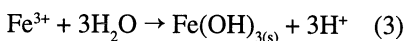


Som det går frem av likningen, krever denne reaksjonen mye oksygen (7 mol O_2 for å oksidere 2 mol FeS_2), og tilgangen på O_2 er som regel den begrensende faktor. Neste trinn er oksidasjon av Fe^{2+} til Fe^{3+} :

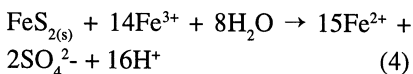


Dette er en relativt langsom reaksjon ved lav pH ($\text{pH} < 4$) (Singer & Stumm 1970). Her kan imidlertid mikroorganismer katalysere reaksjonen og øke reaksjonshastigheten kraftig. Dette vil bli nærmere kommentert under beskrivelsen av reaksjonskinetikk.

Treverdige jern har ekstremt lav løselighet så lenge $\text{pH} > 3$ og vil under slike forhold felles ut som jern(III)-hydroksyd:

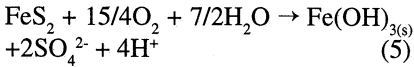


Dersom $\text{pH} < 3$ vil treverdige jern kunne forbli i løsning. Dette muliggjør en direkte reaksjon mellom Fe^{3+} og $\text{FeS}_{2(s)}$. Treverdige jernioner fungerer da som et effektivt oksidasjonsmiddel:



Treverdige jern spiller således en viktig rolle i oksidasjon av metallsulfider. Under anoksiske forhold kan $\text{FeS}_{2(s)}$ likevel oksideres dersom det er Fe^{3+} i løsning. Dannelsen av Fe^{3+} ved oksidasjon

av Fe²⁺ krever derimot oksygen og tilførselen av oksygen bli derfor den begrensede faktor for den totale reaksjonen uavhengig av om reaksjonene katalyseres biologisk eller ikke. Fullstendig oksidasjon av svovelkis kan derfor beskrives med følgende likning:

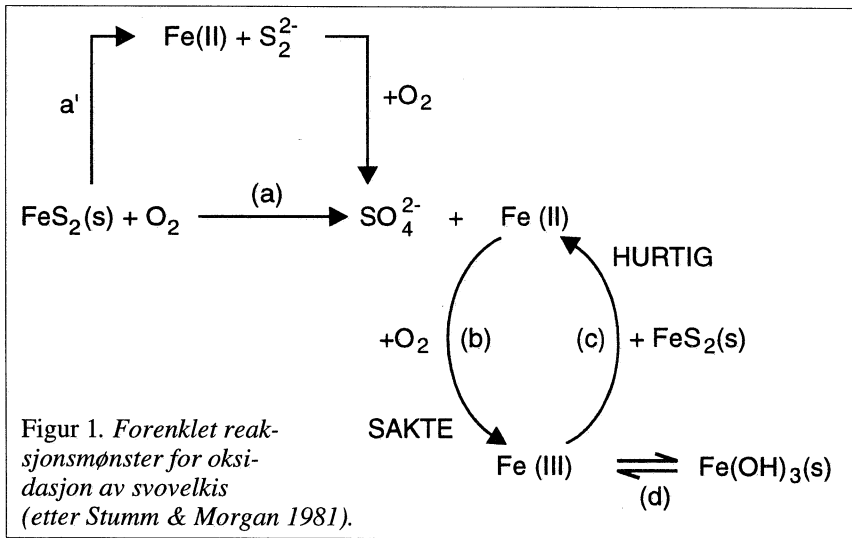


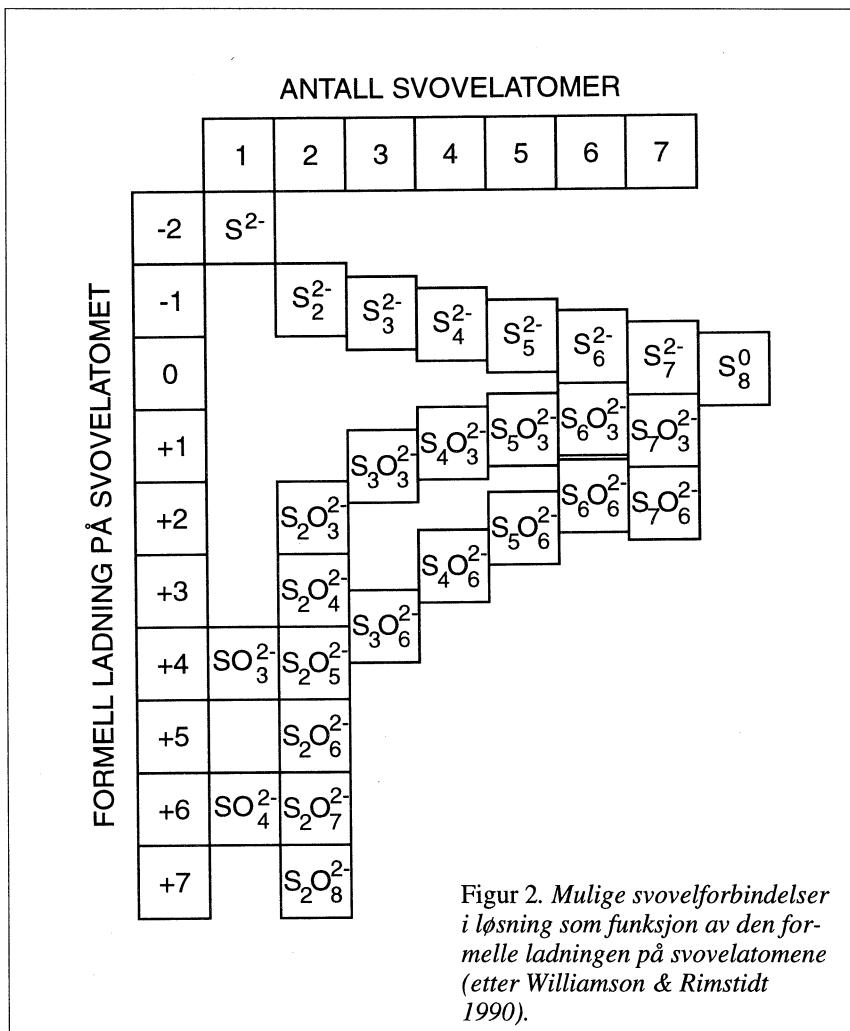
Ved fullstendig oksidasjon vil ett mol svovelkis produsere fire mol hydrogenioner. To mol dannes ved oksidasjon av polysulfidionet til sulfat (likning (1)), mens de to resterende mol skriver seg fra av oksidasjon av toverdige jern og den etterfølgende felling av treverdige jernhydroksid (likning (2) og (3)).

En oversikt over reaksjonsmønsteret (Stumm & Morgan 1981) er vist i figur 1. Figuren viser hvordan svovelkis oksideres direkte av oksygen (a) eller løses for så å oksideres (a'). Toverdig

jern vil så oksideres til treverdige av luftens oksygen (b). Denne reaksjonen er meget langsom uten biologisk katalyse. Treverdige jern vil derimot raskt reduseres av svovelkis (c) og produsere mer syre og toverdige jern. Toverdige jern dannet i trinn c vil så kunne oksideres i trinn b. Straks denne sekvensen er i gang inngår oksygen bare indirekte for reoksidasjon av toverdige jern, mens den direkte oksidasjon av svovelkis (a) med luft ikke lenger har noen betydning.

Reaksjonsmønsteret som er beskrevet ovenfor er selvfølgelig en sterk forenklet framstilling av mekanismene bak oksidasjon av svovelkis. Granskes likningen som beskriver det totale reaksjonsforløpet vil man finne at den totale reaksjonen involverer overføring av 14 elektroner for å oksidere svovelkomponenten i en formelenhet svovelkis. Da bare en eller to elektroner overføres i hver elementærreaksjon må full-





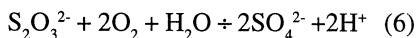
stendig oksidasjon av svovelkis involvere en rekke mellomprodukter (Nordstrøm 1982). Figur 2 viser mulige svovelforbindelser i løsningsform som en funksjon av den formelle ladningen på svovelatomene. Det store antall mellomprodukter mellom sulfid og sulfat indikerer en komplisert oksidasjons-

mekanisme (Williamson & Rimstidt 1990 i Apello & Postma 1994).

I naturlige miljøer er sulfat vanligvis det dominerende reaksjonsproduktet fra oksidasjon av svovelkis selv om både polysulfider (S_n^{2-}), sulfoksyonier som thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) og polythionater er blitt påvist i signifikante mengder

(Boulegue 1977 i Apello & Postma 1994; Howart et al. 1983 i Apello & Postma 1994). Det er imidlertid uklart hvorvidt dette er et resultat av oksidasjon av svovelkis.

Ufullstendig oksiderte svovel-forbindelser vil også kunne tilføres gjennom prosessvann fra oppredningsverk (Arnesen 1993; Sandvik et al. 1995). Foregår oppredningsprosessen med sulfider i basisk miljø vil det kunne dannes relativt stabilt thiosulfat. Dette vil ved ytterligere oksygentilførsel og nødvendig katalyse oksidere etter totalreaksjonen:



Reaksjonskinetikk

Det kinetiske forløpet av svovelkisoksidasjon er komplisert da reaksjonen kan forløpe langs flere reaksjonsruter og involverer som nevnt en rekke mellomprodukter mellom sulfid og sulfat. Det er trolig oksydasjon av Fe^{2+} som er det hastighetsbestemmende trinnet for det totale reaksjonsforløpet (Singer & Stumm 1970 i Apello & Postma 1994) dersom denne reaksjonen ikke katalyseres biologisk. Reaksjonsraten for kjemisk oksidasjon av toverdige jern er sterkt pH-avhengig. Raten avtar ved avtagende pH og ved $pH < 4$ er raten lav og tilnærmet konstant (Singer & Stumm 1970 i Apello & Postma 1994). pH-avhengigheten for oksidasjon av toverdige jern ved $pH > ca. 4-5$ er gitt ved følgende uttrykk (Stumm & Lee 1961 i Brezonik 1994):

$$-d[Fe^{2+}]/dt = k[Fe^{2+}]P_{O_2}[OH^-]^2 \quad (7)$$

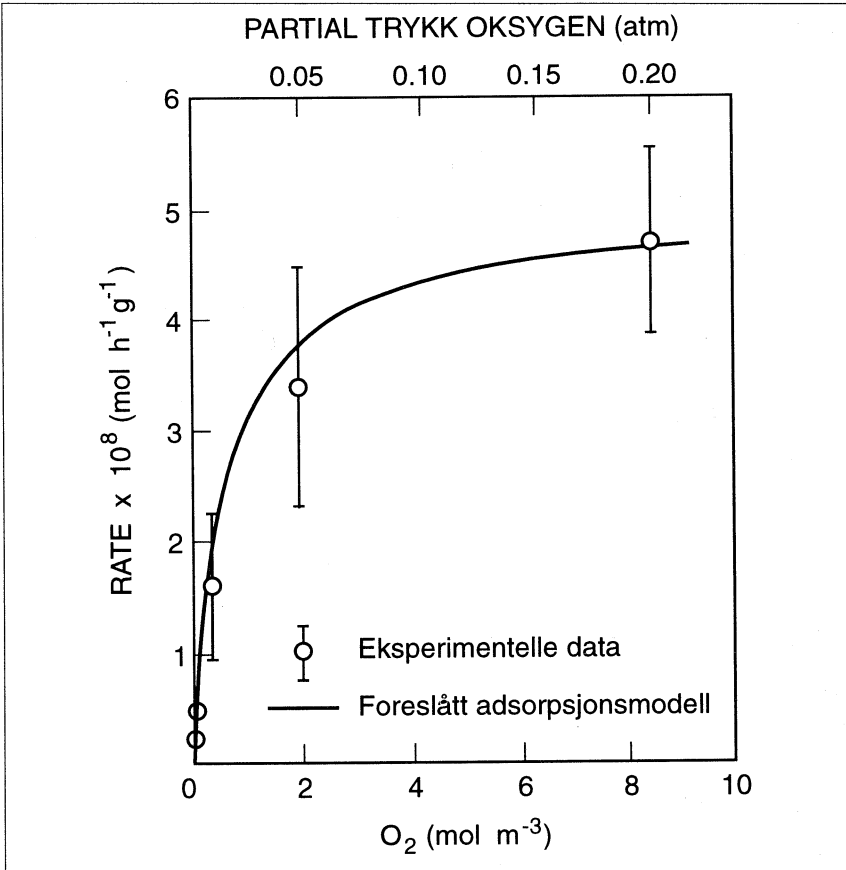
Oksidasjon av Fe^{2+} kan katalyseres av acidofile sulfidoksiderende bakterier som f.eks. *Thiobacillus ferrooxidans* som benytter oksidasjon av toverdige jern som energikilde. Biokatalysert oksidasjon av sulfidmineraler tar til ved pH 4 og når et optimum ved pH 1,5 til 2 (Lundgren & Silver 1980 i Nicholson et al. 1988; Arkesteyn 1979 i Nicholson et al. 1988). Oksidasjonsraten for Fe^{2+} til Fe^{3+} kan på denne måten økes med en faktor på opptil 10^5 (Nordstrøm, 1982). Tilgangen på oksygen er likevel den begrensende faktor da de jernoksiderende mikroorganismenes metabolisme er sterkt oksygenkrevende.

Videre er det funnet at oksidasjonsraten for svovelkis er en 1.ordens reaksjon med hensyn på overflatearealet (Nicholson et al., 1988) dvs. at oksidasjonsraten er direkte proporsjonal med arealet av den tilgjengelige kiso-verflaten. Det spesifikke overflatearealet for en partikkel med regulær geometri er en enkel funksjon av partikkelstørrelsen d og er gitt ved:

$$As = 6/pd \quad (8)$$

Der ρ er partikkelens tetthet. Antas en sfærisk geometri representerer d diameteren. Finkornige masser vil således fremme en høyere reaksjonshastighet da slike masser har et høyere spesifikt overflateareal.

Raten er også avhengig av oksygenkonsentrasjonen. Ved nøytrale pH-forhold og lave O_2 -konsentrasjoner øker raten kraftig med økende O_2 -konsentrasjon, mens denne effekten avtar ved høyere konsentrasjoner (Nicholson et



Figur 3. Reaksjonsrate for oksidasjon av svovelkis ved nær nøytral pH som funksjon av oksygenkonsentrasjon (etter Nicholson et al. 1988).

al. 1988). Dette kan indikere at svovelkisoverflaten vil mettes på adsorbent oksygen. Figur 3 (Nicholson et al. 1988) viser den eksperimentelle sammenhengen mellom reaksjonsrate og oksygenkonsentrasjon, samt en foreslått adsorpsjonsmodell gitt ved:

$$R = R_m KC / (1 + KC) \quad (9)$$

Der R er reaksjonsraten, R_m er raten basert på fullstendig oksygenmetning

av overflaten ($5,05 \cdot 10^8$ mol/time \cdot g), K er adsorpsjonskonstanten for adsorpsjon av oksygen på svovelkis ($1,36$ m³/mol) og C er oksygenkonsentrasjonen.

Så lenge svovelkisoverflaten ikke er mettet av oksygen vil ikke reaksjonsraten være begrenset av selve overflatereaksjonen, men snarere av diffusjon av oksygen til overflaten. Slike forhold antas blant annet å gjelde

Tabell 1.
Vanlig forekommende metallsulfider.
Engelske navn i parentes.

Mineral	Formel
Svovelkis (Pyrite)	FeS ₂
Magnetkis (Pyrrhotite)	F _{1-x} S
Kobberkis (Chalcopyrite)	CuFeS ₂
Sinkblende (Sphalerite)	ZnS
Blyglans (Galena)	PbS
Pentlanditt (Pentlandite)	(Ni, Fe) ₉ S ₈
Arsenkis (Arsenopyrite)	AsFeS ₂

for sulfidholdige masser deponert under vann (Arnesen & Bjerkeng 1993).

Oksidasjon av andre metallsulfider

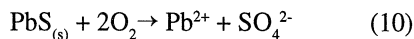
I tillegg til svovelkis finnes det en rekke andre oksiderbare metallsulfider. Noen av de viktigste er gitt i tabell 1.

Som det går frem av tabell 1, vil en rekke tungmetaller kunne inngå som hovedelementer i metallsulfider. Ulike elementer vil også kunne inngå som forurensninger eller sporelementer i krystallstrukturen til andre sulfider. Dette kan illustreres ved å se på sammensetningen av svovelkis. Svovelkis kan inneholde betydelige mengder nikkell eller cobolt. Det er påvist støkiometriske nikkell:jern -forhold på 1: 1,84 (Hawley 1972). Et annet eksempel er sinkblende som foruten et ofte høyt innhold av jern også kan inneholde signifikante mengder Cd (Hawley 1972).

Som det går frem av foregående avsnitt eksisterer det svært mange for-

skjellige metallsulfider som igjen vil kunne ha varierende sammensetning. Oppmerksomheten har, som nevnt innledningsvis, vært konsentrert om oksidasjon av svovelkis og det detaljerte reaksjonsforløpet for andre metallsulfider er mindre kjent. Likhets-trekkene med oksidasjon av svovelkis er derimot mange. Som for svovelkis spiller treverdige jern en viktig rolle som oksidasjonsmiddel (Hawley 1972). Jern er som regel alltid til stede i løsning, da de fleste metallsulfider vanligvis forekommer sammen med svovelkis. Videre spiller biologisk katalyse en viktig rolle (Hawley 1972). Oksidasjon ved hjelp av treverdige jern og biologisk katalyse impliserer at pH er en sentral parameter for oksidasjon av de fleste metallsulfider.

Det er også verdt å legge merke til at ikke alle metallsulfider vil kunne produsere syre ved oksidasjon. Som vist i likning (1) vil oksidasjon av polysulfidionet S₂²⁻ til sulfat medføre frigjøring av hydrogenioner. Mono-sulfidionet S²⁻ vil derimot oksideres uten at spalting av vann og frigjøring av hydrogenioner finner sted. Et eksempel på dette er oksidasjon av blyglans.



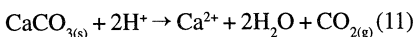
Oksidasjon av svovelkomponenten i metallsulfider som blyglans, sinkblende og kobberkis vil altså ikke frigjøre hydrogenioner. Monosulfide metallsulfider som inneholder jern vil likevel være potensielle syreprodusenter da, som nevnt tidligere, ett mol Fe²⁺ vil kunne gi to mol H⁺ ved oksidasjon og

etterfølgende felling av treverdig jernhydroksid. Fullstendig oksidasjon av ett mol kobberkis vil derfor kunne frigjøre to mol hydrogenioner.

Med unntak av svovelkis er det kinetiske forløpet ved oksidasjon av metallulfider lite kjent. Foruten magnetkis (Fe_{1-x}S) er metallulfidene nevnt i tabell 1 mindre reaktive enn svovelkis. Enkle laboratorieundersøkelser (Eifraimsen et al. 1976 i Arnesen 1993) tyder på at ren svovelkis oksideres raskere enn rene kobber-, sink- og blyulfidkonsentrater. Dette kan både skyldes metallenes giftvirkning på katalyserende mikroorganismer og rent kjemiske forhold (Arnesen 1993).

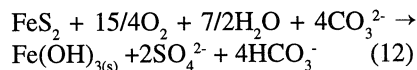
Nøytralisasjon av produsert syre

Syre (hydrogenioner) produsert ved oksidasjon av metallulfider vil kunne nøytraliseres i reaksjoner med omgivelsene. I terrestriske og akvatiske økosystem vil en rekke prosesser forbruke tilført H^+ og pH vil kunne buffres på flere ulike nivå. Dersom pH ikke skal synke ned mot verdier der biologisk katalyse kan aksellerere den videre oksidasjonsprosessen spiller tilstedeværelsen av karbonatmineraler en helt avgjørende rolle. Forsøk har dessuten vist at masser med et innhold på bare 3% CaCO_3 har et langt større nøytralisasjonspotensiale enn masser bestående av over 80% silikatmineraler (Lappako, 1981). Under sure forhold, som følge av oksidasjon av metallulfider, kan nøytralisering av syre ved hjelp av CaCO_3 beskrives ved hjelp av følgende likning (Ferguson og Erickson 1988):



Da fullstendig oksidasjon av 1 mol FeS_2 produserer 4 mol H^+ kreves det 2 mol CaCO_3 for å nøytralisere denne syremengden.

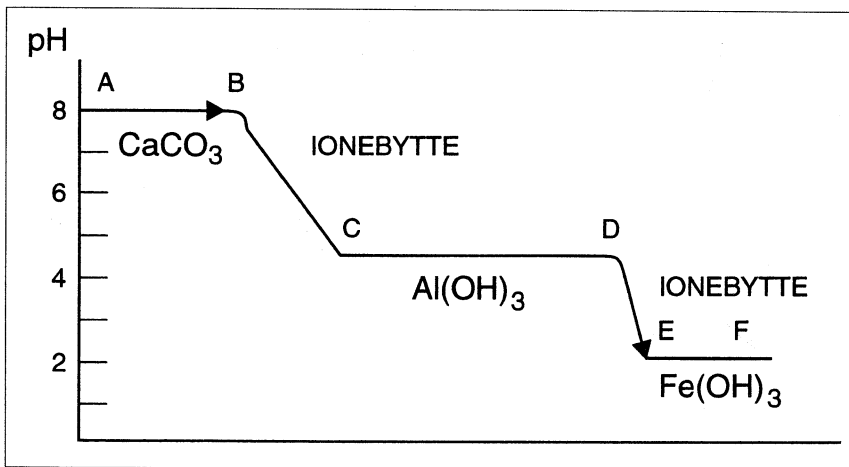
Der oksidasjon av metallulfider finner sted i nærvær av karbonatmineraler vil pH i løsningen forbli relativt høy så lenge det fortsatt er karbonatmineraler tilstede. Tilført syre forbrukes i oppløsningen av karbonatmineralene og den totale reaksjonen for oksidasjon av svovelkis kan under slike betingelser beskrives med følgende likning (Nicholson et al. 1988):



Avrenning som påvirkes av denne prosessen vil kunne ha nær nøytrale pH-verdier, men løsningen vil likevel ha forhøyede konsentrasjoner av sulfat, hvilket indikerer at oksidasjon av metallulfider har funnet sted (Ferguson og Erickson 1988).

Raten for oppløsning av fast CaCO_3 er en 1. ordens reaksjon med hensyn på overflatearealet (Apello & Postma 1994). Utfelt gips eller treverdig jernhydroksid kan adsorberes på karbonatmineralene og således redusere den tilgjengelige karbonatoverflaten (Ferguson & Erickson 1988, Zachara et al. 1993).

Karbonatbuffersystemet har selvfølgelig begrenset kapasitet, og når karbonatmineralene er oppløst vil silikatmineraler angripes. pH i løsningen vil da synke raskt inntil systemet buffres mot $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dette buffer-



Figur 4. Skjematisk fremstilling av buffersystemet i jord/vann-systemer (etter Prenzel 1985).

systemet har høy bufferkapasitet pga. rikelig tilgang på Al i leirmineraler, men dersom også denne kapasiteten overskrides (dvs. når alt Al(OH)_3 er oppløst) vil pH synke rask inntil systemet buffres mot Fe(OH)_3 . Buffer-systemene og bufferkapasitetene er vist skjematisk i figur 4.

Jern frigjort ved oksidasjon av jernholdige metallsulfider (f.eks. svovelkis) vil i enkelte tilfeller kunne felles som lettløselige sulfater fra løsninger med høyt sulfatinnhold. Dette medfører at den potensielle syremengden fra oksidasjon og felling av jern bindes opp i jernsulfatene. Dersom disse sekundærmineralene senere går i løsning vil imidlertid syre kunne frigjøres ved felling av treverdig jernhydroksid (Connelly et al. 1995).

Utvikling av sur avrenning

Samspillet mellom de grunnleggende

oksidasjons- og nøytralisasjonsreaksjonene beskrevet i forrige kapittel og ytre kjemiske betingelser kan resultere i avrenning av svært forskjellig kvalitet og sammensetning. Dette kapitlet gir en oversikt over typiske trekk ved dannelse av slik avrenning med hensyn på utviklingsforløpet og faktorer som virker inn på dette.

Utviklingsforløp

Utvikling av sur avrenning fra sulfidholdige masser ser ut til å kunne deles inn i tre stadier (Kleinmann et al., 1981). I det første stadiet fører kjemisk og biologisk oksidasjon av metallsulfidene til en sakte produksjon av syre som ofte nøytraliseres av karbonatmineraler i omgivelsene. På dette stadiet er pH høy og synker langsomt. Under slike forhold dominerer vanligvis kjemisk oksidasjon over biologisk katalyse (Hawley 1972; Lundgren & Silver 1980 i Nicholson et al. 1988; Arkesteyn 1979

i Nicholson et al. 1988). Acidofile mikroorganismer spiller ofte en avgjørende rolle i stadie 2 når kjemisk oksidasjon har senket pH ned mot 4 - 4,5. En langt raskere reaksjonsrate senker da pH ytterligere og bringer utviklingen inn i stadie 3. På dette stadiet har pH sunket til under 3 og treverdig jern kan foreligge i løsningsform. Dette kan føre til en kraftig økning i reaksjonsraten da treverdig jern er et langt mer effektivt oksidasjonsmiddel enn oksygen (Hawley 1972).

Kontrollerende faktorer

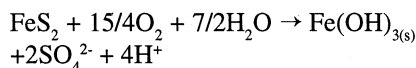
I hvilken grad sulfidholdige masser vil produsere sur avrenning er i hovedsak avhengig av massenes potensialet for nøytralisering av produsert syre, samt tilgangen på oksygen og fuktighet. Hvorvidt utviklingen vil nå stadie 3 som beskrevet i forrige avsnitt er primært avhengig av om forholdene forøvrig ligger til rette for biokatalysert oksidasjon. Tilgangen på oksygen er som nevnt vanligvis den begrensende faktor for mikroorganismenes metabolisme. Faktorer som kontrollerer tilgangen på oksygen har derfor en direkte kontroll over utviklingsforløpet. I tillegg vil tilgangen på vann være avgjørende for avrenningens omfang og muligheten til å mobilisere reaksjonsproduktene.

Betraktes sulfidholdige masser generelt vil tilgangen på oksygen og vann være kontrollert av både klimatiske og hydrogeologiske faktorer. Disse omfatter nedbørsmengde, luftfuktighet og temperatur i tillegg til massenes hydrauliske konduktivitet og grad av vann-

metning. Finkornige masser vil ha et høyere spesifikt overflateareal og vil således kunne fremme en høyere oksidasjonsrate, men tilgangen på oksygen vil kunne være begrenset som følge av høy vannmetning og lav hydraulisk konduktivitet. Dette illustrerer hvordan utvikling av sur avrenning fra sulfidholdige masser er en komplisert prosess, avhengig av en rekke faktorer hvis innvirkning ikke alltid er like klar eller som vanskelig kan forutsies.

Oppsummering og konklusjoner

1. Oksidasjon av svovelkis er en komplisert reaksjon som involverer en rekke mellomprodukter mellom sulfid og sulfat. I nærvær av oksygen og vann vil den totale reaksjonen kunne uttrykkes ved:



Reaksjonsmekanismen involverer oksidasjon av Fe^{2+} til Fe^{3+} , og dette trinnet antas å være hastighetsbestemmende for totalreaksjonen. Reaksjonshastigheten for oksidasjon av toverdig jern er i utgangspunktet svært lav under sure forhold, men kan økes med en faktor på 10^5 ved mikrobiologisk katalyse.

2. I tillegg til svovelkis vil en rekke andre metallsulfider kunne gi sterkt forurenset avrenning ved oksidasjon i nærvær av vann. Avhengig av hvilke sulfid-

mineraler som er til stede i en malm vil det foruten jern også kunne frigjøres tungmetaller som kobber, sink, bly og nikkel.

3. Syre (hydrogenioner) produsert ved oksidasjon av metallsulfider vil kunne nøytraliseres i reaksjoner med omgivelsene. En rekke prosesser vil forbruke tilført H^+ , og pH vil kunne buffres på flere ulike nivå. Oppløsning av kalkspat er en slik prosess, og tilstedeværelsen av karbonatmineraler spiller en helt avgjørende rolle for det totale nøytralisasjonspotensialet.

4. Flere faktorer spiller inn for utvikling av sur avrenning fra sulfidholdige masser. I den initielle fasen er massenes nøytralisasjonspotensiale av avgjørende betydning, i tillegg til tilgangen på oksygen og fuktighet. Den videre utviklingen vil være sterkt avhengig av om forholdene ligger til rette for biokatalysert oksidasjon. Her er oksygentilgangen som oftes den begrensende faktor. Tilgangen på oksygen så vel som vann kontrolleres av en rekke klimatiske og hydrogeologiske faktorer.

Referanser

Appelo, C.A.J. & Postma, D. 1994: Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema, Rotterdam, 536 sider

Arkesteyn, G.J.M.W., 1979: Pyrite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* with spesial reference to the sulphur moiety of the mineral. *Antonie van Laeeurvenhoek (microbiology)* 45, side 423-435

Arnesen, R.T., 1993: Vannforurensning fra sulfidmalmgruver med utslipp til ferskvann. NIVA-rapport, prosj. nr. O-67084/O-92204, 95 sider

Arnesen, R.T. & Bjerkeng, B., 1993: Fremtidig utvikling i avgangsdeponier under vann. Hjerkinndammen, Hjerkin, Bjønndalsdammen, Løkken. NIVA-Rapport O-92186, L.nr.: 2962, 49 sider

Bouelegue, J., 1977: Equelbria in a sulfide-rich water from Enghien-les-Bains, France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, side 1751-1758

Brezonik P.L., 1994: chemical kinetics and prosess dynamics in aquatic systems. Lewis publishers, 753 sider

Connelly, R.J., Harcourt, K.J., Chapman, J. & Williams, D. 1995: Approach to remediation of ferruginous discharge in the South Wales coalfield and its application to closure planning. *Minerals Industry International*, May 1995, side 43-48

Efraimsen, H., Ormerod, K. & Arnesen, R.T., 1976: Mikrobiell oksidasjon av sulfidiske ertsmineraler, kiskonsentrater og råmalm med forskjellig sulfidinnhold. NIVA-rapport D2-23/B3-04, 21 sider

Ferguson, K.D. & Erickson, P.M. 1988: Approaching the AMD problem - From prediction and early detection. *Proceedings - International Conference of Enviromental Problems from Metal Mines*, Røros 20-24 juni 1988, Statens forur. tilsyn, 43 sider

Hawley, J.R. 1972: The Problem of Acid Mine Drainage in The Province of Ontario, Ministry of the Environment, Ontario, 338 sider

- Howart, R.W., Giblin A., Gale, J., Peterson, B.J. & Luther, G.W.** III, 1983: Reduced sulfur compounds in the porewaters of a New England salt marsh. In R. Hallberg (ed): Environmental Biogeochemistry. Ecol. Bull 35, side 135-152
- Kleinmann, R.P.L., Crerar, D.A. & Pacelli, R.R., 1981:** Biogeochemistry of Acid Mine Drainage and a Method to Controll Acid Formation. Mining Engineering, March 1981
- Lapakko, K. 1987:** Prediction of AMD from Duluth Complex Mining Waste in Northeastern Minnesota, U.S.A., Proceedings of : Acide Mine Drainage Seminar/Workshop, Halifax, Nova Scotia, March 23-26
- Lowson, R.T., 1982:** Aques oxidation of pyrite by molecular oxygen. Chem. Rev. 82, side 461-497
- Lundgren, D.G. & Silver, M., 1980:** Ore leaching by bacteria. Ann. rev. Microbiol. 34, side 263-283
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W. & Reardon, E.J., 1988:** Pyrite oxidation in carbonate-buffered solutions: 1. experimental solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 52, side 1077-1085
- Nordström, D.K. 1982.** Aques pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. Soil Sci. Soc. Amer., Spec. publ. No 10, side 37-56
- Prenzel, L., 1985:** Verlauf und Ursache der Bodenversauerung. Z Dt Geol Ges 136, side 293-302
- Sandvik, K.L., Digre, M. & Malvik, T., 1995:** Mineralteknikk. Inst. geol. og bergtekn., NTNU, Trondheim
- Singer, P.C. & Stumm, W., 1970:** Acid mine drainage: The rate limiting step. Science 167, side 1121-1123
- Stumm, W. & Morgan, J.J., 1981:** Aquatic chemistry. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 780 sider
- Stumm, W. & Lee, G.F. 1961:** Ind. Eng. Chem., 53, 143
- Williamson, M.A. & Rimstidt, J.D., 1990:** Thermodynamic and kinetic controls on the aques oxidation of sulfide minerals. 2nd Goldschmidt Conf. Abstract volume, Baltimore, side 91
- Zachara, J.M., Cowan, C.E. & Resch, C.T., 1993:** Metal Cation/Anion Adsorption on Calcium Carbonate: Implications to Metal Ion Concentrations in Groundwater. Allen, E. et al: Metals in Groundwater, Lewis Publishers, INC., Michigan, side 37-71