



VÄSTERVIKS  
KOMMUN



---

## Grundvattnets geokemi

Undersökning av halter och processer i grundvattnet runt  
Holländarefältet och vid Hyttan invid Torsfallsån



**Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:04**

**Linköping 2005-07-14**

---

## FÖRORD

Västerviks kommun har under perioden maj 2003 till maj 2005 genomfört Projekt Gladhammars gruvor, en huvudstudie enligt Naturvårdsverket kvalitetsmanual för efterbehandling av förorenade områden. Arbetet har finansierats med bidragsmedel från Länsstyrelsen i Kalmar.

Omfattningen av undersökningarna har utformats och drivits av en styrgrupp med Västerviks kommunalråd Harald Hjalmarsson som ordförande. Övriga medlemmar i styrgruppen har varit kommunstyrelsens vice ordförande Anita Bohman, tekniske chefen Per Allerth, miljö- och byggnadschefen Mariann Teurnell-Söderlund samt kommunchef Conny Jansson som även fungerat som beställarombud. Tommy Hammar från Länsstyrelsen i Kalmar län och projektledaren Christer Ramström, Västerviks kommun, har varit adjungerade till styrgruppen. Tommy Hammar har även fungerat som projektstöd inom miljöstyrning.

Det löpande arbetet har utförts av en projektgrupp där Christer Ramström från Västerviks kommun varit projektledare. Christer Hermansson från Västerviks kommun har haft ansvar som delprojektledare för delprojekt Miljökontroll medan Henning Holmström, Envipro Miljöteknik AB har upphandlats som delprojektledare för delprojekt Utredningar. Länsstyrelsen i Kalmar har representerats av Anders Svensson från miljöenheten och Birgitta Eriksson från kulturmiljöfunktionen. I projektgruppen har även Barbro Friberg från Kultur- och Fritidsförvaltningen ingått samt Petra Rissmann från Tekniska kontoret.

Fältarbetena inom projektet har organiserats av delprojekt Miljökontroll som i huvudsak bemannats av Christer Hermansson och Christer Ramström. Ansvaret för upprättandet av undersökningsprogrammet samt för flera av delrapporterna har vilat på delprojektledare Henning Holmström.

I huvudstudien för Projekt Gladhammars gruvor ingår följande rapporter:

2004:01	–	Sammanfattande Huvudstudierapport
2004:02	–	Metodik för provtagning och analys
2004:03	–	Inventering och karaktärisering av avfallen vid Gladhammars gruvor
2004:04	–	Grundvattnets geokemi
2004:05	–	Resultat från miljökontroll
2004:06	–	Hydrogeologisk åtgärdsutredning
2004:07	–	Geokemin i Tjursbosjön, Ekenässjön och Kyrksjön
2004:08	–	Systemförståelsen för Gladhammars gruvor och närområdet
2004:09	–	Kulturhistorisk utredning för Gladhammars gruvområde
2004:10	–	Sedimentkartering av Tjursbosjön
2004:11	–	Riskperspektivet för gruvområdet vid Gladhammar och nedströms liggande sjösystem
2004:12	–	Åtgärdsutredning Alternativ för efterbehandling av Gladhammars gruvor och förorenade sediment i Tjursbosjön
2004:13	–	Undersökning av Bondegruvan, Knutsschaktet och stollgången vid Holländarefältet, Gladhammars gruvor
2004:14	–	Effekter av förorenings-spridningen från den tidigare gruvdriften vid Gladhammars gruvor
2004:15	–	Betydelsen av Holländarefältet för masstransporten till Tjursbosjön
2004:16	–	Mobilisering och immobilisering av bly och kadmium i sjösediment
2004:17	–	Undersökning av bottenfauna i Tjursbosjön, Ekenässjön och Kyrksjön

Denna rapport har i huvudsak utarbetats av Henrik Eriksson och Henning Holmström, Envipro Miljöteknik AB med hjälp av Christer Ramström och Christer Hermansson, Västerviks kommun.

---

## INNEHÅLLSFÖRTECKNING

<b>SAMMANFATTNING</b>	<b>3</b>
<b>1 INLEDNING</b> .....	<b>4</b>
<b>2 SYFTE</b> .....	<b>4</b>
<b>3 UNDERSÖKNINGAR</b> .....	<b>4</b>
3.1    PROVTAGNING OCH ANALYS AV GRUNDVATTEN .....	4
<b>4 RESULTAT FRÅN MILJÖKONTROLLEN</b> .....	<b>6</b>
4.1    SCREENINGANALYS AV GRUNDVATTEN .....	6
4.2    GRUNDVATTNETS KEMISKA SAMMANSÄTTNING .....	7
4.3    TIDSSERIER – HALTER I GRUNDVATTEN.....	15
4.4    TILLSTÅNDSDIAGRAM .....	21
4.5    RÖRSERIER/PROFILER.....	23
4.6    JÄMFÖRELSE MED HALTER I STOLLGÅNGEN OCH GRUVVATTEN .....	25
4.7    PÅVERKAN AV NEDERBÖRD OCH TJURSBOSJÖNS VATTENSTÅND PÅ GRUNDVATTNET .....	28
<b>5 GRUNDVATTNETS GEOKEMI</b> .....	<b>31</b>
5.1    ANALYS AV GRUNDVATTENDATA.....	31
5.1.1    Parametersamband .....	31
5.1.2    Mineralsamband - vittring .....	33
5.2    GEOKEMISK MODELLERING .....	34
5.2.1    Speciering.....	35
5.2.2    Mättnadsindex (SI).....	37
5.2.3    Blandningsmodell.....	38
<b>6 DISKUSSION</b> .....	<b>39</b>
<b>7 GENERELLA SLUTSATSER</b> .....	<b>44</b>
<b>8 REFERENSER</b> .....	<b>45</b>
<b>9 APPENDIX</b> .....	<b>48</b>
9.1    APPENDIX A – TIDSSERIER FÖR JÄRN, SVAVEL OCH ARSENIK .....	48

---

---

## SAMMANFATTNING

Föreliggande rapport syftar till att beskriva halter, haltvariationer och geokemin i grundvattnet vid Gladhammars gruvfält. Halterna relateras till gällande riktvärden och naturlig bakgrund, både opåverkat grundvatten i närområdet och i Sverige generellt. Även den geografiska haltvariationen inom gruvområdet belyses. Fokus i rapporten ligger på järn, mangan och svavel eftersom dessa tre till stor utsträckning styr tungmetallernas uppförande i vatten samt arsenik, kobolt, koppar, bly och zink, vilka är de huvudsakliga föroreningselementen som förekommer i avfallet vid Gladhammars gruvfält.

Inom ramen för den utökade förstudien av Gladhammars gruvfält (Västerviks kommun, 2003) installerades 11 stycken grundvattenrör i anslutning till gruvområdet. Under huvudstudien installerades ytterligare 14 rör. I denna rapport används data från provtagningen av dessa grundvattenrör. Datamaterialet har sammanställts och sedan utvärderats avseende naturlig bakgrund, tidsvariation, korrelation med nederbörd, djup samt övriga uppmätta parametrar. Geokemisk modellering med programmet PHREEQC har även utförts.

Datasammanställningen visar att grundvattnet vid Gladhammars gruvfält främst är påverkat av kobolt och koppar. Båda dessa element förekommer i flertalet rör i mycket höga halter enligt Naturvårdsverkets klassning samt uppvisar halter, vilka är klart högre än motsvarande i referensrören. De områden som främst är påverkade är Holländarefältet och området vid Hyttan invid Torsfallsån. En tydlig trend visar att betydelsen av närhet till avfallet är stor. De högsta halterna vid Holländarefältet och Hyttan återfinns nämligen i grundvattenrör belägna nära varp och slagg. Förutom kobolt och koppar kan en viss påverkan av bly även ses. Halterna av arsenik och zink klassas generellt som måttliga. Zink uppvisar dock förhöjda halter i jämförelse med referensrören, främst vid Holländarefältet och Hyttan.

Analysen av datamaterialet visar att ursköljning av sekundärt fastlagda metaller är en trolig process som sker i området. Denna teori stöds bland annat av starka samband mellan metallhalt (främst kobolt och koppar) och grundvattenytans nivå. Föroreningsspridningen begränsas sannolikt både av utfällning av sekundära mineral samt adsorption till bland annat järnpartiklar. Detta visas till exempel av den geokemiska modelleringen där bland annat kopparmineral föreligger i utfälld form. Adsorption påvisas genom sambanden mellan pH och metallhalt och mellan exempelvis järn och arsenik samt att flera järnmineral, till vilka främst arsenik och bly adsorberar, föreligger i utfälld form i modelleringen.

Grundvattnet i rören belägna nära varp och slagg består med största säkerhet till stor del av ytvatten som avrinner från avfallshögarna belägna uppe på berget och vid Hyttan. Detta indikeras av de höga metallhalter i ytavrinningen. Vid stranden består grundvattnet av en blandning mellan sjövattnet och uttrinnande vatten från stollgången, enligt utförd blandningsmodellering.

---

## 1 INLEDNING

Gladhammars gruvfält i Västerviks kommun har utnyttjats för brytning av järn, koppar och kobolt i olika perioder från 1500-talet fram till 1800-talets slut. Dessa gruvbrytningar har genererat stora utsläpp av metaller, främst koppar och kobolt, till det nedströms liggande sjösystemet och den långvariga belastningen har bidragit till att metaller har anrikats i sedimenten. Tjursbosjön ligger överst i systemet och efterföljande sjöar är Ekenässjön, Kyrksjön och Maren.

Projektets syfte har varit att utreda möjligheterna för att minska miljöbelastningen av tungmetaller, framför allt koppar och kobolt från gruvfältet, till intilliggande sjösystem. Inom ramen för huvudstudien har det genomförts omfattande undersökningar av förekomst och spridning av främst tungmetaller från gruvavfall och sediment, möjligheten till åtgärder m.m. Även de kulturhistoriska värdena har utretts.

## 2 SYFTE

Syftet med denna rapport är följande:

- Beskriva halter och haltvariationer i tiden i grundvattnet.
- Relatera halterna i grundvattnet till naturlig bakgrund och gällande riktvärden.
- Beskriva hur grundvattnet i de olika delarna av gruvområdet är påverkade.
- Beskriva de processer som styr de olika elementens mobilitet i grundvattnet.

Rapporten baseras på grundvattendata, som finns i den utökade förstudien (Västerviks kommun, 2003) och från data inom huvudstudiens undersökningsprogram. Datamaterialet har sammanställts och sedan utvärderats med avseende på naturlig bakgrund, tidsvariation, korrelation med nederbörd, djup samt övriga uppmätta parametrar. För att förstå helheten har även data över avfallets sammansättning, ytavrinning från avfallet, stollgången samt från gruvvattnet använts. Geokemisk modellering har genomförts för att få en uppfattning om processer i grundvattnet.

Rapporten fokuserar på elementen arsenik, kobolt, koppar, bly och zink, vilka utgör de huvudsakliga föroreningarna samt järn, mangan och svavel, vilka är mycket viktiga vattenkemiska parametrar som bland annat till stor utsträckning styr tungmetallernas beteende.

Resultaten i föreliggande rapport återfinns till viss del även i Eriksson (2005), vilken fokuserar mer på geokemin och mindre på miljökontrolldelen. En del material i föreliggande rapport redovisas inte i Eriksson (2005). Detta gäller data från screeninganalys av grundvatten, tidsserier för järn, svavel och pH samt ett utökat resonemang kring nederbördens inverkan tillsammans med vattenståndet i Tjursbosjön.

## 3 UNDERSÖKNINGAR

### 3.1 Provtagning och analys av grundvatten

Inom gruvområdet finns totalt 25 grundvattenrör installerade (figur 1). Två av rören tjänar som referensrör, GV12 och 13. GV12 utgör referensrör i granitberggrund och GV13 i kvartsitberggrund. Utförlig beskrivning hur provtagning och analys av grundvatten skett redovisas i Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:02 .



Figur 1. Områdeskarta som visar de 25 grundvattenrörens lägen. Copyright Lantmäteriet 2001-04-23. Ur Din Karta™.

## 4 RESULTAT FRÅN MILJÖKONTROLLEN

### 4.1 Screeninganalys av grundvatten

Screeninganalys av grundvatten utfördes vid ett tillfälle. Grundvatten togs från GV5. Screeninganalysen har utförts för att utreda innehållet av andra okända element. Screeninganalyser är inte helt kvantitativa och kan inte direkt och rakt jämföras med övriga utförda analyser. Vid screeningen analyserades ett 70-tal element. Resultaten presenteras i tabell 1.

**Tabell 1.** Resultat från screeninganalys av grundvatten (GV5). Feta och kursiverade värden anger halva detektionsgränsens värde.

Element	GV5	Element	GV5
[µg/l]		[µg/l]	
Aluminium, Al	270	Molybden, Mo	0,01
Antimon, Sb	0,025	Natrium, Na	3500
Arsenik, As	0,69	Neodym, Nd	1,3
Barium, Ba	39	Niob, Nb	0,0004
Beryllium, Be	0,63	Nickel, Ni	160
Bly, Pb	2,3	Osmium, Os	<b>0,00025</b>
Bor, B	5,2	Palladium, Pd	<b>0,0025</b>
Brom, Br	11	Platina, Pt	<b>0,00005</b>
Cerium, Ce	3	Praseodym, Pr	0,37
Cesium, Cs	0,004	Renium, Re	0,0054
Dysprosium, Dy	0,2	Rodium, Rh	<b>0,01</b>
Erbium, Er	0,1	Rubidium, Rb	1,8
Europium, Eu	0,035	Rutenium, Ru	<b>0,0005</b>
Fosfor, P	0,36	Samarium, Sm	0,21
Gadolinium, Gd	0,23	Selen, Se	<b>0,5</b>
Gallium, Ga	<b>0,0025</b>	Silver, Ag	0,005
Germanium, Ge	<b>0,0025</b>	Skandium, Sc	0,013
Guld, Au	<b>0,00025</b>	Strontium, Sr	46
Hafnium, Hf	0,0011	Svavel, S	15000
Holmium, Ho	0,038	Tantal, Ta	0,0002
Iridium, Ir	<b>0,00005</b>	Tellur, Te	<b>0,001</b>
Jod, I	0,37	Tallium, Tl	0,017
Järn, Fe	280	Tenn, Sn	0,006
Kadmium, Cd	0,29	Terbium, Tb	0,033
Kalcium, Ca	6700	Titan, Ti	0,04
Kalium, K	1500	Thorium, Th	0,002
Kisel, Si	6900	Tulium, Tm	0,014
Kobolt, Co	2000	Uran, U	0,082
Koppar, Cu	5000	Vanadin, V	0,021
Krom, Cr	0,039	Vismut, Bi	0,002
Kviksilver, Hg	0,006	Volfram, W	0,0008
Lantan, La	2,3	Ytterbium, Yb	0,083
Litium, Li	3,5	Yttrium, Y	1,4
Lutetium, Lu	0,012	Zink, Zn	95
Magnesium, Mg	2600	Zirkonium, Zr	0,018
Mangan, Mn	170		

De vanligaste elementen, enligt screeninganalysen, är svavel, kisel och kalcium. Halterna av dessa tre uppgår till mg/l-nivå. Av tungmetaller och föroreningselement visar screeningen på betydande innehåll av koppar och kobolt. Övriga element, till exempel arsenik, bly och zink förekommer inte i någon större utsträckning.

Vismut, som förekommer i stor utsträckning i varpen (Projekt Gladhammars gruvor delrapport 2004:03), uppvisar inte någon hög halt i grundvattnet. Vismut som frigörs genom vittring fastläggs sannolikt inuti högarna och når därmed aldrig grundvattnet. Vismut verkar med andra ord vara tämligen immobilt. Enligt Tyler & Olsson (2001) fastläggs vismut väl från pH 6 och uppåt, vilket innebär låga lösta halter.

Inga direkt nya element i höga halter har framkommit genom screeninganalyserna. Antimon, beryllium, tallium och uran, alla giftiga element förekommer, dock i låga halter. Antimon uppträder i halter vilka är knappt 30 ggr lägre jämfört med halterna av arsenik, vars beteende elementet liknar.

## 4.2 Grundvattnets kemiska sammansättning

I tabell 2 och 4 redovisas medelvärde och standardavvikelse för analyserade parametrar och element från grundvattenprovtagningen samt antal analyserade metallprover. Medeltemperaturen för samtliga rör ligger inom intervallet 7-9 °C. Medeltemperaturen för grundvattnet ligger således i paritet med luftens årsmedeltemperatur (6,5 °C; SMHI, 1991), vilket ska gälla för södra Sverige (Knutsson & Morfeldt, 1993). Den högsta medeltemperaturen återfinns i GV5 och uppgår till 9,1 °C. Värdet för GV19 ligger dock högre men från det röret finns endast en mätning att tillgå. Den aktuella mätningen gjordes sommartid (040714), vilket avspeglas i temperaturvärdet. GV2 uppvisar den lägsta medeltemperaturen, 7,2 °C.

pH varierar generellt från strax under 5 upp till neutralt. Högst pH-medelvärde (pH 6,9) uppvisar GV9, som är beläget i skogsslutningen. Det lägsta pH-medelvärdet ligger på 4,9 och återfinns i tre rör, GV3, 8 och 11. GV3, 4 och 5, som alla är belägna på stranden uppvisar låga pH-värden, cirka 5. GV2, som är belägen i slaggen på stranden uppvisar ett högre pH-medelvärde, ungefär 6. Grundvattenrören nedströms Sohlbergsfältet (GV14-16) har pH-medelvärderna i paritet med rören på stranden, medelvärderna mellan 5,1 och 5,3. pH i referensrören ligger på cirka 6,5. Generellt varierar pH relativt lite under provtagningsperioden, standardavvikelsen ligger på 0,2-0,4 för de flesta rören.

Konduktiviteten ligger mellan 30 och 270 µS/cm för de flesta rören. Rören vid Hyttan (GV23-25) uppvisar generellt höga värden, där GV23 ligger högst med ett medelvärde på cirka 530 µS/cm. Medelvärdet för GV24 uppgår till ungefär 400 µS/cm. Högst konduktivitet utav rören belägna på Holländarefältet återfinns i GV6, cirka 270 µS/cm. Referensröret GV13 uppvisar en konduktivitet på cirka 215 µS/cm, vilket är högre än flertalet av rören inom gruvområdet. De lägsta konduktivitetsvärdena återfinns i rören nedströms Sohlbergsfältet (GV14-16) samt i GV20 (nedströms Ryssgruvan). Konduktiviteten uppgår här till ungefär 30-50 µS/cm.

Redoxmedelvärdet ligger generellt mellan 370 och 570 mV för samtliga rör. Det högsta medelvärdet uppvisar GV11, ungefär 573 mV. Även GV3, 6, 7 och 15 uppvisar höga medelvärderna, samtliga ligger kring 550 mV. Det lägsta redoxmedelvärdet återfinns i GV23, cirka 377 mV. De två övriga rören vid Hyttan (GV24-25) uppvisar även de bland de lägsta redoxmedelvärderna, 418-470 mV. Redox i referensrören ligger, som medelvärde, på ungefär 480-490 mV.



**Tabell 2.** Medelvärde och standardavvikelse för samtliga parametrar och element samt antal metallanalyser i GV1-25. Värden som ligger under analysmetodens detektionsgräns är inkluderade i medelvärdesberäkningen som halva detektionsgränsens värde. Upphöjda siffror i nivå-, temperatur-, pH-, konduktivitet-, redox-kolumnerna avser antalet mätningar av respektive parameter.

GV-rör	Nivå	Temp	pH	Konduktivitet	Redox	Antal metallanalyser.
	[m RH70]	[° C]		[µS/cm]	[mV]	
GV 1	68,4±0,37 <sup>85</sup>	7,5±3,0 <sup>72</sup>	6,8±0,4 <sup>59</sup>	133,8±52,1 <sup>72</sup>	451,3±55,0 <sup>60</sup>	11
GV 2	51,7±0,06 <sup>85</sup>	7,1±3,8 <sup>85</sup>	6,0±0,4 <sup>68</sup>	108,0±19,2 <sup>85</sup>	406,3±51,2 <sup>72</sup>	15
GV 3	52,6±0,16 <sup>83</sup>	7,9±4,3 <sup>83</sup>	4,9±0,3 <sup>69</sup>	98,8±43,5 <sup>83</sup>	548,3±71,3 <sup>70</sup>	15
GV 4	51,8±0,07 <sup>70</sup>	9,0±5,3 <sup>71</sup>	5,0±0,3 <sup>57</sup>	115,7±7,4 <sup>71</sup>	524,1±47,6 <sup>39</sup>	12
GV 5	51,8±0,15 <sup>67</sup>	9,1±6,5 <sup>69</sup>	5,1±0,3 <sup>58</sup>	123,7±14,7 <sup>69</sup>	530,0±35,2 <sup>40</sup>	13
GV 6	56,6±0,45 <sup>85</sup>	8,0±3,3 <sup>85</sup>	5,7±0,8 <sup>69</sup>	268,1±48,9 <sup>85</sup>	552,7±49,4 <sup>72</sup>	15
GV 7	54,3±0,22 <sup>85</sup>	7,6±2,7 <sup>71</sup>	5,3±0,4 <sup>59</sup>	67,7±14,2 <sup>71</sup>	560,4±47,3 <sup>59</sup>	11
GV 8	54,9±0,63 <sup>76</sup>	7,9±1,7 <sup>76</sup>	4,9±0,2 <sup>66</sup>	59,1±9,9 <sup>76</sup>	557,8±48,7 <sup>67</sup>	13
GV 9	56,2±1,18 <sup>85</sup>	7,9±1,1 <sup>85</sup>	6,9±0,7 <sup>73</sup>	232,4±76,3 <sup>85</sup>	512,6±54,3 <sup>72</sup>	15
GV 10	80,5±0,64 <sup>77</sup>	7,4±2,3 <sup>65</sup>	6,2±0,4 <sup>49</sup>	84,9±30,3 <sup>65</sup>	498,3±53,9 <sup>53</sup>	11
GV 11	54,8±0,35 <sup>85</sup>	7,7±2,4 <sup>85</sup>	4,9±0,3 <sup>71</sup>	102,8±8,6 <sup>85</sup>	572,9±46,1 <sup>72</sup>	11
GV 12	53,8±0,62 <sup>15</sup>	7,6±2,5 <sup>16</sup>	6,5±0,4 <sup>16</sup>	102,5±50,7 <sup>16</sup>	483,3±52,0 <sup>10</sup>	5
GV 13	53,1±1,27 <sup>15</sup>	7,1±2,3 <sup>16</sup>	6,5±0,3 <sup>16</sup>	215,3±55,6 <sup>16</sup>	489,6±47,4 <sup>10</sup>	5
GV 14	60,4±0,11 <sup>15</sup>	7,9±2,0 <sup>16</sup>	5,3±0,3 <sup>16</sup>	36,7±6,8 <sup>16</sup>	531,3±55,1 <sup>10</sup>	5
GV 15	65,5±0,29 <sup>15</sup>	7,6±2,3 <sup>16</sup>	5,1±0,2 <sup>16</sup>	37,5±3,2 <sup>16</sup>	557,2±48,4 <sup>10</sup>	5
GV 16	70,1±0,28 <sup>15</sup>	8,0±3,0 <sup>13</sup>	5,3±0,3 <sup>13</sup>	45,4±13,6 <sup>13</sup>	541,3±33,2 <sup>10</sup>	4
GV 17	58,1±0,07 <sup>15</sup>	8,1±5,1 <sup>15</sup>	5,0±0,6 <sup>15</sup>	96,6±18,5 <sup>15</sup>	535,2±110,9 <sup>10</sup>	5
GV 18	55,2±0,16 <sup>15</sup>	8,0±4,2 <sup>16</sup>	6,1±0,4 <sup>16</sup>	88,0±22,5 <sup>16</sup>	520,5±21,1 <sup>10</sup>	5
GV 19	62,5±1,00 <sup>2</sup>	12,7 <sup>1</sup>	5,5 <sup>1</sup>	32,0 <sup>1</sup>	549,0 <sup>1</sup>	1
GV 20	66,3±0,33 <sup>10</sup>	7,7±2,4 <sup>16</sup>	5,0±0,5 <sup>16</sup>	33,7±29,7 <sup>16</sup>	494,4±145,1 <sup>10</sup>	4
GV 21	62,9±0,55 <sup>15</sup>	8,4±1,5 <sup>16</sup>	6,2±0,3 <sup>16</sup>	80,0±27,1 <sup>16</sup>	498,2±79,9 <sup>15</sup>	5
GV 22	66,1±1,17 <sup>15</sup>	8,0±2,1 <sup>16</sup>	6,1±0,3 <sup>16</sup>	61,4±13,2 <sup>16</sup>	471,2±36,4 <sup>15</sup>	5
GV 23	26,9±0,04 <sup>15</sup>	8,6±1,5 <sup>16</sup>	6,3±0,2 <sup>16</sup>	527,1±150,1 <sup>16</sup>	376,8±61,9 <sup>15</sup>	5
GV 24	26,9±0,04 <sup>15</sup>	8,0±2,5 <sup>16</sup>	6,2±0,4 <sup>16</sup>	401,1±129,4 <sup>16</sup>	417,8±65,4 <sup>15</sup>	5
GV 25	29,6±0,09 <sup>15</sup>	8,2±4,4 <sup>16</sup>	5,4±0,4 <sup>16</sup>	196,8±42,7 <sup>16</sup>	469,5±63,9 <sup>15</sup>	5

<sup>1</sup> En mätning

<sup>2</sup> Två mätningar

<sup>3</sup> Osv

Järnhalten ligger mellan 0,01 och 0,5 mg/l i de flesta rören och får i jämförelse med till exempel grundvattnet vid Lavergruvan betraktas som låg (Öhlander *et al.*, 2001). Järnhalten i grundvattenrören inom gruvområdet är generellt inte högre än halten i referensröret GV13 (0,14 mg/l), utan snarare lägre i de flesta fallen. GV2, som är beläget i slaggen vid stranden, uppvisar det högsta medelvärdet (ungefär 6 mg/l), vilket beror på att en mätning avviker kraftigt från dem andra i detta rör. Även de tre rören vid Hyttan uppvisar högre halter, framförallt GV23 (3,4 mg/l). Den lägsta järnhalten återfinns i referensröret GV12 (0,002 mg/l). Förutom GV12 uppvisar även GV6, 14 och 17 låga halter, 0,005-0,007 mg/l. Allmänt så varierar järnhalten relativt mycket i varje enskilt rör. Detta ses till exempel på standardavvikelsen, som i vissa fall, till exempel GV2 och 22, är högre än medelvärdet.

Koncentrationen av svavel i grundvattnet är generellt relativt hög (>1 mg/l). Två rör, GV6 och GV25, uppvisar klart högre medelhalter av svavel än de övriga, 25-30 mg/l. Båda dessa rör är belägna i eller i omedelbar närhet av varp och slagg. Förutom dessa två uppvisar rören vid stranden (GV2-5), GV9 samt GV17 höga medelhalter av svavel, 9-15 mg/l. De lägsta svavelhalterna återfinns i GV19-20 samt rören nedströms Sohlbergsfältet. Halterna ligger där i nivå med halterna i de båda referensrören, mellan 1,4 och 4,4 mg/l. Svavelhalten varierar inte lika mycket som järnhalten för varje rör.

För mangan ligger medelhalten mellan 20 och 200 µg/l i de flesta rören. Vid Holländarefältet uppvisar GV6 den högsta medelhalten, ungefär 480 µg/l. De högsta halterna, för hela området återfinns vid Hyttan. GV23 uppvisar en medelhalt av mangan på cirka 2260 µg/l och GV25 en medelhalt på 604 µg/l. Låga manganhalter återfinns i GV19-20 och rören belägna nedströms Solbergsfältet, cirka 20-70 µg/l. Referensrören uppvisar halter på cirka 120-180 µg/l, vilket är högre än flertalet av rören inom gruvområdet. Precis som för järn varierar manganhalten relativt mycket inom enstaka grundvattenrör. Standardavvikelsen är högre än medelvärdet för till exempel GV21 och 22. Andra rör, till exempel GV4 och 11, uppvisar en mycket liten standardavvikelse (4-7 %).

Medelhalten av arsenik ligger för alla rör, utom GV2 och 7, mellan 0 och 1 µg/l. I båda dessa rör är det en avvikande mätning som drar upp medelvärdet. Om den avvikande mätningen tas bort för GV7 ligger medelvärdet på samma nivå som övriga rör. GV2 uppvisar den högsta medelhalten av samtliga rör inom området om avvikande mätningar (både GV2 och 7) tas bort ur medelvärdesberäkningen, cirka 2,7 µg/l. De lägsta arsenikhalterna uppvisar GV16, cirka 0,04 µg/l. De övriga rören nedströms Sohlbergsfältet uppvisar också låga halter. Halterna i referensrören (GV12-13) uppgår till cirka 0,3 µg/l. Dessa halter är således inte speciellt mycket lägre än flertalet utav rören inom gruvområdet, exempelvis är halterna i GV3 och 4 ungefär lika stora som halterna i referensrören.

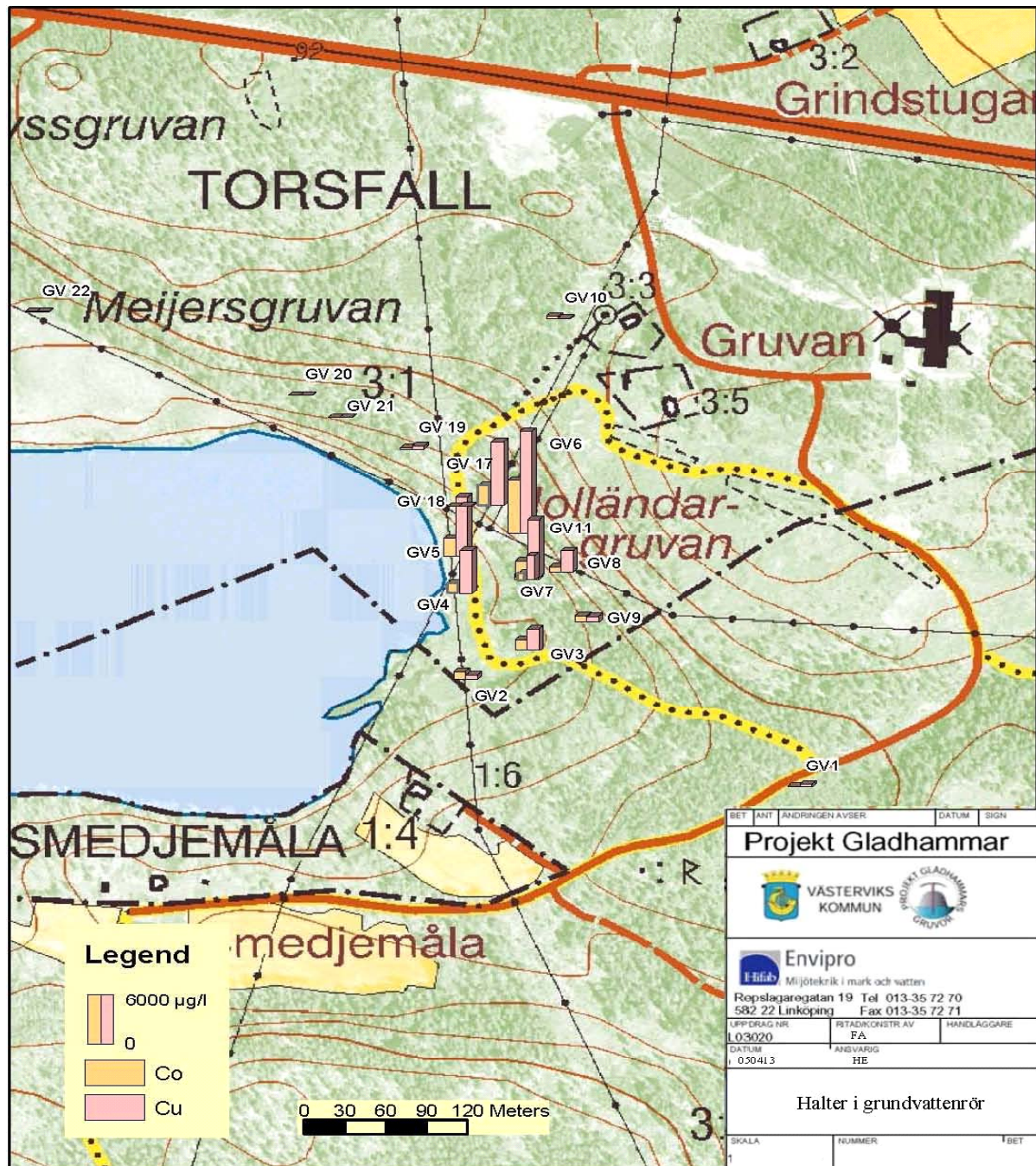
**Tabell 3.** Halterna av As, Co, Cu, Pb och Zn i GV6 och 17 i jämförelse med motsvarande halter i ytavrinning i närheten av respektive rör. För GV6 och 17 anges medelhalter och för ytavrinningen anges värdet från en mätning. Eftersom provet på ytavrinningen var ofiltrerat får jämförelsen tas som en indikation.

Ämne	GV6	Ytavrinning GV6	GV17	Ytavrinning GV17
[µg/l]				
As	0,85	1,09	0,75	0,785
Co	6380	7900	2220	1900
Cu	12170	19000	7150	6840
Pb	0,25	138	7,71	50,1
Zn	185	210	99,3	87,4

Arsenikhalten i grundvattnet ligger i paritet med den halt som uppmättes i ytvatten invid GV6 och 17 (tabell 3), som är belägna nära varpen. Ytavrinningen innehåller alltså relativt låga halter av arsenik trots att halterna i varpen är mycket hög (se Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:03). Ytvattenproverna var ofiltrerade och därmed inte helt jämförbara med de filtrerade grundvattenproverna men det ger ändå en indikation. Ytvattenvärdena är baserade på endast en mätning, vilket är ytterliggare en anledning till att resultaten därifrån får tas som indikationer.

Kobolthalterna varierar relativt mycket mellan rören inom gruvområdet. I figur 2 och 3 visas tydligt att de högsta kobolthalterna är koncentrerade till området alldeles nedanför varphögarna på berget samt stranden (Holländarefältet) och GV25 i slaggen vid Hyttan intill Torsfallsån. Den högsta halten, 6400 µg/l uppvisar GV6 och den lägsta, 1,2 µg/l återfinns i GV22. Som jämförelse ligger kobolthalten i ett opåverkat morängrundvatten i norra Sverige omkring 0,142-0,198 µg/l (Land & Öhlander, 1997). Grundvattenrören vid Holländarefältet uppvisar generellt de högsta halterna (figur 2 och 3). Förutom GV6 återfinns höga halter i GV17, beläget nära varpen och GV5, beläget på stranden nedanför GV6. Höga medelhalter återfinns även i rören vid Hyttan intill Torsfallsån, vilka har högre halter än övriga rör belägna utanför Holländarefältet, där GV25, som är beläget i slaggen, uppvisar högst medelhalt av dessa, cirka 1300 µg/l. De lägsta halterna ligger mellan 1 och 5 µg/l och återfinns i GV12-13 (referensrören) samt GV20-22, belägna i skogen nedanför Ryssgruvan och Meijersgruvan. Även rören nedströms Sohlbergsfältet (GV14-16) uppvisar relativt låga halter av kobolt, i jämförelse med rören vid Holländarefältet. Kobolthalten varierar relativt mycket inom varje rör, vilket standardavvikelsen indikerar. Exempelvis uppvisar den högsta enskilda mätningen av kobolt i GV6 en halt på drygt 9000

µg/l. Den lägsta kobolthalten i detta rör uppgick till cirka 1400 µg/l. I jämförelse med ytavrinningen är kobolthalten i GV17 något högre medan motsatsen gäller för GV6 (tabell 3). Skillnaderna är dock inte speciellt stora.

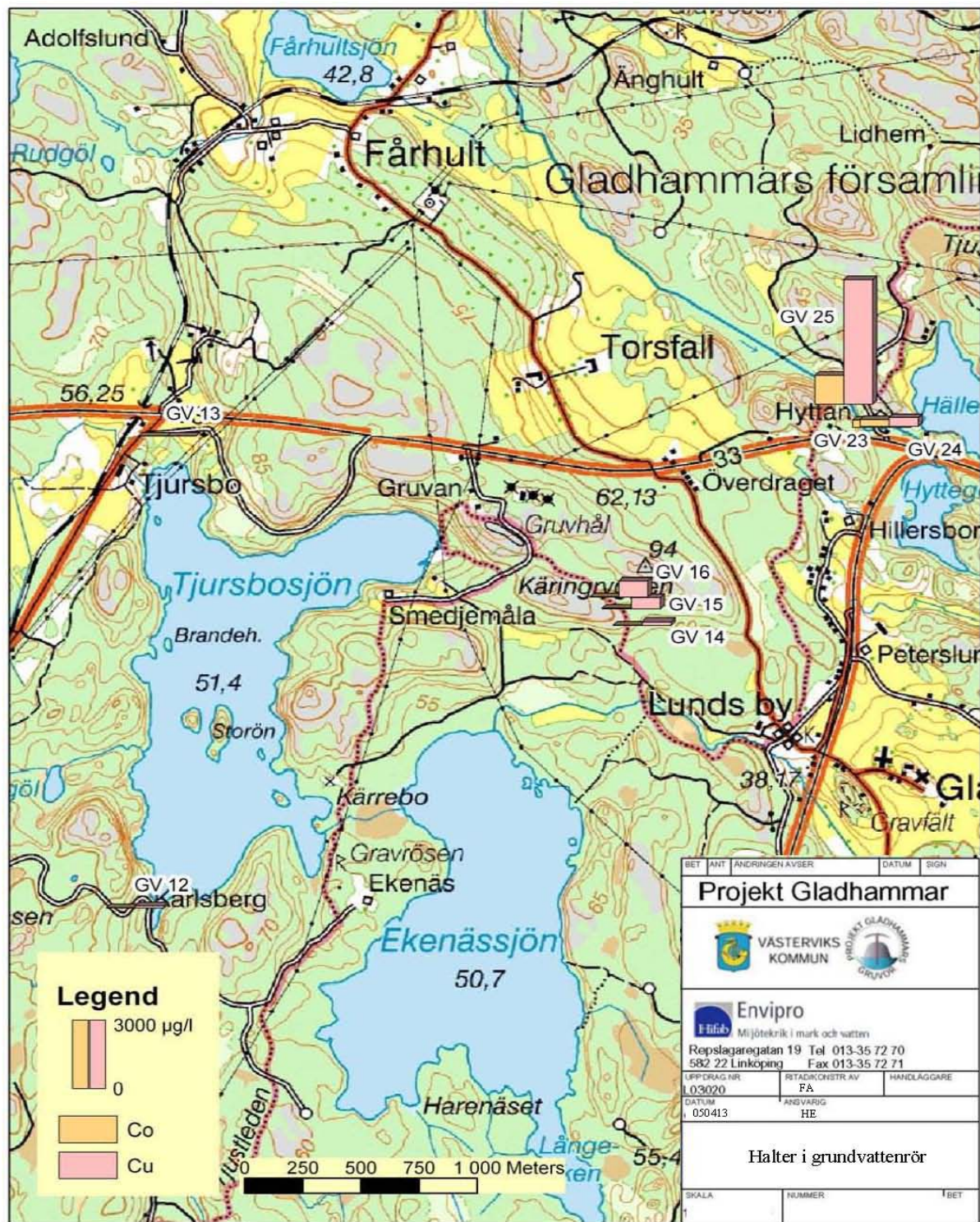


**Figur 2.** Kartan visar medelhalterna för kobolt och koppar i GV1-11, samt 17-22, det vill säga Holländarefältet och Ryssgruvan. Copyright Lantmäteriet 2001-04-23. Ur Din Karta™.

Precis som för kobolt är det stor skillnad mellan rören vad gäller kopparhalter (figur 2 och 3). Högst medelhalter uppvisar återigen GV5, 6 och 17. GV6 ligger högst med en medelkopparhalt på 12000 µg/l

och enstaka mätningar på drygt 20 000 µg/l förekommer. I Land & Öhlander (1997) redovisas en kopparhalt på mellan 0,275 och 0,84 µg/l i ett opåverkat moränggrundvatten i norra Sverige. Analysen av ytvatten, som rinner ned från varpen längs slutningen vid GV6 och 17, visar att detta vatten innehåller, i förhållande till halten i grundvattnet, högre halter av koppar (tabell 3). Ytvattnet vid GV6 har en kopparhalt på 19000 µg/l. Ytvattnet vid GV17 innehåller något lägre halter än grundvattnet, 1900 jämfört med cirka 2200 µg/l i grundvattnet. Höga medelhalter av koppar återfinns även i GV4, beläget på stranden, och GV11, som återfinns i skogsslutningen, cirka 4800 respektive 6800 µg/l. Lägst halter finns, precis som för kobolt, i referensrören och GV21-22. Halterna i dessa rör uppgår till cirka 4-9 µg/l. Av rören vid Hyttan uppvisar GV25 högst medelhalt av koppar. Slaggen, som finns vid GV25, innehåller relativt höga halter av både koppar och kobolt (se Projekt Gladhammars gruvor delrapport 2004:03), vilket kan förklara att detta rör uppvisar högre halter än GV23 och 24.

Medelhalten av bly ligger för flertalet rör under 1 µg/l, trots att varpen uppvisar höga blyhalter (Projekt Gladhammars gruvor delrapport 2004:03). Den högsta medelkoncentrationen återfinns i GV5 (12 µg/l), som är beläget på stranden. Förutom GV5 återfinns de högsta blymedelhalterna i GV17 (7,7 µg/l), GV2 (4,7 µg/l) och GV1 (4 µg/l). Referensrören uppvisar blyhalter på cirka 0,02-0,07 µg/l. GV21-22 samt GV14-15 (Sohlbergsfältet) uppvisar halter i paritet med referensrören. Grundvattenrören vid Hyttan uppvisar halter högre än referensrören. Dessa halter är dock inte lika höga som i rören belägna på stranden. Generellt sett är standardavvikelsen relativt hög för många av rören. I vissa fall (till exempel GV1-3 och 17) är standardavvikelsen högre än medelvärdet. Enstaka extrema mätresultat är förklaringen till detta. Ytavrinningen (ofiltrerade prover) vid GV6 och 17 innehåller mycket höga halter av bly, cirka 140 respektive 50 µg/l (tabell 3), vilket alltså inte avspeglar sig i grundvattnet där. Även i jämförelse med de högsta medelhalterna av bly i grundvattnet är halterna i ytavrinningen betydligt högre.



**Figur 3.** Kartan visar medelhalterna för kobolt och koppar i GV12-15 samt 23-25, det vill säga referensrören vid Sohlbergsfältet och Hyttan. Copyright Lantmäteriet 2001-04-23. Ur Din Karta™.

Den högsta medelhalten av zink återfinns i GV25, ungefär 800 µg/l, där också slaggen runtomkring har ett högt zinkinnehåll (Projekt Gladhammars gruvor delrapport 2004:03). De högsta zinkhalterna i grundvattnet vid Holländarefältet återfinns i GV4 och 6, omkring 200 µg/l. Lägst medelhalt uppvisar GV12, 13, 21 och 22, 3-5 µg/l. Zinkkoncentrationen i ytavrinningen vid GV6 och 17 låg på ungefär

samma nivå som grundvattnet, 210 respektive 87 µg/l. Halterna för zink varierar generellt sett inte lika mycket som för till exempel bly.

**Tabell 4. Medelvärde och standardavvikelse för samtliga parametrar och element samt antal metallanalyser i GV1-25. Värden som ligger under analysmetodens detektionsgräns är inkluderade i medelvärdesberäkningen som halva detektionsgränsens värde.**

GV-rör	Ca	Fe	K	Mg	Na	S	Si	Al	As	Ba	Cd
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
GV 1	8,3±3,0	0,721±0,36	5,15±8,3	3,99±1,2	8,5±3,4	2,0±0,5	11,1±0,7	384,7±255	0,59±0,36	13,6±16,6	0,13±0,15
GV 2	6,9±1,2	5,977±13,3	1,16±0,51	2,50±3,4	3,6±0,4	8,9±2,8	21,0±48,7	4364±16220	3,39±3,2	20,4±7,3	0,32±0,13
GV 3	3,6±0,3	0,024±0,02	0,79±0,51	1,07±0,07	2,9±0,3	8,9±0,6	6,5±0,5	852,9±99,1	0,28±0,17	41,2±4,3	0,33±0,03
GV 4	6,4±0,3	0,027±0,02	1,33±0,71	1,91±0,1	3,1±0,2	12,6±0,7	5,7±0,3	572,7±72,2	0,25±0,11	34,7±2,5	0,73±0,03
GV 5	4,8±1,1	0,219±0,25	1,43±0,56	1,83±0,34	3,5±0,8	12,8±1,4	6,8±1,6	507,9±243	0,64±0,56	36,5±5,7	0,32±0,05
GV 6	22,2±11,9	0,007±0,007	1,91±0,67	3,40±0,8	3,1±0,4	30,6±1,8	6,9±0,8	909,2±1876	0,85±1,4	44,0±11,2	0,75±0,24
GV 7	2,2±0,4	0,013±0,02	0,58±0,17	0,94±0,19	2,7±0,6	5,9±0,4	4,4±0,3	350,5±206	18,8±52,2	35,3±7,8	0,22±0,05
GV 8	1,2±0,2	0,012±0,008	0,53±0,1	0,60±0,06	1,6±0,2	4,9±0,4	3,4±0,4	904,0±124	0,43±0,3	27,9±5,6	0,23±0,02
GV 9	30,5±12,6	0,022±0,07	1,98±0,68	2,78±0,78	4,4±0,8	15,7±1,9	7,2±0,9	89,7±234	0,28±0,2	23,7±4,6	0,13±0,1
GV 10	3,0±0,6	0,095±0,13	4,34±2,71	0,82±0,15	5,7±3,1	3,5±0,7	5,0±0,7	193,6±273	0,33±0,2	26,3±8,8	0,04±0,03
GV 11	3,7±0,4	0,01±0,01	1,51±1,78	1,5±0,1	2,6±0,2	10,7±0,9	6,0±0,4	478,2±55,3	0,5±0,4	36,89±2,2	0,3±0,0
GV 12	14,3±6,8	0,002±0,001	1,15±0,44	1,69±0,41	5,44±1,0	4,44±0,83	6,3±0,5	12,5±14,8	0,28±0,33	7,40±2,1	0,01±0,006
GV 13	22,5±16,5	0,136±0,08	2,34±1,5	2,81±1,7	19,7±7,2	2,40±0,49	4,85±0,69	86,3±42,9	0,35±0,21	9,37±3,3	0,02±0,012
GV 14	1,52±0,4	0,005±0,003	0,25±0,1	0,55±0,06	2,65±0,13	2,35±0,11	5,18±0,34	337,6±164	0,24±0,23	23,5±4,2	0,07±0,024
GV 15	1,16±0,1	0,021±0,009	0,57±0,13	0,58±0,04	2,16±0,09	2,87±0,13	4,80±0,58	473,2±163	0,16±0,25	19,7±3,3	0,28±0,025
GV 16	1,16±0,6	0,053±0,036	0,51±0,09	0,60±0,3	4,72±3,5	2,98±0,76	4,58±0,32	428,5±108	0,04±0,02	21,1±11,2	0,79±0,43
GV 17	2,84±0,5	0,007±0,003	1,04±0,05	1,30±0,16	2,53±0,58	10,3±0,91	4,45±0,33	880,0±241	0,75±0,57	37,5±6,5	0,29±0,04
GV 18	4,67±1,1	0,053±0,04	1,79±0,64	1,08±0,31	8,45±1,1	2,58±0,17	4,13±0,33	46,3±32,9	0,34±0,32	11,1±1,4	0,04±0,008
GV 19	1,97	0,014	0,69	0,67	1,89	2,88	4,33	98,1	0,10	22,3	0,12
GV 20	0,31±0,09	0,023±0,012	0,20±0,0	0,23±0,03	1,57±0,18	1,35±0,12	2,67±0,37	868,0±51,9	0,13±0,04	12,6±3,2	0,1±0,02
GV 21	6,05±2,3	0,316±0,53	1,65±0,89	1,49±0,44	5,53±1,7	2,92±0,45	7,87±1,5	18,6±21,9	0,35±0,38	8,87±3,0	0,02±0,008
GV 22	4,58±0,9	0,027±0,053	1,63±0,79	1,17±0,19	3,34±0,42	4,03±0,31	6,23±0,6	11,3±4,7	0,59±0,08	8,93±3,1	0,009±0,003
GV 23	23,72±5,2	3,37±3,3	4,90±1,6	7,62±1,8	60,6±17,8	6,50±3,1	10,8±1,5	39,3±18,9	0,49±0,24	55,9±17,3	0,04±0,02
GV 24	10,44±3,0	0,452±0,33	1,90±0,33	2,57±0,83	50,2±22,3	5,97±1,1	7,44±0,46	94,8±75,8	0,80±0,27	17,5±6,8	0,07±0,02
GV 25	18,38±3,6	1,60±1,2	1,70±0,58	3,61±1,1	3,98±1,3	25,3±4,8	19,4±2,8	361,5±174	0,65±0,19	48,7±10,9	0,23±0,1

**Tabell 4 forts. Medelvärde och standardavvikelse för samtliga parametrar och element samt antal metallanalyser i GV1-25. Värden som ligger under analysmetodens detektionsgräns är inkluderade i medelvärdesberäkningen som halva detektionsgränsens värde.**

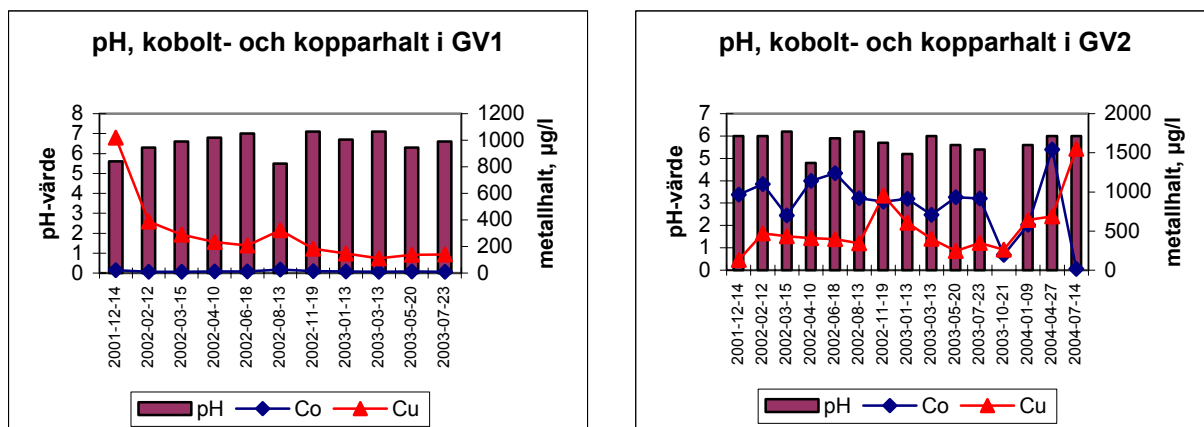
GV-rör	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Sr	Zn
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
GV 1	13,8±5,4	0,70±0,24	288,6±258	0,003±0,002	94,4±19,7	1,09±0,47	7,6±4,7	18,3±13,4	3,99±6,1	38,4±14,4	40,0±31,5
GV 2	945,5±337	0,39±0,77	525,1±349	0,004±0,001	132,6±24,6	0,12±0,07	77,7±34	9,09±22,2	4,69±12,4	57,3±11,7	75,4±30,7
GV 3	1309±122	0,07±0,03	2555±195	0,003±0,003	94,8±15,2	0,03±0,02	125,4±16,1	2,30±1,1	2,36±2,5	29,3±2,1	94,1±14,4
GV 4	1190±62,2	0,36±0,04	4818±289	0,003±0,003	132,3±5,0	0,03±0,02	110,5±6,6	1,61±0,16	1,62±1,1	31,1±1,1	209,3±11,6
GV 5	2140±262	0,08±0,03	7158±1020	0,002±0,002	183,6±33,5	0,02±0,01	165,9±22,2	1,24±1,1	12,1±6,9	42,3±15,1	96,1±12
GV 6	6377±1864	0,06±0,04	12170±6970	0,012±0,03	467,6±50,8	0,62±0,7	498,6±177	1,27±1,3	0,25±0,4	58,2±20,8	185,5±67,6
GV 7	660,2±120	0,07±0,02	2612±519	0,013±0,02	102,1±17,1	0,02±0,01	57,7±10,2	1,71±0,7	0,49±1,1	26,6±5,5	79,7±13,7
GV 8	595,5±99,9	0,06±0,02	2480±287	0,003±0,003	134,2±18,5	0,03±0,01	54,7±9,3	2,05±0,74	1,64±0,7	11,5±2,0	68,2±8,9
GV 9	720,8±550	0,10±0,13	618,5±1065	0,003±0,002	148,6±48,8	3,17±2,4	67,8±54,5	4,51±4,1	0,11±0,2	68,8±12,5	32,3±27,3
GV 10	293,5±133	0,24±0,18	41,8±29,7	0,008±0,007	72,4±69,8	0,19±0,15	24,4±8,5	6,09±8,3	0,13±0,2	34,7±6,4	19,8±17,1
GV 11	1849±193	0,1±0,0	6793±475	0,003±0,003	183,5±12,7	0,03±0,009	144,1±15,3	3,02±1,7	0,6±0,5	31,8±2,1	118,1±14,5
GV 12	2,47±3,9	0,05±0,04	8,67±14,2	0,002±0,001	125,9±106	0,73±0,84	1,81±0,43	1,45±0,4	0,016±0,01	49,3±11,5	3,03±2,4
GV 13	0,92±0,4	0,28±0,06	5,34±1,8	0,002±0,002	180,5±123	0,38±0,19	1,68±0,59	5,14±2,4	0,069±0,02	69,0±29,2	2,97±0,58
GV 14	8,74±2,5	0,11±0,04	149,1±71,1	0,001±0,001	20,3±6,5	0,03±0,01	2,64±1,0	0,50±0	0,085±0,08	24,5±3,4	22,0±9,9
GV 15	36,7±3,5	0,21±0,06	523,2±32,5	0,002±0,003	72,6±50,2	0,03±0	9,58±5,71	0,64±0,32	0,088±0,07	16,1±2,3	39,7±1,4
GV 16	16,7±13,5	0,19±0,05	713,3±267	0,004±0	72,6±46	0,05±0,04	6,15±3,06	4,56±1,2	0,30±0,2	18,2±8,4	104,8±56,4
GV 17	2222±330	0,08±0,02	7148±1666	0,002±0,001	181,8±53,5	0,14±0,24	165,0±29,5	1,35±0,4	7,7±9,1	27,0±4,5	99,3±23,5
GV 18	99,7±30,7	0,12±0,05	90,2±44,4	0,002±0,001	61,0±75,3	0,09±0,03	9,02±2,24	2,45±1,3	0,087±0,09	33,4±5,7	14,4±2,4
GV 19	168	0,14	372,0	0,002	18,0	0,03	18,6	1,57	18,6	21,3	32,4
GV 20	4,47±4,2	0,43±0,03	46,1±17,4	0,001±0	19,0±5,5	0,03±0	2,02±0,69	1,45±0,4	0,17±0,08	4,5±0,8	20,1±3,7
GV 21	1,38±0,92	0,10±0,07	4,13±2,8	0,002±0,002	222,4±228	0,57±0,45	2,02±0,74	2,50±1,3	0,03±0,03	44,1±8,6	4,73±2,6
GV 22	1,22±0,44	0,08±0,01	5,31±4,9	0,001±0	138,6±189	0,68±1,1	1,95±1,2	1,86±0,6	0,02±0,008	50,5±7,6	4,15±1,7
GV 23	327±116	0,28±0,08	118,6±138	0,002±0,001	2262±908	1,15±0,34	8,02±2,0	11,6±10,3	0,13±0,09	147,7±42,1	35,1±21,5
GV 24	307±118	0,26±0,13	396,2±143	0,006±0,003	39,6±24,3	0,90±0,16	24,8±9,4	10,7±11,6	0,51±0,4	49,3±13,9	191±74,4
GV 25	1285±501	0,08±0,05	5474±2619	0,001±0	604,0±220	0,03±0,01	126,3±54,1	2,19±1,6	0,26±0,2	65,1±19,3	801±413

#### Sammanfattningsvis:

- GV6 uppvisar de högsta halterna av koppar och kobolt.
- Grundvattenrören vid Holländarefältet och vid Hyttan intill Torsfallsån uppvisar generellt högre metallhalter än rören vid Ryssgruvan och Sohlbergfältet (exempelvis kobolt och koppar figur 2 och 3).
- Enstaka kraftigt avvikande mätningar kan noteras, framförallt för järn, arsenik och bly.
- Ytavrinningen från varpen innehåller höga halter av kobolt, koppar och bly.
- Kobolt-, koppar- och zinkhalterna är generellt högre i grundvattnet inom gruvområdet än i referensrören.

### 4.3 Tidsserier – halter i grundvatten

I figur 4-9 visas tidsserier för pH, kobolt och koppar i grundvattnet för samtliga rör. pH representeras av de lila staplarna medan kobolt- och kopparhalterna redovisas som blå respektive röda linjer. Tidsserierna för GV1-11 innehåller mest och säkrast information på grund av att dessa sträcker sig över flera säsonger. Tidsserierna från GV12-25 är mer svårtolkade.

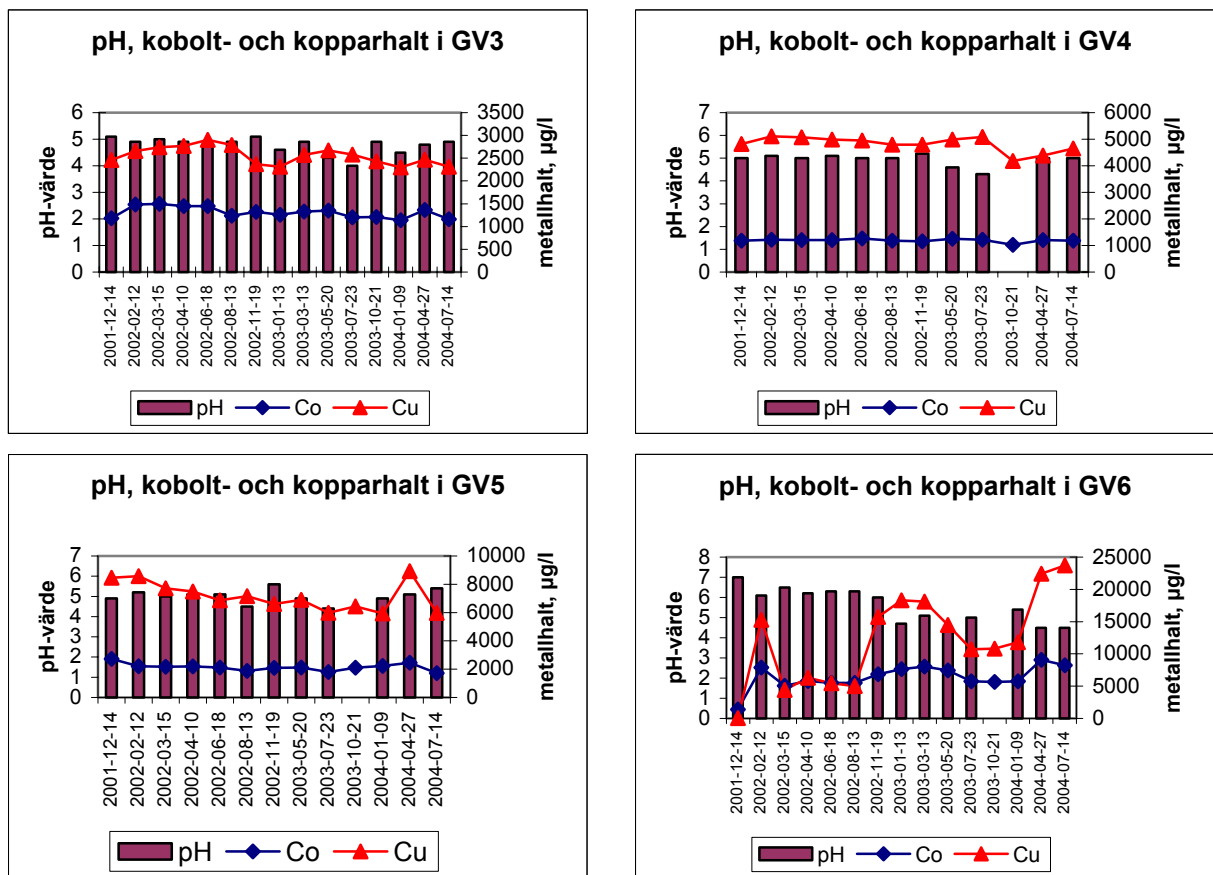


Figur 4. Tidsserier för pH, kobolt och koppar i GV1 och 2.

pH varierar generellt sett relativt lite i tiden (se även kapitel 4.1), till exempel GV4, 7, 8, 18, 23 och 25. Enstaka större avvikelser (ungefär en pH-enhet) kan noteras för vissa rör, exempelvis GV1 (011214 och 020813), GV2 (020410) och GV3 (030723). Datumen för avvikelserna indikerar att inget säsongsspecifikt ligger bakom skillnaderna, snarare är det troligt att avvikelserna uppkommit på grund av mätfel. Två grundvattenrör, GV6 och 9, uppvisar en sjunkande trend i pH-värde. Vid undersökningens början låg pH på 6-7. Mellan mätningarna 021119 och 030113 sjönk pH från 6 till 4,7. Därefter låg pH-värdet på mellan 4,5 och 5,4 vid de efterföljande mätningarna. Skillnaden i pH mellan första och sista mätningen uppgår till 2,5 pH-enheter. pH-sänkningen i GV9 är inte lika markant mellan två specifika mätningar, som i GV6, utan en mer eller mindre kontinuerlig sänkning kan observeras. pH ligger vid den första mätningen på 7.2. Efter den tredje mätningen (020315) sjunker pH från 7,7 ner till 6,3 vid mätningen 021119. Vid den nästföljande mätningen har pH återigen stigit varefter en ny minskning inleds. Vid den sista mätningen (040714) uppgår pH-värdet till 4,7. Skillnaden i pH mellan undersökningens första och sista mätning uppgår således till 2,5 pH-enheter.

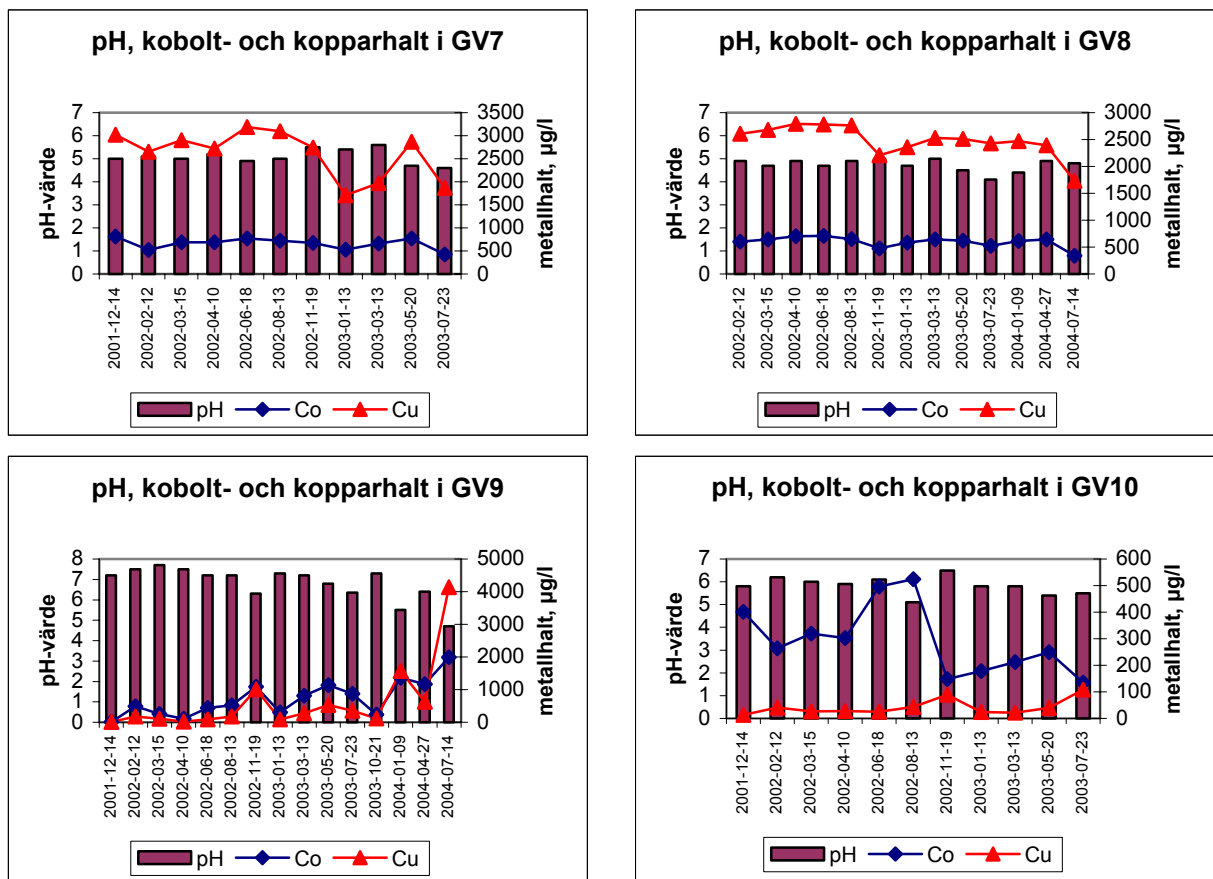
Generellt uppvisar flertalet rör en jämn halt av kobolt under undersökningsperioden. Speciellt tydligt är de konstanta halterna i exempelvis, GV1, 4, 11 och 14-16. Tendenser till tidsvariation finns i GV2, 3 och 6. I GV2 uppvisas något högre halter i början (vinter/vår) av undersökningsperioden. Halterna är sedan generellt något lägre, förutom under periodens fyra sista mätningar då halten varierar kraftigt. De två sista mätningarna är de högsta halterna som uppmätts i röret, 1540 µg/l (040427) och 1460 µg/l (040714). De två föregående mätningarna är de lägsta som uppmätts. Kobolthalten i vattnet i GV2 korrelerar inte speciellt väl med de pH-variationerna som röret uppvisar. I GV3 är halten något högre under försökets första tid (vinter/vår) samt under periodens sista mätningar (sommar med mycket nederbörd).





Figur 5. Tidsserier för pH, kobolt och koppar i GV3-6.

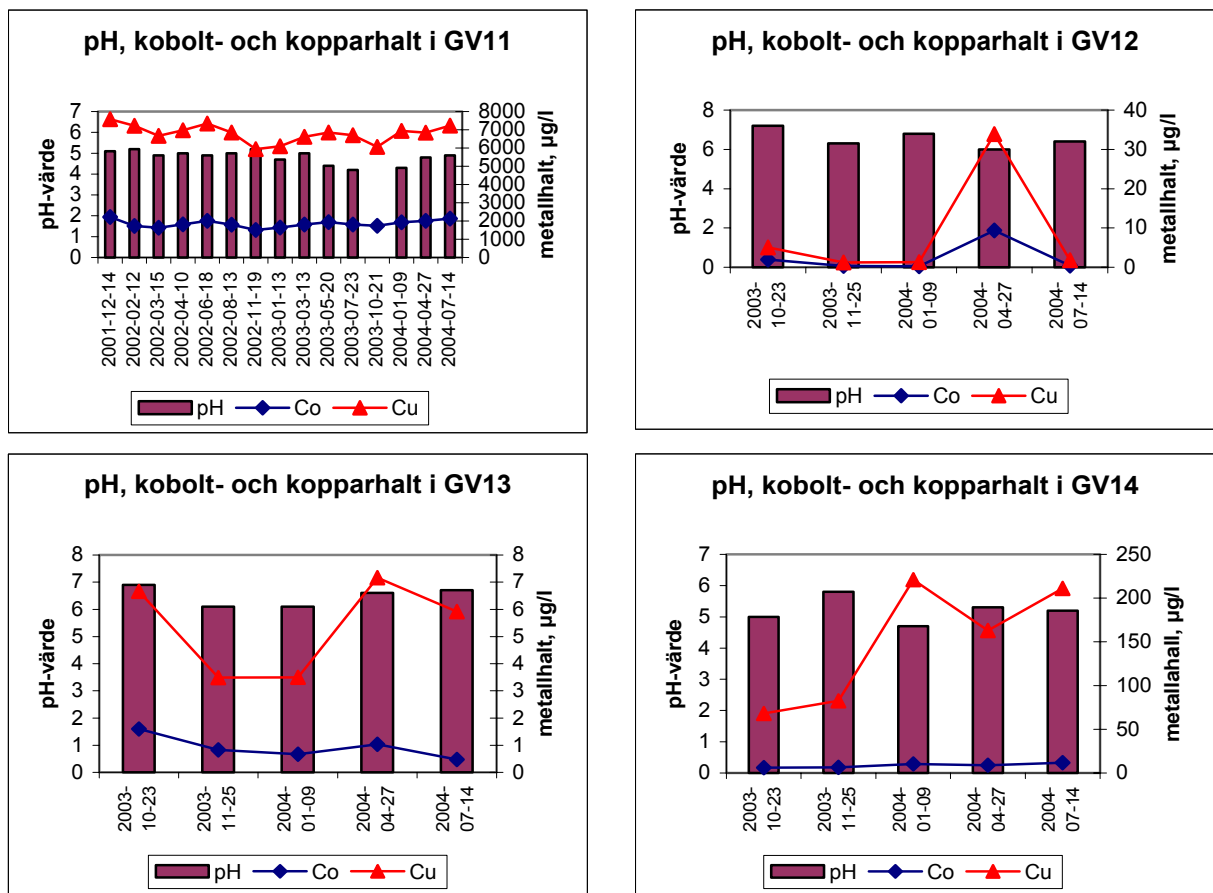
GV6, beläget nedanför varpen, uppvisar en tydlig haltökning mellan första och andra mätningen, kring vintern/våren 2003 och i slutet av undersökningsperioden (vår/sommar). Noterbart är att dessa haltökningar skedde samtidigt som pH sjunker. Säsong och årstid verkar inte ha direkt betydelse för metallhalten i grundvattnet. pH verkar ha större betydelse, vilket även indikeras av tidsserien för kobolt i GV9. Kobolthalten ökar där under undersökningsperioden och tydliga halttoppar ses i samband med att pH sjunker, exempelvis mätningarna 021119, 040109 och 040714. Även i GV24 ses en samvariation med pH för de tre sista mätningarna, pH stiger då samtidigt som kobolthalten sjunker. Vissa rör, till exempel GV17 påverkas inte lika tydligt av pH-variationerna.



Figur 6. Tidsserier för pH, kobolt och koppar i GV7-10.

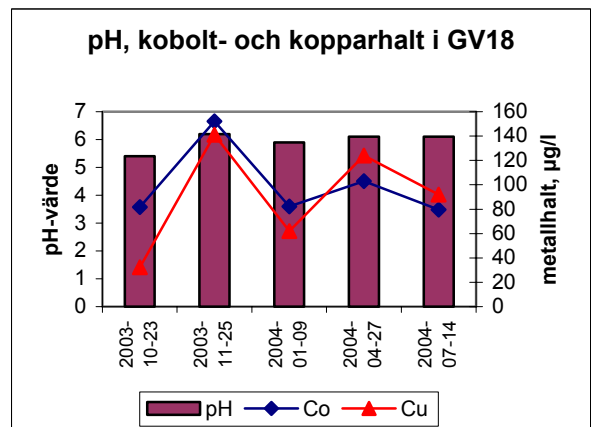
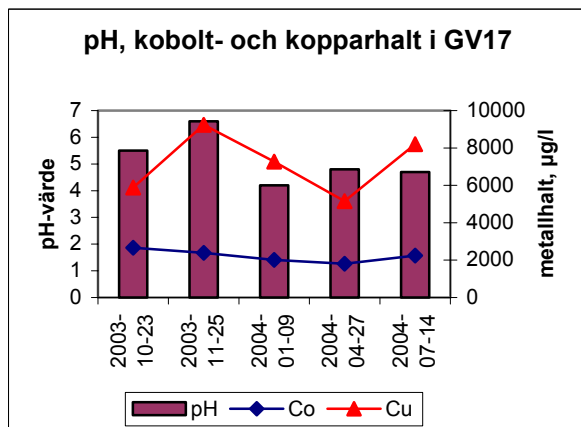
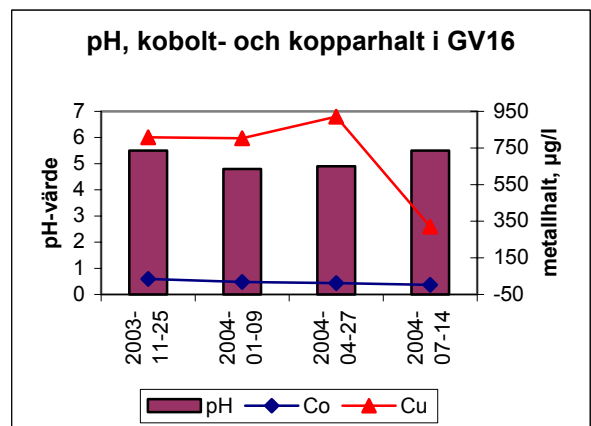
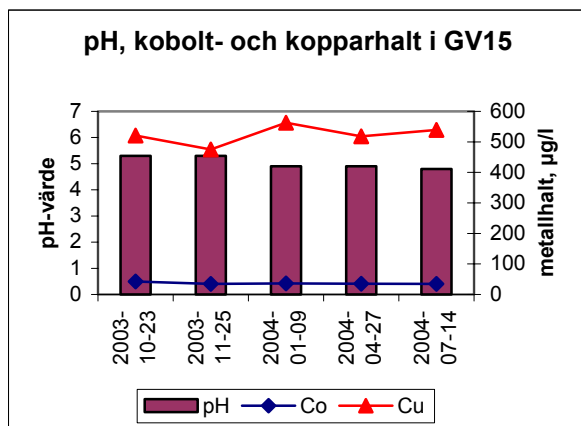
Skillnaden mellan högsta och lägsta halt är relativt stor för vissa rör, exempelvis i GV6 där skillnaden uppgår till cirka 4000 µg/l (ungefär 40 % av högsta värdet). I GV5, som är beläget på stranden, varierar halten mellan 1700 och 2700 µg/l, med lägst halter sommartid och högst under vinter och vår.

Kopparhalten varierar, till skillnad mot kobolt, i relativt stor utsträckning. Variationerna är av olika typ för olika rör, enstaka avvikande mätningar finns för exempelvis GV1 (011214), GV5 (040427) och GV12 (040427) medan andra rör uppvisar skillnader i flera på varandra följande mätningar. Detta ses i till exempel GV3, 7 och 11, där halterna går upp till en viss nivå och sedan ligger stabilt ett antal mätningar för att sedan sjunka igen. För GV7 och 11 återfinns en sådan ökning från tiden kring 020410 till 021119.



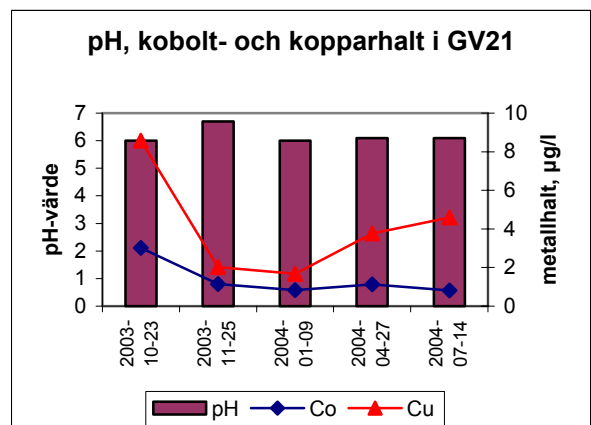
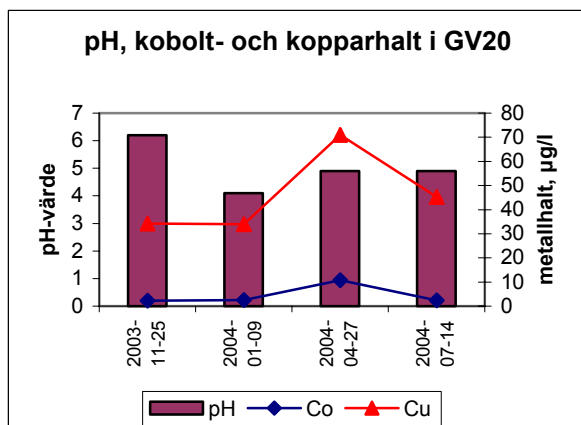
Figur 7. Tidsserier för pH, kobolt och koppar i GV11-14.

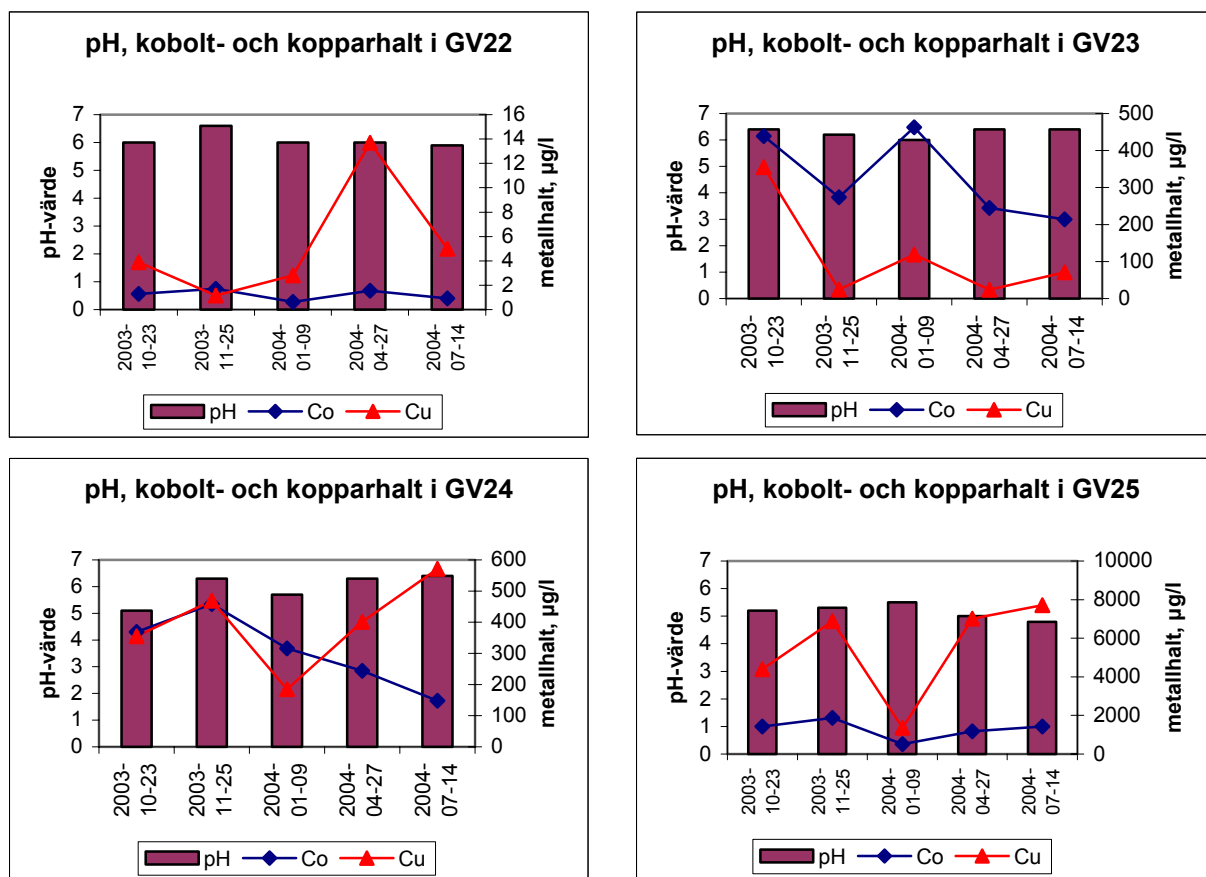
Samvariationen med pH är även tydlig för koppar. GV6 uppvisar tre tydliga halttoppar, 020212, 021119-030520 samt 040427-040414 vilka alla sker samtidigt som pH sjunker. Även i GV9 återfinns tydliga halttoppar i samband med pH-sänkningar, exempelvis 021119 och 040714. I ett antal rör överensstämmer tidsvariationerna av kobolt och koppar relativt väl, exempelvis gäller detta GV3, 4, 8, 18 och 25.



Figur 8. Tidsserier för pH, kobolt och koppar i GV15-18.

Kopparhalterna varierar som regel med mellan 200-300 µg/l och upp till cirka 4000 µg/l. Undantaget är GV6, där skillnaden mellan högsta och lägsta värde är cirka 23000 µg/l. De högsta halterna för GV2, 6, 9, 24 samt 25 uppmättes under sommaren 2004, då nederbördsmängden var mycket hög.





Figur 9. Tidsserier för pH, kobolt och koppar i GV20-25.

I Appendix A figur 1 redovisas tidsserier för järn, svavel, arsenik och pH i GV1-25. Generellt sett uppvisar svavel en relativt konstant halt i tiden. Detta gäller i exempelvis GV1, 3, 4, 6, 14, 15, 17 och 22. I vissa rör varierar svavelhalten mer, exempelvis GV9, 11 och 23. Variationerna är dock inte lika stora som för bland annat järn och koppar utan ligger som mest på 10-40 % av högsta värdet. Anledningen till att svavel uppvisar relativt konstanta halter beror sannolikt på att halterna är så pass höga så att adsorption och fastläggning inte får någon tydlig effekt. Den stora avvikelser i GV2 från 031021 beror sannolikt på något fel vid analysen.

Järnhalten uppvisar konstanta värden i vissa rör, exempelvis GV3. Vanligare är dock att järnhalten varierar relativt mycket, över 50 % av högsta värdet, till exempel GV5, 10, 23 och 24. Enstaka extrema avvikelser kan noteras, till exempel GV2 mätningen från 040109.

Arsenik varierar relativt kraftigt i flertalet rör, till exempel GV5, 6, 11 och 24. I GV6 är högsta värdet 3,62 µg/l och det lägsta 0,01 µg/l, d.v.s. variationen är uppemot 100 % av högsta värdet. Arsenikhalten följer samma principutseende i tiden som järn i ett antal rör. Speciellt tydligt är detta i GV2 och GV21 men även i GV10 och 22 följer arsenik järn väl.

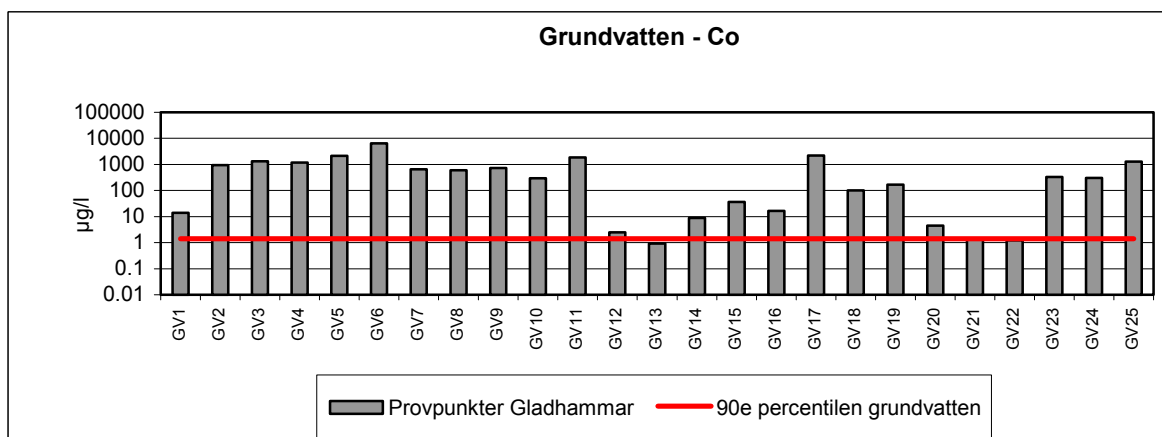
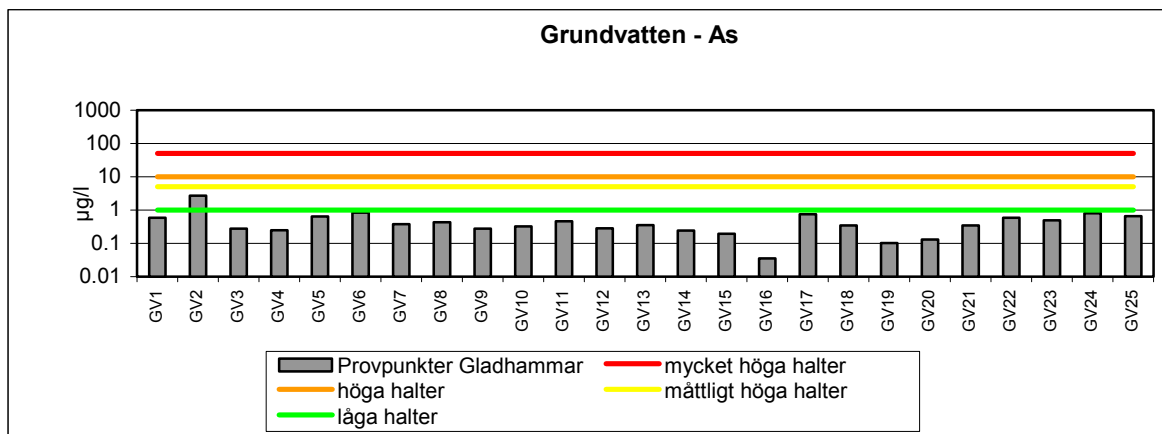
Sammanfattningsvis:

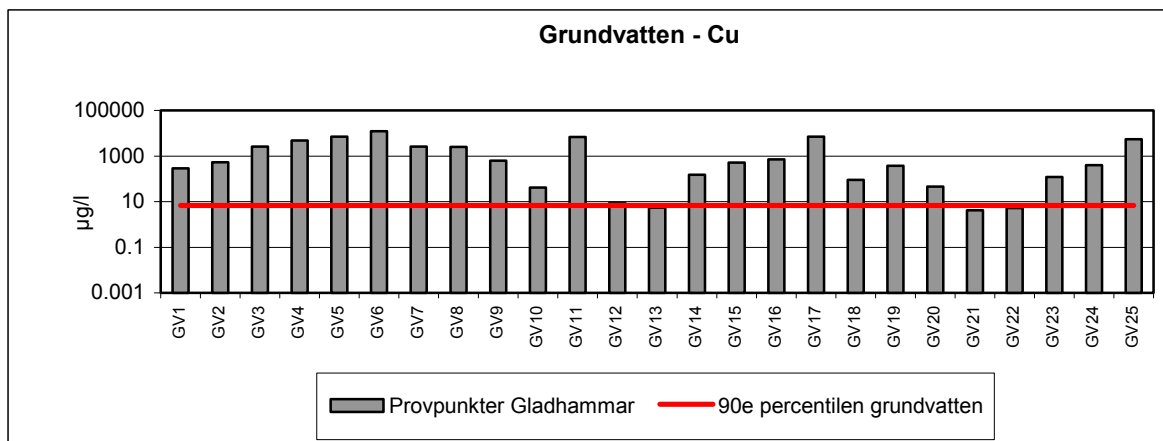
- pH i grundvattnet varierar generellt lite över tiden. Sjunkande trender återfinns i GV6 och 9.
- Tidsserierna för kobolt och koppar liknar varandra till stor del.

- I GV6 och 9 finns en samvariation mellan lågt pH och hög kobolt- och kopparhalt.
- Höga kobolt- och kopparhalter kan noteras i samband med den regniga sommaren 2004. Sannolikt en ursköljningseffekt.
- Inga tydliga säsongsvariationer kan ses. Effekterna av pH-variationer är sannolikt mer betydelsefulla.
- Arsenik och järn uppvisar liknande tidsserier i flera rör, till exempel GV2, 21 och 22. Arsenik styrs av järnets geokemi.

#### 4.4 Tillståndsdigram

I figur 10-11 redovisas medelhalterna av arsenik, kobolt, koppar, bly och zink för varje grundvattenrör i jämförelse med olika riktvärden. Arsenik, bly och zink relateras till Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för miljö kvalitet (Naturvårdsverket, 1999). Koppar och kobolt jämförs med 90e percentilen för grundvatten i Sverige. Data för detta är hämtade från SGUs miljöövervakningsdatabas (SGU, 2002). För arsenik och bly har medelvärdena justerats genom att enstaka extrema avvikelser, som påverkat beräkningen avsevärt, plockats bort. Detta gäller GV2 och 7 för arsenik och GV1-3 samt 17 för bly.



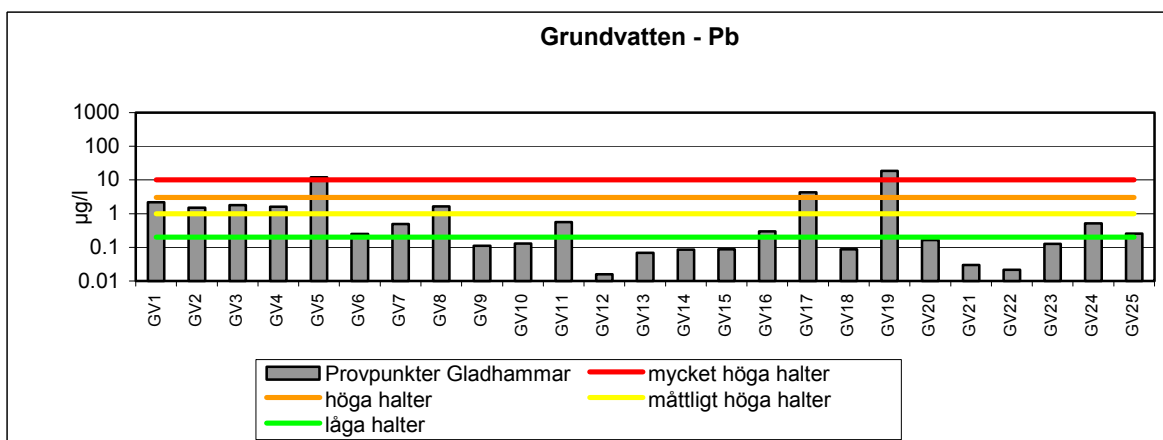


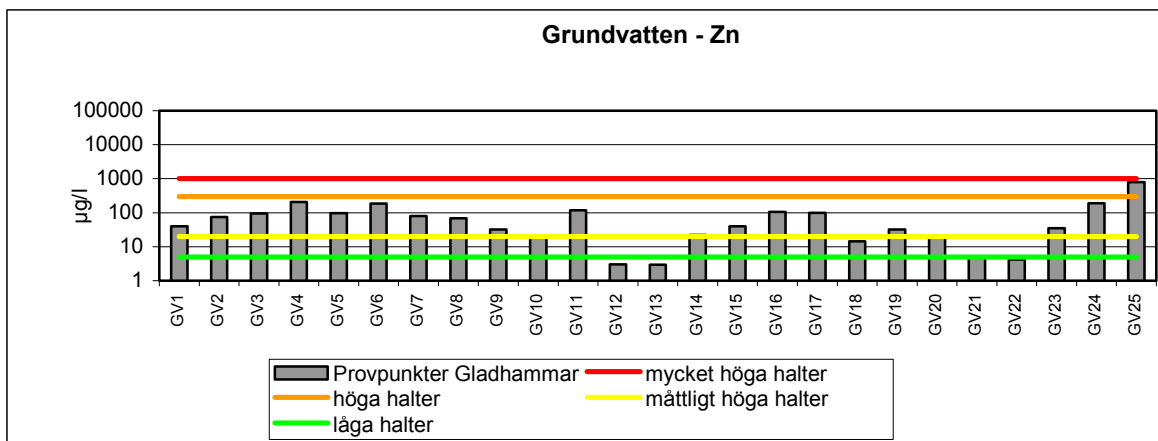
**Figur 10.** Medelhalter av arsenik, kobolt och koppar för samtliga grundvattenrör i relation till jämförvärden. Observera logaritmisk skala.

Samtliga rör utom GV2, beläget i slaggen på stranden, ligger under Naturvårdsverkets gräns för låg halt av arsenik i grundvatten (1 µg/l). Det korrigerade medelvärdet för GV2 uppgår till 2,7 µg/l, vilket ligger klart under gränsen för måttlig halt. Även om det okorrigerade medelvärdet för GV2 (3,4 µg/l) användes skulle halten inte överstiga gränsen för måttlig halt (5 µg/l). Om den avvikande mätningen i GV7 inte tas bort erhålls ett medelvärde på 18,8 µg/l (jämför det korrigerade värdet på 0,4 µg/l), vilket skulle klassas som hög halt (10 µg/l).

Endast tre rör, GV13, 21 och 22, uppvisar kobolthalter som är lägre än den 90e percentilen för grundvatten (1,4 µg/l). Värdet för 90e percentilen kan jämföras med den lägsta medelhalten vid gruvområdet, vilken uppgår till 1,2 µg/l. Jämför även uppmätta kobolthalter i ett opåverkat moränggrundvatten, 0,142-0,198 µg/l (Land & Öhlander, 1997).

Precis som för kobolt uppvisar GV13, 21 och 22 medelhalter av koppar som är lägre än 90e percentilen (6,8 µg/l). Resterande rör uppvisar medelhalter som är högre än detta värde. Lägsta medelhalten i ett rör vid gruvområdet uppgår till 4,1 µg/l. Land & Öhlander (1997) anger kopparhalter på 0,275-0,84 µg/l i ett opåverkat moränggrundvatten.





**Figur 11.** Medelhalter av bly och zink för samtliga grundvattenrör i relation till jämförvärden. Observera logaritmisk skala.

Blyhalterna ligger generellt på låg (0,2 µg/l) till måttlig halt (1 µg/l) enligt Naturvårdsverkets klassning. Framförallt är det vatten i rör belägna på Holländarefältet som klassas som måttliga halter medan rör belägna vid Hyttan, Sohlbergfältet och Ryssgruvan innehåller låga halter. Ett rör GV17, uppvisar hög halt (3 µg/l). Om okorrigerade medelvärden användes skulle även halterna i GV1 och 2 klassas som höga, dessa klassas istället som måttliga enligt de korrigerade medelvärdena. GV5 och 19 uppvisar mycket höga halter (10 µg/l). Värdet i GV19 är dock baserat på endast en mätning och får därför anses som osäkert.

Samtliga rör förutom GV25, beläget i slaggen vid Hyttan intill Torsfallsån, har låga (5 µg/l) alternativt måttliga (20 µg/l) zinkhalter. GV25 uppvisar en hög zinkhalt (300 µg/l). Inget rör uppvisar en mycket hög zinkhalt (1000 µg/l).

Sammanfattningsvis:

- Halterna av arsenik klassas som låga.
- Endast tre grundvattenrör uppvisar kobolt- och kopparhalter som är lägre än 90e percentilen för svenskt grundvatten.
- Blyhalterna klassas generellt som låga till måttliga. Enstaka rör på Holländarefältet uppvisar höga till mycket höga halter.
- Zinkhalterna klassas generellt som måttliga.

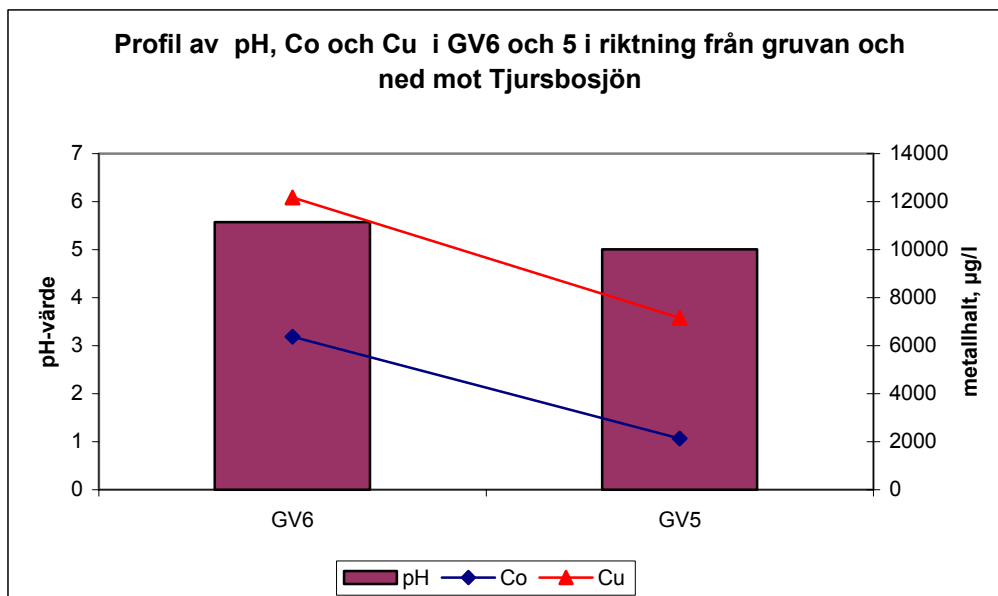
#### 4.5 Rörserier/profiler

Vid Holländarefältet är åtta utav rören installerade i tre profiler från berget ner mot Tjursbosjön. Medelhalterna av kobolt och koppar samt medelvärdet av pH för rören ingående i profilerna presenteras i figur 12-13.

I profilen GV6-5 är GV6 belägen alldeles nedanför varphögarna medan GV5 återfinns på stranden. Både halten av kobolt och koppar är högre i GV6 än i GV5, vilket visar på betydelsen av närhet till

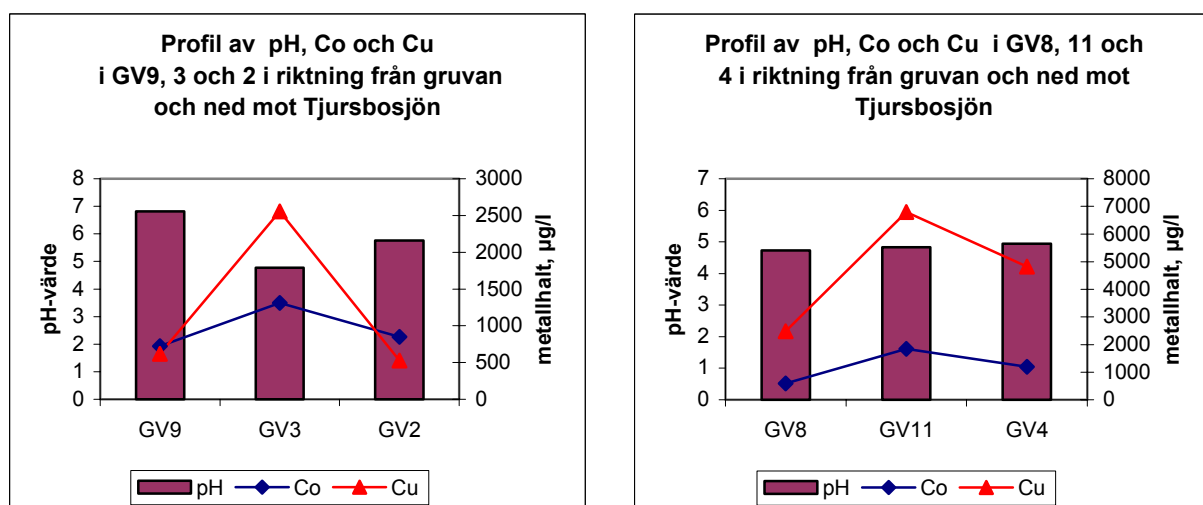


avfallet, vilket även ses i figur 2-3 i kapitel 4.2. Kobolthalten i GV5 är cirka en tredjedel av halten i GV6 och kopparhalten är knappt 60 % i GV5 jämfört med GV6. Även pH-värdet sjunker i profilen, vilket är anmärkningsvärt med tanke på haltvariationen. Lägre pH svarar teoretiskt generellt mot högre halter av dessa element (exempelvis Benjamin & Honeyman, 2000). En förklaring till skillnaden kan vara att lakvattnet från vaskmullen på stranden är surare än motsvarande från varpen men att också utspädning av sjövattnet får en inverkan på halterna i GV5.



Figur 12. Medelhalten för kobolt och koppar samt medelvärdet för pH i profilen GV6-5.

I profilen GV9-3-2 uppvisar GV3, belägen i anslutning till ett område med vaskmull på stranden, de högsta kobolt- och kopparhalterna samt det lägsta pH-medelvärdet. Kobolthalterna är högre i GV2 än i GV9 medan motsatsen gäller för koppar. pH är lägre i GV2 än i GV9.

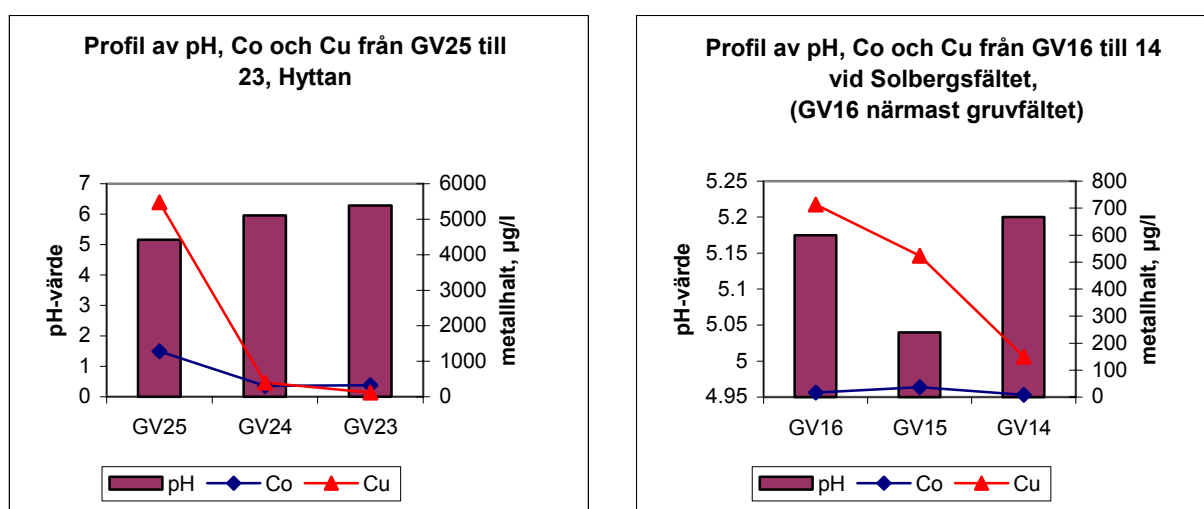


Figur 13. Medelhalten för kobolt och koppar samt medelvärdet för pH i profilerna GV9-3-2 och GV8-11-4.

I profilen GV8-11-4 ligger pH-värdet på ungefär samma nivå (4,7-4,9) i samtliga rör. Metallhalterna är högst i det mittersta röret, GV11 och näst högst i det nederst belägna röret, GV4.

I figur 14 redovisas profiler för kobolt, koppar och pH från Hyttan och Sohlbergsfältet. GV25 är beläget i ett slaggområde och GV23 och 24 är belägna nedströms samma område. Närheten till slaggen har en tydlig inverkan på metallhalterna, både kobolt- och kopparhalten är klart högre i GV25 än i GV23 och 24. pH-värdet är som lägst i GV25 vilket stämmer väl med de högre halterna i detta rör.

Även för grundvattenrören nedströms Sohlbergsfältet ses inverkan av närhet till gruvavfallet. Kopparhalten är högst i röret som är beläget närmast gruvfältet (GV16) och sjunker sedan i de två följande rören. Kobolthalten ligger på liknande låga nivåer i de tre rören.



Figur 14. Medelhalten för kobolt och koppar samt medelvärdet för pH i profilerna GV25-24-23 och GV16-15-14.

Sammanfattningsvis:

- Närheten till gruvavfallet har betydelse för halterna av kobolt och koppar grundvattnet. Speciellt tydligt är denna effekt i rören vid Hyttan (GV23-25) men liknande trender kan även ses för Holländarefältet och Sohlbergsfältet.
- För pH är denna effekt inte lika tydlig.

#### 4.6 Jämförelse med halter i stollgången och gruvvatten

Medelvärden och standardavvikelse (hela undersökningsperioden) för metallkoncentrationer och samtliga parametrar för stollgången samt ett värde på gruvvattnets metallinnehåll och parametrar ses i tabell 5. Schaktens lägen ses i figur 15. Intressant är att jämföra vattnet där med grundvattnet i området, eftersom gruvschakten och stollgången tillsammans med ytavrinningen utgör de största metallkällorna. Metallinnehållet i gruvvattnet och stollgången borde således kunna återspeglas i grundvattnet.

Varken pH, konduktivitet eller redox i stollgången avviker från motsvarande värden i grundvattenrören. Vad gäller metaller ligger halterna av järn, svavel och mangan på samma nivåer i stollgången som i grundvattnet. Arsenikhalten i stollgången har en standardavvikelse, som är högre än medelvärdet, vilket gör resultatet svårtolkat. Kobolt- och kopparhalterna i stollgången är höga, dock inte så höga som i till

exempel GV6 (6400 respektive 12200 µg/l). Kobolthalten är ungefär lika hög som i GV4 (1190 µg/l) och kopparhalten ligger på ungefär samma nivå som GV11 (6790 µg/l). Zink och framförallt bly uppvisar högre halter i stollgången än i grundvattenrören.

**Tabell 5.** Medelvärde och standardavvikelse för samtliga parametrar och metallhalter i stollgången och gruvvattnet samt antal analyserade metallprov. Flöde (l/min) avser flödet i stollgången och nivå (m under vattenytan) avser gruvvattenprovernas läge. Fet och kursiv anger halva värdet för detektionsgränsen.

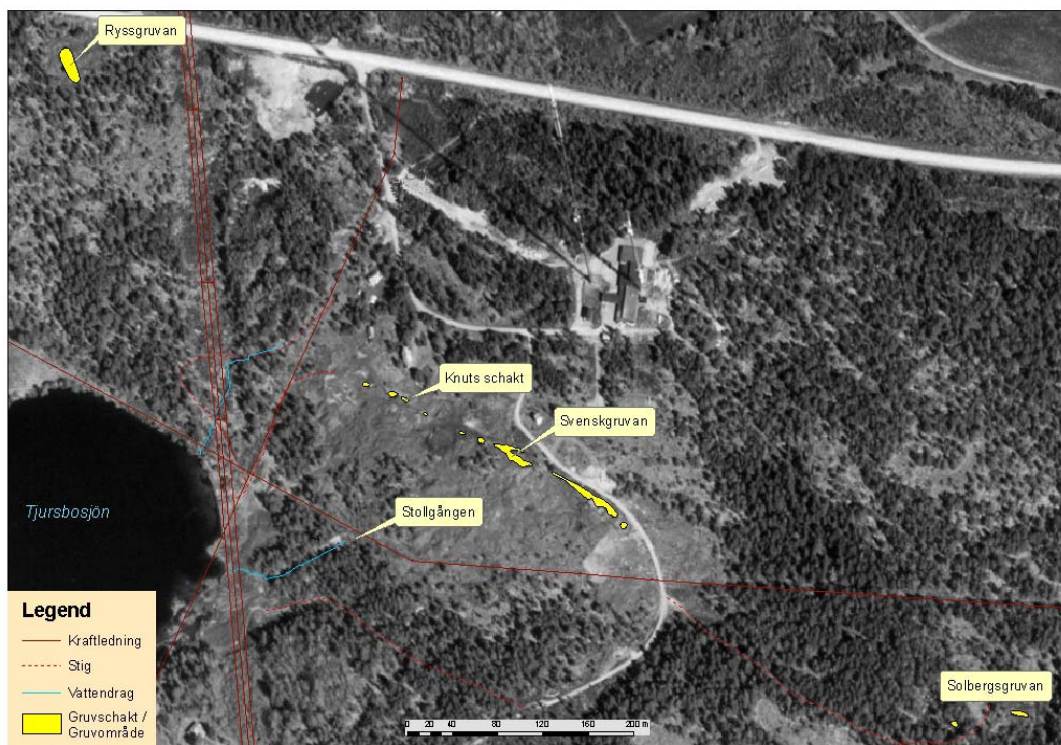
Objekt	Flöde alt. nivå	Temperatur	pH	Konduktivitet	Redox	Antal mätn
		[° C]		[µS/cm]	[mV]	
Stollgången	32±14	6,4±1,0	5,3±0,3	120±7,5	340±55	58
Knuts schakt	0	8,9	5,4	100	220	1
	9,5	7,7	5,6	100	270	
	25	7,9	5,6	100	260	
Ryssgruvan	0	15	4,7	61	280	1
	10	13	4,8	57	300	
Solbergsgruvan	0	16	4,6	41	250	1
	24	8,4	4,6	43	330	
Svenskgruvan	5	8,8	5,4	120	270	1
	15	7,9	5,4	270	270	
	25	8,1	5,4	97	250	
	35	7,8	5,2	98	200	
	45	8,1	5,5	98	280	
	65	7,9	5,4	110	270	

Objekt	Fe	S	As	Co	Cu	Mn	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
Stollgången	0,05±0,05	13±0,6	0,2±0,3	1100±79	6600±400	130±6,1	390±30	240±28
Knuts schakt	0,1	10	0,9	850	5100	110	410	240
	0,3	10	1,9	840	5000	110	400	260
	2,8	10	4,7	84	5300	110	590	290
Ryssgruvan	0,03	5,4	0,7	22	5700	64	1100	49
	0,2	5,4	0,5	19	5800	66	1100	80
Solbergsgruvan	0,1	3,1	0,2	12	760	36	75	170
	1,5	3,6	0,2	13	1300	39	230	240
Svenskgruvan	0,2	12	<i>0,05</i>	910	6000	130	530	290
	0,3	12	0,3	920	5900	120	570	280
	0,1	12	<i>0,05</i>	930	6000	130	570	280
	0,1	12	<i>0,05</i>	920	5900	130	580	300
	0,2	12	<i>0,05</i>	920	5900	120	530	280
	0,3	12	0,6	920	5800	120	520	280

pH-värdet är lägre i Ryssgruvan och Solbergsgruvan än i Knuts schakt (4,6-4,8 jämfört med 5,4-5,6), vilket även är lägre än i nedströms belägna grundvattenrör (det vill säga GV20-21 respektive GV14-16). Konduktivitet- och redoxvärdena stämmer överens mellan gruvvattnet och grundvattnet. Järn uppvisar

högre halter i gruvvattnet, speciellt på djupare nivåer, än i motsvarande grundvattenrör. Svavel och mangan har generellt liknande halter i gruvvattnet och grundvattnet. Arsenikkoncentrationen är något högre i vattnet från Knuts schakt än i de andra gruvvattnen. I jämförelse med grundvattenrören är halterna i Knuts schakt något högre, speciellt på djupare nivåer.

Kobolthalten i Knuts schakt och Svenskgruvans vatten är lägre än i de flesta rören kring Holländarefältet. Vattnet i Solbergsgruvan har kobolthalter på ungefär samma nivå som GV14 (9 µg/l), vilket är det rör som uppvisar lägst halt av GV14-16. Vattnet i Ryssgruvan har något högre halt av kobolt än motsvarande grundvattenrör. Vad det gäller koppar har Svenskgruvans vatten högre halter än Knuts schakt, dock är halterna inte lika höga som i GV6. Ryssgruvan uppvisar nästan lika höga kopparhalter som Svenskgruvan, vilket inte avspeglar sig i grundvattenrören belägna nedströms gruvan (5700-5800 µg/l i gruvan jämfört med 4-46 µg/l i grundvattnet). Även Solbergsgruvans vatten ligger något högre än motsvarande grundvattenrör för koppar, dock är skillnaden inte lika påtaglig som för Ryssgruvan. Blyhalten är generellt klart högre i gruvvattnet än i grundvattnet, speciellt tydlig är skillnaden mellan Ryssgruvan och grundvattnet där (1100 µg/l i gruvvattnet jämfört med 0,03-0,17 µg/l i grundvattnet). Även zinkhalterna är generellt något högre i gruvvattnet.



**Figur 15.** Karta som visar gruvschaktens samt stollgångens lägen. Copyright Lantmäteriet 2000-05-08. Ur SverigeBilden™.

Sammanfattningsvis:

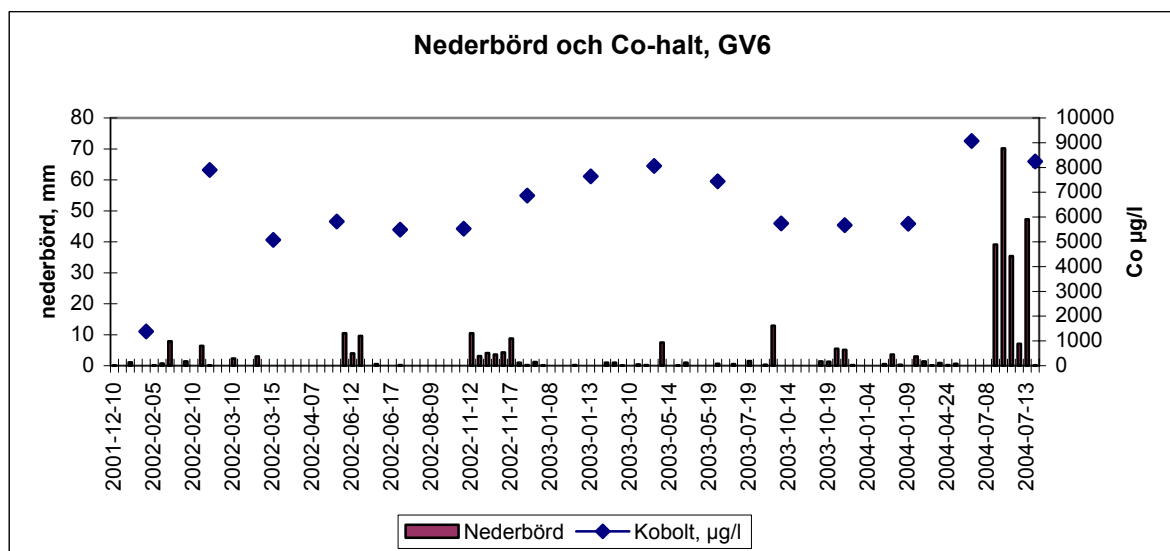
- Halterna av bly och zink är klart högre i stollgängen än i närliggande grundvattenrör.
- Kobolt- och kopparhalterna i schakten på Holländarefältet är inte högre än halterna i GV6.
- Ryssgruvan har klart högre koppar- och blyhalter än motsvarande grundvattenrör.

#### 4.7 Påverkan av nederbörd och Tjursbosjöns vattenstånd på grundvattnet

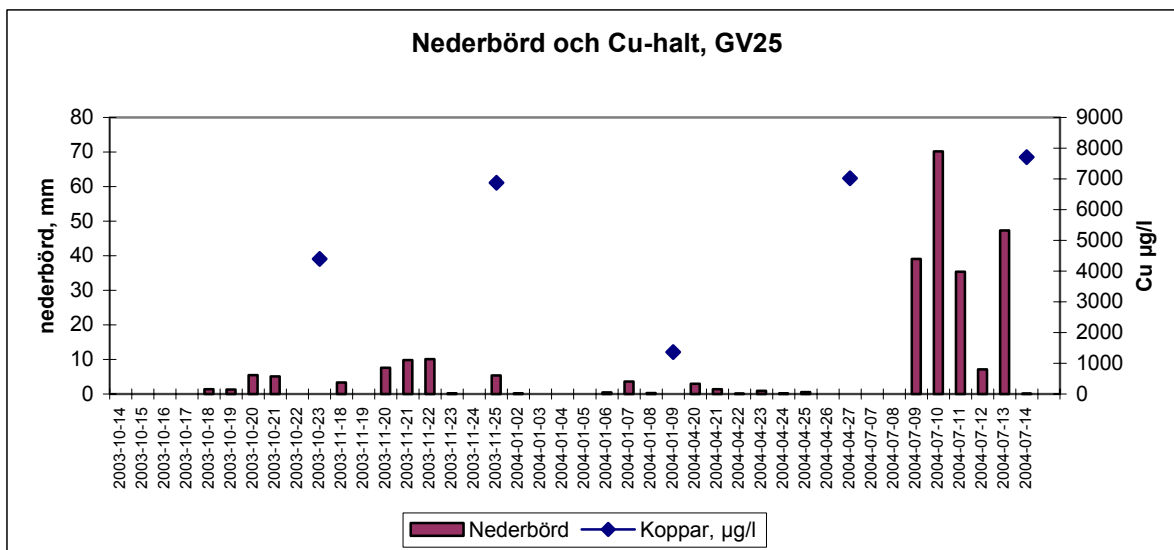
I figur 16-17 redovisas kobolt- respektive kopparhalt samt nederbörds mängden (dygnvis) en vecka före aktuellt provtagningstillfälle. Höga kobolthalter i GV6 (figur 16) kan noteras i samband med den kraftiga nederbörden sommaren 2004. Dock avviker inte den uppmätta halten vid det aktuella provtagningstillfället (040714) speciellt mycket från höga mätvärden i samband med mindre nederbörd, exempelvis 040427 och 030313.

Samma sak som för kobolt i GV6 gäller för koppar i GV25. Höga halter kan noteras i samband med den kraftiga nederbörden sommaren 2004, men höga halter kan även noteras vid andra tillfällen, exempelvis 031125.

Sannolikt påverkar inte nederbörden halterna i grundvattnet direkt utan via ett indirekt samband. Troligen genom att en ökad nederbörd ger en höjning av grundvattennivån, vilket sedan resulterar i en ursköljning av sekundärt fastlagda metaller (se vidare i kapitel 5).

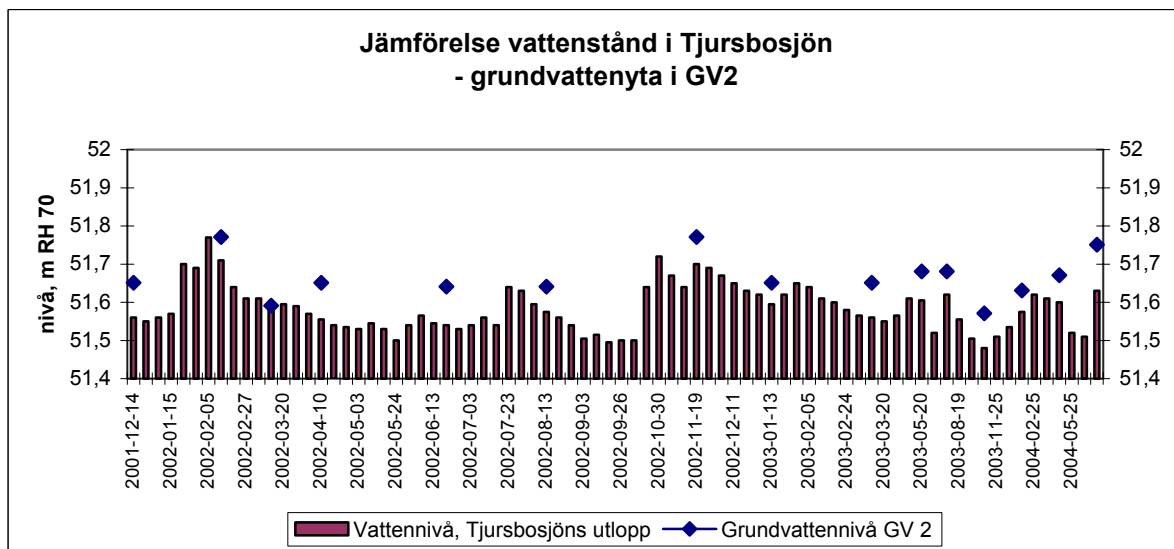


Figur 16. Kobolthalten i GV6 samt dygnsnederbörden en vecka före provtagningstillfället.



Figur 17. Kopparhalten i GV25 samt dygnsnederbörden en vecka före provtagningstillfället.

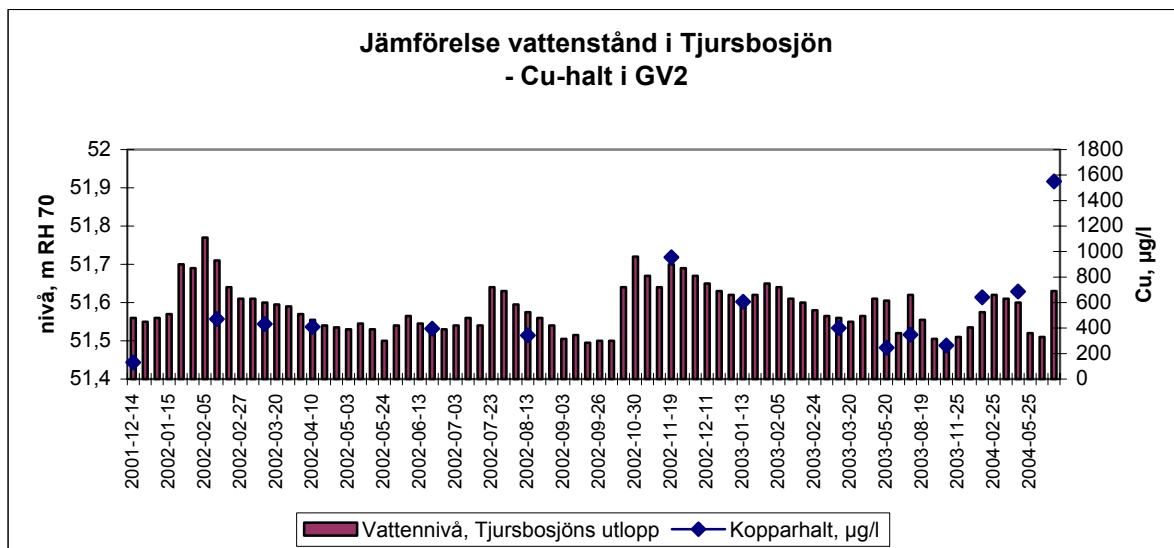
Grundvattnet i rören belägna på stranden närmast Tjursbosjön påverkas sannolikt i stor utsträckning av vattnet i sjön. Ett exempel på detta redovisas i figur 18, där grundvattennivån i GV2 och Tjursbosjöns vattenstånd redovisas i tiden. Sambandet mellan de två variablerna är inte perfekt men en viss överensstämmelse finns mellan hög grundvattenyta och högt vattenstånd i sjön, exempelvis 020205 och 021119. En underliggande faktor är nederbördsmängden, vilken påverkar båda parametrarna.



Figur 18. Grundvattennivån i GV2 och vattenståndet i Tjursbosjön analyserade i tiden.

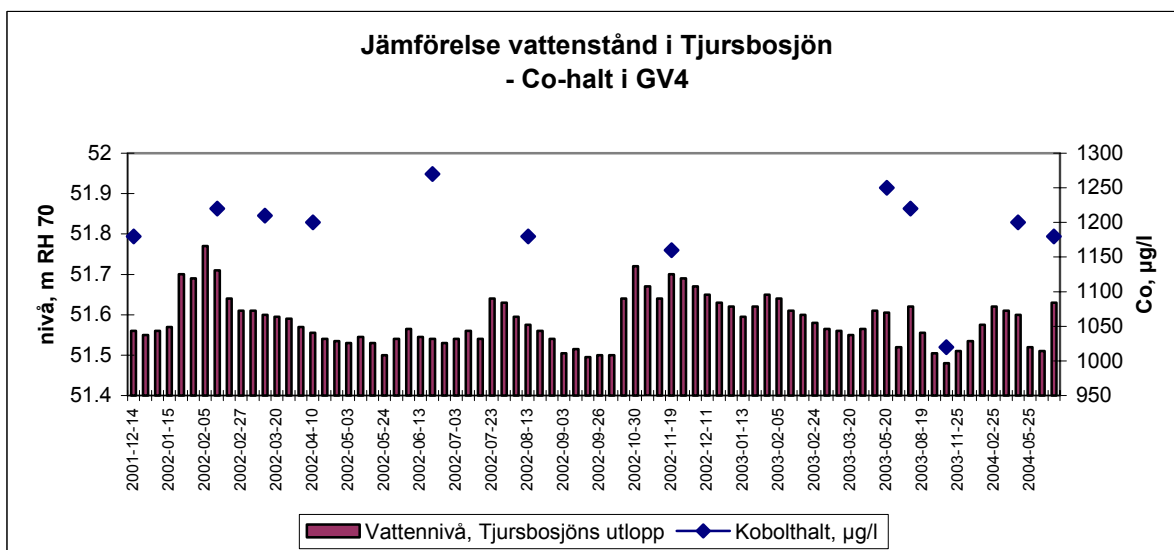
I figur 19-20 redovisas kobolt- och kopparhalten i grundvattnet (GV2 och 4) tillsammans med Tjursbosjöns vattennivå. Kopparhalten i GV2 uppvisar ett visst samspel med sjöns vattennivå, speciellt ses detta i perioden 021119-040427, då ett högt vattenstånd korrelerar med en hög halt i grundvattnet. Eftersom Tjursbosjöns vatten inte är speciellt metallrikt (i jämförelse med andra källor till grundvattnet, exempelvis ytavrinning från varpen och stollgången) så bidrar sannolikt inte ett ökat inflöde av

sjövatten till grundvattenrören vid stranden med att höja metallhalterna direkt. Däremot är det troligt att ett högre vattenstånd i sjön påverkar metallhalterna indirekt genom att bidra till att grundvattennivån höjs. En höjning av grundvattennivån ger sedan en ursköljning av fastlagda metaller (se vidare kapitel 5).



Figur19. Kopparhalten i GV2 och Tjursbosjöns vattenstånd analyserade i tiden.

Det är svårt att avgöra hur stor ursköljningseffekt som fås via sjöns vatten. GV4 och 5, som också är belägna nära sjön uppvisar inte lika tydliga samband med Tjursbosjöns vattenstånd, se figur 20.



Figur 20. Kobolthalten i GV4 och Tjursbosjöns vattenstånd analyserade i tiden.

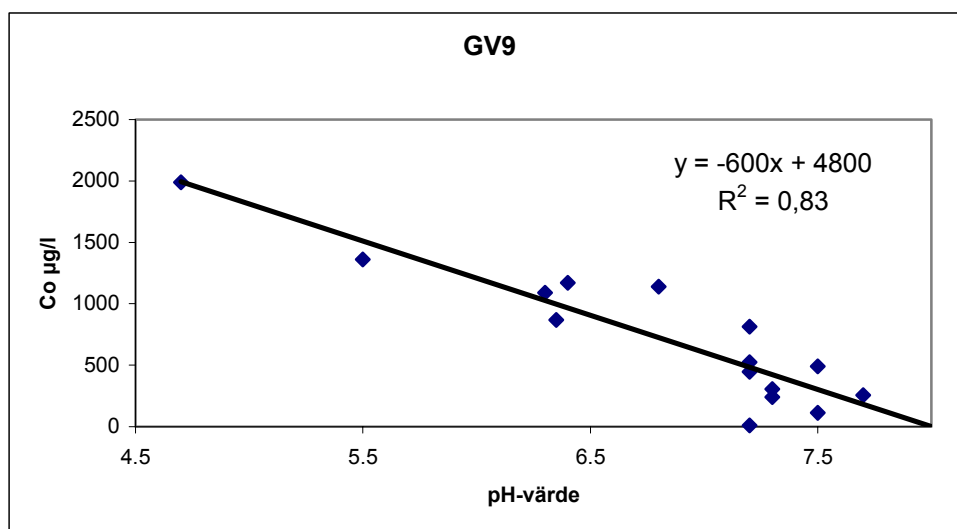
Sammanfattningsvis:

- Ett svagt samband mellan kobolt- och kopparhalterna i grundvattnet och nederbördsmängden finns.
- Vattenståndsförändringar i Tjursbosjön påverkar troligtvis metallhalten i grundvattnet i GV2 genom att förstärka ursköljningen.

## 5 GRUNDVATTNETS GEOKEMI

### 5.1 Analys av grundvattendata

Dataanalysen har genomförts med syfte att finna samband mellan metallhalter och uppmätta parametrar (grundvattennivå, temperatur, pH, konduktivitet och redox) och mellan olika metaller. Erhållna samband kan bland annat ge information om geokemiska processer, som exempelvis kan begränsa de lösta halterna, och vilka mineral som vittrar.



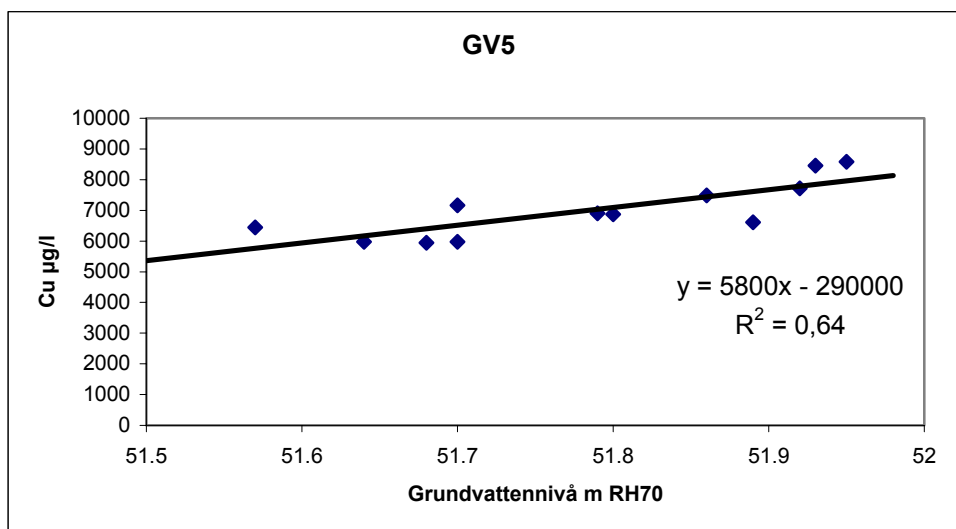
**Figur 21.** Kobolthaltens samband med pH-värdet i GV9.

#### 5.1.1 Parametersamband

Järn, svavel och mangan uppvisar enstaka kopplingar till de olika parametrarna. Kopplingarna visar dock inte alltid samma för olika rör, det vill säga i ett rör ökar metallhalten med ökat parametervärde och i ett annat är det tvärtom. Det gäller till exempel järn och temperatur, järnhalten ökar med ökad temperatur för två rör, GV3 och GV5, som är belägna på stranden och tvärtom för GV24 och GV25, belägna vid Hyttan intill Torsfallsån.

I tre av rören minskar järnhalten med ökad konduktivitet. Liknande samband mellan metallkoncentration och konduktivitet finns även för kobolt, koppar och zink i vissa rör. Svavelhalten ökar däremot med ökad konduktivitet för GV2, 3, 5, 6, 9 och 17 plottade tillsammans. Samtliga dessa rör är belägna på Holländarefältet. Sambandet är relativt starkt med ett  $R^2$ -värde på 0,67. Grundvattenrören vid Hyttan intill Torsfallsån uppvisar dock ett motsatt samband med konduktiviteten. Manganhalten i grundvattnet vid Hyttan ökar med ökande konduktivitet,  $R^2=0,51$  för GV23-25 plottade tillsammans.

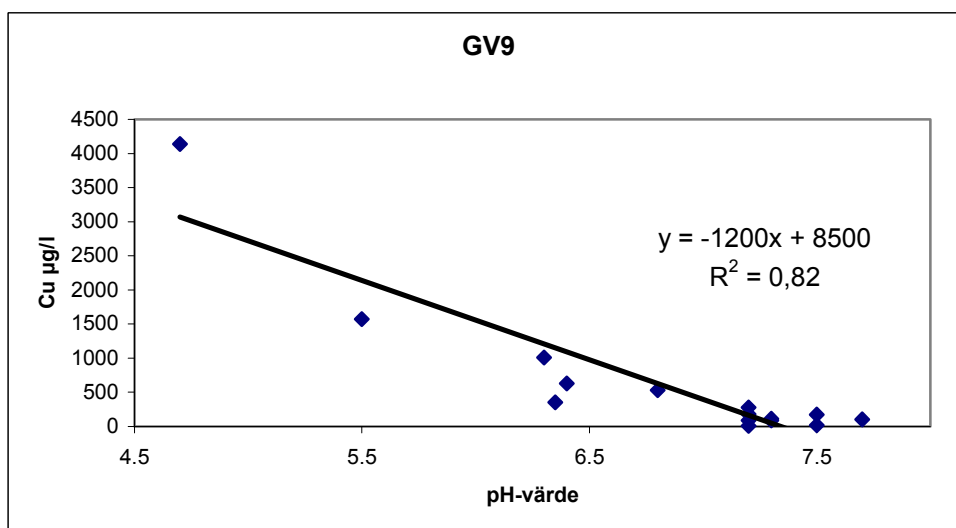




**Figur 22.** Kopparhaltens samband med grundvattennivån i GV5.

I figur 21 redovisas hur halten av kobolt i GV9, beläget i skogsslutningen minskar med ökat pH-värde,  $R^2 = 0,83$ . En minskning av kobolthalten med högre pH återfinns även i GV6, 24 och 25.

I tre av rören, GV6, 9 och 25, uppvisar kobolthalten samband med grundvattennivån. En höjning av grundvattennivån ger en ökad koncentration av kobolt. Ett liknande samband mellan metallkoncentration och grundvattennivå finns även för koppar (figur 22).  $R^2$ -värdet för figur 22 blir 0,64 efter att en avvikande mätning (040427, vilken var klart högre än övriga mätningar, sannolikt på grund av att kolloider passerat filtret) tagits bort. GV6, 17, 24 och 25 uppvisar också en ökande kopparhalt med ökad grundvattennivå, exempelvis  $R^2 = 0,82$  för GV25. En ursköljningseffekt tycks förekomma för koppar och kobolt.



**Figur 23.** Kopparhaltens samband med pH-värdet i GV9.

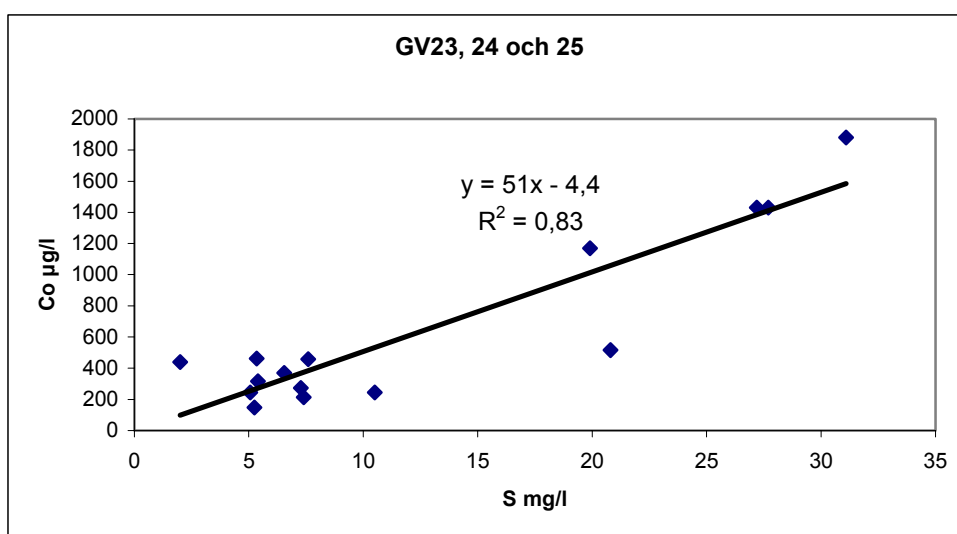
Analogt med kobolt finns ett samband mellan kopparhalt och pH-värdet i vissa rör. GV6, 9 och 25 uppvisar alla en minskning av kopparkoncentrationen med ökat pH. Bäst överensstämmelse uppvisar GV9 med  $R^2 = 0,82$ , vilket ses i figur 23. Även zink uppvisar relativt goda samband med pH, exempelvis i GV9.

Sammanfattningsvis:

- Tydliga samband mellan metallkoncentration och pH-värde finns för kobolt, koppar och zink.
- För kobolt och koppar gäller att en höjning av grundvattennivån ger en ökad metallhalt i grundvattnet.

### 5.1.2 Mineralsamband - vittring

Mineralsamband konstrueras för att påvisa samband mellan förekommande sulfidmineral. Ett samband mellan två element, vilka förekommer tillsammans i ett mineral, indikerar att vittring av mineralet sker. De genomförda mineralplottarna visar inte på några speciellt starka samband mellan järn och svavel. Däremot förekommer det ett samband mellan svavel och kobolt, koppar, zink samt till viss del bly i vissa grundvattenrör. Sambandet mellan kobolt- och svavelhalten i GV23, 24 och 25 redovisas i figur 24. För dessa rör verkar det finnas en stark koppling mellan kobolt och svavel, vilket ses på till exempel  $R^2$ -värdet. Av rören vid Holländarefältet uppvisar GV2, som återfinns på stranden och 17, beläget nedanför varpen på berget, liknande samband.

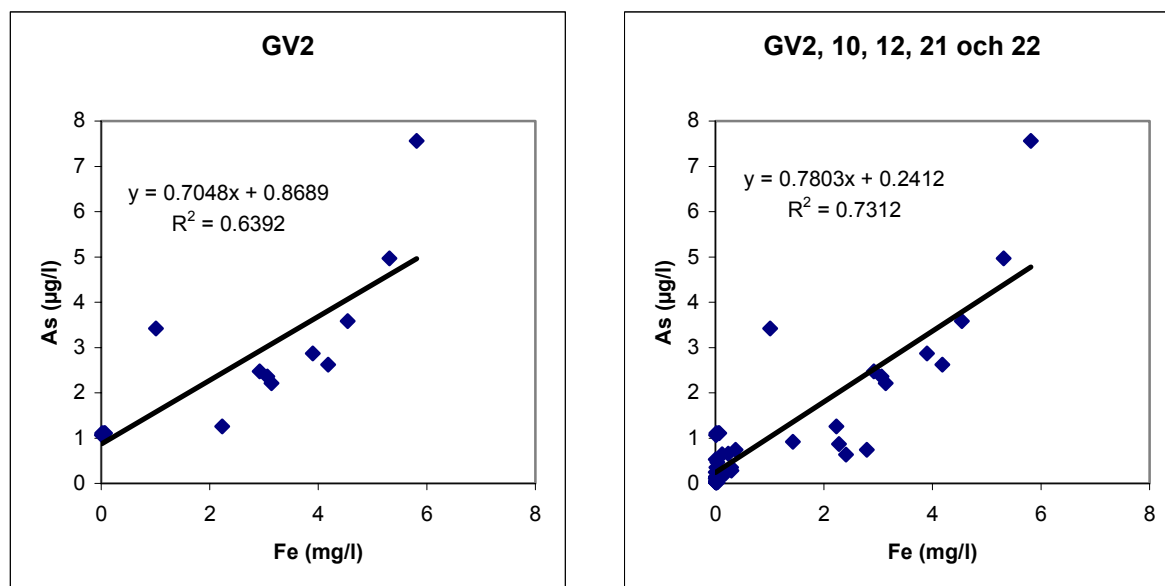


Figur 24. Sambandet mellan kobolt- och svavelhalten i GV23, 24 och 25.

Även koppar- och zinkhalten uppvisar samband med svavel i rören vid Hyttan,  $R^2 = 0,75$  och  $0,77$  för koppar respektive zink. Av rören belägna vid Holländarefältet finns det koppling mellan koppar och svavel i GV3 och 17 samt mellan zink och svavel i GV2. Bly uppvisar enstaka samband med svavel. En ökning av blyhalten med ökad svavelhalt återfinns i GV13 och 24. Arsenik uppvisar endast svaga samband med svavel. Däremot finns en koppling mellan arsenik och kobolt i tre rör, GV13, 17 och 23.

Med ledning av tidserierna för arsenik och järn kan ett antal rör väljas ut för att studera sambandet mellan dessa två element. I figur 25 visas att sambandet mellan järn och arsenik är relativt starkt, med

ett  $R^2$  på 0,64 för GV2 samt 0,73 för GV2, 10, 12, 21, 22 analyserade tillsammans. I båda figurerna är en avvikande mätning borttagen (040109), vilken låg klart högre än övriga mätningar. Sambandet indikerar att arsenik i stor utsträckning styrs av järn, sannolikt genom adsorption. Vittring av arsenikkis (FeAsS) är sannolikt inte en orsak till sambandet eftersom det mineralet inte förekommer i speciellt stor omfattning i avfallet vid Gladhammars gruvfält (se *Projekt Gladhammars gruvor delrapport 2004:03 – Karakterisering av gruvavfall*).



**Figur 25.** Sambandet mellan järn och arsenik i GV2 och GV2, 10, 12, 21 och 22 tillsammans.

Sammanfattningsvis:

- Kobolt, koppar och zink uppvisar samband med svavel, vilket indikerar vittring av respektive sulfidmineral.
- Järn och arsenik uppvisar samband med varandra i flera grundvattenrör.

## 5.2 Geokemisk modellering

Geokemisk modellering har utförts med hjälp av programmet PHREEQC (Parkhurst, 1995) med MINTEQ-databasen (Allison *et al.*, 1991). Programmet är utvecklat för att utföra geokemiska beräkningar av vattenmiljöer. I den här undersökningen har speciering, beräkning av mättnadsindex (SI) samt blandningsmodellering utförts.

Speciering genomförs för att avgöra i vilken form de olika metallerna föreligger. Detta är viktigt eftersom bland annat metallernas toxicitet och biotillgänglighet varierar med vilken form de återfinns i. Exempelvis är As(III) mer toxisk för människan än As(V) (Benjamin & Honeyman, 2000). En annan viktig aspekt är elementens löslighet, vilken också varierar med specieringen. Till exempel är Fe(II) mer löslig i vatten än Fe(III).

SI anger om ett mineral förekommer i löst eller utfälld form (Clark & Williams Jr, 1991). Om SI är negativt föreligger mineralet i löst form (omättad lösning), medan ett positivt SI anger att mineralet faller ut (mättad lösning). Ett SI nära noll indikerar jämvikt mellan mineralet och lösningen. I den här

undersökningen antas mineral med  $SI > 1$  föreligga i utfälld form medan ett  $SI$  mellan  $-1$  och  $1$  anger att mineralet och lösningen är i jämvikt med varandra.

Utifrån  $SI$  kan slutsatser dras om vilka mineral som är stabila och därmed styr koncentrationerna av olika metaller. Vidare fås indikationer på vilka processer, till exempel adsorption och utfällning, som kan reglera respektive metalls koncentration i lösningen.  $SI$  är en parameter som används flitigt vid studier av vatten i anslutning till gruvmiljöer (exempelvis Dubrovsky *et al.*, 1985, Clark & Williams Jr., 1991, Blowes *et al.*, 1992 och Holmström *et al.*, 2001).

Jämviktsberäkningar utifrån termodynamiska principer, såsom  $SI$  och speciering bevisar inte exakt vad som praktiskt sker i en lösning (Blowes & Jambor, 1990). Resultaten är av teoretisk natur och bör istället användas mer som indikationer och pusselbitar för att få ihop och stärka slutsatserna om vilka processer som kan ske.

Tre körningar med data från GV2, 3, 5, 6, 9, 13, 17, 23, 24 och 25 genomfördes. Median samt undre och övre gräns på 95 %-igt konfidensintervall av halterna användes som indata. Konfidensintervallen beräknades enligt Wilcoxon's teckenrangtest, vilket är ett icke-parametriskt test. Kobolt finns inte med i beräkningarna eftersom det elementet saknas i MINTEQ-databasen.

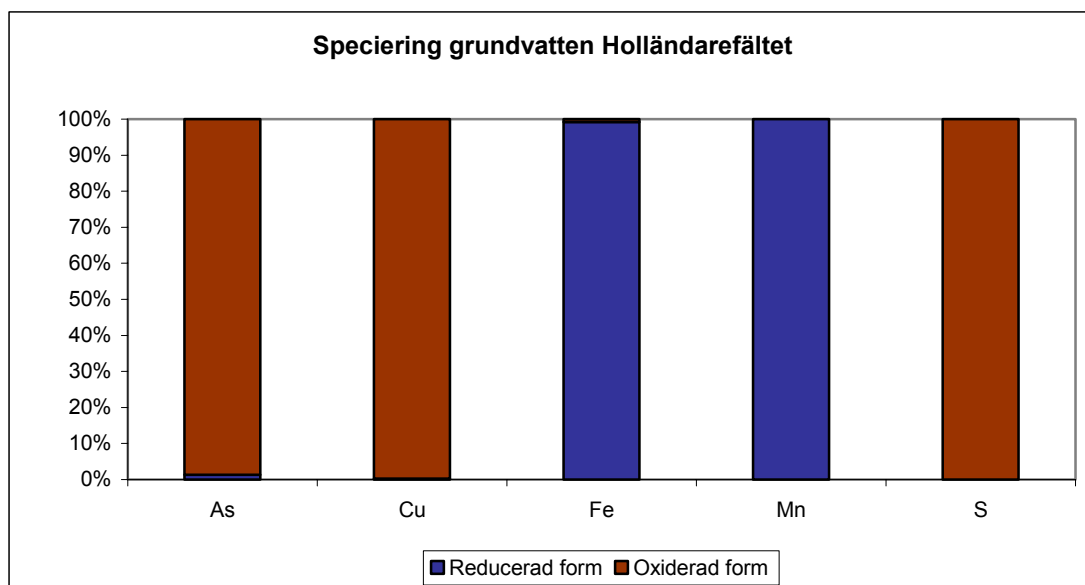
En blandningsmodellering har också genomförts. Blandningsmodelleringen genomfördes med syftet att försöka återskapa grundvattnets sammansättning och bedöma huruvida inblandning av sjövattnet är betydelsefullt avseende grundvattnets sammansättning. Modelleringen fokuserades på rören belägna på stranden (GV2, 3 och 5). Vatten från Tjursbosjön blandades med vatten från stollgången i följande fraktioner: 80 % stollgång: 20 % sjövattnet, 65 %:35 %, 60 %:40 %, 50 %:50 %, 35 %:65 % och 10 %:90 %. För att få ett representativt värde på sjöns innehåll användes data från mätpunkten Tjursbosjöns utlopp. Medelvärden för respektive ämne användes vid modelleringen. De resultat som modellen räknade fram jämfördes sedan med aktuella värden i grundvattenrören.

### 5.2.1 Speciering

Generellt visar specieringen av järn, svavel, mangan, arsenik, koppar, bly och zink att för dessa element är proportionen joner och föreningar i stort lika i samtliga undersökta rör. För flera av metallerna dominerar jonformen.

Järn föreligger främst i reducerad form (Fe(II)) i grundvattnet, se figur 26 och den vanligaste jonen är  $Fe^{2+}$ . För den oxiderade formen (Fe(III)) är  $Fe(OH)_2^+$  den mest förekommande jonen. Även mangan föreligger främst i reducerad form (Mn(II)), figur 26. Drygt 90 % av jonerna utgörs av  $Mn^{2+}$ . Av de mer oxiderade formerna återfinns en mindre andel som Mn(III), medan Mn(VI) och Mn(VII) inte förekommer. Svavel uppvisar ett motsatt beteende jämfört med järn och mangan, den oxiderade formen (S(VI)) dominerar helt (främst i form av sulfatjoner,  $SO_4^{2-}$ ), medan den reducerade formen (S(-II)) inte alls förekommer (figur 26). Metallsulfater såsom  $CaSO_4$  och  $CuSO_4$  förekommer till viss del.

Arsenik återfinns framförallt som As(V) (arsenat), figur 26.  $H_2AsO_4^-$  är den vanligaste jonformen, men även  $HAsO_4^{2-}$  förekommer. Arsenit (As(III)) föreligger nästan uteslutande som  $H_3AsO_3$ . Även koppar föreligger, enligt figur 26, främst i oxiderad form (Cu(II)).



Figur 26. Andel av respektive element som föreligger i oxiderad och reducerad form enligt specieringen.

Specieringen av bly i GV2 redovisas i tabell 6. Den vanligast förekommande jonen i vattnet är  $Pb^{2+}$ . I övrigt ses till exempel att  $PbSO_4$ ,  $PbOH^+$  och  $PbHCO_3^+$  återfinns i viss utsträckning. Vad gäller zink föreligger den främst i jonform ( $Zn^{2+}$ ) i grundvattnet. Sulfater och hydroxider förekommer, precis som för bly även för zink, exempelvis  $ZnSO_4$  och  $ZnOH^+$ .

Tabell 6. Speciering av bly i GV2. Median, undre gräns samt övre gräns betecknar de tre olika körningarna.

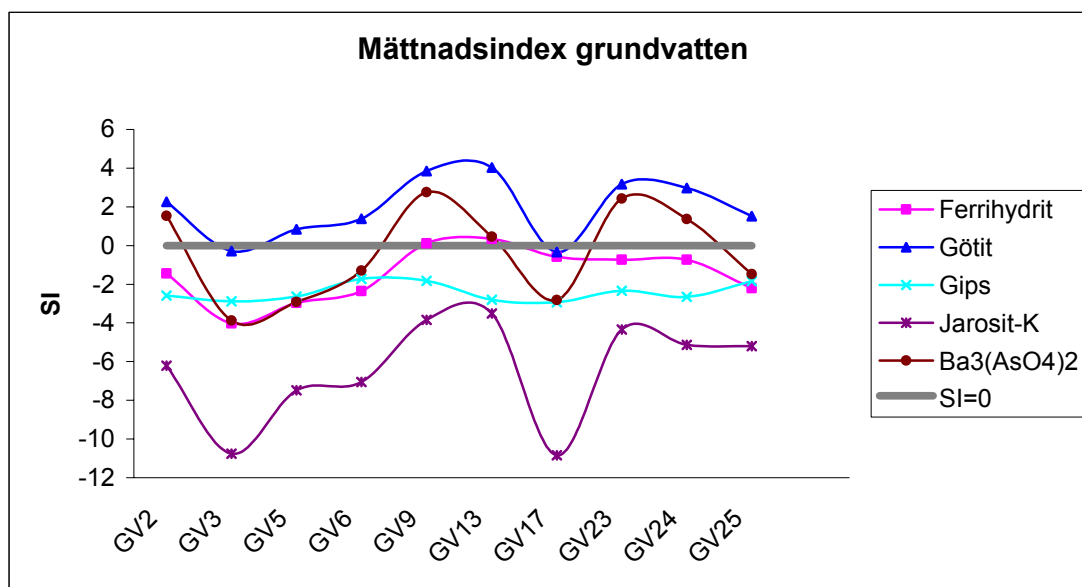
Pb	Molalitet (mol/kg)		
	Undre gräns	Median	Övre gräns
$Pb^{2+}$	$3,6 \times 10^{-9}$	$5,9 \times 10^{-9}$	$9,5 \times 10^{-9}$
$PbSO_4$	$3,6 \times 10^{-10}$	$6,8 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-9}$
$PbOH^+$	$5,7 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$2,1 \times 10^{-10}$
$PbCO_3$	$2,0 \times 10^{-11}$	$6,1 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-10}$
$PbHCO_3^+$	$2,1 \times 10^{-11}$	$5,8 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-9}$
$Pb(SO_4)_2^{2-}$	$4,4 \times 10^{-13}$	$10 \times 10^{-13}$	$1,9 \times 10^{-12}$
$Pb(OH)_2$	$1,9 \times 10^{-14}$	$3,8 \times 10^{-14}$	$9,6 \times 10^{-14}$
$Pb(CO_3)_2^{2-}$	$2,0 \times 10^{-17}$	$1,2 \times 10^{-16}$	$5,5 \times 10^{-14}$
$Pb_2OH^{3+}$	$5,4 \times 10^{-18}$	$1,6 \times 10^{-17}$	$5,2 \times 10^{-17}$
$Pb(OH)_3^-$	$2,0 \times 10^{-19}$	$4,5 \times 10^{-19}$	$1,5 \times 10^{-18}$
$Pb(OH)_4^{2-}$	$4,6 \times 10^{-25}$	$1,2 \times 10^{-24}$	$4,8 \times 10^{-24}$
$Pb_3(OH)_4^{2+}$	$1,4 \times 10^{-27}$	$1,1 \times 10^{-26}$	$1,3 \times 10^{-25}$
$Pb(HS)_2$	0,0	0,0	0,0
$Pb(HS)_3^-$	0,0	0,0	0,0
$\Sigma Pb$	$4,1 \times 10^{-9}$	$6,8 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{-8}$

Sammanfattningsvis:

- Den reducerade formen av järn och mangan dominerar i grundvattnet.
- För arsenik, koppar och svavel dominerar däremot den oxiderade formen.
- Bly och zink föreligger främst i ren jonform.

### 5.2.2 Mättnadsindex (SI)

Beräkningarna av mättnadsindex (SI) visar att grundvattnet uppför sig relativt lika över hela gruvområdet med avseende på järn- och aluminiumhydroxider/oxider. Se exempelvis figur 27, där SI för ferrihydrit, götit, gips, jarosit-K och  $Ba_3(AsO_4)_2$  redovisas. Till exempel är vattnet i samtliga rör i jämvikt eller övermättat avseende på götit, gibbsit och diaspor ( $AlOOH$ ). Även böhmit ( $AlOOH$ ) föreligger i jämvikt eller i utfälld form i flertalet rör. Svavel uppvisar också liknande beteende i grundvattnet inom området.  $Al_4(OH)_{10}SO_4$  samt alunitt ( $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) föreligger i jämvikt alternativt utfällda i samtliga grundvattenrör.  $AlOHSO_4$  föreligger i jämvikt med grundvattnet i GV3, 5, 6, 17 samt 25. Baryt ( $BaSO_4$ ) är i jämvikt med grundvattnet i samtliga rör utom GV13. I GV6 och 9 återfinns även sulfatföreningarna antlerit ( $Cu_3(OH)_4SO_4$ ) samt brokantit ( $Cu_4(OH)_6SO_4$ ) i jämvikt med vattnet. Vattnet i samtliga rör är övermättade med lermineralet kaolinit. De buffrande karbonatmineralen kalcit och dolomit har inte påträffats i något av rören i modelleringen. Dessa karbonater förekommer vid Gladhammars gruvfält, dock inte i någon större utsträckning. Grundvattnet är generellt undermättat avseende gips och jarosit-K (figur 27).



**Figur 27.** Mättnadsindex för ferrihydrit, götit, gips, jarosit-K och  $Ba_3(AsO_4)_2$  i grundvattnet vid Holländarefältet och Hyttan. Resultat från körningen med mediandata har använts.

I tabell 7 visas utvalda resultat från beräkningen av SI i GV2. Ett sekundärt mineral innehållande arsenik ( $Ba_3(AsO_4)_2$ ) återfinns i jämvikt med vattnet för den undre gränsen samt utfälld i median- och övre gränsskörningarna.  $Ba_3(AsO_4)_2$  har även konstaterats i GV6, 9, 13, 17, 23 samt 24 (figur 27). Ferrihydrit ( $Fe(OH)_3$ ) föreligger i jämvikt med grundvattnet i GV2 (endast övre gräns) samt GV9, 13 och 24. Ferrihydrit förekommer endast utfälld i GV13 (övre gräns).

Ett antal kopparmineral förekommer i GV6 och 9, nämligen antlerit, azurit ( $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ ), brokantit samt malakit ( $Cu_2(OH)_2CO_3$ ) i jämvikt med vattnet alternativt i utfälld form. Azurit och malakit är de enda karbonatmineralen, vars förekomst direkt kunnat konstateras i Gladhammar. De förekommer bl.a. som utfällningar inne i gruvan och i bäckfåran utanför stollgången.

Grundvattnet i GV2 är enligt modelleringen övermättat med plumbogummit ( $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2\text{Al}_5 \times \text{H}_2\text{O}$ ). Plumbogummit är det enda blyinnehållande mineral som påträffats. I samtliga övriga rör är vattnet övermättat eller i jämvikt med plumbogummit (figur 27).

Inga mineral innehållande mangan eller zink återfinns i tabell 7. Mangan i form av  $\text{MnHPO}_4$  har dock konstaterats i jämvikt med vattnet i GV6, 9, 13 och 23. Zink har påvisats i mineralet  $\text{ZnSiO}_3$ , som föreligger i jämvikt med vattnet i GV9 och GV24.

**Tabell 7.** SI för utvalda faser i GV2. Median, undre gräns samt övre gräns betecknar de tre olika modelleringarna.

Fas	SI			Kemisk formel
	Undre gräns	Median	Övre gräns	
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$			-0,9	$\text{Al}(\text{OH})_3$
$\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$	3,5	3,9	4,3	$\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$
Alunit	3,0	3,3	3,7	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	0,8	1,5	2,6	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$
Baryt	-0,4	-0,2	-0,2	$\text{BaSO}_4$
Böhmit	0,4	0,6	0,9	$\text{AlOOH}$
Diaspor	2,3	2,5	2,7	$\text{AlOOH}$
Ferrihydrit			-0,8	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Gibbsit	0,5	0,7	0,9	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Götit	1,6	2,3	3,0	$\text{FeOOH}$
Kaolinit	5,8	6,3	6,7	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Lepidocrocit	1,5	2,1	2,8	$\text{FeOOH}$
Plumbogummit	1,0	2,0	3,0	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Sammanfattningsvis:

- Grundvattnet är generellt övermättat med järn- och aluminiumhydroxider/oxider.
- Enstaka sekundära arsenik-, koppar-, bly- och zinkmineral förekommer i utfälld form.

### 5.2.3 Blandningsmodell

Utvalda resultat från blandningsmodelleringen av GV2, beläget på stranden, redovisas i tabell 9. Modelleringens framräknade värden i kolumn 3 till 5 ska jämföras med de uppmätta värdena i kolumn 2. Med sjøvatten avses Tjursbosjön. Data som representerar sjöns innehåll är hämtade från provpunkten belägen vid Tjursbosjöns utlopp. Data för de aktuella elementen från den provpunkten redovisas i tabell 8.

**Tabell 8.** Medelhalter och standardavvikelse för järn, svavel, arsenik, koppar, mangan, bly och zink i provpunkten belägen vid Tjursbosjöns utlopp. Halterna har använts som indata vid blandningsmodelleringen, som ett mått på Tjursbosjöns innehåll av dessa element.

Element	Tjursbosjöns utlopp medel±std.av. (40 prover)
[mg/l]	
Fe	0,088±0,049
S	3,3±0,2
[µg/l]	
As	0,41±0,20
Cu	74,2±7,6
Mn	19,6±29,5
Pb	1,82±0,77
Zn	8,6±1,9

Mangan, svavel och zink stämde väl överens (samma tiopotens) med verkligheten i modelleringen. Dock ger olika blandningsfraktioner bäst överensstämmelse i olika modelleringar. För mangan ger en övervägande andel stollgångsvatten bäst resultat, medan motsatsen gäller för zink. Svavel uppvisar bäst överensstämmelse mellan de modellerade och de uppmätta mängderna i 50-50-blandningen. Allmänt är det svårast att få framförallt bly, men även koppar, att stämma överens mellan framräknade och uppmätta värden. Blyhalten blir alltid högre i blandningsmodellen än i det aktuella grundvattnet. Kopparhalten blir låg i modellen jämfört med GV5 och hög jämfört med GV2 och 3.

**Tabell 9.** Utvalda resultat från blandningsmodelleringen av GV2. Sjövattnet avser Tjursbosjön. I tredje kolumnen återges uppmätta mängder i GV2. I kolumn 4 till 6 står framräknade mängder. Kolumn 4-6 ska jämföras med kolumn 3.

Element, mol	GV2	80% Stollgång 20% Sjövattnet	50% Stollgång 50% Sjövattnet	35% Stollgång 65% Sjövattnet
As	$3,4 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-9}$	$3,7 \times 10^{-9}$	$4,2 \times 10^{-9}$
Cu	$7,1 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-5}$
Fe	$5,2 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-7}$	$9,0 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-6}$
Mn	$2,4 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-6}$
Pb	$6,8 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$9,5 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-7}$
S	$2,9 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$
Zn	$1,1 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-6}$

## 6 DISKUSSION

Generellt kan pH-värdet i grundvattnet vid Gladhammars gruvfält betraktas som relativt högt i jämförelse med andra gruvområden, till exempel Dubrovsky *et al.* (1985) som anger pH-värden ner mot 4 i grundvattnet vid gruvområdet i Elliot Lake, Kanada. Detta beror sannolikt på att det förekommer flera malmmineral, som inte direkt är syraproducerande, till exempel zinkblände och blyglans. Dessutom förekommer inte pyrit i så stor omfattning (*Projekt Gladhammars gruvor delrapport 2004:03*), vilket delvis kan förklara avsaknaden av samband mellan järn och svavel, som annars kan förväntas finnas i gruvavfallsmiljöer (jämför exempelvis Holmström *et al.*, 2001). Detta gör att en buffring av bildad syra sannolikt hinner ske vid den aktuella vittringshastigheten, trots att karbonathalten i avfallet är relativt låg. Att karbonater inte kunde observeras i fält eller förekommer vid



geokemisk modellering tyder på att de förbrukats (löser upp sig vid reaktion med syra). I de grundvattenrör där pH-värdet ligger under 5, till exempel GV3, är det troligt att karbonaterna förbrukats och därmed sker buffringen långsammare. Förutom karbonater är det även troligt att silikater står för en del buffertverkan, eftersom elementen kisel, natrium, kalium, magnesium och kalcium förekommer lösta i grundvattnet i tämligen höga halter. Däremot bedöms inte järn- och aluminiumhydroxider stå för någon större buffring, eftersom pH-värdet är för högt för att dessa mineral ska lösa sig. Dessutom visar modelleringen att grundvattnet generellt är övermättat med sådana mineral, exempelvis gibbsit och götit.

För vissa av metallerna har enstaka extrema avvikelser observerats, till exempel mätningen från 2004-01-09 i GV2, där järnhalten är 10 gånger högre än vid övriga mätningar. Anledningen till detta är sannolikt att kolloider har passerat filtret vid filtreringen av vattenprovet. Även aluminium uppvisar en extremt hög halt i denna mätomgång. Problem med extrema avvikelser på grund av kolloider har visats av bland annat Hall *et al.* (1996) och Kennedy *et al.* (1974). I gruvavfallssammanhang kan metallkoncentrationer i vatten påverkas exempelvis av järnmineral som föreligger som kolloider (Kimball *et al.*, 1995). Vidare ses effekten av adsorption av metaller till järn och aluminium tydligt i den här mätningen. Eftersom att halterna av arsenik och bly också är mycket höga i dessa prover tyder det på att dessa också är adsorberade till kolloiderna. Enligt Scracek *et al.* (2004) adsorberar t.ex. arsenik starkt till järnhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) med ett adsorptionsoptimum vid pH 4 för As(V) och pH 7 för As(III).

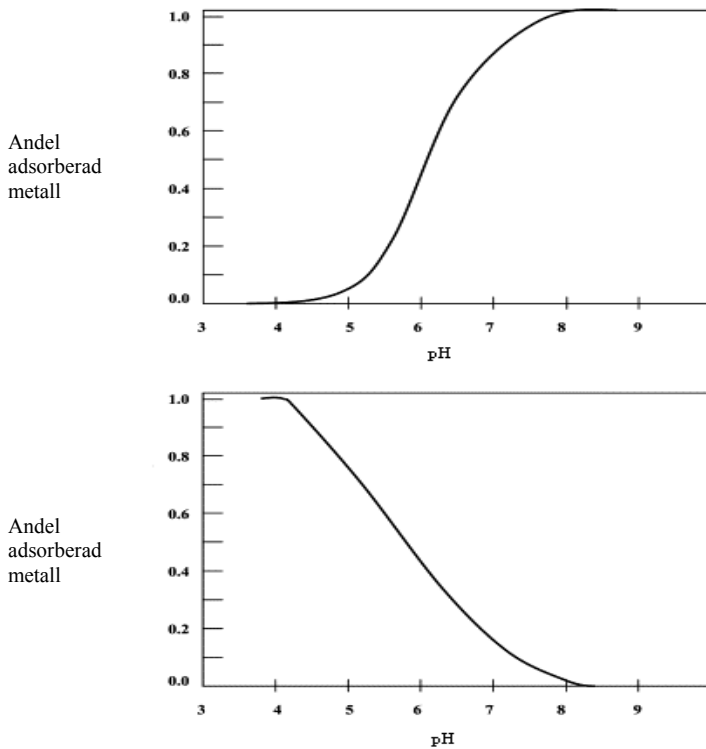
Det förekommer inga starka samband mellan de analyserade elementen och redox. Detta beror troligtvis på de stabila redoxförhållandena, som domineras av järn- och mangan-redoxpar. I järn-mangan-redoxzonen löses järn- och manganhydroxider upp (Champ *et al.*, 1979). Detta stämmer väl för mangan, eftersom den lösta manganhalten i vattnet är hög och inga manganhydroxider har kunnat påvisas i utfälld form vid modelleringen. Dessutom visar modelleringens speciering att mangan till största del föreligger i reducerad form (Mn(II)). Även järn återfinns främst i reducerad form (Fe(II)) i grundvattnet, vilket stämmer med egenskaperna för järn-manganzonen. Enligt de genomförda fältmätningarna ligger dock redox något högre än vad som gäller för just den zonen. Modelleringarna visar också på att järnoxidhydroxider bör vara stabila. Anledningen till att redoxmätningarna och fältresultaten inte visar på samma resultat som den geokemiska modelleringen är sannolikt att tillförlitliga mätningar av redoxpotentialen i praktiken är omöjliga att utföra (se exempelvis Nordstrom, 1977 och Back, 2001).

Den lösta halten av järn är relativt låg, vilket troligen beror på att malmen är fattig på järnsulfider. En ytterligare anledning till detta kan vara att alla järnhydroxider inte lösts upp, vilket indikeras av modelleringsresultaten, som visar att bland annat götit generellt faller ut. Att grundvattnet är övermättat med vissa järnhydroxider och inte manganhydroxider beror också på att mangan reduceras före (vid en högre redox) järn. Redoxpotentialen är alltså inte tillräckligt låg för att alla järnhydroxider skall kunna lösas upp.

De höga svavelhalterna i grundvattnet beror sannolikt på den rikliga förekomsten av sulfidmineral i avfallet (*Projekt Gladhammars gruvor delrapport 2004:03*). Vid oxidation av mineralen bildas sulfatjoner, som sedan kan nå grundvattnet. De högsta halterna återfinns följaktligen i rör belägna nära varp och slagg. Enligt specieringen förekommer ingen sulfid i vattnet, vilket sannolikt beror på att sulfatreduktion sker vid ett redox lägre än det som råder i grundvattnet. Detta kan även förklara de sekundära sulfatutfällningar, som påvisats i modelleringen.

Arsenikhalten i grundvattnet vid gruvområdet kan utifrån referensrörets värden och Naturvårdsverkets bedömningsgrunder betraktas som låg (1-5  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) (Naturvårdsverket, 1999), trots att innehållet i avfallet är betydande (*Projekt Gladhammars gruvor delrapport 2004:03*). Anledningen kan vara att arsenik, som frigjorts genom vittring, fastnar i en annan fas (adsorberar till järn- och aluminiumhydroxider) och därmed inte lämnar varpen. Detta indikeras av att ytavrinningens och stollgångens arsenikhalt är låg. På ytavrinning och gruvvatten finns endast två respektive en mätning tillgänglig, vilket gör dessa slutsatser får ses som indikationer. Djupt gruvvatten i Knuts schakt innehåller något högre halter av arsenik än grundvattnet. Detta förklaras av att gruvvatten, som bildar grundvatten, troligen späds ut, sannolikt med

nederbörden samt att fastläggning sker. Bestämningen av SI indikerar att grundvattnet är övermättat med flera järn- och aluminiumhydroxider/oxider (till exempel götit och gibbsit), som arsenik kan adsorbera till (exempelvis *Bowell, 1994, Smedley & Kinniburgh, 2002 och Sracek et al., 2004*). Detta tillsammans med sambanden mellan järn och arsenik (figur 25) tyder på att arsenik sannolikt styrs av järn och för att förstå arseniks geokemi i grundvattnet måste man därför förstå järn. Vidare visar även SI-beräkningarna för ett antal rör att ett sekundärt arsenikmineral kan förekomma i utfälld form, vilket kan vara ytterligare skäl till att de lösta halterna är lägre än förväntade. Specieringen visar att arsenik i huvudsak föreligger som arsenat ( $\text{As(V)}$ ), vilken är den minst toxiska formen för människan (*Benjamin & Honeyman, 2000*).



Arsenikhalten i grundvattnet kan öka om till exempel pH-värdet höjs, vilket gör att adsorptionen till järn- och aluminiumhydroxider/oxider minskar. Arseniks adsorption till partiklar följer ett pH-beroende enligt nedre grafen i figur 28.

Även en höjning av grundvattennivån kan tänkas förhöja den lösta arsenikhalten, eftersom redox då sjunker med upplösning av järnpartiklarna som följd.

**Figur 28.** Grafer som visar hur katjoners (överst) och anjoners (nederst) adsorption beror av pH (modifierad efter *Bradl, 2004*).

Gruvområdet vid Holländarefältet har klart påverkat grundvattnets innehåll av kobolt, eftersom samtliga grundvattenrör belägna där uppvisar högre halter än referensröret (GV13). Det är tydligt att närheten till varp och slagg påverkar halten av kobolt i grundvattnet (kartorna i figur 2 och 3 kapitel 4.2). De högsta kobolthalterna vid Holländarefältet återfinns nämligen i de två rör som är belägna närmast varpen (GV6 och 17) och vid Hyttan återfinns den högsta halten i röret beläget i slaggen (GV25). Att det är den vittrande varpen, som är orsaken till att grundvattnet är påverkat, visas av att ytavrinningen innehåller mycket kobolt. Dessutom indikeras att det är vittring av just koboltglans ( $\text{CoAsS}$ ), som sker via sambanden mellan kobolt och svavel samt kobolt och arsenik i några utav rören (bland annat GV17 och 25, se figur 24). Att molförhållandet mellan kobolt och svavel inte är 1:1 i figur 24 beror sannolikt på att svavel förutom från koboltglans även vittrar från andra sulfidmineral (pyrit, kopparkis etc.). Betydelsen av ytavrinningen från varpen till rören belägna i dess närhet förstärks av att gruvvattnet inte innehåller lika höga halter. För grundvattenrören belägna vid stranden kan orsaken till de höga kobolthalterna bland annat bero på vattentransport från stollgången, som innehåller relativt höga halter. Dessa är i nivå med kringliggande rör.

En tänkbar process för hur föroreningen av grundvattnet bl.a. avseende kobolt sker är desorption från sekundär anrikning genom en höjning av grundvattenytan, vilket tidigare visats ske i gruvavfallsmiljöer

av bland andra Boorman & Watson (1976) och Öhlander *et al.* (2001). Att denna process sker indikeras av kobolthaltens samband med grundvattennivån i tre av rören samt höga kobolthalter i grundvattenrör efter det kraftiga regnandet sommaren 2004. Det pH-beroende, som observerats i fyra grundvattenrör, följer teorin för hur adsorption av metaller beror av pH-värdet (övre grafen i figur 28). Det är alltså möjligt att adsorption är en process, som begränsar halten av lösta element t.ex. kobolt i grundvattnet. En sänkning av pH kan således få till följd att halterna ökar.

Koppar och kobolt verkar uppföra sig på liknande sätt i grundvattnet. De flesta rören uppvisar kopparhalter, som är klart högre än halterna i referensröret. Närheten till varp och slagg har stor betydelse även för kopparhalten, vilket visas av att de högsta halterna inom respektive område återfinns i rören belägna i närheten av upplagen. Ytavrinningens mycket höga kopparinnehåll förstärker den bilden. Sambandet mellan koppar och svavel i ett antal rör indikerar att vittringen av kopparkis ( $\text{CuFeS}_2$ ) i avfallet är orsaken till grundvattnets kopparinnehåll.

Knuts schakts och Svenskgruvans något lägre kopparinnehåll än motsvarande i de grundvattenrör belägna nära varpen (GV6 och 17) tyder på att gruvvattnet har mindre betydelse för halterna i dessa rör. Troligare är att gruvvattnet påverkar rören belägna närmare stranden mer. Dessa rör påverkas av gruvvattnet via bland annat stollgången, som också innehåller relativt höga kopparhalter. Det är anmärkningsvärt att Ryssgruvans mycket höga kopparhalter inte avspeglas i grundvattnet nedströms gruvan. Den troligaste förklaringen till detta är att grundvattenrören är placerade så att de inte har kontakt med gruvvatten från Ryssgruvan, det vill säga att berget är tätt eller att någon form av utspädning förekommer. Dock är avståndet från gruvan till rören relativt kort och haltskillnaden väldigt stor, vilket gör det senare alternativet mindre troligt.

Adsorption och utfällning verkar vara två processer, som kan begränsa halten av koppar i ett antal grundvattenrör. Att adsorption kan förekomma indikeras av sambandet med pH för vissa rör (figur 21 och 23) samt att järn- och aluminiumhydroxider föreligger i utfälld form enligt SI-beräkningarna (figur 27 och tabell 7), vilka koppar kan adsorbera till (till exempel Johnson, 1986, Kooner, 1993 och Bowell & Bruce, 1995). Enligt modelleringen kan ett flertal olika sekundära kopparmineral förekomma i utfälld form i grundvattnet, vilka kan begränsa den lösta halten av koppar (se till exempel Lin & Herbert Jr, 1997 och Gieré *et al.*, 2003). Som exempel på dessa sekundära kopparinnehållande mineral kan azurit och malakit nämnas, vilka har observerats i Knuts schakt. Det är svårt att avgöra i vilken utsträckning de två processerna verkligen begränsar kopparhalten, men troligtvis är betydelsen av dem liten, framförallt vid Holländarefältet, på grund av de höga kopparhalterna som återfinns i grundvattnet där. Eftersom det finns samband mellan kopparhalten och grundvattennivån är det rimligt att spridningen av koppar till grundvattnet sker både genom desorption från en sekundär anrikning och med infiltrerande vatten. Ursköljningsteorin förstärks av att fem rör uppvisar högst halt under sommaren 2004, då nederbördsmängden var mycket stor. Specieringen av koppar stämmer med teorin för naturliga vatten, Cu(II) dominerar över Cu(I) (Benjamin & Honeyman, 2000).

Förutom att grundvattnet är påverkat av kobolt och koppar syns även en viss del påverkan av bly. Generellt avviker inte de observerade blyhalterna (0,2-1  $\mu\text{g/l}$ ) från Naturvårdsverkets riktvärden (Naturvårdsverket, 1999). Några mätningar uppvisar dock höga till mycket höga halter. Detta är inte helt orimligt, eftersom innehållet av bly i varpen samt halterna av bly, löst i gruv- och stollgångsvatten är mycket höga. Anledningen till de mestadels låga blyhalterna i grundvattnet är sannolikt att bly i grundvattnet är starkt adsorberat till järn- och aluminiumpartiklar. Bly kan även förekomma adsorberat till humussyror (Kerndorff & Schnitzer, 1980). I vissa mätningar kan partiklar (kolloider) dock ha passerat filtret och därmed gett upphov till stora avvikelserna. En ytterligare indikation på att bly kan förekomma partikelbundet är de höga blyhalterna i ofiltrerade proverna på ytavrinning. Förutom adsorption är det möjligt att sekundära utfällningar kan begränsa blyhalten i grundvattnet, vilket modelleringarna visar. En förändring i miljön, till exempel en pH-sänkning med försämrade adsorption som följd, eller redox-minskning med följden att järn- och aluminiummineralen löses upp, skulle kunna ge en betydande ökning av blyhalten i grundvattnet.

Den starka adsorptionen till partiklar kan även förklara varför bly endast uppvisar svaga samband med övriga parametrar och övriga element samt en liten säsongsvariation. Förändringarna över tiden är sannolikt för små för att bly ska desorbera från partikelytorna. I de rör där variationen är som störst är halterna så låga att skillnader uppkommer i samband med provtagning och analys d.v.s. p.g.a. provtagnings- och analysfel. De höga blyhalterna i Ryssgruvan och de låga halterna i närliggande grundvattenrör förstärker slutsatsen att gruvvattnet därifrån inte når rören. Skillnaden som finns mellan gruvvattnet och grundvattnet vid Sohlbergsfältet antyder att grundvatten från gruvan inte når rören alternativt att en kraftig utspädning sker även där.

Gruvverksamheten har även påverkat grundvattnet vad gäller zink, eftersom rören vid Holländarefältet och Hyttan intill Torsfallsån uppvisar högre zinkhalter än bakgrunds-nivån. Halterna är dock inte mer än måttliga (20-300 µg/l) enligt Naturvårdsverkets riktvärden i samtliga fall utom ett, vilket gör att zinkpåverkan får anses mindre allvarlig än påverkan från kobolt, koppar och bly. Den höga halten som återfinns i GV25 beror sannolikt på att det finns mycket zink i slaggen. Sambandet mellan zink och svavel indikerar att det är vittrande zinkblände (ZnS), som är orsaken till att zink återfinns i grundvattnet. Att slaggen innehåller ansevärliga mängder zink är rimligt, eftersom brytningen inte var koncentrerad på zink utan på kobolt och koppar. Sambanden mellan zinkhalten och grundvattennivån antyder att desorption från sekundär anrikning kan vara en tänkbar föroreningsprocess för grundvattnet vid Hyttansområdet. De generellt måttliga zinkhalterna i grundvattnet vid Holländarefältet kan förklaras med att varpen inte innehåller lika mycket zink som slaggen. Dessutom är koncentrationerna i ytavrinningen, stollgången och gruvvattnet relativt måttliga.

Förekomsten av järn- och aluminiumhydroxider tillsammans med zinks pH-beroende i ett antal rör visar att adsorption kan vara en process som styr den lösta halten av zink. Det är svårt att avgöra, hur stor betydelse adsorptionen har, men sannolikt är den inte lika betydande för zink som för arsenik och bly. Detta resonemang stöds av att zink inte uppvisar extrema avvikelser i tidsserierna samt att halten i de ofiltrerade ytvatten- och stollgångsproverna inte skiljer sig nämnvärt från grundvattenhalten. Utfällning av sekundära mineral verkar inte vara av betydelse för zink, eftersom inga zinkmineral konstaterats i utfälld form i modelleringen.

Inga tydliga samband, enbart svaga, mellan metallhalt i grundvattenrören och nederbördsmängd har observerats. Det tyder på att nederbördens påverkan på grundvattnets metallinnehåll är fördröjd, troligen på grund av att marken inte är mättad. Nederbörden ”sugs upp” av den torra marken. Detta förstärks av att det saknas tydliga samband mellan grundvattennivån och nederbördsmängden.

Det är anmärkningsvärt att flera metaller uppvisar lägre halt med ökande konduktivitet. Detta beror troligen på att andra element, till exempel något av huvudelementen (kalcium, kalium, natrium, magnesium etc.), förekommer i hög löst halt vid vissa mätningar och på så sätt påverkar konduktiviteten.

Analysen av rörprofilerna visar att metallhalterna påverkas av rörens närhet till varpen för halterna. För rörserien GV9-3-2 är detta inte lika tydligt. Det beror troligen på att rören är belägna i mycket olika material (skogsmark, vaskmull och slagg), vilket gör det svårt att avgöra huruvida en utspädning från rör belägna nära varpen till rör belägna närmare stranden sker eller ej. Vaskmullen och slaggen bidrar även sannolikt med metaller till grundvattnet.

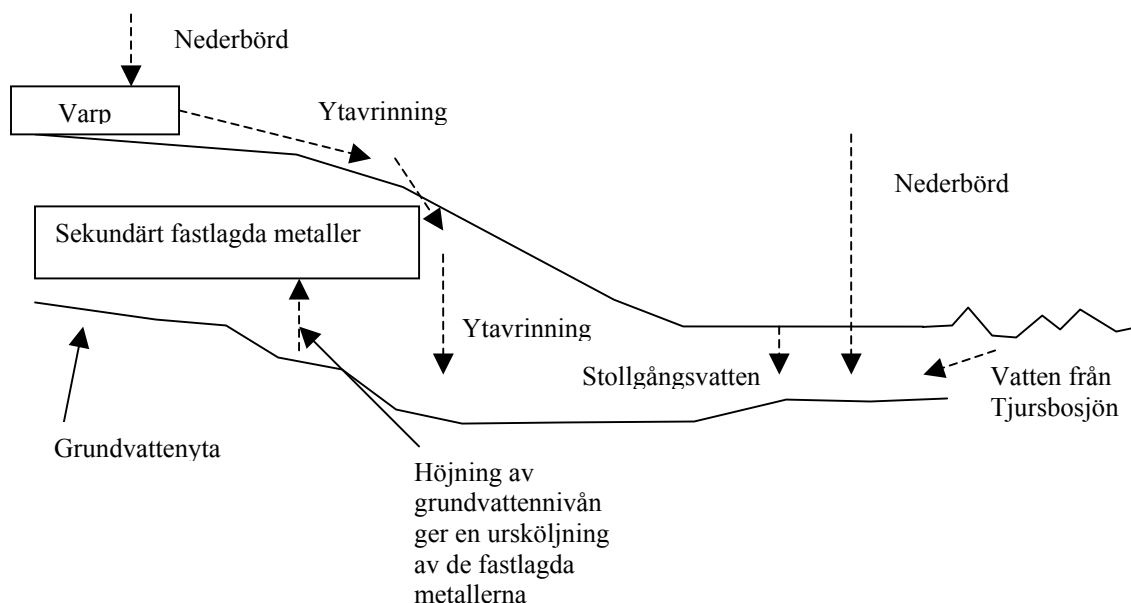
Beräkningarna av SI har inte kunnat påvisa förekomst av gips och jarosit i utfälld form i grundvattnet, vilket annars är vanligt i anslutning till andra gruvavfallsmiljöer (exempelvis Blowes & Jambor, 1990). Gips har dock påträffats längs Tjursbosjöns strand, i varpen samt inne i stollgången vid gjorda fältbesök. De aluminiumsulfatföreningar som, enligt modelleringen, föreligger i utfälld form, har även tidigare visat sig styra aluminiumkoncentrationerna i sura sulfatrika vatten (Nordstrom, 1982).

Blandningsmodelleringen visar på att det sker en blandning av vatten från stollgången med sjövattnet sker, dock är det svårt att avgöra i vilka proportioner. Svårigheten att få blandningsmodelleringen att

stämman för alla element visar på systemets komplexitet. Fler källor än de två medtagna påverkar sannolikt grundvattnets sammansättning. Till exempel är ytavrinning en komponent, som saknas i modelleringen av vattnet i GV5, eftersom en blandning av sjövattnet och stollgångsvattnet inte kommer upp i de halter som förekommer där. Resultaten förstärker slutsatsen att bly i grundvattnet troligen är starkt partikelbundet, eftersom trots att stollgångsvattnet späds ut med blyfattigare sjövattnet, så kommer den framräknade blandningen inte ner till grundvattnets halter.

## 7 GENERELLA SLUTSATSER

- Grundvattnet vid Gladhammars gruvfält är påverkat av framförallt kobolt och koppar samt i viss mån även bly. Företrädesvis gäller det grundvattnet vid Holländarefältet och Hyttan vid Torsfallsån.
- Vittrande varp och slagg har stor betydelse för halterna av kobolt och koppar i grundvattnet, speciellt i närliggande områden (figur 29).
- En fastläggning av metaller sker sannolikt i marken. Periodvis ursköljning av de fastlagda metallerna är sannolikt en tidvis en förekommande föroreningsprocess för grundvattnet (figur 29). Framförallt gäller detta koppar och kobolt.
- Metallhalterna i grundvattnet begränsas av både adsorption och sekundära utfällningar. Adsorptionen sker sannolikt främst till järn- och aluminiumhydroxider/oxider. Adsorption verkar vara en dominerande process avseende arsenik och bly, medan utfällning av sekundära mineral framförallt verkar påverka koppar.
- Förändringar i pH med minskad sorption som följd kan höja metallhalterna i grundvattnet. Framförallt gäller det arsenik och bly.
- Grundvattnet i rören på stranden består av en blandning av sjövattnet och stollgångsvattnet samt ytterligare ett eller flera bidrag, exempelvis ytavrinning (figur 29).
- Inga tydliga säsongsvariationer har kunnat konstateras. Metallhalterna är generellt höga och möjligen är detta även en orsak till den ringa variationen. Halterna är så pass höga att säsongsvariationerna ”skymms”.



**Figur 29.** Processfigur för Holländarefältet. Figuren visar schematiskt de troliga källorna för grundvattnets metallhalter; ytavrinning, och ursköljning av sekundärt fastlagda metaller. Vidare ses även de troligaste källor som bildar grundvatten; stollgångsvatten, vatten från Tjursbosjön, ytavrinning och nederbörd.

## 8 REFERENSER

Allison J. D., Brown D. S., Novo-Gradac K. J. (1991) *MINTEQA2/PRODEFA2, a Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual* U.S. Environmental Protection Agency Environmental Research Laboratory Office of Research and Development Athens, Georgia, 107 pp.

Back P.-E. (2001) *Hur mäter man redoxpotentialen praktiskt och varför blir det inte rätt?* Vatten 57:153-160.

Benjamin M. M., Honeyman B. D. (2000) *Trace metals in:* Jacobson M., Charlson R., Rohde H., Orians G. (eds) *Earth System Science* Academic Press San Diego, 592 pp.

Blowes D. W., Jambor J. L. (1990) *The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadoze zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada* Applied Geochemistry 5:327-346.

Blowes D. W., Jambor J. L., Appleyard E. C., Reardon E. J., Cherry J. A. (1992) *Temporal observations of the geochemistry and mineralogy of a sulfide-rich mine-tailings impoundment, heath steele mines, New Brunswick* Exploration and Mining Geology Journal 1:251-264.

Boorman R. S., Watson D. M. (1976) *Chemical processes in abandoned sulphide tailings dumps and environmental implication for Northeastern New Brunswick* CIM Bulletin 69:86-96.

Bowell R. J. (1994) *Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soil* Applied Geochemistry 9:279-286.

Bowell R. J., Bruce I. (1995) *Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall* Applied Geochemistry 10:237-250.

Bradl H. B. (2004) *Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents* Journal of Colloid and Interface Science 277:1-18.

Champ D. R., Gulens J., Jackson R. E. (1979) *Oxidation-reduction sequences in ground water flow systems* Canadian Journal of Earth Sciences 16:12-23.

Clark G. M., Williams Jr. R. S. (1991) *Identification of dissolved-constituent sources in mine-site ground water using batch mixing* Water Resources Bulletin 27:93-100.

Dubrovsky N. M., Cherry J. A., Reardon E. J., Viyurka A. J. (1985) *Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake Uranium District* Canadian Geotechnical Journal 22:110-128.

Eriksson H. (2005) *Grundvattnets geokemi vid Gladhammars gruvfält, Västervik. Effekter av äldre tiders kobolt- och kopparbrytning* Examensarbete vid Linköpings universitet LiU-Tema V-Ex-7.

Gieré R., Sidenko N. V., Lazareva E. V. (2003) *The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul Gold Mine, Siberia)* Applied Geochemistry 18:1347-1359.

Hall G. E. M., Bonham-Carter G. F., Horowitz A. J., Lum K., Lemieux B., Quemerais B., Garbarino J. R. (1996) *The effect of using different 0.45  $\mu$ m filter membranes on 'dissolved' element concentrations in natural waters* Applied Geochemistry 11:243-249.

Holmström H., Salmon U. J., Carlsson E., Petrov P., Öhlander B. (2001) *Geochemical investigations of sulfide-bearing tailings at Kristineberg, northern Sweden, a few years after remediation* The Science of the Total Environment 273:111-133.

Johnson C. A. (1986) *The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: the adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides* Geochimica et Cosmochimica Acta 50:2433-2438.

Kennedy V. C., Zellweger G. W., Jones B. F. (1974) *Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn and Ti in water* Water Resources Research 10:785-790.

Kerndorff H., Schnitzer M. (1980) *Sorption of metals on humic acid* Geochimica et Cosmochimica Acta 44:1701-1708.

Kimball B. A., Callender E., Axtmann E. V. (1995) *Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A.* Applied Geochemistry 10:285-306.

Knutsson G., Morfeldt C.-O. (1993) *Grundvatten teori & tillämpning* AB Svensk Byggtjänst Solna, 304 sid.

Kooner Z. S. (1993) *Comparative study of adsorption behavior of copper, lead, and zinc onto goethite in aqueous systems* Environmental Geology 21:242-250.

Land M., Öhlander B. (1997) *Seasonal variations in the geochemistry of shallow groundwater hosted in granitic till* Chemical Geology 143:205-216.

Lin Z, Herbert Jr H. R. B. (1997) *Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil, Dalarna, Sweden* Environmental Geology 33:1-12.

Naturvårdsverket (1999) *Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, Grundvatten NV-rapport 4915*, 140 sid.

Nordstrom D. K. (1977) *Thermochemical redox equilibria of ZoBell's solution* Geochimica et Cosmochimica Acta 41:1835-1841.

Nordstrom D. K. (1982) *The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system  $Al_2O_3$ - $SO_3$ - $H_2O$  at 298 K* Geochimica et Cosmochimica Acta 46:681-692.

Parkhurst D. L. (1995) *User's Guide to PHREEQC – a Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective Transport, and Inverse Geochemical Calculations* U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227 Denver, 143 pp.

SGU (2002) *SGU – Miljöövervakningsdata* [http://www.sgu.se/sgu/sv/miljo/overvakn/data\\_s.htm](http://www.sgu.se/sgu/sv/miljo/overvakn/data_s.htm) acc: 2005-03-23.

Smedley P.L., Kinniburgh D. G. (2002) *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters* Applied Geochemistry 17:517-568.

SMHI (1991) *Temperaturen och nederbörden i Sverige 1961-1990* Rapport SMHI Meteorologi Norrköping, 87 sid.

Sracek O., Bhattacharya P., Jacks G., Gustafsson J.-P., von Brömssen M. (2004) *Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments* Applied Geochemistry 19:169-180.

Tyler G., Olsson T. (2001) *Concentration of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity* European Journal of Soil Science 52:151-165.

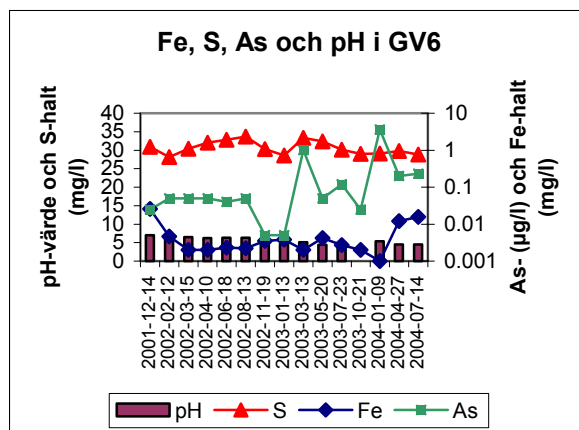
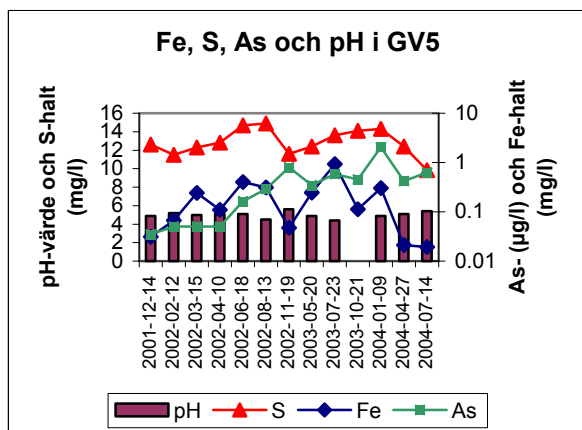
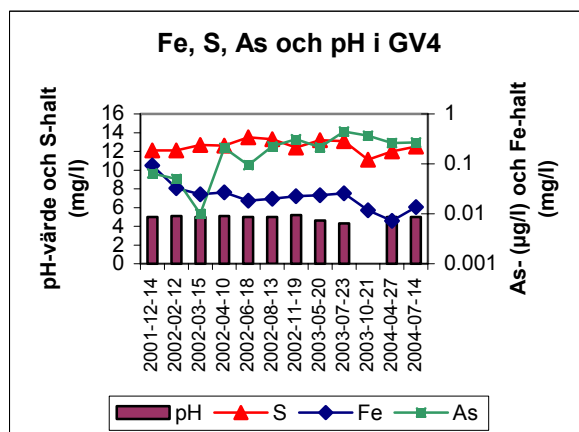
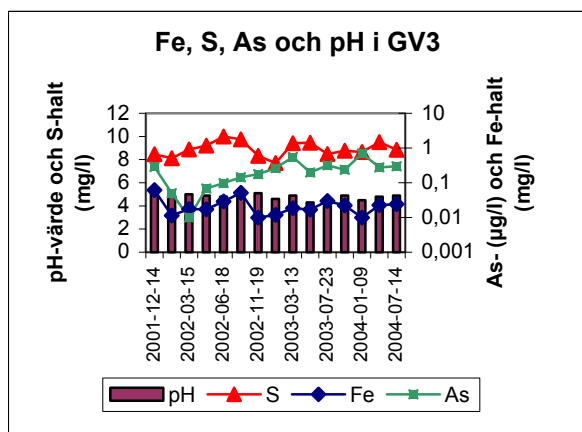
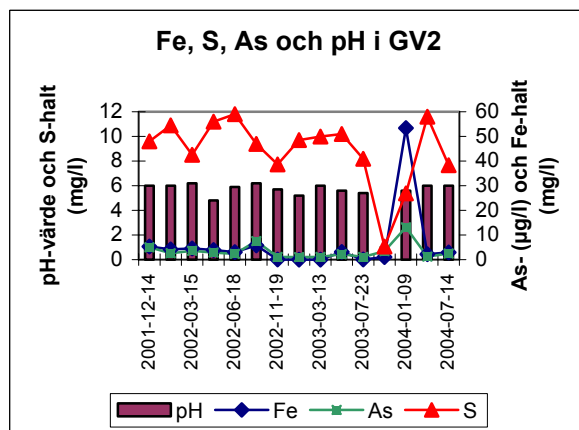
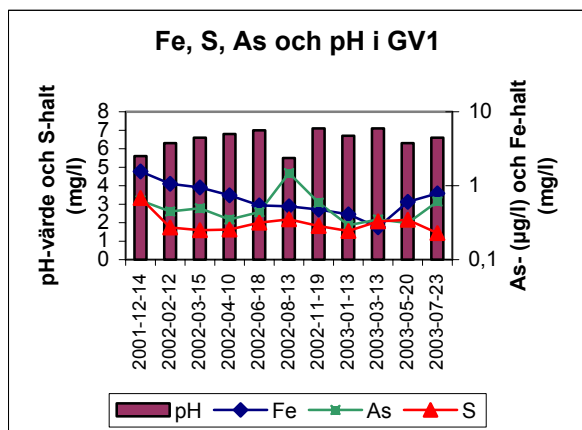
Västerviks kommun (2003) *Gladhammars gruvfält utökad förstudie*, 81 sid.

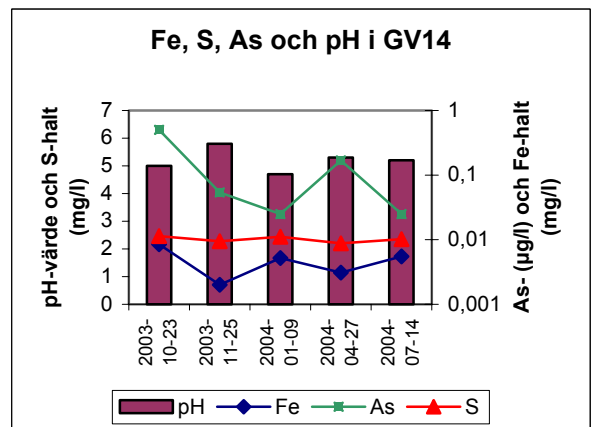
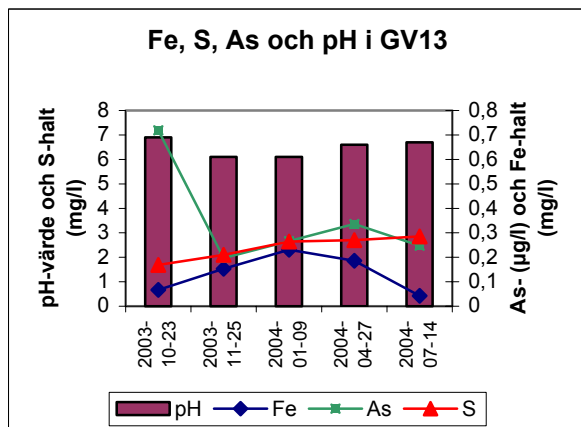
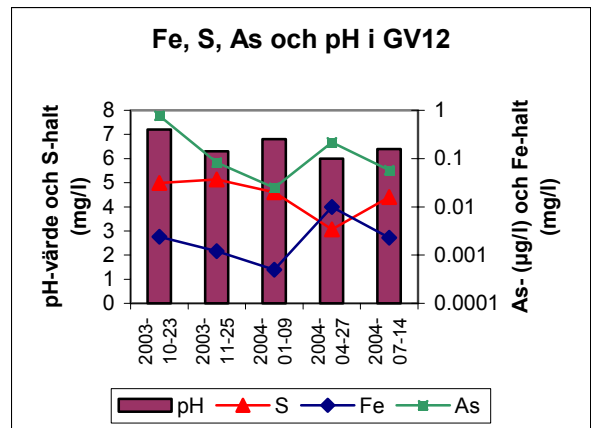
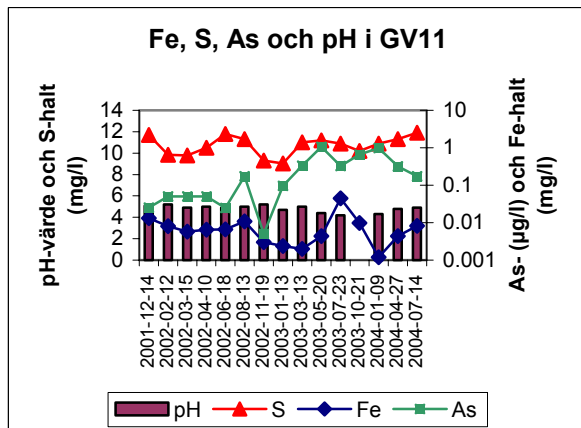
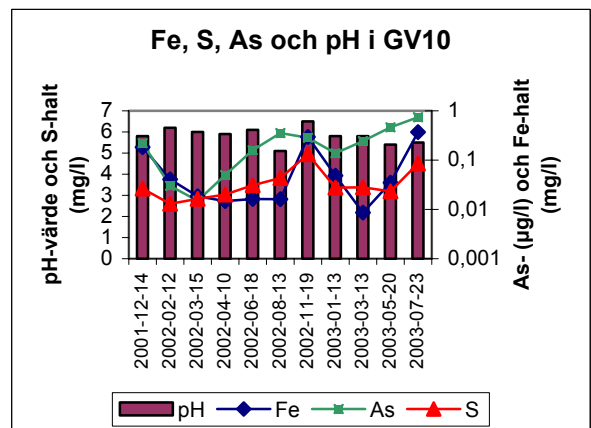
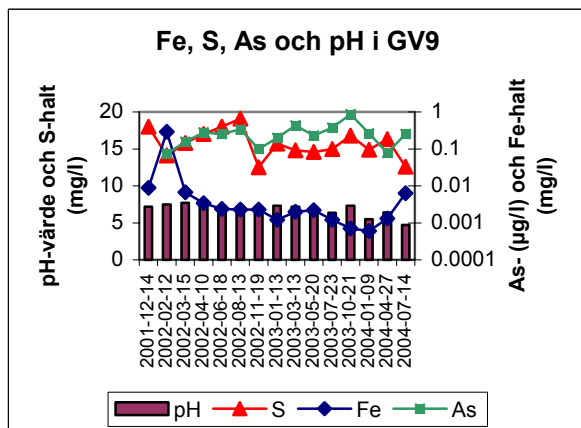
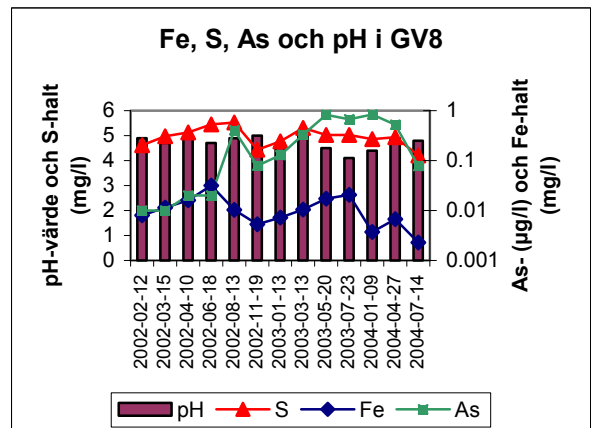
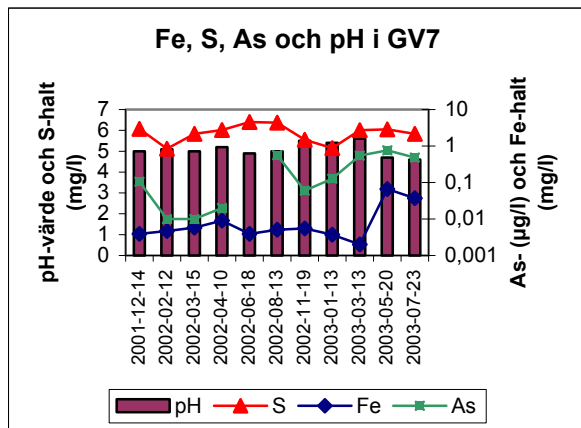
Öhlander B., Ljungberg J., Holmström H. (2001) *Desorption of metals retained secondarily after release by sulphide oxidation, the main mechanism for groundwater contamination in the tailings at the Laver mine, northern Sweden* GFF 123:153-162.

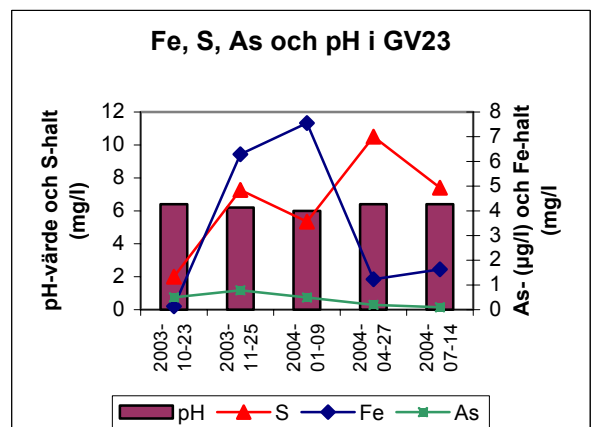
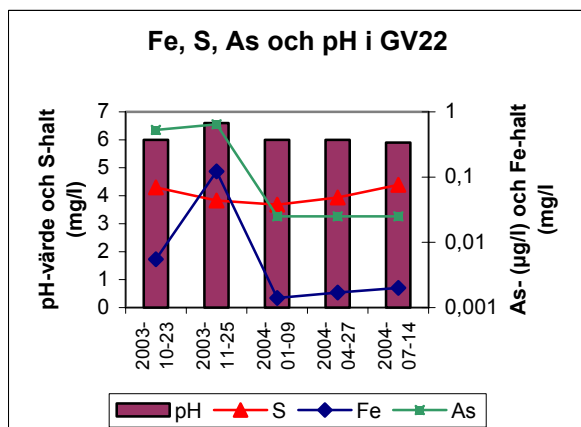
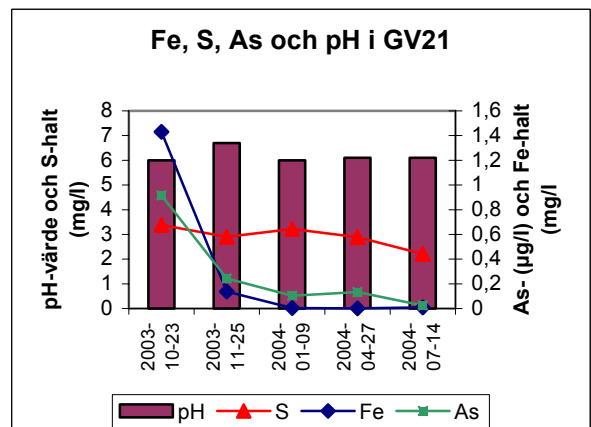
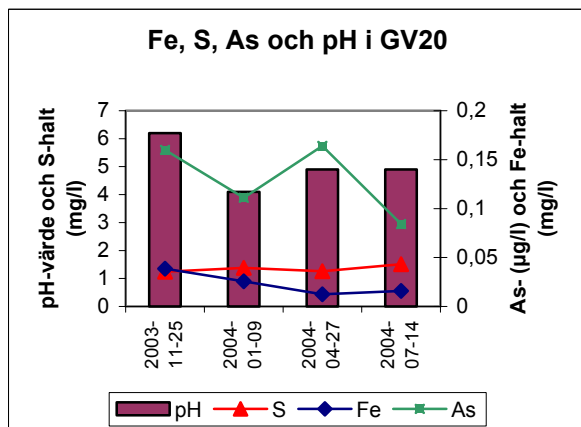
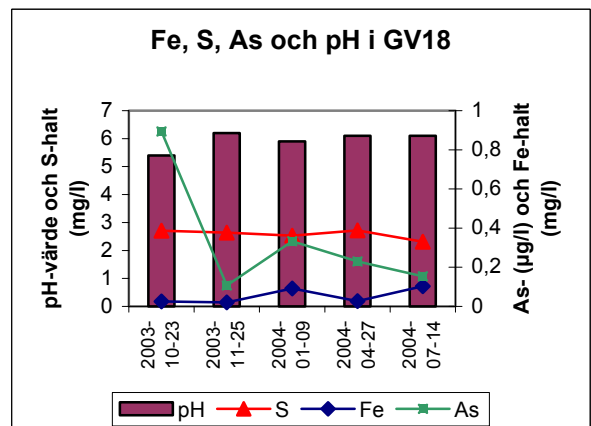
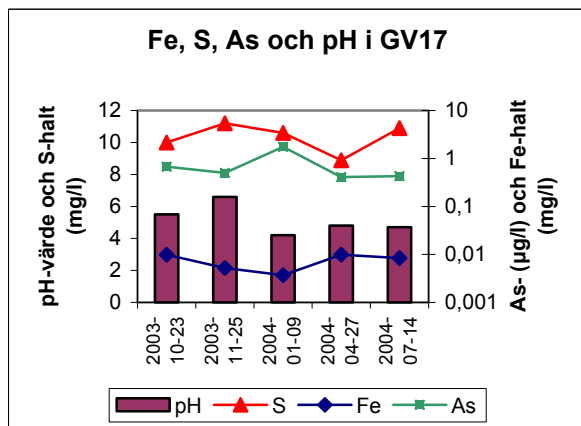
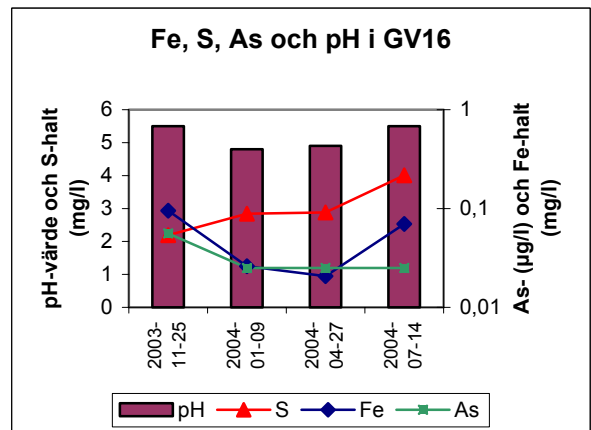
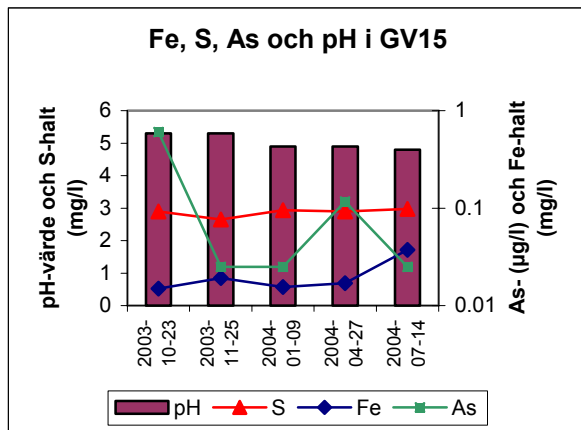


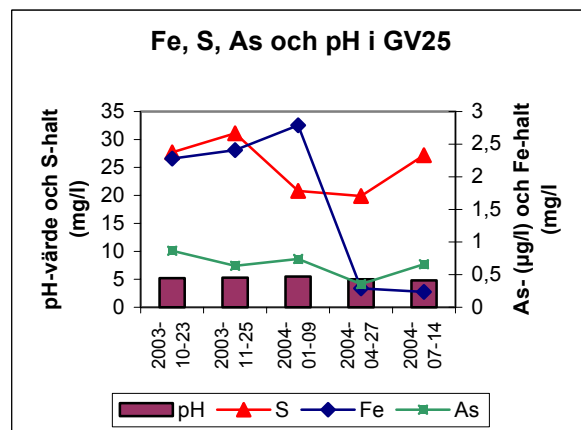
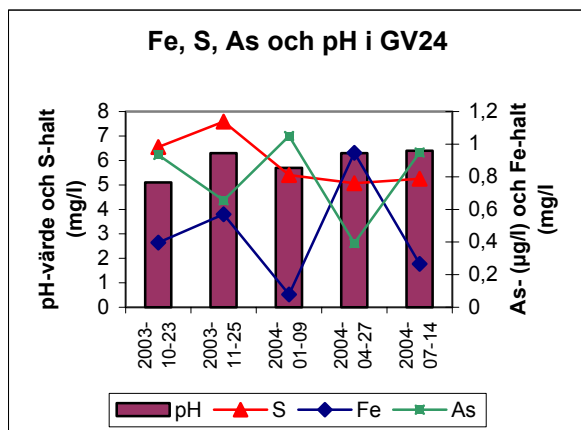
## 9 APPENDIX

### 9.1 Appendix A – Tidsserier för järn, svavel och arsenik









**Figur 1.** Tidsserier för pH, järn, svavel och arsenik i GV1-25. Observera logaritmisk skala på högra y-axeln, vilken avser järn- och arsenikhalt, för samtliga rör utom GV2, 12, 13, 14, 18, 20, 21, 23, 24 och 25.