



VÄSTERVIKS
KOMMUN



Geokemin i Tjursbosjön, Ekenässjön och Kyrksjön

- Undersökning av nuvarande status och förståelse av geokemiska processer -



Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:07

Linköping 2005-06-29

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING	3
1. INLEDNING	5
2. SYFTE	5
3. SJÖSEDIMENT – OLIKA PROCESSER	5
4. ÖVERSIKTLIG OMRÅDESBESKRIVNING – PROVPUNKTER	6
5. UNDERSÖKNINGAR	8
5.1. PROVTAGNING OCH ANALYS	8
5.1.1. Ytvatten	8
5.1.2. Sediment.....	8
5.1.3. Åldersdatering	9
5.1.4. Porvatten.....	9
5.1.5. Suspendat.....	9
6. RESULTAT OCH DISKUSSION	9
6.1. YTVATTEN	9
6.1.1. Halter och säsongsvariation	9
6.2. SEDIMENT OCH PORVATTEN	14
6.2.1. Översiktlig kartering – haltvariation	14
6.2.2. Metaller och faser.....	20
6.2.3. Sedimentkartering i Tjursbosjön – Förorening och naturliga bakgrundshalter	24
6.2.4. Sedimentens geokemi	24
6.2.5. Sediment - porvatten	29
6.2.6. Betydelsen av diffusion – mobilisering och fastläggning i sediment.....	34
6.3. SEDIMENTATION - SUSPENDAT	37
6.3.1. Metallfördelning mellan löst och partikulär fas i vattenpelaren	37
6.3.2. Suspenderat material och sedimentation	47
6.4. ÅLDER OCH HALTER	50
6.4.1. Sedimenten som historiskt arkiv.....	50
6.5. VAD HÄNDER NEDSTRÖMS I SYSTEMET?.....	52
6.6. PROCESSER IDAG – PROCESSER PÅ SIKT	54
6.6.1. Intern belastning idag i Tjursbosjön och i framtiden	54
7. REFERENSER	57
 Bilaga 1. Djupkartor över Tjursbosjön, Ekenässjön samt Kyrksjön.	

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 Naturvårdsverket anslag till 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 för Gladhammars gruvområde
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 Henning Holmström, Envipro Miljöteknik AB med stöd av Christer Hermansson och Christer Ramström, Västerviks kommun.

SAMMANFATTNING

Syftet med denna rapport är att översiktligt beskriva halter och haltvariationen i sjöarna i plan och djupled, beskriva vatten-, suspendat- och sedimentfaserna och relationen mellan dessa, beskriva elementtransporten mellan sediment och vatten samt beskriva processerna som styr elementens mobilitet.

Sedimentanalyserna från Tjursbosjön visar att halterna av kobolt är höga i de övre 20-25 cm av sedimenten, men att de snabbt avklingar under dessa djup. De högsta halterna som uppmätts är cirka 2 % koppar och omkring 1400 mg/kg TS kobolt. Generellt är halterna tämligen likartade över hela sjön, både i plan och djup. I Ekenässjön verkar metallerna förekomma mer ojämnt. Kopparhalterna är mycket höga ned till cirka 15-20 cm djup i sjöns norra och västra del, medan halterna i en central djuphåla avtar ganska snabbt efter cirka 10 cm djup. Även Kyrksjön är idag påverkad av den tidigare driften vid Gladhammars gruvor. Kobolthalterna är generellt lägre än i Ekenässjön. Omkring 100-300 mg/kg TS jämfört med upp till 1000-1500 mg/kg TS i Ekenässjön. Även kopparhalterna ligger i nivå med Ekenässjön, dock betydligt lägre än Tjursbosjön.

Suspendatbelastningen är tämligen jämn i respektive sjö oavsett provpunkt. Variationen på säsongsbasis avseende belastning är tämligen liten i Tjursbosjön, sannolikt en effekt av de höga metallhalterna som orsakar en störning i primärproduktionen. Kyrksjön är en sjö belastad av närsalter. Detta får även en effekt på primärproduktionen i sjön som är hög och även speglas i den höga suspendatbelastningen. Suspendatbelastningen ligger i snitt under året på 3,7 mg/l att jämföra med 0,63 mg/l i Tjursbosjön och 1,39 mg/l i Ekenässjön. I Tjursbosjön föreligger huvuddelen av all koppar och kobolt i löst fas. För kobolt ligger 97,3-98,8 % av totalhalten i sjövattnet som löst kobolt. Motsvarande för koppar är 97,8-98,9 %. Säsongsvariationen är liten. I nästa sjö d.v.s. Ekenässjön händer något. Både den lösta kobolt och kopparhalten sjunker. För kobolt ligger i denna sjö 18,4-64 % i löst fas, medan andelen löst koppar ligger mellan 91,7-97,8 %. En fasförändring sker således mellan sjöarna. I Ekenässjön börjar både koppar och kobolt fastläggas i högre grad till den partikulära fasen. En fastläggning och aggregering sker. Denna trend följer även i Kyrksjön. Halterna av koppar i Tjursbosjöns suspendat varierar från cirka 750 mg/kg TS upp till cirka 18600 mg/kg TS under vintern. Kobolthalterna varierar från cirka 120 mg/kg TS till som mest cirka 680 mg/kg TS. I Ekenässjön varierar halterna av koppar i suspendatet från cirka 270 mg/kg TS till som mest cirka 1579 mg/kg TS. Kobolthalterna varierar från cirka 164-1059 mg/kg TS. I Kyrksjön är både koppar- och kobolthalterna lägre ändå. Koppar varierar från cirka 100-210 mg/kg TS och kobolt från 62-155 mg/kg TS.

Utläckaget från gruvan orsakar en kraftig haltförhöjning i Tjursbosjöns vatten. Medelhalten koppar ligger på cirka 71 µg/l, att jämföra med de uppmätta bakgrundshalterna i bäckar i området som varierar från 0,8-3,8 µg/l koppar. Kobolthalten ligger på cirka 11 µg/l i Tjursbosjön, att jämföra med bakgrundens halter på 0,28-0,65 µg/l. Halterna sjunker nedströms i systemet. I Ekenässjön ligger koppar och kobolthalten i sjövattnet på cirka 20 µg/l respektive 1,5 µg/l. Kopparhalten har således sjunkit och är cirka 3-4 ggr lägre, medan kobolthalten sjunkit cirka 7 ggr d.v.s. betydligt mer. Halterna är också betydligt högre än bakgrundshalterna som i tillrinningen till Ekenässjön ligger på 0,83 µg/l koppar och 0,35 µg/l kobolt. Medelhalten koppar ligger i Kyrksjön på cirka 10 µg/l d.v.s. en halvering från Ekenässjön och kobolthalten ligger i medel på 1,9 µg/l d.v.s. i praktiken ingen skillnad. Längs vägen mellan Ekenässjön och Kyrksjön sker ett tillskott från gruvorna i Sohlbergsfältet, något som kan vara orsaken till att halterna inte sjunker i lika hög grad. Sjöarna fungerar som sedimentationsbassänger. Transporten nedströms regleras och då inte bara genom utspädning. Konsekvenserna av detta är att fastläggningen är betydande i sjöarna d.v.s. en haltuppbyggnad sker årligen i framförallt sedimenten. Idag bedöms inte halterna öka nämnvärt i vattenfasen. Halterna i vattenfasen regleras idag genom dessa processer.

Halterna av koppar och kobolt är höga både i det fria suspendatet, i det fallande och inte minst i ytsedimenten. Halterna i det fallande sedimentet liknar till viss del halterna i de ytliga sedimenten, men är dock generellt något lägre, vilket visar att remobilisering och återutfällning av t.ex. koppar och kobolt sker i sedimenten. Detta innebär att halterna upprätthålls på höga nivåer i ytsedimenten och ingen stor immobilisering sker i de djupare sedimenten, t.ex. genom en betydande sulfidbildning. Detta verifieras av både utförda sekventiella lakningar och åldersdateringar. De sekventiella lakningarna visar att en stor del av koppar och kobolt är associerade till tämligen ”mobila faser” d.v.s. sorberade till organiskt material, andra partikelytor och inte minst järn- och manganoxidhydroxider. Överhuvudtaget är detta järn- och manganoxidhydroxider viktiga bärarfaser i alla tre sjöarna och styr till stor del även andra s.k. ”tungmetallers” geokemi.

Den framtida risken som finns är en s.k. ”tripp-trapp-trull” effekt d.v.s. att Ekenässjön inom sinom tid övergår till att likna Tjursbosjön och sedan är det Kyrksjöns tur. Detta kan ske när Tjursbosjön och Ekenässjön inte har samma möjlighet till att själva reglera fastläggningen i vattenpelaren t.ex. om primärproduktionen störs (genom ännu högre metallhalter), eller annan extern påverkan (antropogen). Tidsaspekten är svår att avgöra. Idag ser Tjursbosjön ut som den gör efter cirka 200-300 år efter den mest intensiva brytningsperioden. Belastningen på Ekenässjön är cirka 4 ggr lägre på årsbasis jämfört med Tjursbosjön. Effekter finns redan idag i Ekenässjön och det framtida tidsperspektivet är hundratals år, vilket kan jämföras med gruvans spridningspotential som uppgår till tusentals år.

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:

- Översiktligt beskriva halter och haltvariationen i sjöarna i plan och djupled.
- Beskriva vatten-, suspendat- och sedimentfaserna och relationen mellan dessa.
- Beskriva elementtransporten mellan sediment och vatten.
- Beskriva processerna som styr elementens mobilitet.

Syftet med rapporten är således inte att belysa den geografiska föroreningsutbredningen. Detta görs inom ramen av en sedimentkartering. Inriktningen har i stället varit att öka förståelsen av processerna i sjöarna och därigenom kunna bilda sig en uppfattning om riskerna idag och på sikt.

Fokus i rapporten ligger på elementen Co och Cu, de ”tungmetaller” som dominerar i sjöarna samt de bärarfaser (Fe och Mn) som till större delen styr processerna. Den sjö som processförståelsen främst fokuseras på är Tjursbosjön, men även Ekenässjön har studerats.

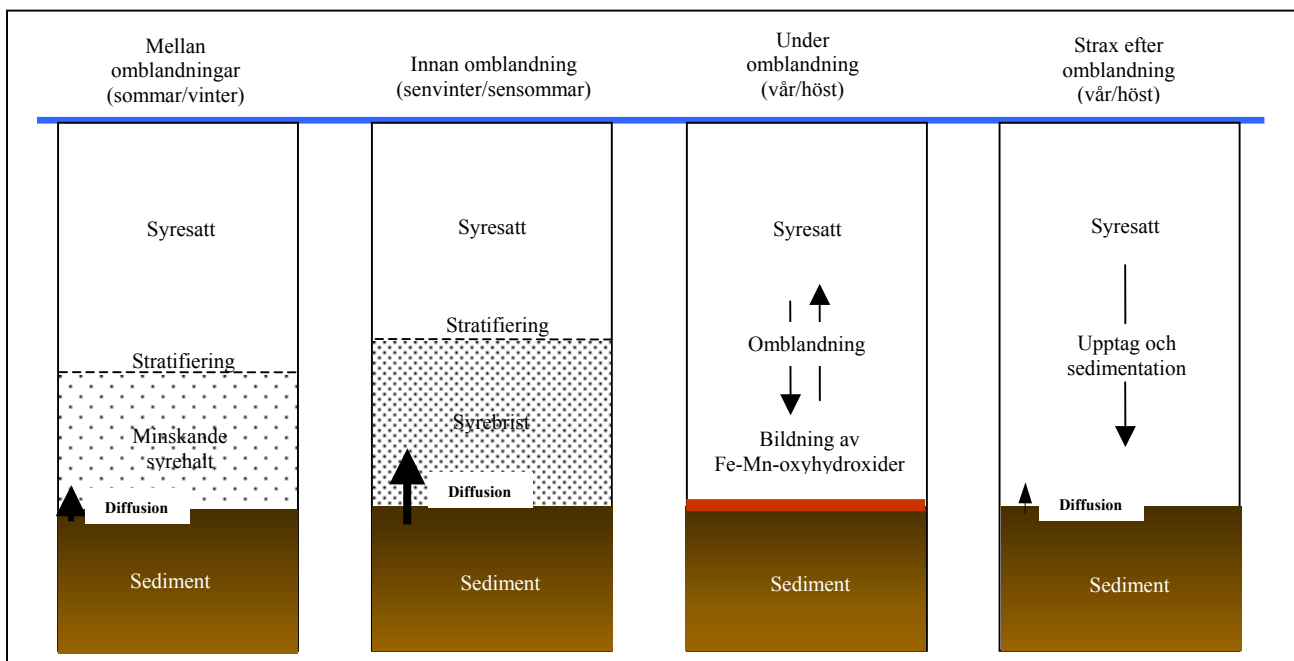
3. SJÖSEDIMENT – OLIKA PROCESSER

Sjösediment brukar generellt anses kunna fungera som ett historiskt arkiv som visar föroreningsbelastningen längre tillbaka i tiden (jmf. Ljungberg, 1999; Horowitz *et.al.*, 1995). Detta kräver dock att sedimenten inte påverkats av andra faktorer som t.ex. bioturbation, resuspension eller mobilisering av föroreningar från djupare lager. Mobilisering och fastläggning av metaller som t.ex. koppar och kobolt i sediment regleras till stor del av redox-förhållandena, som i sin tur styr mangan, järn och svavels geokemi, pH i sedimenten samt i vattenpelaren och inte minst det organiska innehållet och den mikrobiella aktiviteten.

Något av stor vikt för geokemin i sjöar och sjösediment är hur järn- och mangan beter sig. Järn- och mangan bildar i naturen lätt järn- och manganoxidhydroxider (i vardagstal kallat ”rost”) som har en förmåga att binda till sig tungmetaller t.ex. kvicksilver (jmf. Johnson, 1986; Regnell *et al.*, 1997; Kooner, 1993; Howell och Bruce, 1995; Coston *et al.*, 1995; Düker *et al.*, 1995). Dessa oxidhydroxider kan således fungera som både sänkor och källor för föroreningar och framförallt begränsa diffusionen av föroreningar från sedimenten d.v.s. fungera som ett ”lock”. I en oxiderad miljö är järn- och manganoxidhydroxider stabila och kan fungera som sänkor.

I oligotrofa (näringsfattiga), väl syresatta sjöar kan oxidfaser därför förväntas vara effektiva bärarfaser för spårmetaller i vattenpelaren och i den syresatta, oxiska delen av sedimenten. Vid övergången till syrefri, anoxisk miljö under sedimentytan reduceras och upplöses oxiderna. Här kan därför en mobilisering av spårmetaller förväntas. Dessa processer kan innebära att haltminskningen inte blir lika betydande i ytsedimenten trots att källan sedan länge lagts ned och inte längre är betydelsefull. Dessa processer motverkar således den haltminskning som i idealfallet skulle ske genom utspädning av rena sediment vilket i sin tur innebär att riskerna med de förorenade sedimenten bibehålls under en längre tid och effekterna kan bli större. Höga halter i ytsediment kan således inte alltid förklaras med en pågående förorening eller kontaminering av sedimenten utan kan även förklaras med skenbara ”naturliga anrikningar” och diffusion från djupare sediment.

En sjö och ett sjösediment är heller ingen statisk miljö utan uppvisar generellt en säsongsvariation. Under vintern då de flesta sjöar är isbelagda fjärras sjön från atmosfären och nedbrytningen av organiskt material i bottensedimenten ger upphov till syrebrist och därmed även generellt högre halter av både huvud- och spårmetaller, i speciellt bottenvattnen. En liknande process sker under sommaren då sjön blir stratifierad p.g.a. temperaturskillnader med tyngre kallare vatten mot botten. Även detta kan ge upphov till syrebrist. Under vår och höst håller både bottenvattnen och ytvatten under en period samma temperatur, vilket medför att sjön lätt kan röras om. Bottenvattnen blir då åter syresatt och halterna kan åter sjunka. Denna variation exemplifieras i figur 1. Av figuren inses att processerna och sambanden i en sjö är komplexa.

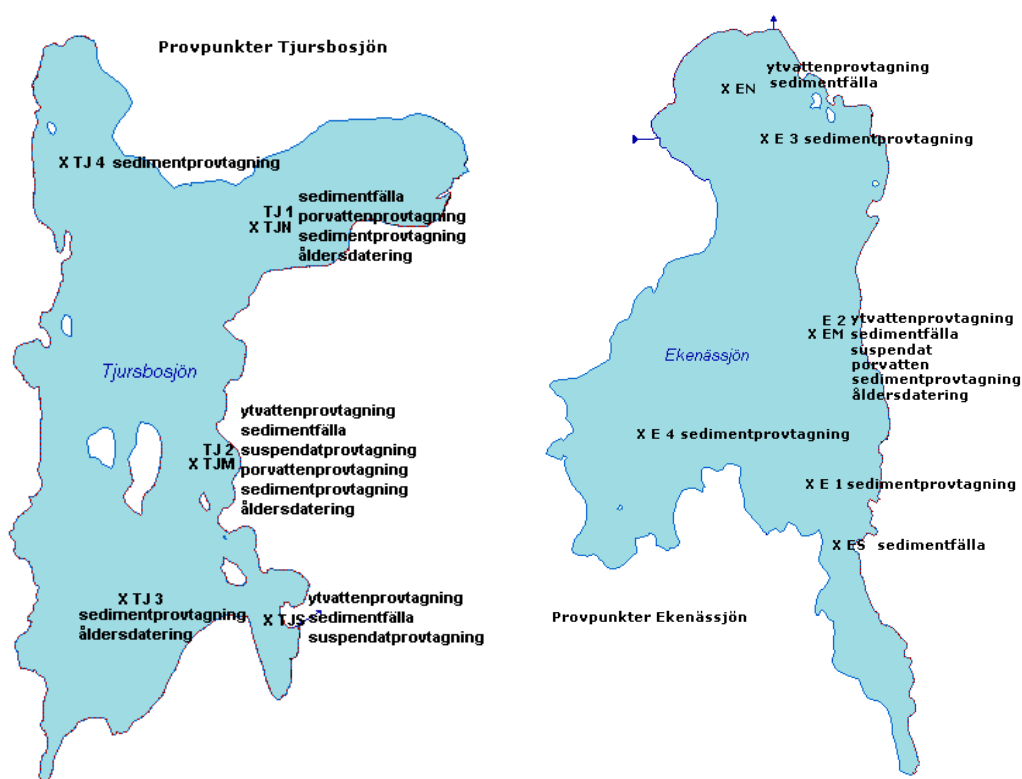


Figur 1. Schematisk beskrivning över hur säsongsvariationen och de olika processer som styr metallers mobilitet ser ut i en normal sjö.

4. ÖVERSIKTLIG OMRÅDESBESKRIVNING – PROVPUNKTER

Tjursbosjön är den första sjön i sjösystemet nedströms Gladhammars gruvor. Tjursbosjön är en källsjö som saknar större tillöpp. Efterföljande sjö är Ekenässjön och efter denna kommer Kyrksjön som även är den minsta av dem alla. Tjursbosjön har ett utlopp som efter ett hundratal meter genom en våtmark mynnar ut i Ekenässjön. Även Ekenässjön har endast ett utlopp, till Kyrksjön. Sjön är även reglerad

genom en damm. Man kan säga att vattnet också är ”kortslutet” i sjön. Inloppet och utloppet ligger därmed nära varandra, cirka 500 m, medan resten av sjön breder ut sig åt söder (se figur 2).



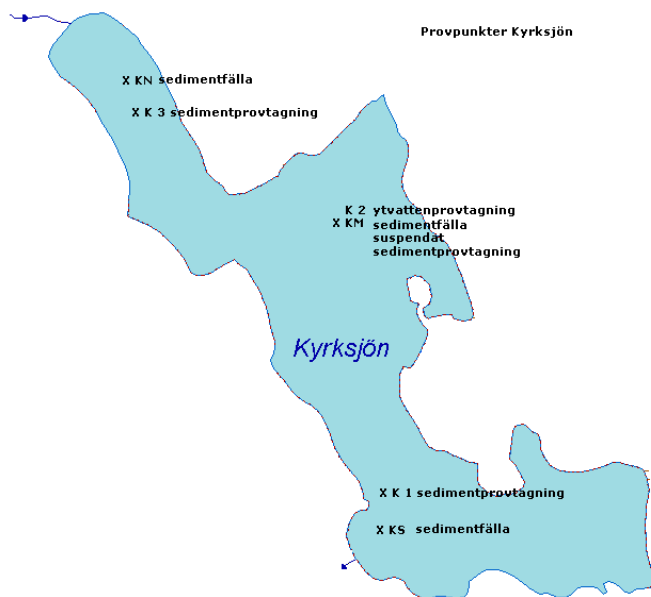
Figur 2. Kartor över Tjursbosjön och Ekenässjön visande de olika provpunkterna samt vad som gjorts i respektive provpunkt.

Vattnet rinner sedan i en bäck från Ekenässjön till Kyrksjön, den s.k. Gladhammarsbäcken. Bäckens sträckning är några km. Gladhammarsbäcken mynnar ut i Kyrksjöns nordvästra del. I denna bäck sker också ett påslag av föroreningar från gruvområdet vid Sohlbergsfältet.

Vattenvegetationen i Tjursbosjön är gles och utgörs mest av vass, sjöfräken, näckrosor och gäddnate. Längs stränderna växer oftast tall, björk, skvattram och pors (Holm, 1994 och 1996). Vegetationen runt Ekenässjön domineras av barrskog medan vattenvegetationen i huvudsak består av vass och näckrosor. Kyrksjön är tämligen igenvuxen med stora vassbälten. Tjursbosjön har en area på cirka 119 ha med ett huvudavrinningsområde på cirka 9,7 km². Medeldjupet i sjön är cirka 10,1 m och maxdjupet ligger på omkring 26 m. Djuphålor finns företrädesvis i de östra samt i de södra delarna av sjön.

Ekenässjön däremot är tämligen grund. Medeldjupet ligger omkring 4,9 m och maxdjupet på cirka 16 m. De djupaste områdena finns i den nordöstra delen av sjön. Arean på sjön är 136 ha och avrinningsområdet cirka 14 km² d.v.s. nästan dubbelt så stort som det för Tjursbosjön.

Kyrksjön är den grundaste sjön. Medeldjupet ligger på cirka 3,9 m och maxdjupet är cirka 13,5 m. Två djupområden finns, varav det ena i den nordöstra delen av sjön samt den andra i den södra delen av sjön. Arean är cirka 49 ha och avrinningsområdet cirka 20,8 km². Se bilaga 1.



Figur 3. Kartor över Kyrksjön visande de olika provpunkterna samt vad som gjorts i respektive provpunkt.

Den huvudsakliga markanvändningen i området runt Tjursbosjön och Ekenässjön är skogsbruk. Mindre områden med jordbruksmark finns mellan Tjursbosjön och Ekenässjön. Jordbruksmarken dominerar runt Gladhammars by och Kyrksjön.

Provtagningspunkterna redovisas i figur 2 och 3.

I ett antal punkter i respektive sjön har ytvatten och suspendat provtagits regelbundet. Sediment och porvatten har också provtagits och analyserats vid ett flertal tillfällen. Prover för åldersdatering har också tagits.

Provpunkterna har i huvudsak lokaliserats till de centrala delarna av sjöarna eller i sjöarnas djuphålur.

5. UNDERSÖKNINGAR

5.1. Provtagning och analys

5.1.1. Ytvatten

Ytvatten omfattande provtagning av vattenpelaren i Tjursbosjön, Ekenässjön samt Kyrksjön har genomförts regelbundet. För utförligare beskrivning av hur provtagningen och analyserna genomförts hänvisas till Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:02. En komplett genomgång av alla mätdata finns även i Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:05.

5.1.2. Sediment

Sedimentproppar har provtagits och analyserats i detalj i alla tre sjöarna. Propparna har varit spridda jämnt över sjöarna. Till detta har även en sedimentkartering genomförts i Tjursbosjön (se Projekt

Gladhammars gruvor, delrapport 2004:10). För utförligare beskrivning av hur provtagningen och analyserna genomförts hänvisas till Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:02.

5.1.3. Åldersdatering

Sedimentproppar från Tjursbosjön och Ekenässjön har provtagits och daterats vid Köpenhamns Universitet. För utförligare beskrivning av hur provtagningen och analyserna genomförts hänvisas till Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:02.

5.1.4. Porvatten

Porvatten har extraherats från två proppar tagna i Tjursbosjön och en i Ekenässjön. Porvattenextraktion har genomförts vid två tillfällen. För utförligare beskrivning av hur provtagningen och analyserna genomförts hänvisas till Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:02.

5.1.5. Suspendat

Både fallande och fritt suspendat har provtagits i alla sjöar. Det fallande suspendatet har provtagits genom att sedimentfällor placerats på olika djup och punkter i alla tre sjöarna. Fritt suspendat har provtagits på säsongsbasis i alla tre sjöar genom filtrering. För utförligare beskrivning av hur provtagningen och analyserna genomförts hänvisas till Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:02.

6. RESULTAT OCH DISKUSSION

6.1. Ytvatten

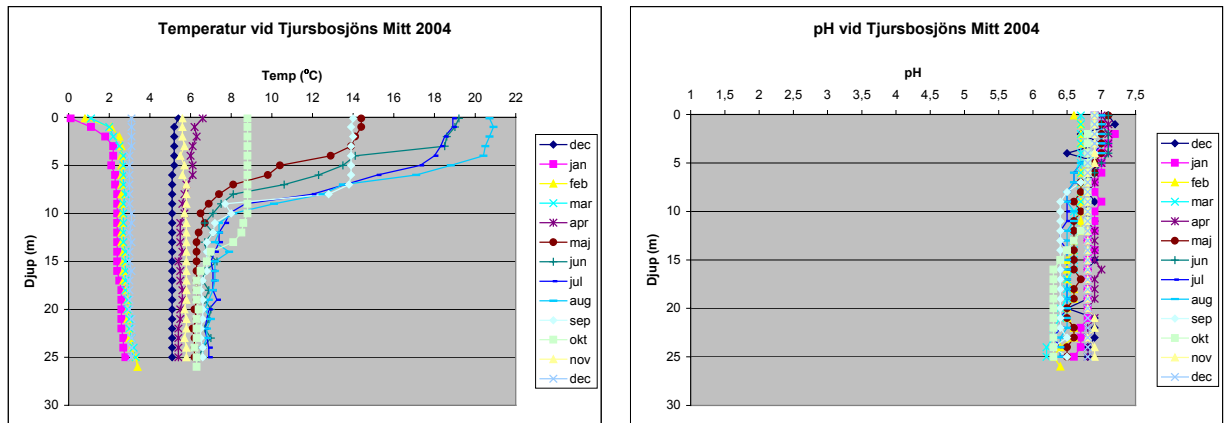
6.1.1. Halter och säsongsvariation

Månadsvis provtagning av ytvatten har skett i två provtagningspunkter i Tjursbosjön, Tjursbosjön Mitt (TJM) och Tjursbosjön Södra (TJS). Motsvarande punkter har i Ekenässjön varit Ekenäs Norr (EN) och Ekenäs Mitt (EM). I Kyrksjön har provtagning skett i punkten Kyrksjön Mitt (KM).

Temperatur och pH för respektive sjös mittpunkt redovisas i figur 4-6.

Tjursbosjön är en dimikt sjö, med utbildad termisk stratifiering i ett övre epilimnion och ett undre hypolimnion under både vinter och sommar. Stratifieringen är som mest utbildad under perioden maj-augusti då metalimnion ligger på mellan 5-10 m, samt januari-mars med ett metalimnion på 1-2 m djup, d.v.s tämligen ytligt. Omblandning av sjön verkar ske under april respektive november-december.

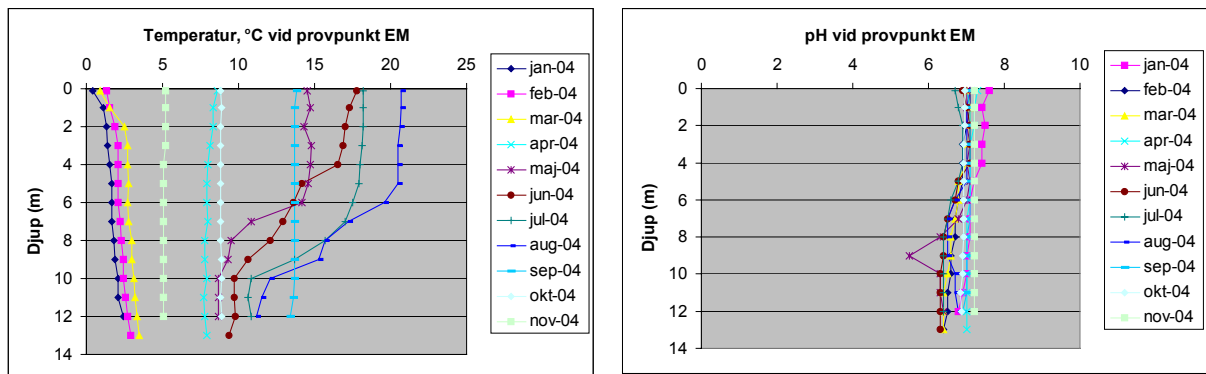
Vattnets pH är tämligen konstant under året och ligger omkring 6,5-7. En svag tendens till sjunkande pH finns i samband med stratifiering. Sannolikt är det en effekt av att nedbrytning av organiskt material sänker pH inom denna pH-regim.



Figur 4. Temperatur och pH i Tjursbosjön (TJM).

Varken vinter- eller sommarstagnation påverkar syrgashalterna särskilt kraftigt i Tjursbosjön, sannolikt p.g.a. den begränsande primärproduktionen i sjön som medför att endast lite syre förbrukas vid nedbrytningen. Lägsta uppmätta syrgashalt i ytvatten är 7,1 mg/l (juli 2004) och högsta halt 12,3 mg/l (mars 2004). Lägsta uppmätta syrgashalt på 25 m djup är 5,5 mg/l (februari 2004) och högsta halt 11,9 mg/l (december 2004). Trender med sjunkande syrgashalt mot botten är tydliga endast under februari och mars månad.

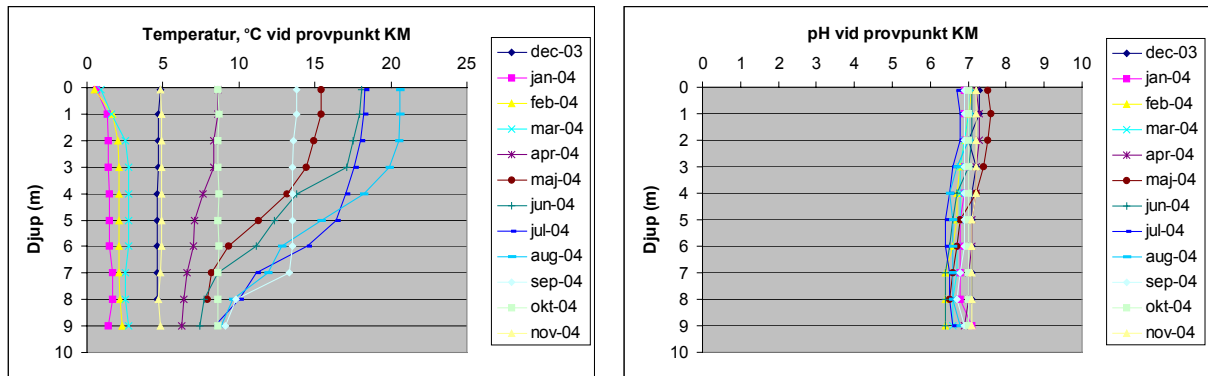
Även Ekenässjön är en dimikt sjö. Stratifieringen är dock svag under vintern januari-mars med ett metalimnion åter på cirka 1-2 m djup d.v.s. liknande Tjursbosjön. Under maj-augusti är sjön stratifierad, precis som Tjursbosjön, med ett metalimnion på mellan 4-8 m djup. Omblandning sker redan under perioden september-december d.v.s. cirka 2 månader tidigare än Tjursbosjön samt under april. Vattnet i sjön ligger tämligen konstant runt pH 7. Även i denna sjö finns en svag tendens till sjunkande pH, framförallt mot botten, under stratifieringen eller stagnationen.



Figur 5. Temperatur och pH i Ekenässjön (EM).

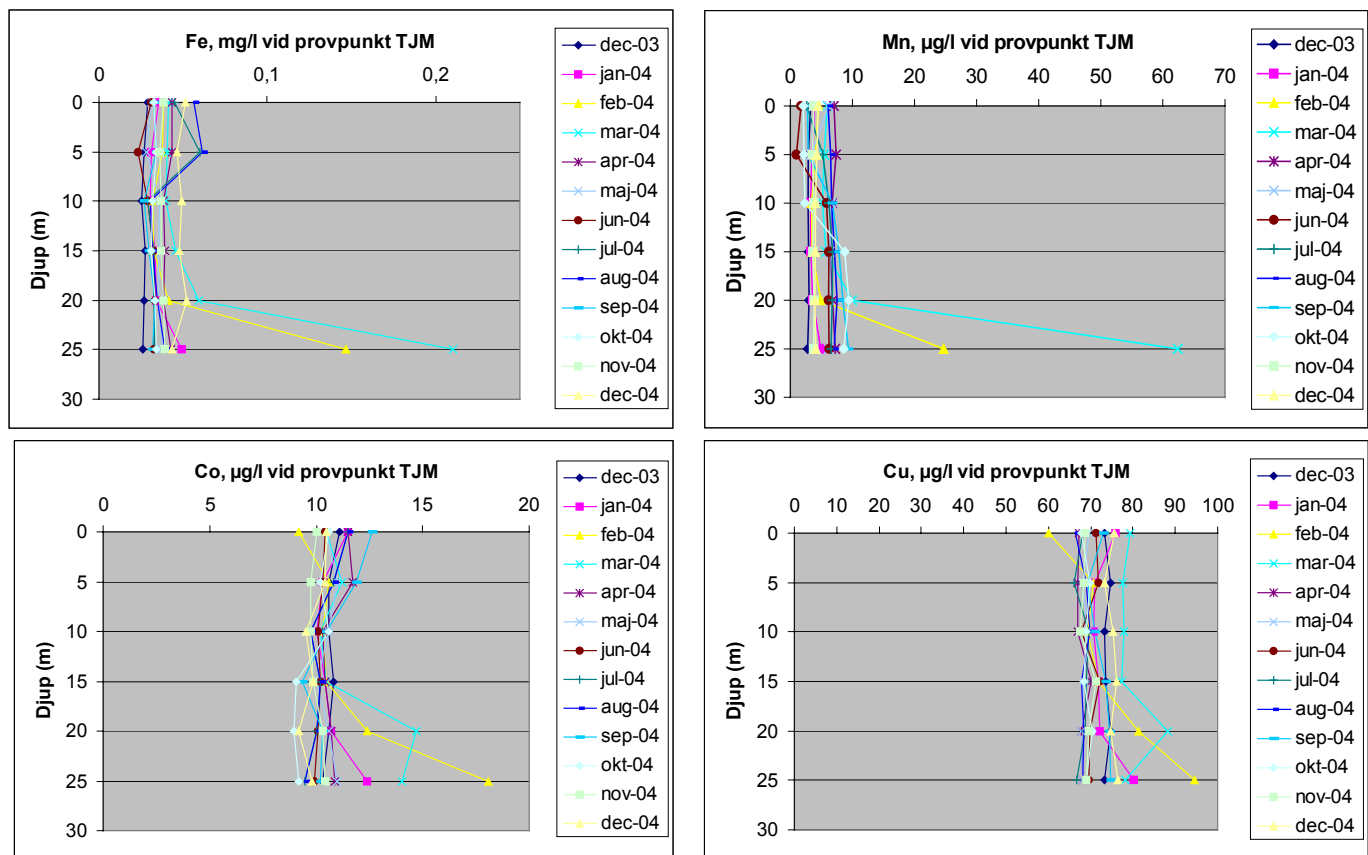
Syrgashalterna varierar på säsongsbasis något i Ekenässjön, men är i de flesta fallen jämna mot djupet. I ytvattnet är den lägsta uppmätta syrgashalten 6,5 mg/l (juli 2004) och högsta uppmätta är 13,7 mg/l (januari 2004). På 3 meters djup är lägsta uppmätta syrgashalt 6,3 mg/l (juli 2004) och högsta uppmätta är 12,3 mg/l (november 2004).

Inte heller Ekenässjön blir helt syrefattig under året.



Figur 6. Temperatur och pH i Kyrksjön (KM).

Kyrksjön liknar i beteende Ekenässjön. Sjöarnas djup i provpunkterna är även liknande. Under maj-augusti inträder sommarstagnationen. Under vintern gäller januari-mars. Omblandning sker oktober-december samt tidigt mars-april. Även i denna sjö ligger pH tämligen högt med liten variation under året, omkring pH 7. Även här finns en trend med sjunkande pH med djupet under stagnanta förhållanden.



Figur 7. Järn, mangan, koppar och kobolthalter mot djupet på säsongsbasis i Tjursbosjön (TJM).

Syrgasprofilerna varierar åter under säsongen. Vid ytvattnet är lägsta uppmätta syrgashalt 6,3 mg/l (juli 2004) och högsta uppmätta är 13 mg/l (februari 2004). På 9 meters djup är den lägsta uppmätta

syrgashalten 0,9 mg/l (augusti 2004) och den högsta uppmätta 11,5 mg/l (november 2004). Säsongsvariationerna är tydliga. Till skillnad från övriga två sjöar är Kyrksjön i stort sett anoxisk under stagnation. Primärproduktionen är även högre i denna sjö. Sjön är övergödd d.v.s. eutrof.

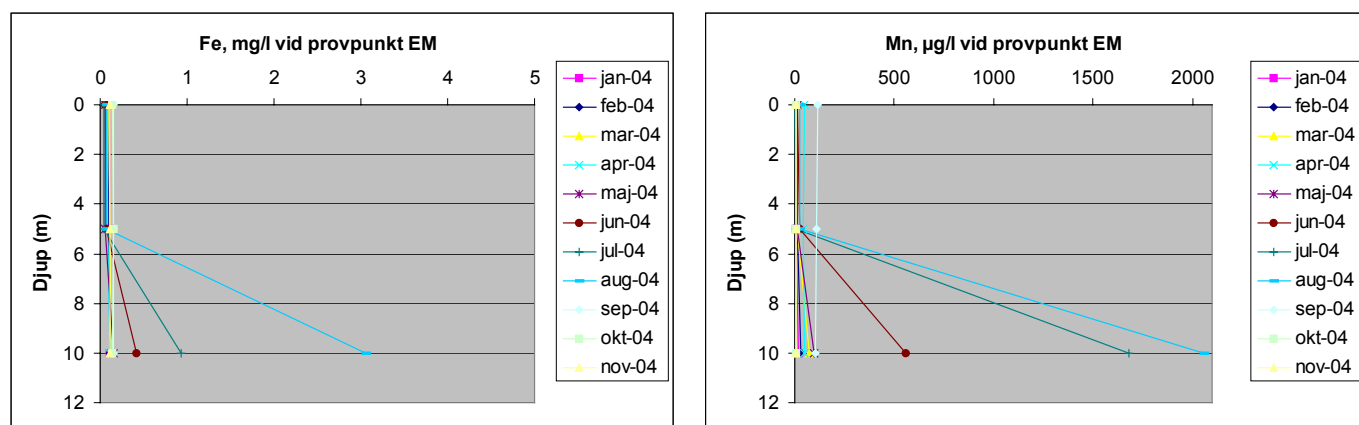
I figur 7 redovisas haltprofiler i vattenpelaren för järn, mangan, koppar respektive kobolt i Tjursbosjön.

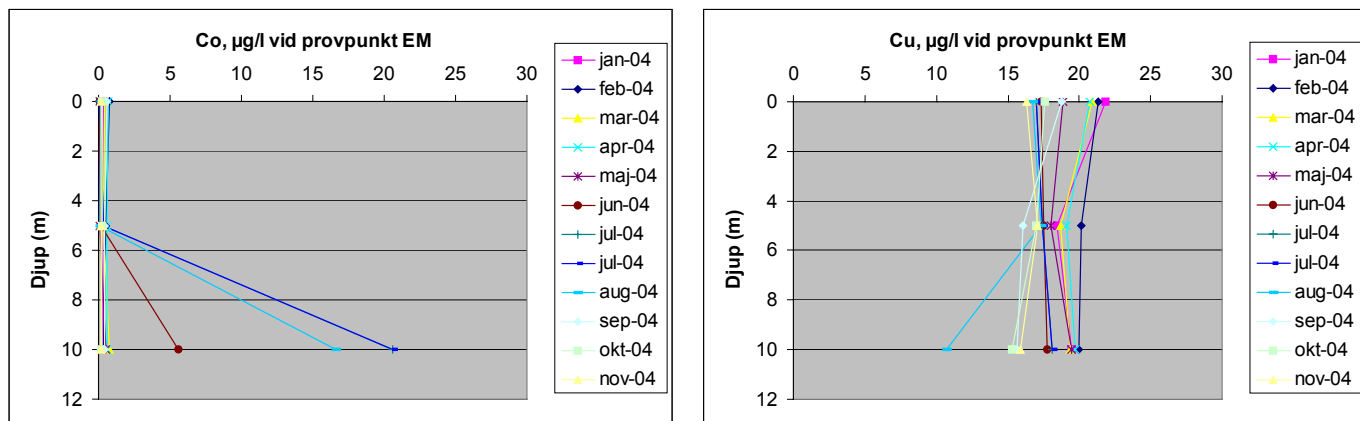
Järnhalten är i relativt jämn under större delen av året. Den lägsta uppmätta halten är 0,02 mg/l (5 m djup, juni 2004) och den högsta uppmätta halten är 0,21 mg/l (25 m djup, mars 2004). Generellt ökar halterna mot djupet vid stagnanta förhållanden d.v.s. vinter och sommar. Trenden är likartad för mangan. Manganhalten är liksom järnhalten relativt jämn under större delen av året. Den lägsta uppmätta halten är 0,99 µg/l (5 m djup, juni 2004) och den högsta uppmätta halten är 62,4 µg/l (25 m djup, mars 2004).

Kobolt och kopparhalterna varierar mot djupet beroende på säsong. Vid Tjursbosjöns mitt är den lägsta kobolthalt som uppmätts 8,96 µg/l (20 m djup, oktober 2004) och den högsta halten 18,1 µg/l (25 m djup, februari 2004). Den lägsta kopparhalt som uppmätts är 60 µg/l (ytvatten, februari 2004) och den högsta är 94,4 µg/l (25 m djup, februari 2004). Kopparhalten är ganska jämn under hela året, undantaget februari och mars samt något mindre tydlig i januari då halten har en ökande trend mot botten.

Både koppar och kobolt uppvisar samma trender som järn och mangan d.v.s. ökande halter mot botten vid syrefattiga förhållanden. Sannolikt är det en effekt av att järn och mangan reduceras och därmed löses upp. I samband med detta frigörs sorberade metaller från dessa oxidhydroxider (t.ex. Shaw *et al.*, 1990; Donahoe och Liu, 1998). Generellt brukar det i sjösediment finnas ett manganrikare lager ovan ett järnrikt lager (t.ex. Widerlund och Ingri, 1996). Detta beror på att tvåvärt järn oxiderar snabbare än tvåvärt mangan och att manganoxidhydroxider därmed reduceras lättare (t.ex. Davison, 1993). Det är dessa lager som utsätts för varierande redoxpotentialer och som delvis går i lösning och orsakar metallhaltsförhöjningarna i bottenvattnen beroende på svängningar i syrehalt under året.

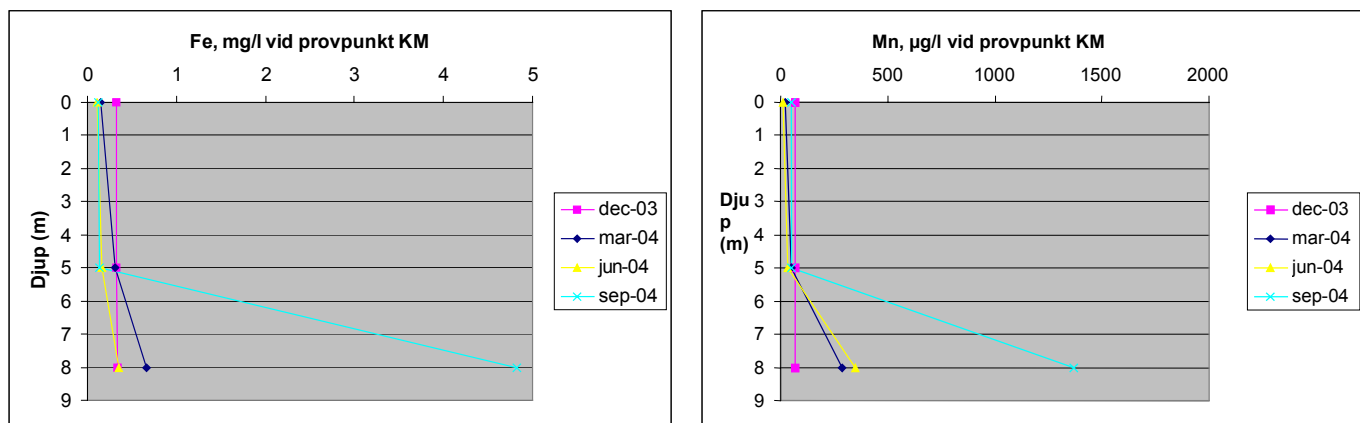
Järnprofilerna i Ekenässjön (figur 8) är, med undantag för juni, juli och augusti, relativt jämna i hela vattenpelaren. Den lägsta uppmätta järnhalten är 0,046 mg/l (ytvatten, juli 2004), den högsta är 3,05 mg/l (10 m djup, augusti 2004). Under juni, juli och augusti ökar järnhalten vid 10 m djup markant. Manganprofilerna följer järnprofilerna med relativt jämna halter i hela vattenpelaren med undantag för juni, juli och augusti. Den lägsta uppmätta manganhalten är 2,3 µg/l (ytvatten, juli 2004), den högsta är 2060 µg/l (10 m djup, augusti 2004). En trend med ökande halter mot botten blir tydlig under februari och mars men är betydligt svagare än under sommarstagnationen (ca 3 –7 ggr högre halter på 10 m djup). En tydligt effekt att järn och manganoxidhydroxider löser upp sig även här.

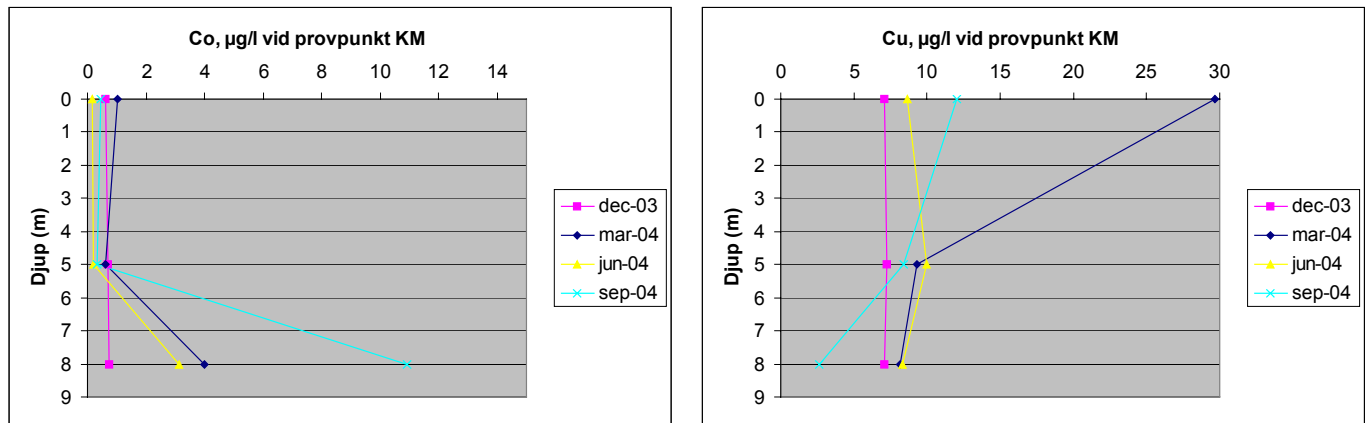




Figur 8. Järn, mangan, kobolt och kopparhalter mot djupet på säsongsbasis i Ekenässjön (EM).

Koboltprofilerna i Ekenässjön (figur 8) uppvisar i stort samma trender som järn och mangan. Framförallt kobolt verkar således vara knuten till dessa bärarfaser. Den lägsta uppmätta kobolthalten är 0,12 µg/l (ytan, juni 2004), den högsta är 20,6 µg/l (10 m djup, juli 2004). Januari månad uppvisar en jämn kobolthalt i hela vattenpelaren, medan februari och mars uppvisar trender med ökande halter mot botten. Under våromblandningen i april är halterna åter jämna i hela vattenpelaren. I maj börjar halterna öka mot botten, en trend som tilltar i juni och kulminerar i juli, varefter halten sjunkit något i augusti men fortfarande är markant hög. Under september är halterna jämna i hela vattenpelaren, detta förhållande består under oktober och november fast halterna sjunker månad för månad. Den lägsta uppmätta kopparhalten är 10,7 µg/l (10 m djup, augusti 2004), den högsta är 21,8 µg/l (ytan, januari 2004). Den enda riktigt tydliga trenden är en avtagande kopparhalt mot botten under augusti månad, i övrigt är halten relativt jämn i hela vattenpelaren.





Figur 9. Järn, mangan, kobolt och kopparhalter mot djupet på säsongsbasis i Kyrksjön (KM).

Järnprofilerna i Kyrksjön (figur 9) uppvisar, med undantag för december 2003, en trend med ökande halter mot botten. Den lägsta uppmätta järnhalten är 0,109 mg/l (ytan, juni 2004), den högsta är 4,83 mg/l (8 m djup, september 2004). September månad, strax efter omblandningen, uppvisar en markant ökning av järnhalten vid 8 m djup, halten är då drygt 37 ggr högre på 8 m djup än vid ytan. Möjligen är detta en artefakt efter sommarstagnationen. Vattenmassan har ännu inte stabiliserat sig. Manganprofilerna följer järnprofilerna. Den lägsta uppmätta manganhalten är 8,5 µg/l (ytan, juni 2004), den högsta är 1370 µg/l (8 m djup, september 2004). Under december 2003 är halten jämn i vattenpelaren. En trend med ökande halter mot botten syns tydligt för både mars och juni månads provtagningar.

Koboltprofilerna i Kyrksjön uppvisar åter i stort samma trender som järn och mangan. Den lägsta uppmätta kobolthalten är 0,15 µg/l (ytan, juni 2004), den högsta är 10,9 µg/l (8 m djup, september 2004). December 2003 uppvisar en jämn kobolthalt i hela vattenpelaren, medan både mars, juni och september månad 2004 uppvisar en tydlig trend med ökande halter mot botten. Detta kulminerar i september, precis som för järn och mangan. Den lägsta uppmätta kopparhalten är 2,7 µg/l (8 m djup, september 2004), den högsta är 29,7 µg/l (ytan, mars 2004). December 2003 och juni 2004 uppvisar en relativt jämn kopparhalt i hela vattenpelaren, medan mars och september uppvisar avtagande halter mot botten. Under mars är kopparhalten mycket hög vid ytan.

6.2. Sediment och porvatten

6.2.1. Översiktlig kartering – haltvariation

I Tjursbosjön har fyra sedimentproppar provtagits spridda över sjöns yta. Data redovisas i tabellerna 1-4. Analyserna visar att halterna av kobolt är höga i de övre 20-25 cm av sedimenten, men att de snabbt avklingar under dessa djup. Halterna av koppar är mycket höga ned till åtminstone 25 cm djup. De högsta halterna påträffas generellt vid djup mellan 4-10 cm. Blyhalterna är höga till mycket höga ned till någon decimeters djup, varefter halterna avtar snabbt. Halterna av zink är tämligen låga. I stort sett påträffas de högsta halterna nära gruvan i gruvviken. Generellt verkar dock halterna vara tämligen likartade över hela sjön, både i plan och djup. Detta har även verifierats genom utförd sedimentkartering (Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:10).

Tabell 1. Halter mot djupet i provpunkt TJI d.v.s. gruvviken. Punkten kallas även TJN.

Provpunkt och djup		As mg/kg TS	Co mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Pb mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Zn mg/kg TS
TJ 1	0-1 cm	45,6	458	3380	797	86	174
TJ 1	1-2 cm	46,7	348	3680	948	48	140
TJ 1	2-3 cm	39,4	522	7188	2010	100	321
TJ 1	3-4 cm	61,7	873	16000	3540	163	454
TJ 1	4-6 cm	82,6	783	20700	3660	182	312
TJ 1	6-8 cm	81,8	983	11200	487	209	502
TJ 1	8-10 cm	105	1630	13700	671	215	288
TJ 1	10-15 cm	18,6	995	5620	294	88	183
TJ 1	15-20 cm	11,2	390	2680	90	34	206
TJ 1	20-25 cm	3,72	79	131	35	16	115
TJ 1	25-30 cm	3,57	52	107	29	15	127
TJ 1	30-34 cm	2,97	35	71	29	15	122

Punkten TJN/TJ1 är belägen närmast gruvan. Koppar- och kobolthalterna är höga. De högsta halterna återfinns omkring 4-6 cm ned i sedimenten och kopparhalten ligger på nästan 2,1 % TS medan kobolthalten ligger på cirka 3700 mg/kg TS. Under nivån 20-25 cm återfinns sediment med naturliga halter som speglar bakgrundsnivåer.

Trenden är likartad i punkten TJM/TJ2. Även här återfinns kopparhalter på %-nivå, på i stort sett samma djup. Halterna är dock generellt något lägre i denna propp.

Ytterligare söderut i Tjursbosjön återfinns proppen tagen på stationen TJ3. Här är halterna ytterligare något lägre. Den högsta påträffade kopparhalten ligger som mest på cirka 0,6 % TS och kobolthalten ligger på som mest cirka 2500 mg/kg TS.

Tabell 2. Halter mot djupet i provpunkt TJ 2 d.v.s. mitten av sjön (östra sidan). Punkten kallas också TJM.

Provpunkt och djup		As mg/kg TS	Co mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Pb mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Zn mg/kg TS
TJ 2	0-1 cm	74,1	1070	6860	1790	125	329
TJ 2	1-2 cm	(provet ej analyserat p g a fel uppslutning på laboratoriet)					
TJ 2	2-3 cm	38,1	211	3690	1100	51	162
TJ 2	3-4 cm	37,7	214	5110	1370	65	360
TJ 2	4-6 cm	49,7	473	8080	2010	108	426
TJ 2	6-8 cm	40,2	1550	15900	1830	235	515
TJ 2	8-10 cm	22,4	582	4290	257	106	225
TJ 2	10-15 cm	29,2	378	5080	314	63	143
TJ 2	15-20 cm	8,19	136	2310	106	26	128
TJ 2	20-25 cm	7,42	139	1670	81	26	171
TJ 2	25-30 cm	5,06	73	320	61	17	109
TJ 2	30-36 cm	4,47	50	162	40	15	103

Tabell 3. Halter mot djupet i provpunkt TJ3 d.v.s. södra delen av sjön.

Provpunkt och djup		As	Co	Cu	Pb	Ni	Zn
		mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
TJ 3	0-1 cm	22,8	976	2560	403	78	247
TJ 3	1-2 cm	28,9	710	2350	390	52	239
TJ 3	2-3 cm	31,4	830	3410	602	67	260
TJ 3	3-4 cm	33,3	861	4770	943	80	354
TJ 3	4-6 cm	35,6	1210	6030	1390	98	256
TJ 3	6-8 cm	41,2	2490	5850	423	125	375
TJ 3	8-10 cm	10,3	370	1570	133	39	220
TJ 3	10-15 cm	10,6	372	1580	134	39	221
TJ 3	15-20 cm	7,20	322	673	62	31	203
TJ 3	20-25 cm	6,14	264	530	55	30	199
TJ 3	25-30 cm	3,01	87	110	15	24	153
TJ 3	30-35 cm	3,2	44	75	12	23	172

Halterna närmast Tjursbo gård (TJ4) är också höga. Sjön är tämligen grund i denna del av sjön. I snitt omkring 4-8 m. En djuphåla finns längre ut mot sjön, men vattendjupet är inte mycket större där, cirka 13.

Kopparhalten ligger på cirka 4000 mg/kg TS vid nivån 6-8 cm, den nivå där de högsta halterna generellt annars påträffas. Kobolthalten på samma nivå ligger på cirka 670 mg/kg TS. Åter påträffas naturliga bakgrundshalter omkring 20-25 cm djup.

Tabell 4. Halter mot djupet i provpunkt TJ4 d.v.s. viken nära Tjursbo gård (norra delen av sjön).

Provpunkt och djup		As	Co	Cu	Pb	Ni	Zn
		mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
TJ 4	0-1 cm	39,8	4830	2860	739	114	269
TJ 4	1-2 cm	39,7	4040	2730	660	80	211
TJ 4	2-3 cm			(denna nivå ej analyserad)			
TJ 4	3-4 cm	41,1	988	3920	961	67	274
TJ 4	4-6 cm			(denna nivå ej analyserad)			
TJ 4	6-8 cm	39,8	1080	4060	383	69	174
TJ 4	8-10 cm			(denna nivå ej analyserad)			
TJ 4	10-15 cm	17,1	669	2270	113	50	238
TJ 4	20-25 cm	3,89	93	101	29	20	148
TJ 4	25-30 cm	4,01	88	114	28	21	150
TJ 4	30-35 cm	2,15	51	62	11	17	115
TJ 4	35-36 cm	2,22	30	49	9	18	122

Ekenässjön mottar vatten från Tjursbosjön i den norra delen av sjön. Totalt har även i denna sjö sediment provtagits vid fyra platser, varav punkten E3 varit belägen i den norra delen av sjön. Punkten E1 har lokaliserats till den södra delen av sjön i en djuphåla, medan punkten E2 har placerats i mittendelen av sjön och E4 i en vik i den södra delen av sjön. Halterna redovisas i tabell 5-8.

Tabell 5. Halter mot djupet i provpunkt E1 d.v.s. södra delen av sjön. Punkten kallas även ES.

Provpunkt och djup		As mg/kg TS	Co mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Pb mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Zn mg/kg TS
E 1	0-1 cm	23,8	540	1230	150	89	395
E 1	1-2 cm	20,3	623	1310	168	88	401
E 1	3-4 cm	29,5	991	2560	360	107	387
E 1	6-8 cm	10,3	120	106	32	36	157
E 1	10-15 cm	2,18	50	33	20	36	117
E 1	20-25 cm	2,2	20	33	21	39	110
E 1	25-30 cm	2,27	19	33	19	38	104
E 1	30-35 cm	2,15	17	29	18	33	94

Tabell 6. Halter mot djupet i provpunkt E2 d.v.s. mitten av sjön över en djuphåla. Punkten kallas även EM.

Provpunkt och djup		As mg/kg TS	Co mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Pb mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Zn mg/kg TS
E 2	0-1 cm	22	300	1060	133	92	235
E 2	1-2 cm	11,4	243	1020	128	52	207
E 2	3-4 cm	15,1	366	1260	179	48	212
E 2	6-8 cm	11,8	402	1460	156	47	182
E 2	10-15 cm	3,64	35	117	40	22	126
E 2	20-25 cm	2,05	22	48	13	21	109
E 2	25-30 cm	2,01	18	43	12	21	110
E 2	30-35 cm	1,92	13	38	11	21	111
E 2	35-40 cm	1,77	10	39	13	22	118

I Ekenässjön verkar metallerna förekomma mer ojämnt. I sjöns norra och västra del som representeras av provpunkt E3 och E4 är halterna av arsenik måttligt höga ned till cirka 15-20 cm djup, varefter halterna snabbt verkar avta till mycket låga halter. I djuphålan vid provpunkt E2 samt i sjöns södra del, vid E1, återfinns samma tendens redan någonstans kring 8-10 cm. Kobolthalterna följer relativt väl arsenikhalterna. Kopparhalterna är mycket höga ned till ca 15-20 cm djup i sjöns norra och västra del (E3 och E4), medan halterna i djuphålan vid EM/E2 avtar ganska snabbt efter cirka 10 cm djup.

Tabell 7. Halter mot djupet i provpunkt E3 d.v.s. norra delen av sjön. Punkten kallas även EN.

Provpunkt och djup		As mg/kg TS	Co mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Pb mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Zn mg/kg TS
E 3	0-1 cm	20,3	548	1100	127	88	311
E 3	1-2 cm	16,6	498	1110	128	62	297
E 3	3-4 cm	18,5	515	1150	133	64	307
E 3	6-8 cm	16,6	1140	1890	204	114	456
E 3	10-15 cm	22	710	2460	168	81	281
E 3	20-25 cm	3,01	27	38	19	29	128
E 3	25-30 cm	3,1	23	31	17	30	93
E 3	30-35 cm	2,74	19	25	16	26	76
E 3	35-40 cm	2,37	16	21	13	22	64

I provpunkten i sjöns södra del (E1) är halterna mycket höga endast i de översta cirka 5 centimetrarna. Bly- och zinkhalterna är endast låga - måttligt höga vid samtliga provplatser i Ekenässjön. Det syns dock en tydlig förhöjning av halterna av dessa metaller i ungefär samma nivåer som de högsta kopparhalterna, med undantag för provpunkt EM/E2. Ekenässjön verkar generellt hålla något lägre halter i jämförelse med Tjursbosjön. Även denna sjö håller dock höga halter generellt i ytsedimenten, men de höga halterna verkar främst uppträda relativt ytligt d.v.s. från cirka 8-10 cm djup och ytligare.

Tabell 8. Halter mot djupet i provpunkt E4 d.v.s. i viken i den södra delen av sjön.

Provpunkt och djup		As mg/kg TS	Co mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Pb mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Zn mg/kg TS
E 4	0-1 cm	17,5	620	1300	145	71	316
E 4	1-2 cm	15,3	754	1590	183	84	400
E 4	3-4 cm	18,5	574	1350	163	70	366
E 4	6-8 cm	22,7	1560	2600	267	115	391
E 4	10-15 cm	10,5	180	867	65	46	247
E 4	20-25 cm	2,81	39	63	15	23	155
E 4	25-30 cm	2,72	29	57	13	25	169
E 4	30-35 cm	2,48	19	44	10	27	172
E 4	35-40 cm	2,41	15	42	10	28	164
E 4	40-46 cm	2,21	12	38	10	27	141

Tre sedimentproppar har provtagits i Kyrksjön. Den sjö som ligger efter Ekenässjön i sjösystemet. Punkten K1 är belägen i den södra delen av sjön, K2 i mitten av sjön samt K3 i den norra delen. Punkten K3 ligger även närmast inloppet från Ekenässjön.

Resultaten redovisas i tabell 9-11. Även Kyrksjön är idag påverkad av den tidigare driften vid Gladhammars gruvor. Mellan Ekenässjön och Kyrksjön sker även ett påslag från gruvorna och skärpningarna vid Sohlbergsfältet, ett område som inte direkt dränerar till Tjursbosjön.

Tabell 9. Halter mot djupet i provpunkt K1 d.v.s. i den södra delen av sjön. Punkten kallas även KS.

Provpunkt och djup		As mg/kg TS	Co mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Pb mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Zn mg/kg TS
K 1	0-1 cm	7,27	92	378	43	46	207
K 1	1-2 cm	5,24	93	382	42	37	196
K 1	3-4 cm	4,67	106	387	42	35	204
K 1	6-8 cm	4,59	112	387	44	35	211
K 1	10-15 cm	4,75	130	411	49	34	221
K 1	20-25 cm	4,8	180	620	58	41	239
K 1	25-30 cm	4,85	248	809	64	51	249
K 1	30-35 cm	4,74	276	767	60	51	224
K 1	35-40 cm	4,47	198	625	46	44	187

Tabell 10. Halter mot djupet i provpunkt K2 d.v.s. i mitten av sjön. Punkten kallas även KM.

Provpunkt och djup		As mg/kg TS	Co mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Pb mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Zn mg/kg TS
K 2	0-1 cm	4,43	105	403	42	37	203
K 2	1-2 cm	4,05	105	400	43	36	204
K 2	3-4 cm	3,79	103	404	43	35	206
K 2	6-8 cm	4,14	111	415	45	36	218
K 2	10-15 cm	5,10	154	508	55	40	251
K 2	20-25 cm	4,76	207	733	59	47	231
K 2	25-30 cm	5,03	250	700	56	48	207
K 2	30-35 cm	3,96	136	500	36	37	160
K 2	35-40 cm	3,57	53	442	30	31	149
K 2	40-45 cm	3,09	44	569	33	30	158

Tabell 11. Halter mot djupet i provpunkt K3 d.v.s. i den norra delen av sjön. Punkten kallas även KN.

Provpunkt och djup		As mg/kg TS	Co mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Pb mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Zn mg/kg TS
K 3	0-1 cm	3,95	121	516	41	40	212
K 3	1-2 cm	3,59	124	523	42	40	218
K 3	3-4 cm	3,84	127	520	42	39	218
K 3	6-8 cm	4,82	158	569	51	42	247
K 3	10 15 cm	6,19	267	703	52	48	215
K 3	15-17 cm	5,50	218	544	39	46	184

Halterna idag av t.ex. koppar är faktiskt även högst i punkten K3. De högsta halterna återfinns dock mot djupet i K1. Kobolthalterna är generellt lägre än i Ekenässjön. Omkring 100-300 mg/kg TS jämfört med upp till 1000-1500 mg/kg TS i Ekenässjön. Även kopparhalterna ligger i nivå med Ekenässjön, dock betydligt lägre än Tjursbosjön. Variationen mot djupet är tämligen låg. Halterna skiljer sig inte mycket åt, möjligen är de något högre speciellt i punkten K1. Det ska även nämnas att sedimenten i Kyrksjön är täckta av en grön matta av bottenvegetation. Denna matta är svår att punktera och trenderna i djupvariation måste tas med en nypa salt.

Tabell 12. Medelhalter och standardavvikelse för sedimenten i Tjursbosjön, Ekenässjön och Kyrksjön. Data presenteras för de övre 30 cm. Medelhalterna för Tjursbosjön och Ekenässjön baseras på fyra sedimentproppar per sjö spridda över sjöarna, medan data för Kyrksjön baseras på tre sedimentproppar.

	Tjursbosjön		Ekenässjön		Kyrksjön	
	medel (44 analyser)	std.av	medel (28 analyser)	std.av	medel (20 analyser)	std.av
[% TS]						
Al ₂ O ₃	8,63	1,91	10,2	4,3	13,2	1,2
CaO	0,90	0,13	0,91	0,25	1,06	0,14
Fe ₂ O ₃	8,48	4,57	8,94	3,62	7,34	1,06
K ₂ O	1,18	0,34	2,07	1,33	2,87	0,33
LOI	29,4	5,43	19,4	8,2	18,2	3,5
MgO	0,69	0,20	1,21	0,91	1,68	0,19

MnO	0,48	0,94	0,57	0,758	0,14	0,03
Na ₂ O	0,49	0,17	0,80	0,39	1,08	0,15
P ₂ O ₅	0,57	0,10	0,45	0,14	0,41	0,12
SiO ₂	41,3	6,99	50,5	6,2	51	2,4
TiO ₂	0,36	0,08	0,42	0,182	0,58	0,07
[mg/kg TS]						
As	31,5	24,8	12,1	8,5	4,77	0,86
Ba	338	74,3	478	164	547	42
Be	3,47	1,58	2,75	0,72	3,08	0,25
Cd	1,34	0,75	1,49	1,25	0,95	0,15
Co	826	997	379	394	151	57
Cr	53,7	13,1	64,7	18,7	74,2	6,8
Cu	4697	4827	895	831	516	135
Hg	0,25	0,21	0,21	0,10	0,13	0,02
La	71,6	15,8	62,1	9,8	59,6	4,4
Nb	8,11	1,37	11,1	4,4	10,7	2,0
Ni	78,5	57,8	57,4	30,0	40,5	5,2
Pb	742	895	107	89	47,6	7,2
S	5500	4058	3582	3013	2989	684
Sc	8,68	1,48	10,9	3,1	12,5	0,10
Sr	74,6	14,3	86,4	28,3	104	14
V	76,1	19,8	73,4	24,3	87,6	7,6
Y	51,2	9,0	52,8	9,7	46,3	2,6
Zn	246	106	239	115	217	18
Zr	80,2	33,4	129	55	143	27

Medelhalten i Tjursbosjön samt nedströms liggande sjöars övre 30 cm av sediment redovisas i tabell 12. Det är främst denna del av sedimenten som i högre grad är förorenade.

Koppar och kobolthalterna är höga i Tjursbosjöns sediment. Kobolthalterna ligger i snitt på 826 mg/kg TS och kopparhalterna på 4607 mg/kg TS. De maximala halterna som påträffats ligger på 4830 mg/kg TS för kobolt (ytsediment) respektive nästan 2,1 % TS koppar (nivån 4-6 cm). Halterna sjunker nedströms, men är fortfarande höga i Ekenässjön. Kobolthalten ligger i snitt på 379 mg/kg TS med en maximalt påträffad halt på 1560 mg/kg TS. Kopparhalten ligger i medel på 895 mg/kg TS med en maximal halt på 2600 mg/kg TS.

I Kyrksjön, nästa sjö i sjösystemet ligger kobolthalten i medel på 151 mg/kg TS d.v.s. betydligt lägre än både Tjursbosjön och Ekenässjön. Halten är fortfarande hög och tyder på en påverkan. Den högsta påträffade halten ligger på 267 mg/kg TS. Kopparhalten har i Kyrksjön sjunkit till 516 mg/kg TS, med en högsta halt på 809 mg/kg TS.

Även andra element finns i sedimenten. Framförallt gäller det bly i Tjursbosjön, där medelhalten ligger på 742 mg/kg TS. Den högsta halten som påträffats är 3360 mg/kg TS.

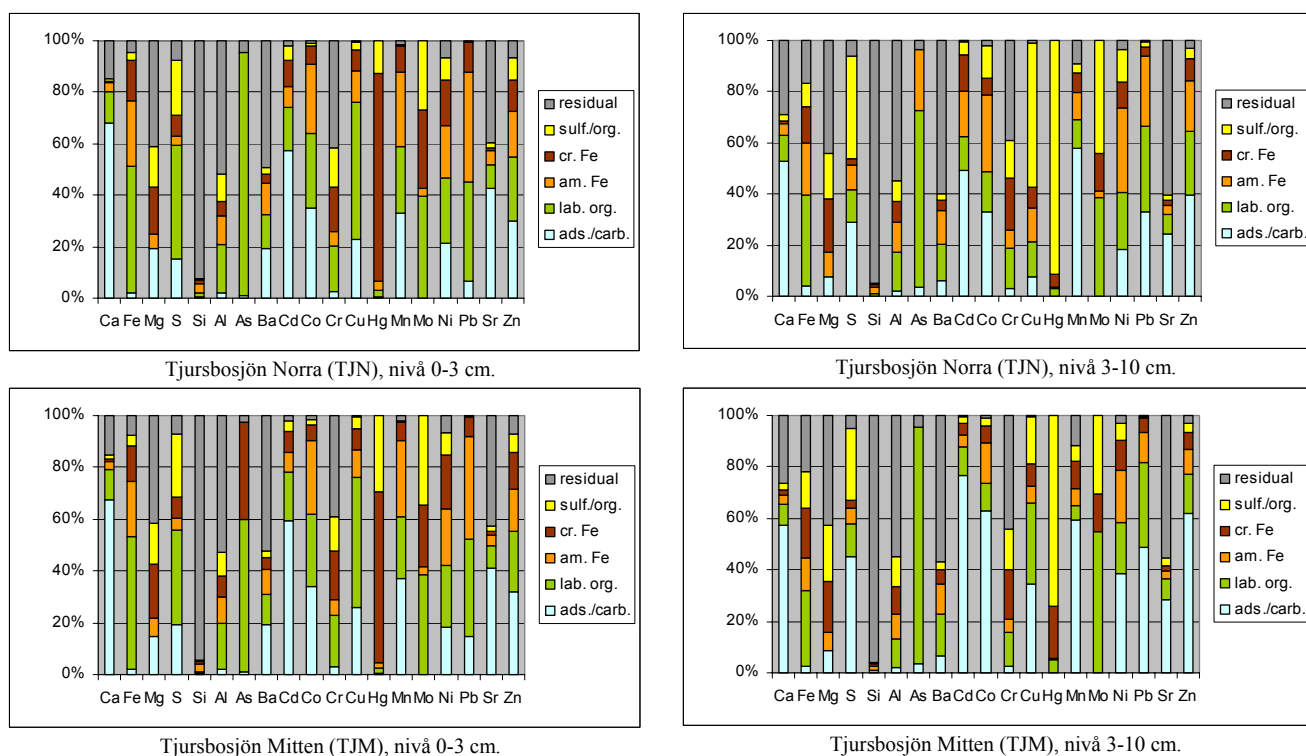
När det gäller huvudelementsammansättningen är det små skillnader mellan sjöarna. Halterna av järn, aluminium, kisel m.fl. skiljer sig inte mycket åt.

6.2.2. Metaller och faser

Resultat från sekventiella lakningar baserade på sediment från både Tjursbosjön och Ekenässjön redovisas i figurerna 10 och 11. Inga lakningar har utförts på sediment från Kyrksjön.

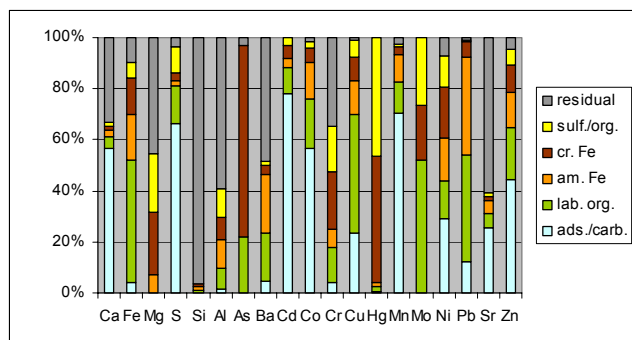
De sekventiella lakningarna visar i vilka faser elementen är bundna och visar t.ex. hur tillgängliga metallerna är vid förändrade förhållanden eller vid intag av sediment. Element i lättlakade fraktioner eller knutna i amorfa järn- och manganoxidhydroxidfraktioner är t.ex. mer lättillgängliga vid en försurning eller förändrad (sjunkande) redoxpotential. Element i dessa fraktioner påverkas mer av variationer i redox och pH d.v.s. kan vara mer mobila jämfört med t.ex. element bundna i sulfid eller residualfraktionerna.

Något som är tydligt är att andelen element i lättlakade fraktioner (adsorberade, karbonatbundna eller knutna till labilt organiskt material) generellt är högre i ytsedimentens nivå 0-3 cm. Detta är ett inte helt ovanligt fenomen där anrikningar av järn- och mangan är vanliga samt mängden ej nedbrutet organiskt material är högre. Andelen element bundna i sulfidfraktioner verkar heller inte vara så betydande mot djupet utan andelen koppar och kobolt som är bundet till järn- (och mangan) oxidhydroxider är tämligen konstant. Inte heller verkar elementen vara bundna på olika sätt i den norra delen av Tjursbosjön (nära gruvan) och längre ut. De flesta element uppvisar samma beteenden. Att notera är de låga andelarna av framförallt koppar och kobolt som sitter sulfidbundna. Endast i närheten av gruvan d.v.s. nära den s.k. gruvviken finns sulfider av betydelse (koppar). Detta kan möjligen vara en effekt av utspolat gruvavfall i sedimenten t.ex. lakrest eller vaskmull.

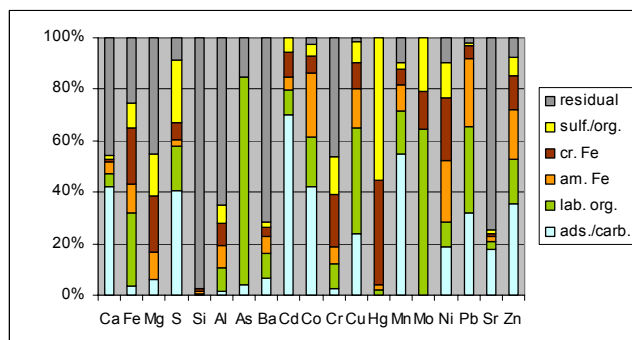


Figur 10. Resultat från sekventiella lakningar baserade på sediment (nivåer 0-3 cm samt 3-10 cm) från norra delen av Tjursbosjön och mitten delen av samma sjö. Ads/carb=adsorberat och karbonatbundet, lab.org=bundet till labilt organiskt material, am.Fe=bundet i amorfa järnoxhydroxider, cr.Fe=bundet i kristallina järnoxider, sulf/org=bundet i sulfider eller i organiskt material, residual=bundet i residualen t.ex. silikatbundet.

Vid en jämförelse mellan Tjursbosjön och Ekenässjön så är det tydligt att sedimenten i båda sjöarna är likartade. Elementen sitter i stort sett i samma faser och i liknande andelar. Även i Ekenässjön verkar elementen ha samma beteende mot djupet. En hel del av elementen, framförallt koppar och kobolt sitter i lättillgängliga faser.



Ekenässjön Norra (EN), nivå 0-3 cm.

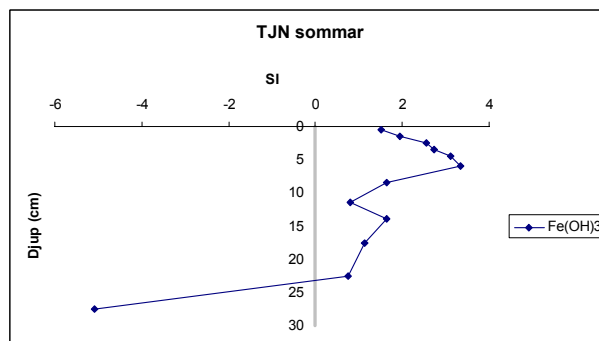
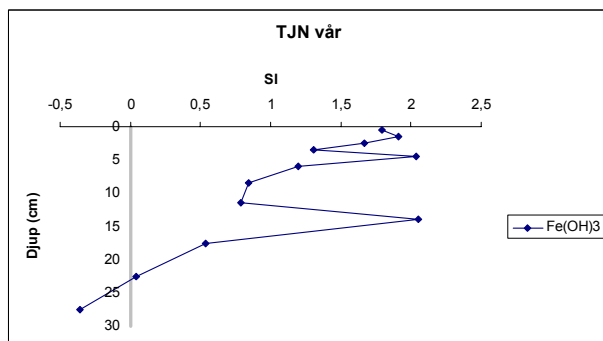


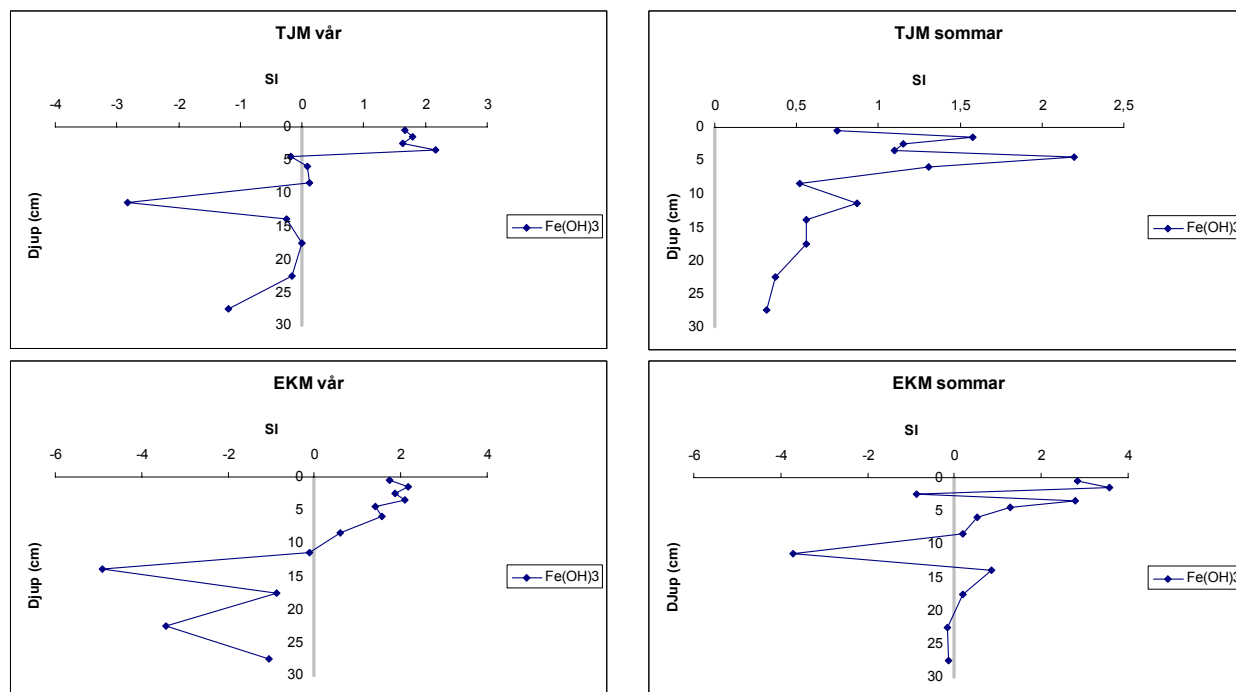
Ekenässjön (EN), nivå 3-10 cm.

Figur 11. Resultat från sekventiella lakningar baserade på sediment (nivåer 0-3 cm samt 3-10 cm) från Ekenässjön. Ads/carb=adsorberat och karbonatbundet, lab.org=bundet till labilt organiskt material, am.Fe=bundet i amorfa järnoxhydroxider, cr.Fe=bundet i kristallina järnoxider, sulf/org=bundet i sulfider eller i organiskt material, residual=bundet i residualen t.ex. silikatbundet.

Geokemisk modellering av porvatten från Tjursbosjön och Ekenässjön 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. Porvattnet har i detta fall använts för speciering och beräkning av mättnadsindex (SI). 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. En annan viktig aspekt är elementens löslighet, vilken också varierar med specieringen. Till exempel är Fe(II) mer löslig i vatten än Fe(III).

Beräkning av mättnadsindex eller SI anger om ett mineral förekommer i löst eller utfälld form (Clark och 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. Detta tillsammans med de sekventiella lakningarna ger en uppfattning om hur sedimenten beter sig.





Figur 12. Figuren visar variationen i mättnadsindex för järnhydroxid (Götit) på säsongsbasis i Tjursbosjön samt Ekenässjön.

Jämviktsberäkningar utifrån termodynamiska principer, såsom SI och speciering bevisar dock inte exakt vad som praktiskt sker i en lösning (Blowes och 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.

Modelleringarna visar att mineral som järn- och manganhydroxider är stabila, företrädesvis i ytsedimenten, men även en bit ned i sedimenten. Detta gäller båda sjöarna (se även figur 12). Även aluminiumoxidhydroxider förekommer. Vivianit, ett järnfosfat, som företrädesvis bildas vid reducerande förhållanden, uppträder i de djupare sedimenten. Vivianit och även siderit (järnkarbonat) kan bildas i låg-salina miljöer (Widerlund och Ingri, 1996). Järnsulfider, eller några andra sulfider verkar inte vara övermättade i sedimenten. Sedimenten verkar inte vara tillräckligt reducerade. Inga sekundära mineral innehållande koppar eller kobolt har heller identifierats vid modelleringarna.

Järn och mangan är viktiga bärarfaser för tungmetaller och är betydelsefulla för de övriga metallernas geokemi (t.ex. Johnson, 1986; Ingri *et al.*, 1992; Ingri och Widerlund, 1994). I figur 12 redovisas hur järnhydroxids stabilitet ser ut i sedimenten på årsbasis. Variationen mot djupet och på säsongsbasis är tämligen liten i punkten TJN d.v.s. nära gruvviken. Under hela året är järnhydroxid stabilt ned till cirka 20 cm djup. Det är dock tydligt att något händer vid nivån 5-10 cm där mättnadsindexet sjunker. Sannolikt en effekt av att dessa oxidhydroxider delvis löser upp sig. I punkten TJM är trenden likartad. Under våren d.v.s. under den period då stagnanta förhållanden fortfarande råder verkar järnhydroxiderna lösa upp sig under 5 cm djup.

Även i Ekenässjön är trenden likartad, med ett liknande utseende på kurvorna oavsett säsong. I Ekenässjön är dock järnhydroxid generellt undermättad under cirka 10 cm djup oavsett säsong och syreförhållanden i vattenpelaren.

När det gäller speciering av porvatten så dominerar den femvärda formen av arsenik i sedimenten (den minst toxiska formen). I övrigt dominerar tvåvärd koppar samt sulfat. Endast mindre mängder sulfid förekommer, vilket gör sulfidbildning i sedimenten ännu mindre trolig.

6.2.3. Sedimentkartering i Tjursbosjön – Förorening och naturliga bakgrundshalter

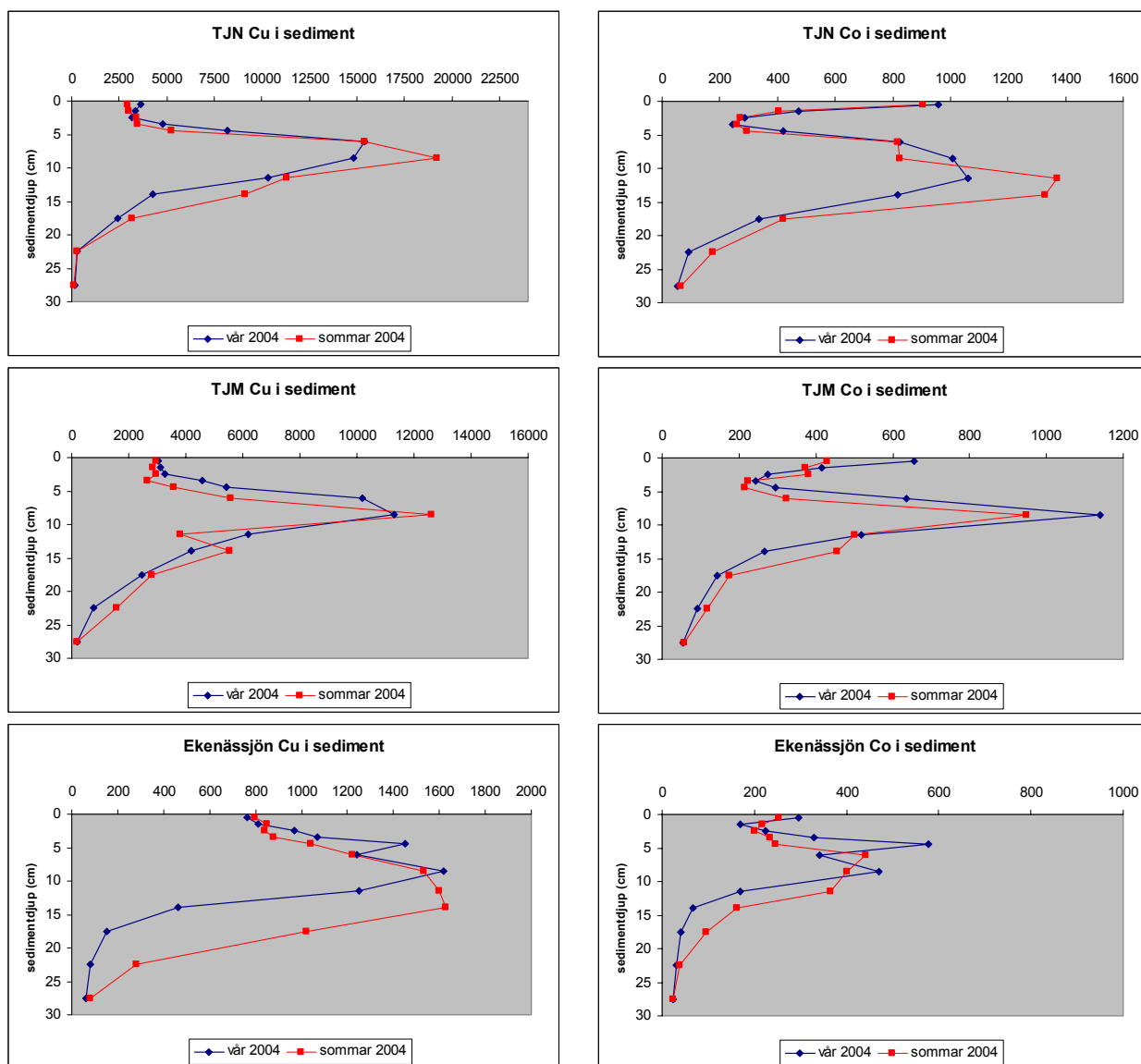
En sedimentkartering har genomförts i Tjursbosjön inom ramen för projektet (Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:10). Resultaten visar att i stort sett hela sjön är påverkad och håller höga halter i sedimenten. Koppar och kobolthalterna är höga ned till 30-40 cm djup. Ibland ned till 50 cm och i gruvviken t.o.m. djupare (70 cm). Under dessa nivåer återfinns naturliga sediment med bakgrundshalter. Koppar, kobolt och blyhalterna ligger där på omkring 200 mg/kg TS koppar, 80 mg/kg TS kobolt och 26 mg/kg TS bly (allt baserat på 90 percentiler för nivån 50-70 cm).

6.2.4. Sedimentens geokemi

I tabell 1-11 redovisas halterna mot djupet i de olika sjöarna. I detta avsnitt kommer sedimentgeokemin att mer i detalj diskuteras. Som underlag har främst data från sedimentproppar provtagna på två platser i Tjursbosjön, nära gruvviken (TJN) och centralt i en djuphåla (TJM) samt en sedimentpropp provtagen centralt i Ekenässjön (EM) att användas. Valet av dessa proppar grundas på att de har provtagits vid två tillfällen (vår och sommar), åldersdaterats samt även nyttjats till porvattenextraktion.

De element som förekommer i sjösediment kan bl.a. vara associerat till organiskt material, järn- och manganoxidhydroxider, sulfider och s.k. detritalt material. Detta är även tydligt i de genomförda sekventiella lakningarna. Det detritala materialet består av bergartsfragment som inte nämnvärt påverkas av geokemiska processer i sedimenten. Eftersom den detritala fasen generellt är dominerande i ett sjösediment (tillsammans med organiskt material) kan denna fas försvåra geokemiska studier av olika processer. Således är det önskvärt att man ”normaliserar” bort dess inverkan. Detta brukar göras genom att man dividerar det aktuella elementets halt med halten av ett konservativt element som enbart finns i detritalt material. Ett konservativt element får inte ha en benägenhet att tas upp i organiskt material eller påverkas av variationer i redox eller pH. Vanligen brukar man använda aluminium i sjösedimentsammanhang, men även zirkonium och titan används. I detta projekt har titan valts att användas för normalisering. Detta val grundas på att t.ex. aluminiums geokemi delvis beror på pH, komplexbindning m.m. samt att aluminium lakas från gruvområdet.

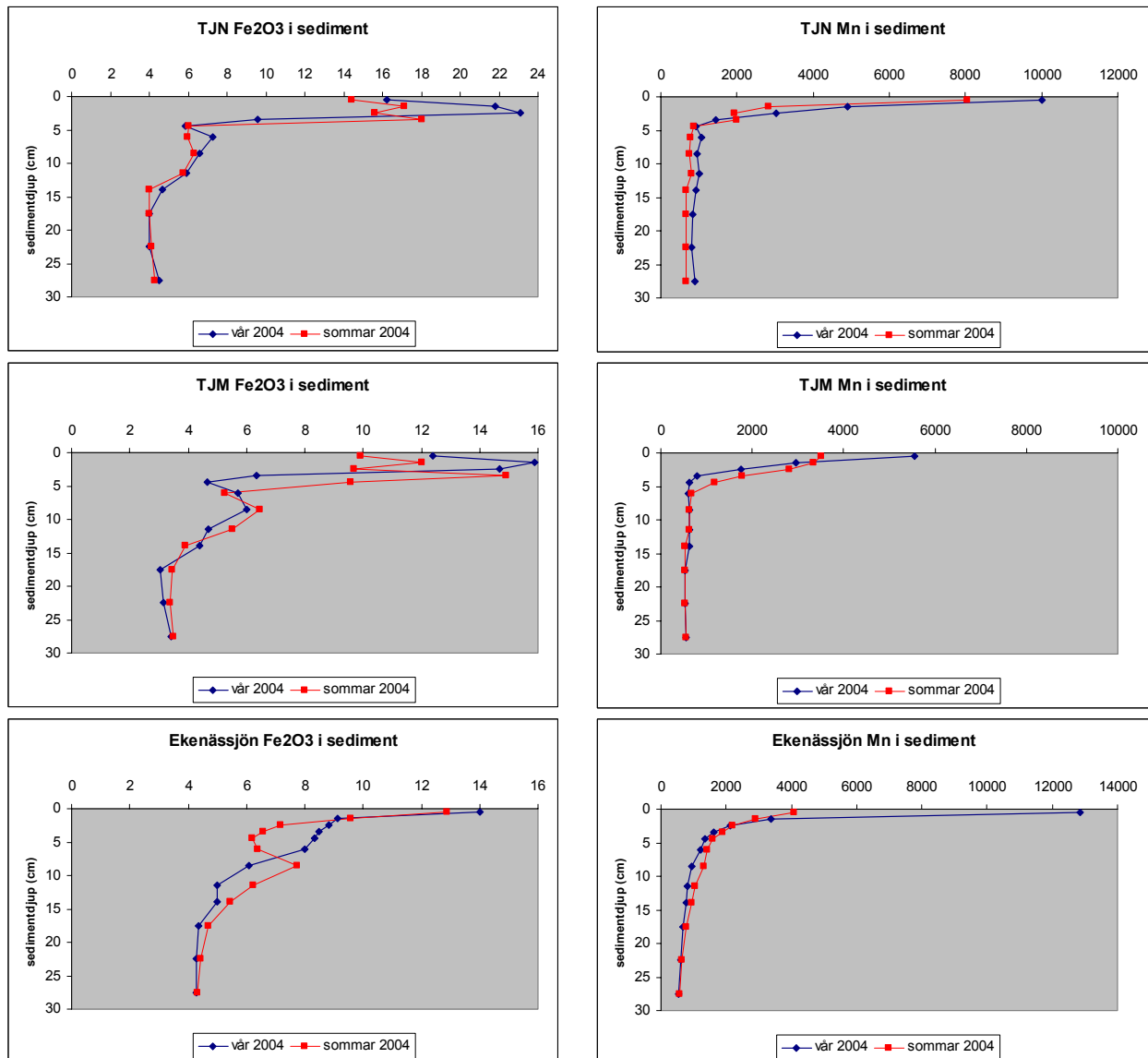
I figur 12 redovisas halterna av koppar och kobolt i sedimenten i både Tjursbosjön och Ekenässjön. Oavsett plats återfinns ett maxima i Tjursbosjön omkring 5-15 cm djup. Halterna av kobolt är här nästan lika höga som i ytsedimenten. De högsta halterna som uppmätts i TJN är cirka 2 % koppar och omkring 1400 mg/kg TS kobolt. Halterna i ytsedimenten är också tämligen höga, omkring 3000 mg/kg TS koppar och cirka 1000 mg/kg kobolt.



Figur 12. Halter av koppar och kobolt mot djupet i Tjursbosjön och Ekenässjön. Halter i mg/kg TS.

Även i Ekenässjön återfinns maxima mellan 5-15 cm djup. Halterna är betydligt lägre, mellan 1400-1600 mg/kg TS koppar och 400-600 mg/kg TS kobolt, jämfört med Tjursbosjön.

Trots att sedimenten provtagits vid olika tidpunkter (vår/sommar) liknar profilerna varandra oavsett element och tidpunkt. Detta visar att rätt sediment provtagits, men också att säsongsvariationen i sjöarna inte avspeglas i de fasta sedimenten, vilket inte är ovanligt. Reaktionerna syns framförallt i porvattnen och då framförallt i de ytliga nivåerna, där redoxvariationen är som störst och mest utpräglade. Sedimenten mot djupet är tämligen stabilt ur redoxsynpunkt (anoxiska).

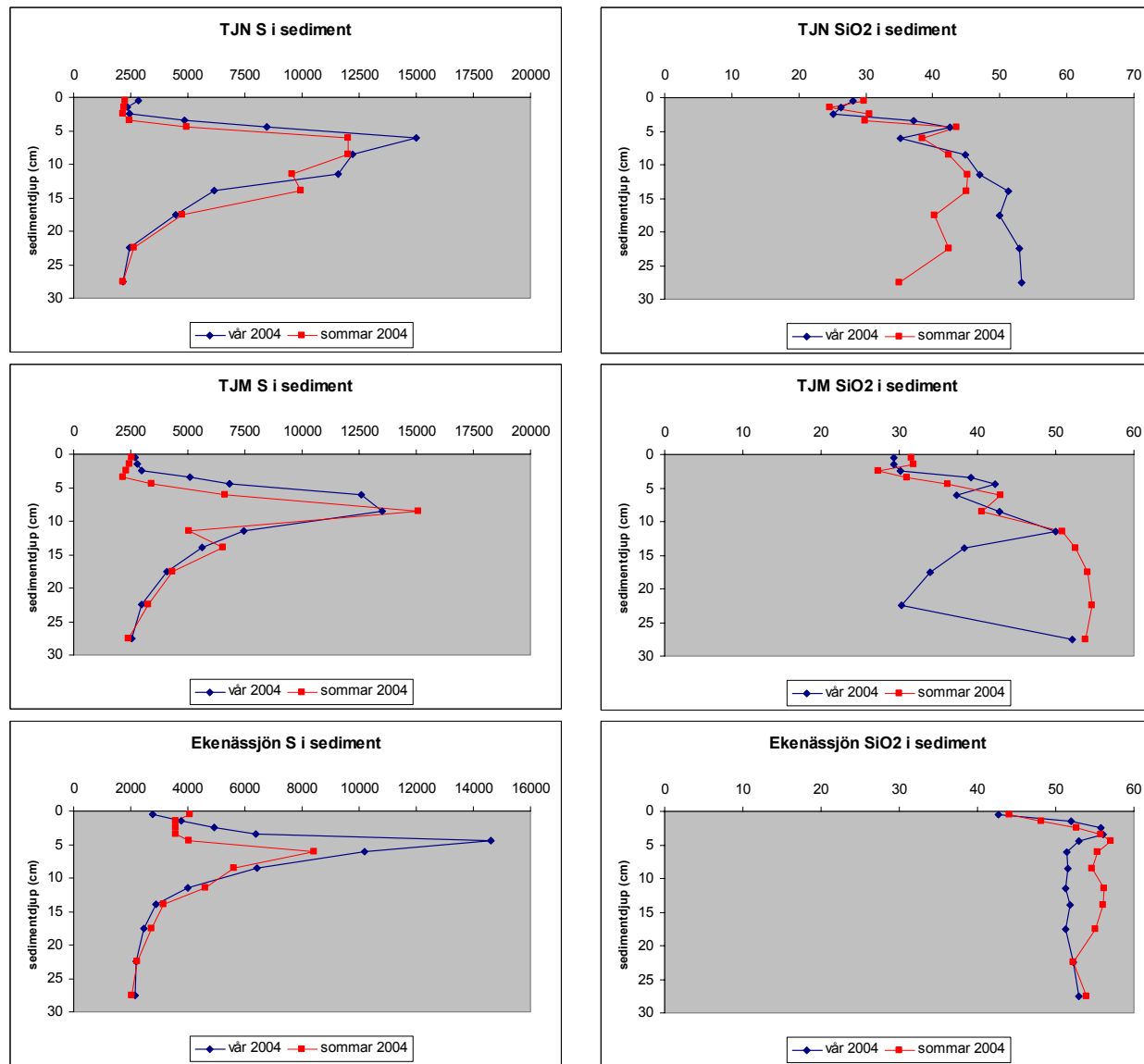


Figur 13. Halter av järn och mangan i Tjursbosjön och Ekenässjön. Halter i % TS för Fe₂O₃ samt i mg/kg TS för Mn..

Profilerna för järn och mangan redovisas i figur 13. Det är tydligt att alla sedimenten uppvisar oxiderade ytsediment. Ett manganrikt ytskikt överlagrar ett järnrikare skikt, ett vanligt fenomen. Utseendet i proppen från t.ex. TJN är ett s.k. ”skolexempel”. Tydligt i alla sedimentpropparna är också ett järnrikare sediment mot djupet mellan 5-10 cm. Båda dessa järnmaxima överlappar delvis topparna för koppar och kobolt. Dessa järntoppar skulle kunna vara exempel på äldre begravnade ytsediment som ännu inte löst upp sig utan är under upplösning (jmf. Widerlund och Ingri, 1996). Detta verifieras av de geokemiska modelleringarna som indikerar att skiktet är under upplösning. Detta överensstämmer med undersökningar där järnoxider visat sig stabila även under anoxiska förhållanden, sannolikt p.g.a. kinetisk kontroll. Dessa haltmaxima mot djupet bedöms dock inte enbart orsakas av sulfidbildning (jmf. sekventiella lakningar och geokemiska modelleringar). Andelen sulfider i sedimenten är tämligen låg (åter jämför modelleringar och sekventiella lakningar).

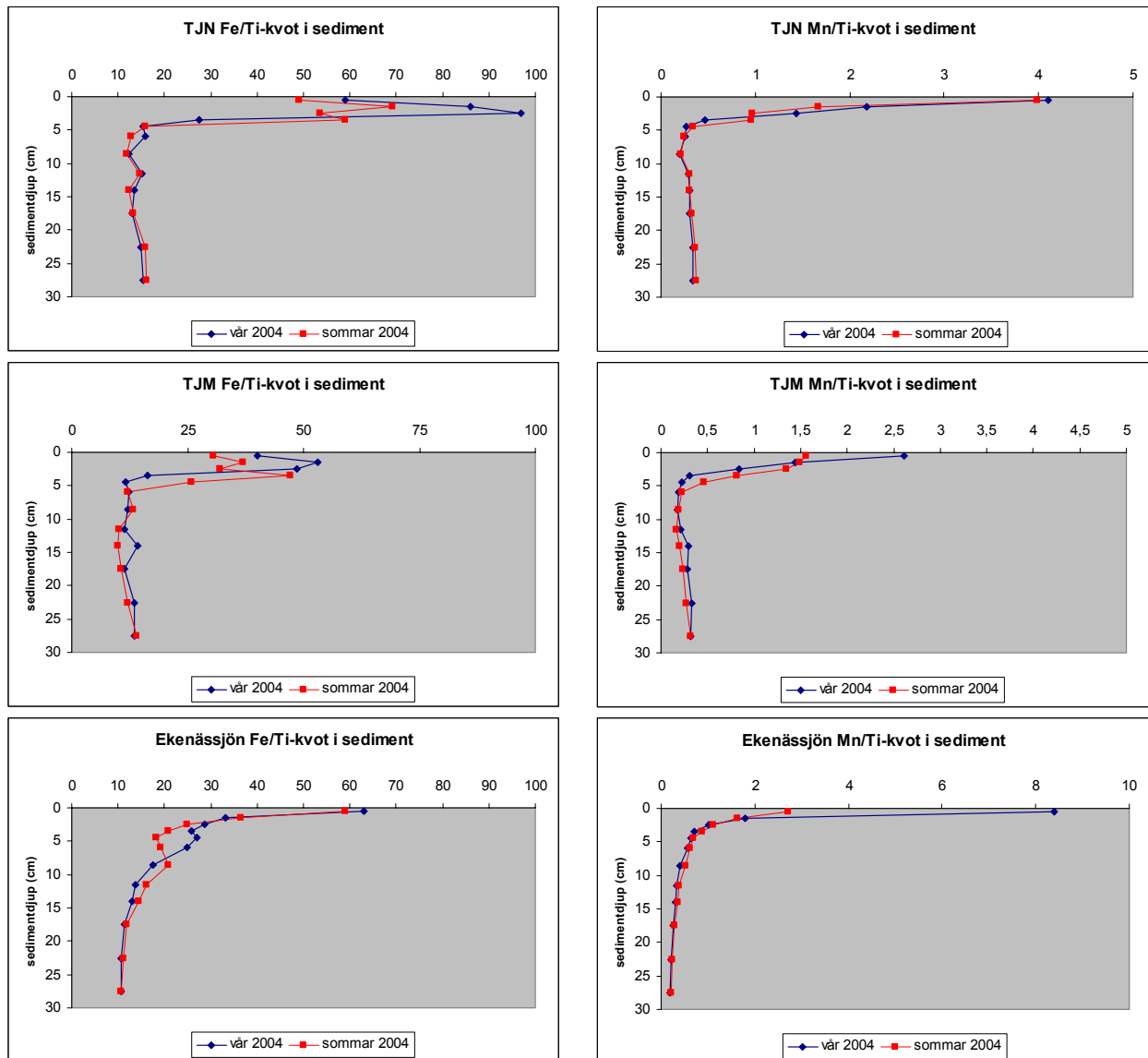
I figur 14 redovisas svavel och kiselhalterna i sedimenten. Kisel redovisas eftersom det är ett vanligt mineral och ett bergartsbildande element. Kisel förekommer i flertalet bergartsbildande mineral. Kisel kan således fungera och vara ett mått på andelen detritalt material. Kisel förekommer dock även i s.k. diatomeér eller kiselalger, vilka kan vara ett mått på hur förorenad en sjö är och där lite alger ofta

återfinns i en förorenad sjö. Diatomeér är nämligen en viktig grupp av akvatiska primärproducenter (Peinerud, 1997; Peinerud, 2000) och kallas även vattenvärldens gräs (uppgift i Peinerud, 1997). Sedimentens kiselinnehåll är betydande och varierar mellan cirka 25-55 % av sedimentens totalinnehåll.



Figur 14. Halter av svavel och kisel i Tjursbosjön och Ekenässjön. Halter i mg/kg TS för svavel och % TS för SiO₂.

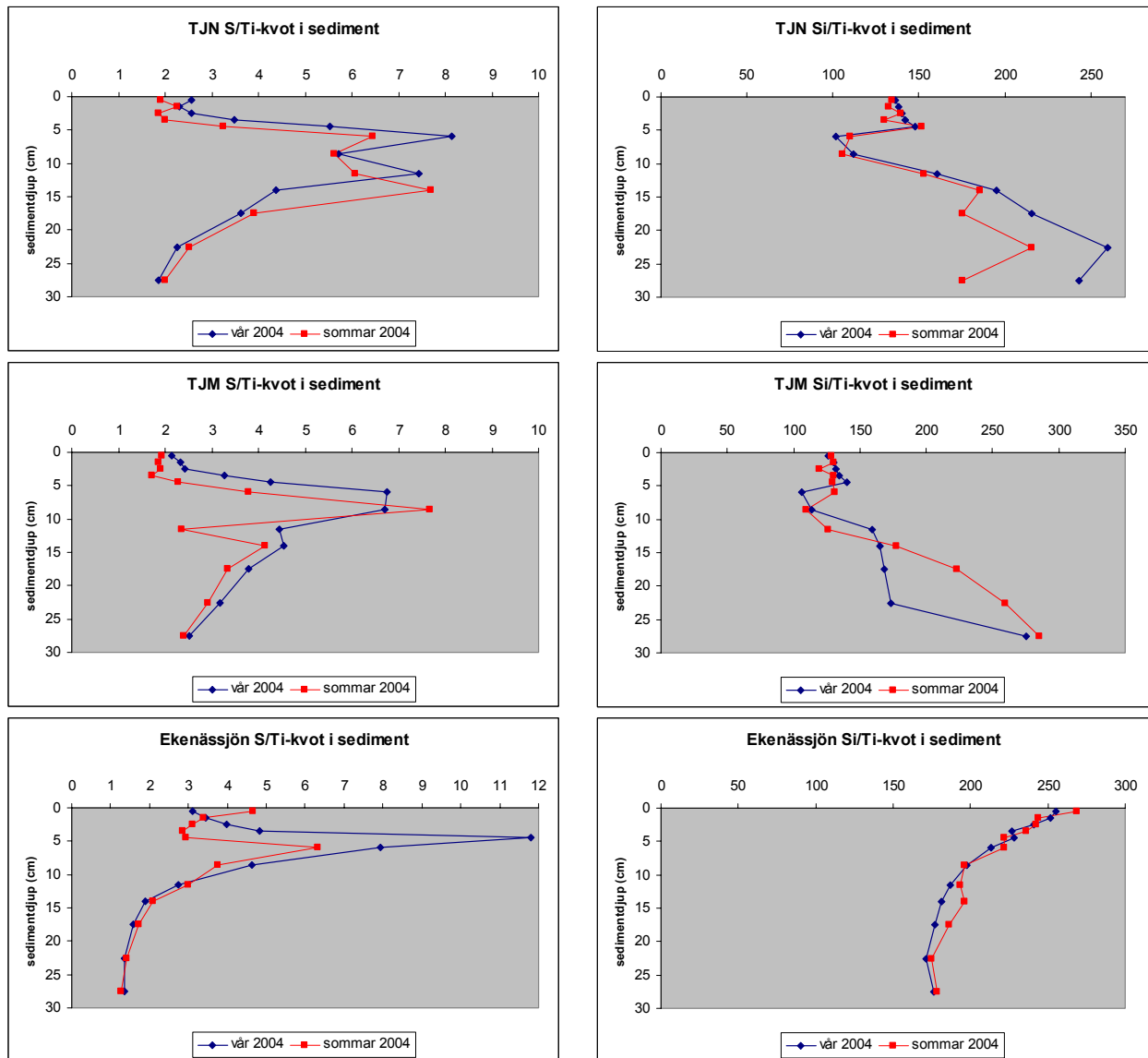
Svavel uppvisar också maxima vid de nivåer där tidigare koppar, kobolt och järn påträffats i höga halter. Åter igen görs inte bedömningen att detta bör tolkas som sulfidbildning i sedimenten. Nivån 5-10 cm innehåller även en hel del detritalt material. Att det just rör sig om detritalt material bekräftas av figur 16 där Si/Ti-kvoten redovisas. Ökningen av detritalt material syns genom att Si/Ti-kvoten sjunker på motsvarande nivå d.v.s. andelen titan i sedimentet ökar. Varken koppar, kobolt eller svavel verkar dock förekomma i den detritala fasen. De normaliserade och onormaliserade profilerna uppvisar nämligen samma utseende.



Figur 15. Titannormaliserade järn och manganhalter i Tjursbosjön och Ekenässjön.

En möjlig förklaring till koppar och kobolttopparna m.fl. och ökningen av detritalt material mot djupet vid nivån 5-10 cm är möjligen den aktivitet som bedrevs i gruvområdet under 50-60-talen. Försvarsmaktens verksamhet (sprängkammare) medförde sannolikt en ökande andel suspenderat i läns hållningsvattnet från gruvan genom de bergarbeten m.m. som genomfördes. Likaså bör även gruvan ha läns pumpats och läns hållits, vilket under en period bör ha medfört en ökad tillförsel av löst koppar, kobolt, svavel m.m. d.v.s. föroreningar till sjön. Under denna period togs även en ort upp vid de prospekteringsarbeten som genomfördes vid gruvan.

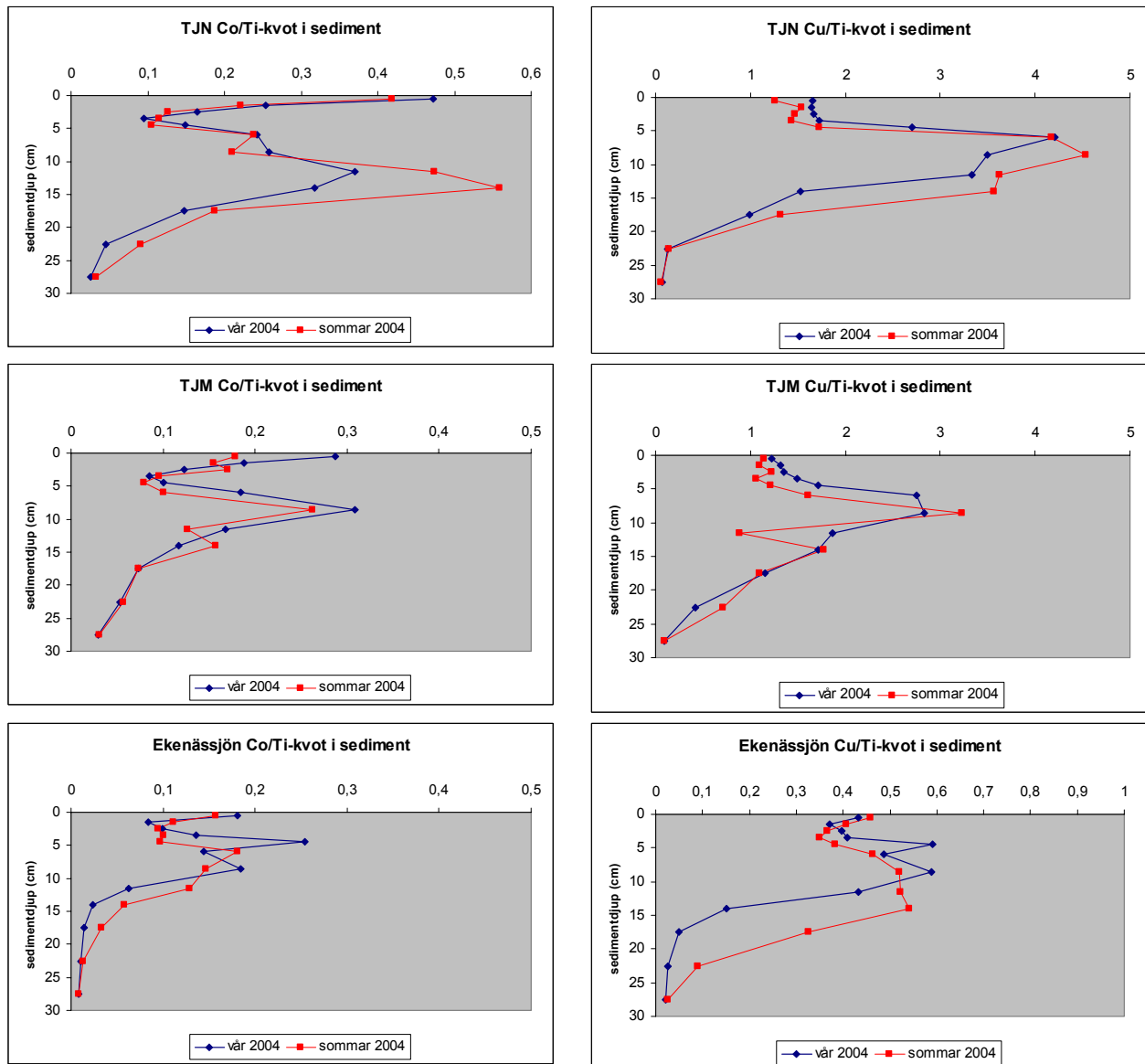
En viktig slutsats eftersom spåren av detta även är tydligt i Ekenässjön, är att fördröjningen mellan sjöarna är tämligen liten. En påverkan i Tjursbosjön medför även snabbt en påverkan i efterföljande sjöar.



Figur 16. Titannormaliserade svavel och kiselhalter i Tjursbosjön och Ekenässjön.

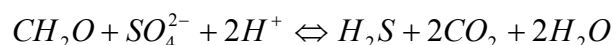
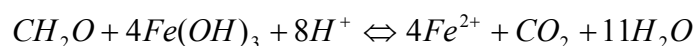
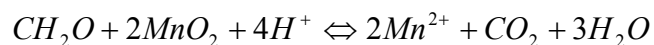
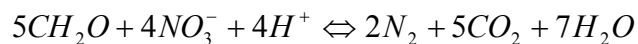
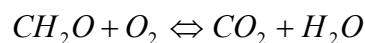
6.2.5. Sediment - porvatten

Sediment för porvattenextraktion har provtagits vid två tillfällen i både Tjursbosjön och Ekenässjön. Provtagningen har skett dels under vår och sommar för att täcka in stagnanta förhållanden samt mer syrerika. För att kunna tolka processerna i porvattnet på säsongsbasis måste det säkerställas att sedimenten är lika vid båda tidpunkterna d.v.s. att liknande sediment provtagits. Naturligtvis är det en omöjlighet att provta samma sediment med exakt samma halter två gånger. För att bedöma detta har halterna av koppar och kobolt normaliserats med titan d.v.s. inverkan från det detritala materialet har normaliserats bort. Som synes i figur 17 är utseendena i stort sett identiska på profilerna. Detta tillsammans med likartade halter gör att porvattnet och processerna bör kunna tolkas på säsongsbasis. Samstämmigheten är dock något sämre i Ekenässjön.



Figur 17. Titannormaliserade kobolt och kopparhalter i Tjursbosjön och Ekenässjön.

Redoxförhållandena i sediment styrs av nedbrytningen av organiskt material (CH_2O) som är en redoxprocess. I ytsediment där syre finns tillgängligt sker denna nedbrytning med just syre som oxidationsmedel. Med ett ökande djup i sedimenten förbrukas syret och andra oxidationsmedel träder in. Detta sker stegvis, med ett visst överlapp enligt följande reaktioner:



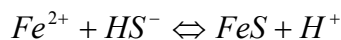
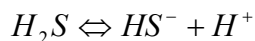
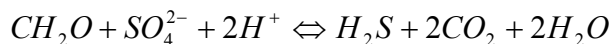
Från ekvationerna är det tydligt att dessa reaktioner även styr pH i sedimenten. Beroende på redoxförhållandet kan pH sjunka eller öka.

Redoxpotentialen uppvisar ett tämligen likartat beteende i de två propparna från Tjursbosjön. Under våren ligger redoxpotentialen omkring 250-450 mV i de övre 3-4 cm och sjunker sedan ned mot 100-200 mV mot djupet. Någon större skillnad finns inte under sommaren, förutom att redoxpotentialen sjunker något i ytsedimenten. Utseendet och variationen är likartad i Ekenässjön.

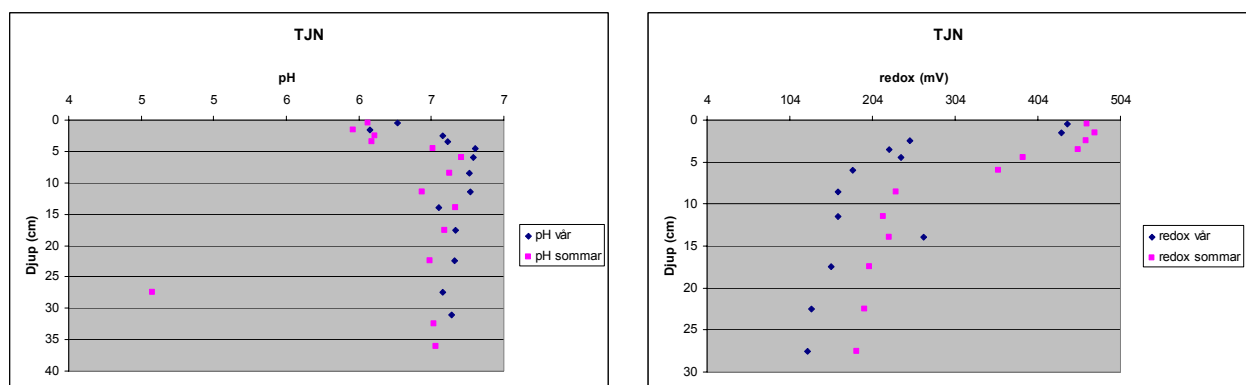
Inte heller pH varierar mycket på årsbasis eller mellan de olika provtagningstillfällena. I Tjursbosjön ligger pH mellan 6-7,5 i sedimenten och även så i Ekenässjön.

I figur 18 ses att den oxiska zonen i Tjursbosjön når ned till ett djup av omkring 5 cm. Samma gäller för Ekenässjön. Den oxiska zonen djup varierar tämligen lite över året. Möjligen minskar den något i omfattning, någon cm, under sommaren. Övergången mellan den oxiska och anoxiska zonen markeras dels av en övergång till tämligen konstanta redoxvärden mot djupet och även en viss ökning av pH. Zonen markeras även av en ökning av den lösta porvattenhalten av järn samt en sänkning av den lösta svavelhalten i sedimenten, figur 19.

Under nivån 5 cm sker en reduktion av både Fe^{3+} , Mn^{4+} och S^{6+} i form av upplösning av järn- och manganoxidhydroxider samt reduktion av sulfat, SO_4^{2-} . Även om de geokemiska modelleringarna visar att andelen löst sulfid i porvattnet är tämligen begränsat verkar porvattenprofilen för det lösta svavlet i både Tjursbosjön och Ekenässjön tyda på att sulfidbildning sker i sedimenten. Sulfidbildning i sedimenten kan ske enligt nedanstående ekvationer. I samband med nedbrytningen av organiskt material, där sulfat fungerar som oxidationsmedel, bildas H_2S , som dissocieras och bildar sulfid. I detta fall sulfidmineralet markasit som är en järnsulfid. Även andra sulfider kan bildas.



Ett tecken på att denna reaktion kan ske är att svavelhalterna sjunker markant under 5 cm djup då sannolikt löst sulfat reduceras och sulfider bildas i sedimenten. Processen verkar ske men de sekventiella lakningarna visar dock att andelen sulfider inte är den mest betydande elementfasen i sedimenten.

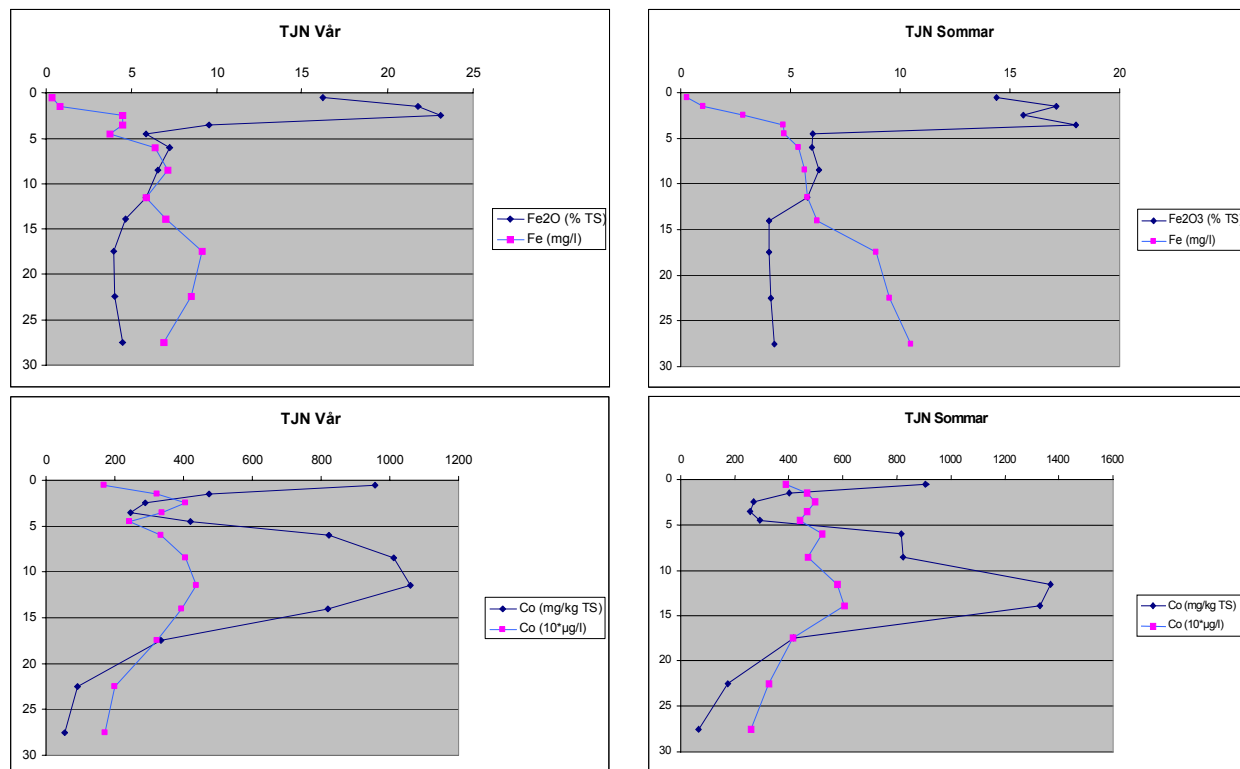


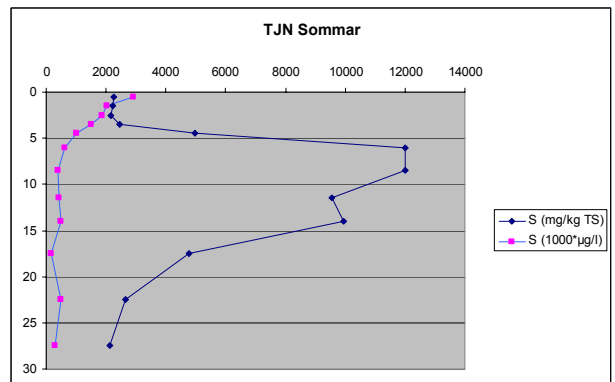
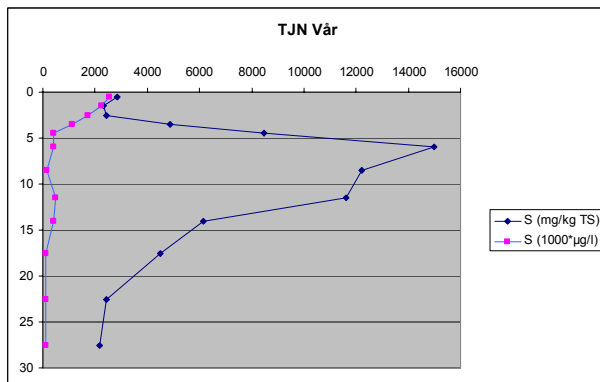
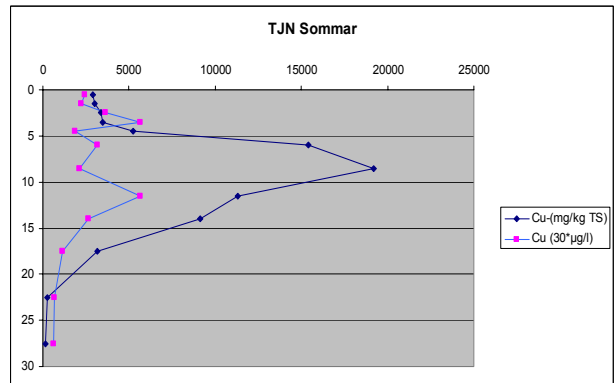
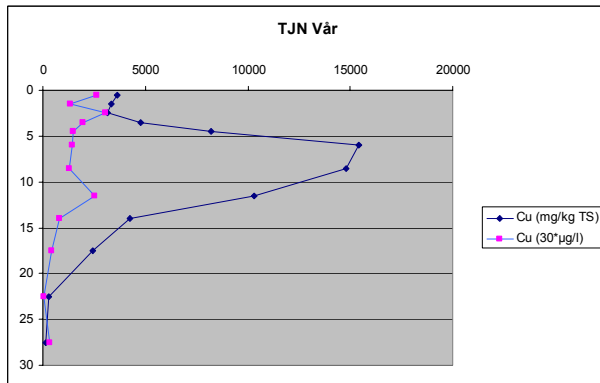
Figur 18. pH och korrigerad redox i sedimenten i punkten TJN.

I de järn- och manganrika ytsedimenten i Tjursbosjön är det även tydligt att koppar och kobolt anrikas. Exempel på andra undersökningar med detta fenomen finns (t.ex. Widerlund, 1995; Holmström och Öhlander, 2001). Även andra element som t.ex. kadmium, bly och zink samt arsenik anrikas i ytsedimenten i sjön.

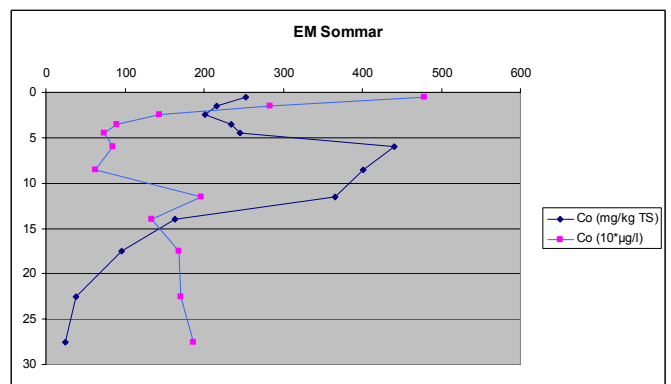
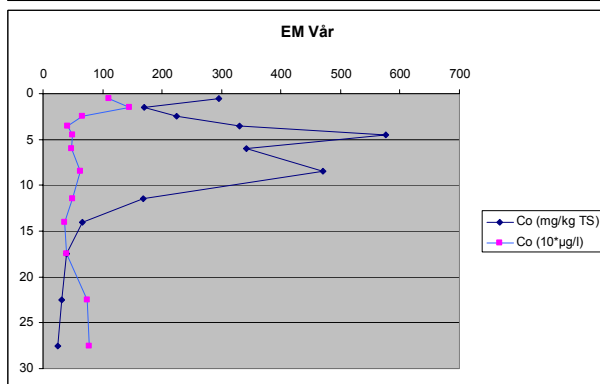
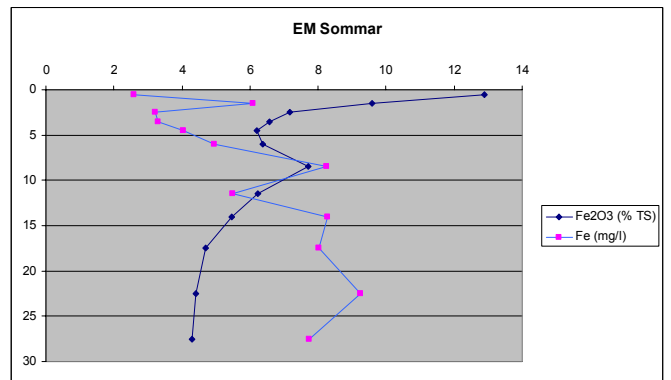
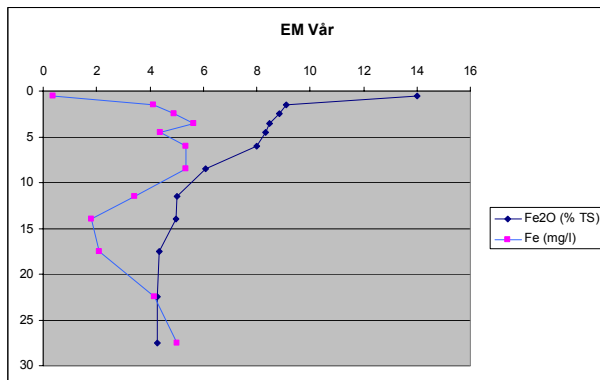
I samband med att dessa järn- och manganrika sediment reduceras då sedimenten begravs genom en kontinuerliga pålagringen av sediment som sker, löser dessa upp sig. Detta verkar ske under 5 cm djup. I samband med detta, sker även en frigörelse av dessa sorberade element. Detta visas i figur 19. Koppar och kobolt övergår från att vara bundna i den partikulära fasen till att befinna sig i löst form. De lösta koppar- och kobolthalterna uppvisar mer en likhet med de lösta järn- och manganhalterna än med de fasta koppar- och kobolthalterna. Detta indikeras också av de sekventiella lakningarna som tyder på att järn och mangan tillsammans med organiskt material är betydelsefulla bärarfaser för just koppar och kobolt men även för andra "tungmetaller". Porvattenmaxima finns annars i punkten vid nivåerna 2-4 cm samt 6-18 cm för kobolt och 2-4 cm samt 10-14 cm för koppar. Maxima som kan tolkas som nivåer där mobilisering sker. Diffusion sker både upp och ned i sedimenten beroende på koncentrationsgradienterna. Generellt verkar dock gradienten vara "sjunkande från nivån 14 cm och uppåt, vilket medför en generell diffusion uppåt (jmf. t.ex. Holmström och Öhlander, 2001; Holmström *et al.*, 2000).

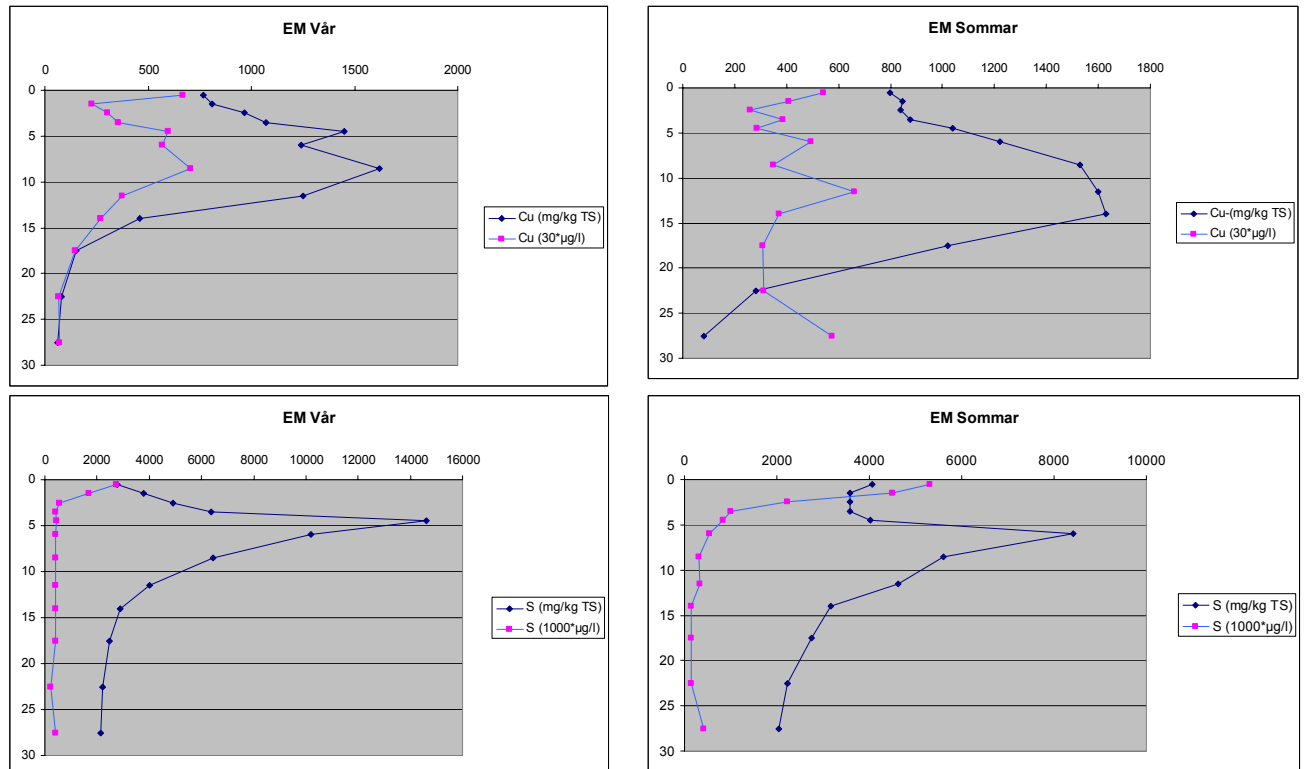
Säsongsvariationen är tämligen liten i Tjursbosjöns sediment. Det är ingen större skillnad på processerna. Möjligen sjunker järn- och manganhalterna i ytsedimenten något under sommaren då syrehalten i vattenpelaren och framförallt bottenvattnet sjunker. De lösta järn- och manganhalterna ökar varje fall betydligt i ytsedimenten tillsammans med de lösta koppar- och kobolthalterna m.fl. I punkten TJN ökar t.ex. den lösta manganhalten från cirka 16 µg/l under våren till 145 µg/l under sommaren, en ökning med nästan 700 %, samtidigt som den lösta kobolthalten ökar från 17 µg/l till 39 µg/l. Detta påverkar även halterna i bottenvattnen som ökar. I punkten TJN ökar halten kobolt i bottenvattnet från cirka 9,6 µg/l till 15,8 µg/l d.v.s. en ökning med nästan 100 %.





Figur 19. Fastfas och porvattenhalter för järn, kobolt, koppar och svavel i Tjursbosjön (TJN) på säsongsbasis. Observera att porvattenhalterna är multiplicerade med en i diagrammen angiven faktor.





Figur 20. Fastfas och porvattenhalter för järn, kobolt, koppar och svavel i Ekenässjön (EM) på säsongsbasis. Observera att porvattenhalterna är multiplicerade med en i diagrammen angiven faktor.

Processerna verkar vara likartade i Ekenässjön, figur 20. Även i denna sjö verkar järn- och manganoxidhydroxider lösa upp sig under 5 cm djup i sedimenten. De lösta svavelhalterna tyder även här på en viss sulfidbildning i sedimenten. Under 5 cm djup förekommer knappt löst svavel. I samband med den reductiva upplösningen av järn- och mangan ökar även de lösta halterna av koppar och kobolt m.fl. i porvattnen.

Inte heller i Ekenässjön verkar sedimenten bete sig olika på säsongsbasis.

I båda sjöarna är det endast i ytsedimenten som processerna skiljer sig åt under året. Det är då främst reductiv upplösning och utfällning och oxidation av järn- och manganoxidhydroxider som sker. Detta får även effekter för övriga element som sitter sorberade på dessa minerals ytor.

6.2.6. Betydelsen av diffusion – mobilisering och fastläggning i sediment

Nedbrytningen av organiskt material, upplösningen av järn- och manganoxidhydroxider samt fördelningen av olika element mellan olika faser (sekventiella lakningar) har allt en betydelse för hur spårelementen rör sig i sedimenten.

Om huvuddelen av elementen fastläggs i sekundära sulfider kan det antas att elementen även till viss del immobiliseras p.g.a. sulfidernas svårloslighet (t.ex. Carignan och Tessier, 1985). Om de istället löser upp sig tillsammans med nedbrytningen av organiskt material och upplösningen av järn- och manganoxidhydroxider bildas lokala haltmaxima d.v.s. koncentrationsgradienter uppstår inom

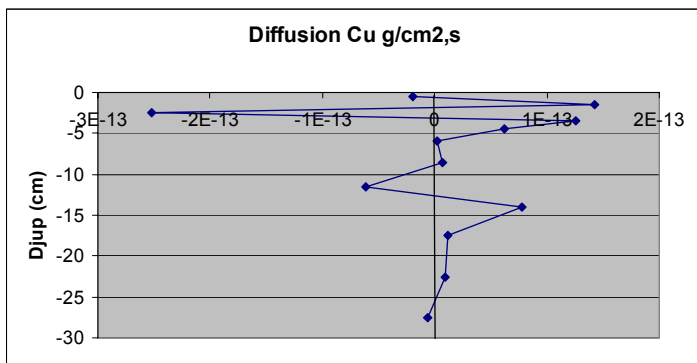
sedimenten. Elementen kan då börja vandra, både uppåt mot sedimentytan och slutligen upp i vattenpelaren, eller nedåt, tills gradienterna tas ut. Denna process kallas diffusion.

Beräkning av diffusionsflöden kompliceras av en del faktorer bl.a. att porvattengradienten kan störas vid provtagningen, att upplösningen som kan uppnås är för begränsad för att helt kunna ge en korrekt bild av den ibland skarpa koncentrationsgradienten som sker vid upplösning av t.ex. järn- och manganoxidhydroxider eller vid övergången sedimentyta - vattenfas. Komplexbindning av metalljoner till organiska komplex är ett annat problem. Diffusionen styrs då till viss del av de lösta organiska molekylernas diffusionshastighet. Detta är faktorer som måste komma ihåg vid tolkning inte bara av porvattendata utan även av beräkningarna.

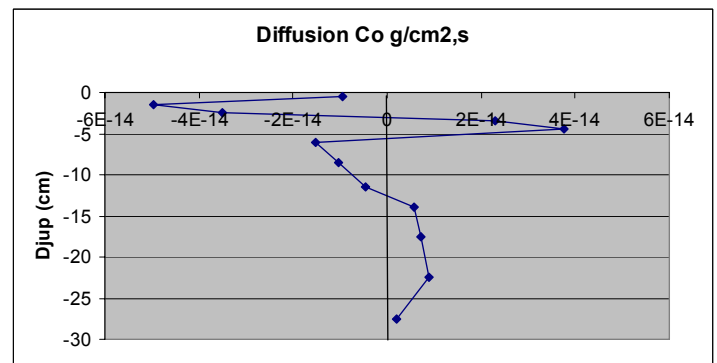
Oavsett detta kan diffusionsflödena beräknas utifrån porvattendata och användas som ett kvantitativt mått på elements mobilitet i sediment. Den vertikala diffusionen kan beräknas med Ficks första lag:

$$J = -\Phi D \frac{\Delta C}{\Delta z}$$

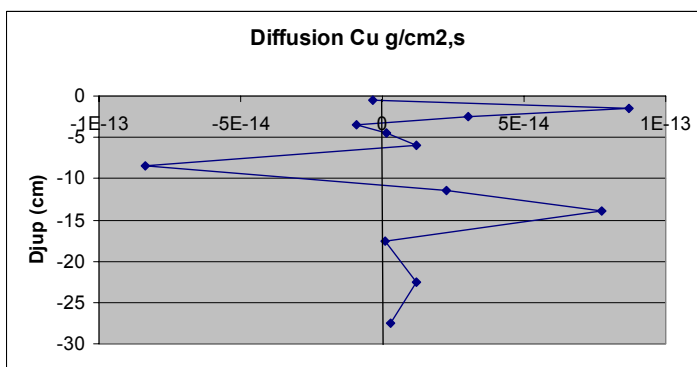
där J är diffusionsflödet (mg/m²,dag), Φ sedimentets porositet, D den molekylära diffusionskoefficienten (m²/dag) och $\Delta C/\Delta z$ är koncentrationsgradienten som antas vara linjär (mg/m⁴). Diffusionskoefficienten har korrigerats för temperaturen enligt Li och Gregory (1974), respektive Ullman och Aller (1982).



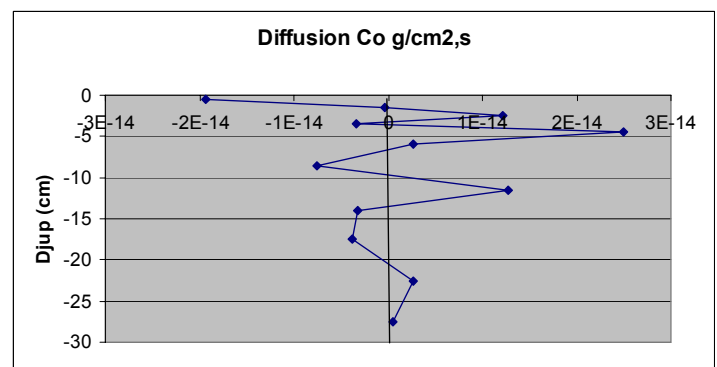
TJN Vår



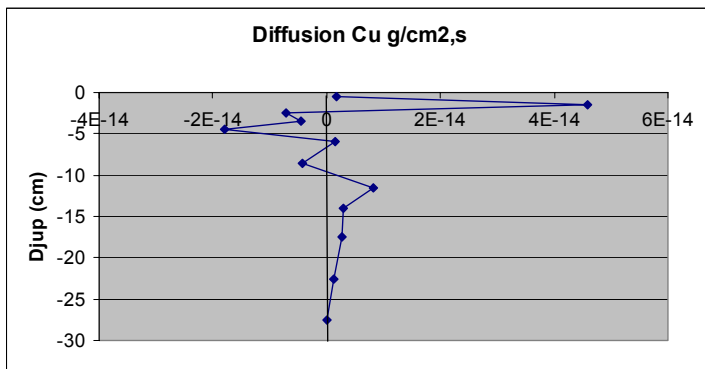
TJN Vår



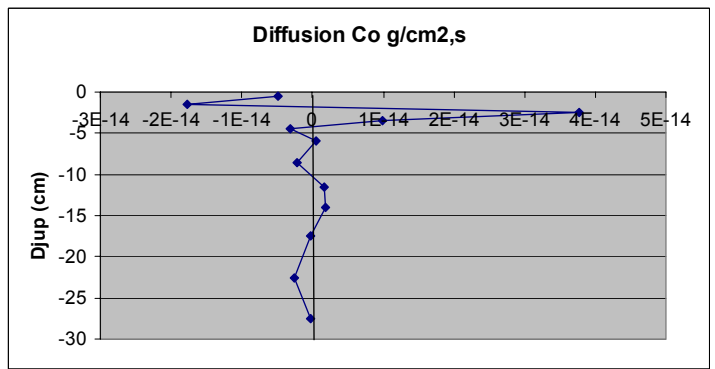
TJM Vår



TJM Vår



EM Vår



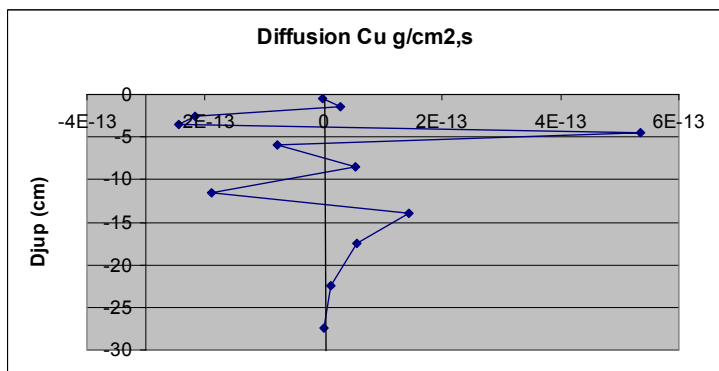
EM Vår

Figur 21. Diagram visande diffusionshastigheterna för koppar och kobolt inom och från sedimenten under våren. Negativa värden visar diffusion uppåt.

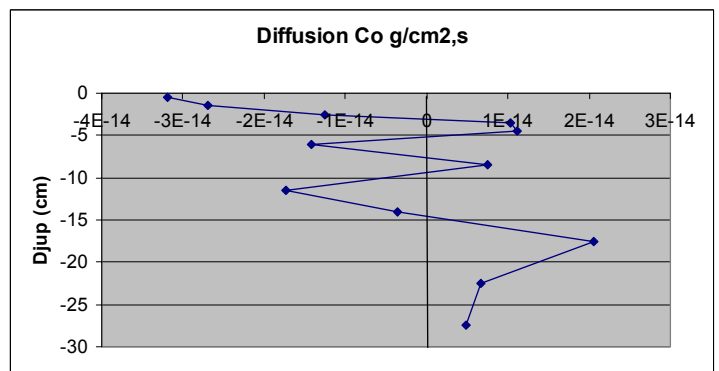
I figur 21 redovisas diffusionsflödena för koppar och kobolt under våren i både Ekenässjön och Tjursbosjön. Ett negativt flöde visar att flödet är uppåtriktat d.v.s. mot sedimentytan och vattenpelaren och vice versa. I stort sett kan det konstateras att ett uppåtriktat diffusionsflöde främst finns från nivån 10-15 cm och uppåt och kobolt verkar vara något mer mobil (jmf. porvattenprofilerna i figur 19-20).

Både koppar och kobolt diffunderar från sedimentytan upp till vattenpelaren under våren. En viss diffusion uppåt sker även från nivån 2-4 cm och även 10-14 cm d.v.s. från t.ex. de mindre kopparmaxima som syns i figur 19. I stort sett gäller samma för kobolt. Dessa maxima är tydligare för kobolt d.v.s. koncentrationsgradienterna är större.

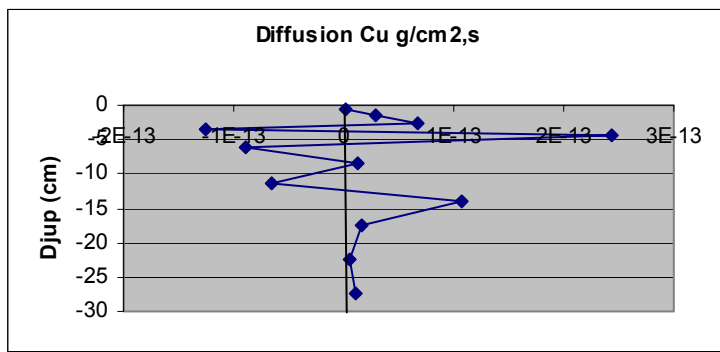
Någon större skillnad finns inte på årsbasis (jmf. figur 21 och 22) i de djupare sedimenten. Både koppar och kobolt verkar röra sig mera inom sedimenten än från sedimenten och upp till vattenpelaren. Åter igen är det främst ytsedimenten som uppvisar någon större variation. De högsta diffusionsflödena från sediment - vatten uppmättes under våren. Detta beror främst på att koncentrationskillnaderna är lägre mellan porvattnet och bottenvattnet under sommaren. Sannolikt är detta en gradvis process och halterna i bottenvattnet närmar sig det ytliga porvattnet allteftersom element diffunderar från ytsedimenten till det stagnanta bottenvattnet under sommaren (jmf. fig 1).



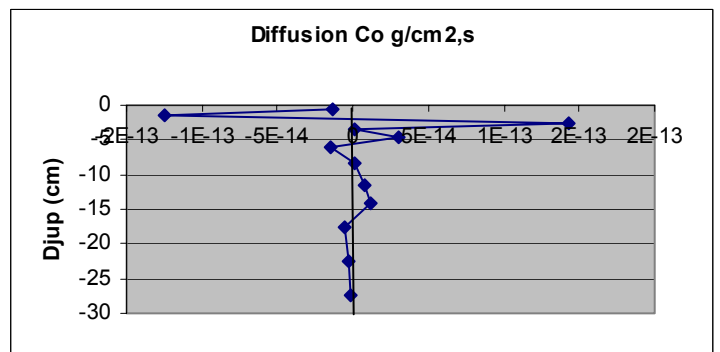
TJN Sommar



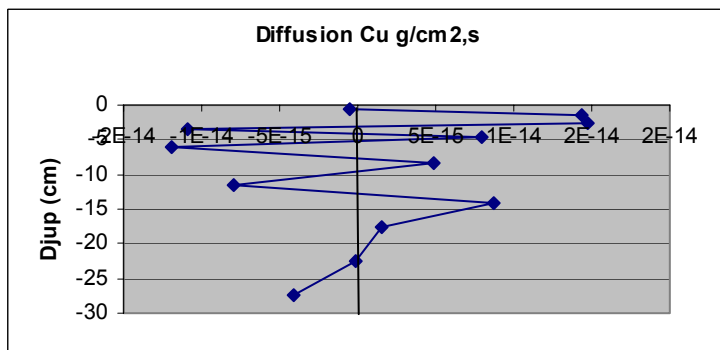
TJN Sommar



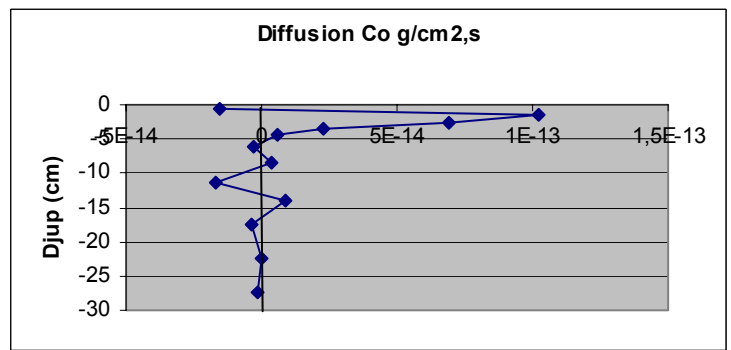
TJM Sommar



TJM Sommar



EM Sommar



EM Sommar

Figur 22. Diagram visande diffusionshastigheterna för koppar och kobolt inom och från sedimenten under sommaren. Negativa värden visar diffusion uppåt.

Det är inte enbart koppar och kobolt som diffunderar från sedimentytan och upp till bottenvattnet/vattenpelaren. Även t.ex. element som bly och zink diffunderar uppåt.

6.3. Sedimentation - suspendat

6.3.1. Metallfördelning mellan löst och partikulär fas i vattenpelaren

Från gruvan och gruvområdet läcker framförallt löst koppar och kobolt. Mängden suspendat bedöms vara tämligen liten d.v.s. inga direkta gruvavfall (t.ex. lakrest eller vaskmull) sprids idag från gruvområdet genom erosion eller vägpåverkan, i alla fall inte i några större mängder som kan detekteras. Transporten av de dessa lösta metaller inom Tjursbosjön och vidare nedströms i systemet styrs sedan av olika processer inom Tjursbosjöns vatten och i de övriga sjöarnas vatten. Hur dessa processer sker är viktiga att förstå inte bara idag utan informationen är även viktig för hur systemen kan fungera på sikt. Metaller som i hög grad är lösta kan t.ex. transporteras vidare längre sträckor, medan en fäsförändring kan få en effekt på sedimentationen, vilket i sin tur påverkar halterna i sedimenten m.m..

Den lösta halten av metaller anses regleras enligt följande tvåstegsmodell (Widerlund, 1998):

1. Fastläggning av lösta metalljoner på små kolloida partiklar i storleksintervallet 1 nm-1 µm. Dessa kolloider sedimenterar inte alls eller mycket långsamt.
2. Aggregering av kolloider till större sedimenterande partiklar.

Filtrering av vatten medför att kolloidala partiklar uppträder både i den lösa samt partikulära fasen. Beteckningen löst fas betyder således inte enbart att metaller förekommer som verkligt lösta. De

kolloidal partiklar som ingår i den suspenderade fasen, utgör en långsamt sedimenterande fas med stor yta d.v.s. denna fas spelar en stor roll för överföringen av metaller från löst fas till partikulär fas. Detta är även sannolikt orsaken till att partikelbundna metaller har en tendens att förbli suspenderade (Widerlund, 1998) och därmed även transporteras.

Undersökningar (Ödman *et al.*, 1999) har visat att metoden som använts i detta projekt (suspendatfiltrering) fungerar väl för att bedöma huvudelementsammansättningen i både naturliga och förorenade vatten. Med tanke på de höga spårelementhalterna i sjöarna bedöms även dessa resultat vara tillförlitliga.

I tabell 13 redovisas den totala suspendatbelastningen under året i systemet från Tjursbosjön till Kyrksjön.

Tabell 13. Suspendatbelastningen för de olika provpunkterna på årsbasis. Medelvärden redovisas som totalt per sjö d.v.s. alla provpunkter och värden är inkluderade.

Säsong	TJM	TJS	EM	EN	KM
[mg/l]					
Vårvinter-04	0,4	0,36	0,5		2
Vår-04	0,88	1,3	2,22		3,04
Sommar-04	0,55	1,1	2,4		4,86
Höst-04	0,55	0,8	2,4		4,9
Vinter-04	0,66	0,59			
Vårvinter-05	0,31	0,06	0,36	0,48	
Medel		0,63		1,39	3,7

Suspendatbelastningen är tämligen jämn i respektive sjö oavsett provpunkt. Variationen på säsongsbasis avseende belastning är tämligen liten i Tjursbosjön, sannolikt en effekt av de höga metallhalterna som orsakar en störning i primärproduktionen. Generellt brukar belastningen, framförallt under vår, sommar och höst vara högre än under vintern, beroende på att snösmältningen medför en ökad tillförsel av detritalt material samt att primärproduktionen ökar under sommar/höst. Tendenser till detta finns i Tjursbosjön, men är betydligt tydligare i Ekenässjön. Kyrksjön är en sjö belastad av närsalter. Detta får även en effekt på primärproduktionen i sjön som är hög och även speglas i den höga suspendatbelastningen. Suspendatbelastningen ligger i snitt under året på 3,7 mg/l att jämföra med 0,63 mg/l i Tjursbosjön och 1,39 mg/l i Ekenässjön.

Tabell 14. Andelen lösta element på säsongsbasis i punkten TJM. Element markerade i fet stil anger att beräkningar gjorts med halva detektionsgränsen antingen avseende den lösta halten eller den suspenderade.

	TJM					
	Vårvinter-04	Vår-04	Sommar-04	Höst-04	Vinter-04	Vårvinter-05
	% löst	% löst	% löst	% löst	% löst	% löst
Si	99,2	99,2	98,3	98,8	98,5	98,7
Al	92,6	92,6	89,7	93,2	90,8	84,9
Ca	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8
Fe	72,5	72,5	51,1	57,4	64,2	57,8
K	99,6	99,6	99,5	99,6	99,6	99,4
Mg	99,9	99,9	99,8	99,8	99,8	99,8
Mn	76,7	76,7	81,1	91,0	68,1	74,0
Na	99,9	99,9	99,9	99,9	100,0	99,9
P	61,4	61,4	49,9	53,4	53,5	50,8
Ti						

As	97,5	97,5	97,5	95,1	98,9	95,1
Ba	99,0	99,0	98,9	99,4	99,1	98,7
Be						
Cd	98,4	98,4	98,2	99,4	98,1	97,8
Co	98,3	98,3	97,7	98,8	97,3	97,9
Cr	73,2	73,2	70,9	63,6	74,3	71,2
Cu	98,9	98,9	97,8	98,5	98,3	97,8
Hg	55,4	55,4	43,1	53,5	96,2	64,3
Mo	86,5	86,5	40,3	70,2	93,9	93,9
Ni	99,0	99,0	97,8	98,0	98,1	98,1
S	99,8	99,8	99,9	99,9		99,8
Sc						
Sr	99,9	99,9	99,8	99,9	99,9	99,8
V						
Y						
Pb	84,5	84,5	80,2	94,6	76,4	77,0
Zn	97,3	97,3	90,8	93,6	94,3	94,4
Zr						

I tabell 14-16 redovisas andelen lösta metaller i punkterna TJM, EM och KM. I Tjursbosjön föreligger huvuddelen av all koppar och kobolt i löst fas. För kobolt ligger 97,3-98,8 % av totalhalten i sjövattnet som löst kobolt. Motsvarande för koppar är 97,8-98,9 %. Säsongsvariationen är liten.

I nästa sjö d.v.s. Ekenässjön händer något. Både den lösta kobolt och kopparhalten sjunker. För kobolt ligger i denna sjö 18,4-64 % i löst fas, medan andelen löst koppar ligger mellan 91,7-97,8 %. En fäsförändring sker således mellan sjöarna. I Ekenässjön börjar både koppar och kobolt fastläggas i högre grad till den partikulära fasen. En fastläggning och aggregering sker.

Denna trend följer även i Kyrksjön.

Generellt brukar de lösta halterna av järn och mangan öka, framförallt under vintern, d.v.s. under stagnanta förhållanden, då de lösta syrgashalterna sjunker i vattenpelaren. Detta är tydligt i alla sjöarna. I samband med att de lösta syrgashalterna sjunker, löser järn- och manganoxidhydroxiderna upp sig i vattenpelaren, något medför att de lösta järn- och manganhalterna ökar. I samband med denna upplösning frigörs bundna s.k. ”tungmetaller” d.v.s. koppar, kobolt och bly m.fl. som suttit bundna till dessa oxidhydroxider. De lösta halterna ökar för även dem och vice versa.

Slutsatsen blir åter således att järn- och manganoxidhydroxider är viktiga bärarfaser för andra element i dessa sjöar. Dessa elements geokemi och fortsatta spridning är knutet till dessa bärarfaser. Transporten av löst koppar och kobolt är således andelsmässigt högre under vintern och syrefattiga förhållanden. Huruvida transporten massmässigt även är högre är svår att bedöma. Det beror på flödet av vatten mellan sjöarna vintertid, något som inte kunnat undersökas.

Tabell 15. Andelen lösta element på säsongsbasis i punkten EM. Element markerade i fet stil anger att beräkningar gjorts med halva detektionsgränsen antingen avseende den lösta halten eller den suspenderade.

	EM				
	Vårvinter-04	Vår-04	Sommar-04	Höst-04	Vårvinter-05
	% löst	% löst	% löst	% löst	% löst
Si	97,1	95,3	87,1	87,9	96,9
Al	72,3	68,0	40,5	40,2	69,9
Ca	99,8	99,7	99,8	99,5	99,8
Fe	76,5	55,5	29,9	34,2	59,8
K	99,4	99,2	99,7	98,8	99,4
Mg	99,8	99,7	99,6	99,5	99,8
Mn	79,3	6,7	48,3	52,8	38,6
Na	99,9	99,9	99,9	99,8	99,9
P	62,2	45,6	26,5	30,9	48,9
Ti					
As	97,9	97,2	88,3	98,5	95,2
Ba	95,8	96,1	90,0	85,8	97,5
Be					
Cd	96,1	61,9	84,4	73,2	91,0
Co	64,0	22,2	18,4	33,5	39,9
Cr	35,2	50,1	23,9	20,2	44,9
Cu	97,8	96,4	91,7	92,9	96,9
Hg	19,5	85,8	31,1	33,3	64,3
Mo	60,2	54,9	40,3	63,3	91,1
Ni	93,4	95,4	89,6	90,1	96,0
S	99,5	99,6	99,5	99,5	99,8
Sc					
Sr	99,8	99,6	99,5	99,4	99,8
V					
Y					
Pb	67,8	57,1	39,1	63,0	52,9
Zn	80,6	79,6	60,9	43,3	77,0
Zr					

Andra tydliga samband är att andelen kiselalger ökar i vattenpelaren i Ekenässjön och framförallt i Kyrksjön. Under sommaren sjunker den lösta kiselhalten från cirka 95-97 % ned till cirka 87 % och i Kyrksjön från cirka 82-85% ned till 34 %. Orsaken är tillväxten av diatomeér d.v.s. primärproducenter i sjöarna.

Detta samband finns överhuvudtaget inte i Tjursbosjön. I denna sjö ligger den lösta kiselhalten konstant runt 98-99 %, en tydlig effekt av att sjön är påverkad och störd av utsläppen från gruvan. Primärproduktionen är ytterst dålig.

Tabell 16. Andelen lösta element på säsongsbasis i punkten KM. Element markerade i fet stil anger att beräkningar gjorts med halva detektionsgränsen antingen avseende den lösta halten eller den suspenderade.

	KM			
	Vårvinter	Vår	Sommar	Höst
	% löst	% löst	% löst	% löst
Si	85,4	82,2	34,2	79,3
Al	37,0	30,8	8,1	34,1
Ca	99,8	99,7	99,5	99,6
Fe	75,8	61,6	21,7	55,6
K	98,1	96,8	96,3	98,2
Mg	99,5	99,3	99,0	99,5
Mn	89,6	41,1	66,9	40,8
Na	99,7	99,7	99,7	99,8
P	72,5	41,8	24,1	47,8
Ti				
As	93,5	96,3	95,4	98,0
Ba	91,4	90,4	85,5	90,7
Be				
Cd	97,6	84,8	79,7	64,5
Co	77,4	34,3	49,3	48,0
Cr	34,9	40,3	26,0	21,4
Cu	96,3	95,8	90,2	94,7
Hg	17,2	82,9	47,4	33,3
Mo	76,4	60,0	44,7	62,8
Ni	90,1	92,3	85,4	87,9
S	99,7	99,7	99,3	99,5
Sc				
Sr	99,5	99,4	99,2	99,5
V				
Y				
Pb	68,7	63,3	29,0	78,1
Zn	78,1	68,3	45,2	45,5
Zr				

Halterna i suspendatet i de olika sjöarna redovisas i tabell 17-19.

Halterna av koppar i Tjursbosjöns suspendat varierar från cirka 750 mg/kg TS upp till cirka 18600 mg/kg TS under vintern. Detta är halter som inte är mycket lägre än halterna i suspendatet i Stekenjokk, ett sandmagasin som är vattentäckt (Holmström *et al.*, 2000). Halterna i Stekenjokk ligger på cirka 4160 mg/kg TS, men då är järnhalterna också betydligt högre (19 % TS).

Kobolthalterna varierar från cirka 120 mg/kg TS till som mest cirka 680 mg/kg TS. Halterna av både koppar och kobolt är lägre än motsvarande ytsediment i Tjursbosjön. Detta är sannolikt en effekt av att det fritt svävande suspendatet även innehåller fraktioner som inte sedimenterar eller i vilket fall innehåller fraktioner (kolloider) som tar mycket lång tid på sig att sedimentera. Det är mer rimligt att jämföra med materialet i sedimentfällorna d.v.s. det som sedimenterar.

I Ekenässjön varierar halterna av koppar i suspendatet från cirka 270 mg/kg TS till som mest cirka 1579 mg/kg TS. Kobolthalterna varierar från cirka 164-1059 mg/kg TS. Åter igen är halterna något högre under vinter - vårvinter. I Kyrksjön är både koppar- och kobolthalterna lägre ändå. Koppar varierar från cirka 100-210 mg/kg TS och kobolt från 62-155 mg/kg TS.

Tabell 17. Halterna i suspensatet (TS) på säsongsbasis i punkten TJM. Element markerade i fet stil anger att beräkningar gjorts med halva detektionsgränsen.

	TJM					
	Vårvinter-04	Vår-04	Sommar-04	Höst-04	Vinter-04	Vårvinter-05
	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>
Si	617195	51597	90475	67302	64378	147463
Al	27539	28501	32354	20206	19766	79164
Ca	11230	7027	12594	10457	8198	30010
Fe	30859	33268	50449	31921	30881	110985
K	10156	6486	78890	6573	6237	18627
Mg	5117	3887	5190	4033	3460	11318
Mn	2646	1130	2769	1518	2620	4574
Na	12891	4491	7216	70680	5583	13970
P	41110	2226	3785	3106	2998	6985
Ti	8720	1081	1194	728	704	2885
As	22,9	9,14	26,6	23,6	12,6	58,9
Ba	320	180	253	166	174	512
Be	2,78	1,81	3,16	2,77	1,57	6,20
Cd	1,49	0,46	1,26	0,44	1,35	2,79
Co	432	117	421	202	404	679
Cr	231	132	203	302	133	309
Cu	1852	751	2959	2055	18611	5477
Hg	4,63	0,49	2,40	1,58	0,06	1,81
Mo	9,26	4,91	67,3	44,8	5,03	12,9
Ni	71,9	39,1	124	111	87,3	167
S	18241	3029	7901	7866		17093
Sc			8,11			13,3
Sr	82,0	49,6	82,5	66,6	54,3	181
V	60,2	58,0	78,2	197	49,3	135
Y	34,5	25,6	50,2	39,3	26,5	99,9
Pb	594	249	542	129	562	1116
Zn	531	368	1298	980	636	1264
Zr	21,1	24,6	36,3	16,0	19,2	69,9

Suspensatet i sjöarna består till huvudsak av detritalt material samt järn- och manganoxidhydroxider samt naturligtvis organiskt material. Att notera är att både Ekenässjön och Kyrksjöns suspensat är mer järn- och manganrikt samt även innehåller mer detritalt material (högre kisel- och aluminiumhalter). Möjligen är detta även orsaken till att den lösta andelen av koppar- och kobolt även är lägre i dessa sjöar. Partiklar finns tillgängliga för att dessa element ska kunna sorbera och fastläggas.

Tabell 18. Halterna i suspendatet (TS) på säsongsbasis i punkten EM. Element markerade i fet stil anger att beräkningar gjorts med halva detektionsgränsen.

EM					
	Vårvinter-04	Vår-04	Sommar-04	Höst-04	Vårvinter-05
	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>
Si	117686	41262	88066	86301	219175
Al	21488	6609	9547	9315	46475
Ca	15058	7011	7901	10137	28600
Fe	70744	32206	54733	92237	186725
K	11140	2899	3811	4347	14080
Mg	6331	2005	2708	2831	8965
Mn	9455	15993	35000	28792	19657
Na	14595	3651	3440	4192	11605
P	4942	2092	2967	3119	9075
Ti	630	164	263	239	1370
As	13,2	3,72	11	5,5	49,1
Ba	484	131	341	388	445
Be	3,45	0,80	0,917	2,27	5,55
Cd	0,42	1,44	1,49	0,49	2,59
Co	281	164	429	285	1059
Cr	369	48,9	122	134	392
Cu	721	270	642	493	1579
Hg	5,26	0,07	0,93	0,83	1,53
Mo	33,1	9,24	47,3	22,0	27,5
Ni	161	22,2	61,7	53,0	134
S	19789	4967	6625	5208	13037
Sc	16,5	1,83	2,06	4,57	13,7
Sr	106	43,5	55,6	70,8	167
V	89,1	19,2	32,7	36,2	119
Y	37,9	20,4	27,4	40,4	100
Pb	80,6	23,3	74,6	25,4	250
Zn	904	156	704	600	1467
Zr	16,5	6,57	12,0	69,4	44,5

Tabell 19. Halterna i suspendatet (TS) på säsongsbasis i punkten KM. Element markerade i fet stil anger att beräkningar gjorts med halva detektionsgränsen.

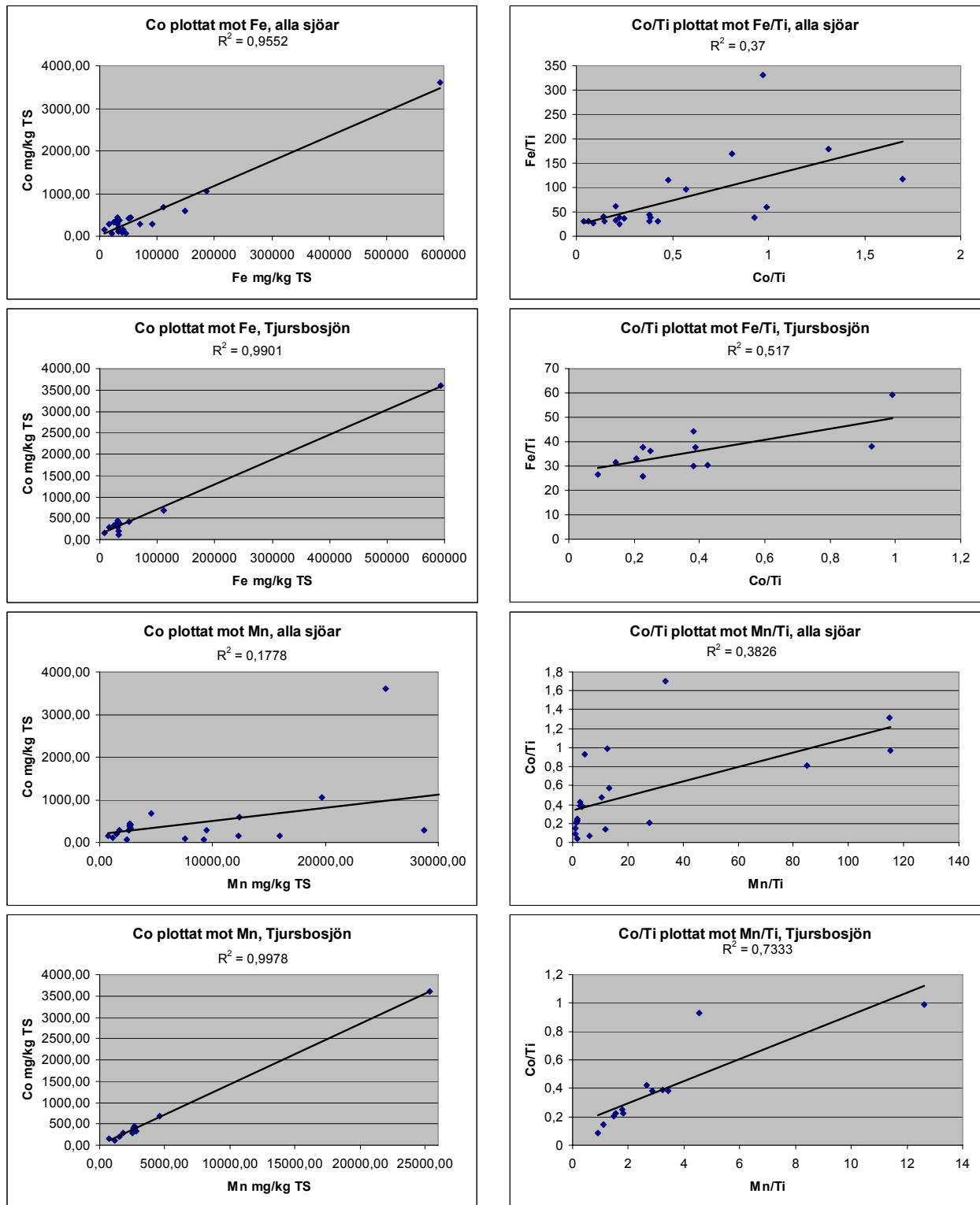
KM				
	Vårvinter	Vår	Sommar	Höst
	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>	<i>µg/g tot-susp</i>
Si	129208	120250	140790	45553
Al	44901	37465	25947	9090
Ca	8911	8067	7626	4596
Fe	45099	38975	41064	20559
K	16634	13536	9386	4434
Mg	5248	4411	4106	1913
Mn	2451	7523	12330	9245
Na	11188	7795	5144	3124
P	2827	2861	2392	1770
Ti	1262	1091	884	284
As	12,3	3,90	5,28	1,47
Ba	427	360	320	172
Be	2,55	1,64	1,67	0,67
Cd	0,19	0,46	0,38	0,11
Co	61,5	86,7	154	71,8
Cr	140	74,3	68,1	86,3
Cu	136	147	207	101
Hg	2,40	0,06	0,23	0,40
Mo	9,90	11,3	29,6	10,7
Ni	54,3	30,1	39,0	27,4
S	4673	3211	4369	2741
Sc	4,95	5,05	2,26	2,02
Sr	91,1	72,5	61,4	34,1
V	53,5	45,0	42,9	25,0
Y	19,1	23,0	19,2	9,72
Pb	31,8	26,7	36,1	5,71
Zn	298	254	382	259
Zr	29,6	36,0	28,4	8,08

I figur 23 och 24 visas några samband mellan framförallt koppar, kobolt och järn och mangan. Både normaliserade och onormaliserade plottar visas.

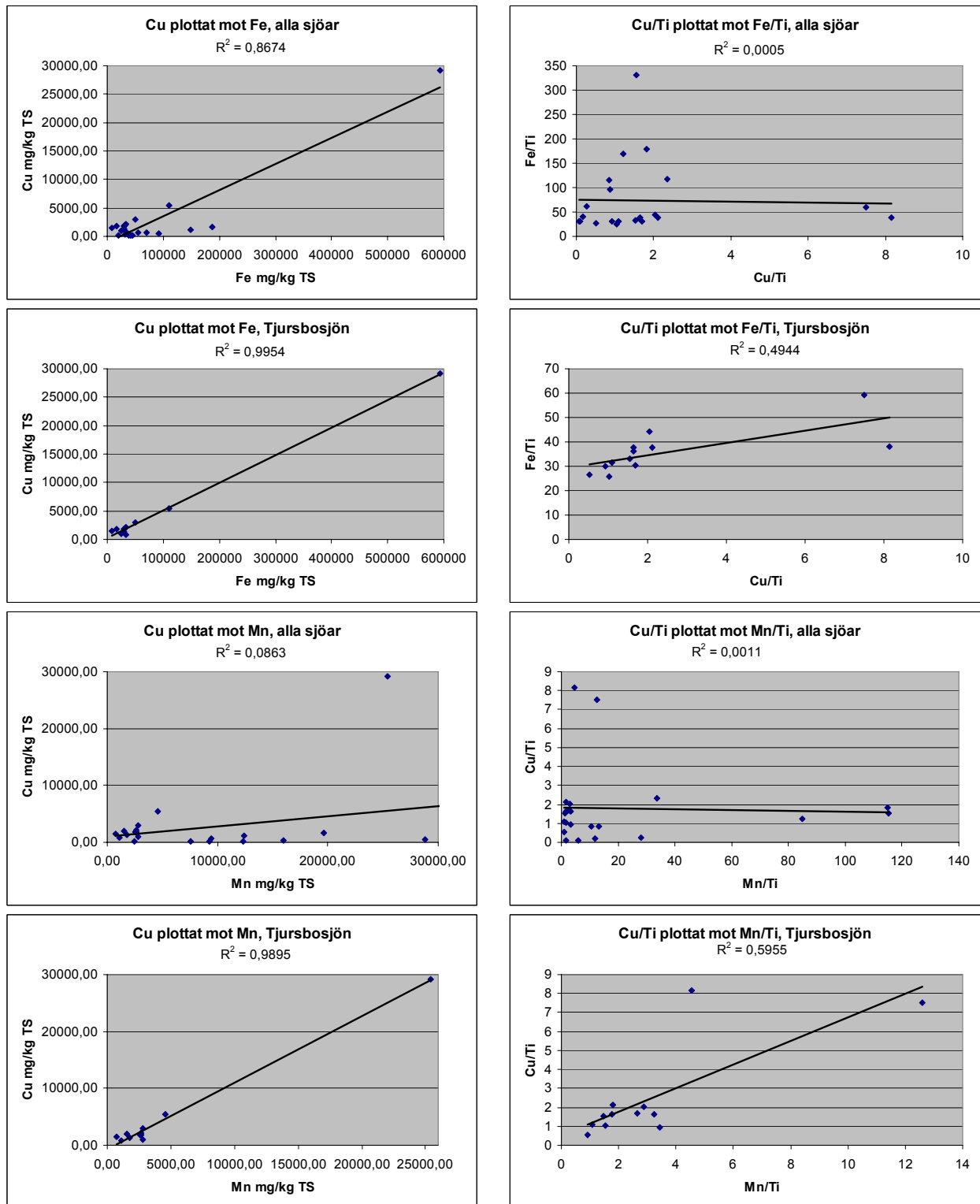
Det är åter tydligt att kobolt till stor del styrs av järn- och mangans geokemi i alla sjöarna. Visserligen ”störs” sambanden av uteliggare (en punkt i södra delen av Tjursbosjön, möjligen en effekt av isläget samt att sedimenten delvis rörts om vid upptagningen av vatten). Sambanden blir tydligare vid normalisering med titan d.v.s. när den detritala fasens inverkan tas bort.

Koppar verkar inte styras av järn- och mangan i samma utsträckning om alla sjöar inkluderas. Sambanden är tämligen dåliga om åter igen uteliggaren tas bort. Inte heller vid normalisering syns sambandet även om en viss tendens finns med ökande kopparhalter med ökande järnhalter i suspendatet. Normaliseringen gör dock att sambandet blir tämligen bra i Tjursbosjön. En viss tendens finns även med ett samband mellan onormaliserade halter i Tjursbosjön. Järnoxidhydroxider verkar således ha en större betydelse för hur koppar regleras i Tjursbosjön än i de övriga sjöarna.

Åter igen är det tydligt att järn- och mangan är viktiga bärarfaser i sjövattnen.



Figur 23. Samvariationen mellan kobolt och järn och mangan i suspenderatet alla sjöar samt i Tjursbosjön. Onormaliserade och normaliserade plottar.



Figur 24. Samvariationen mellan koppar och järn och mangan i suspenderatet alla sjöar samt i Tjursbosjön. Onormaliserade och normaliserade plottar.

6.3.2. Suspenderat material och sedimentation

Ett antal sedimentfällor har placerats ut i sjöarna. På varje station har en fälla placerats ovan termoklinen och en under. Dessa fällor samlar upp det material som verkligen sedimenterar ned till sedimenten.

I tabell 21 redovisas totalhalterna (medelvärde) i respektive fälla.

Tabell 21. Medelhalter i övre och undre sedimentfällor för respektive sjös provpunkt. I tabellen redovisas arsenik, kobolt, koppar och bly d.v.s. de huvudsakliga föroreningselementen tillsammans med svavel och kisel. Kisel har inkluderats för att kunna ge en indikation på mängden detritalt material ("normalt bergartsmaterial") och järnet representerar de amorfa järn- och manganoxidhydroxiderna.

	As	Co	Cu	Pb	Fe	Si	S
[mg/kg TS]							
TJN							
Övre	23,8	842	2625	779	e.b.	e.b.	3640
Undre	30,1	944	3005	866	e.b.	e.b.	3830
TJM							
Övre	21,8	850	2740	862	e.b.	e.b.	4250
Undre	28,8	770	3030	777	e.b.	e.b.	4095
TJS							
Övre	9,72	393	2325	489	19000	123000	4160
Undre	11,8	281	3880	519	17700	155500	4220
EN							
Övre	14,4	419	658	100	66500	202000	2430
Undre	11,6	451	791	73,2	65150	240000	2200
EM							
Övre	18,7	626	746	191	91400	141000	2675
Undre	12,7	400	483	115	128000	173000	1871
ES							
Övre	11,4	356	730	76,7	48950	187000	2810
Undre	10,8	387	552	109	64400	195000	2010
KN							
Övre	5,67	179	274	77,8	56600	202000	3230
Undre	5,65	172	313	68,4	52800	211500	2855
KM							
Övre	6,02	164	275	71,5	54950	198500	2940
Undre	5,49	165	271	59,8	53000	189000	2765
KS							
Övre	6,96	187	257	64,1	54900	204000	2650
Undre	7,41	165	274	65,6	57400	208000	2485

e.b. Ej bestämt p.g.a. för lite material i sedimentfällorna.

Halterna av kobolt i fällorna TJN och TJM är cirka dubbelt så höga som motsvarande ytsediment i punkten TJN (cirka 460 mg/kg TS). Halterna motsvarar mer halten i ytsedimenten i punkten TJM (cirka 1100 mg/kg TS). Inte heller kopparhalterna är riktigt lika ytsedimenten. Halterna i fällorna är något lägre, 2600-3000 mg/kg TS, jämfört med mellan 3400-6700 mg/kg TS i ytsedimenten. Skillnaderna kan bero på de processer som sker i sedimenten t.ex. nedbrytning av organiskt material samt diffusion från de djupare sedimenten, något som orsakar en anrikning i ytsedimenten. Detta gäller även element som t.ex. arsenik och bly som båda finns i lägre koncentrationer i sedimentfällematerialet jämfört med ytsedimenten.

Inga större skillnader finns i halter mellan de olika fällorna. Kobolthalterna är något lägre i den södra fällan dock. Föroreningsspridningen i sjön är tämligen homogen i sin sammansättning. Halterna i vatten och suspendat är likartad vilket även får effekten att sedimenten i hela sjön är jämnt kontaminerade.

Tabell 22. Mängder d.v.s. sedimentationshastigheter i övre och undre sedimentfällor för respektive sjös provpunkt. I tabellen redovisas arsenik, kobolt, koppar och bly d.v.s. de huvudsakliga föroreningselementen tillsammans med svavel och kisel. Kisel har valts att inkluderas för att kunna ge en indikation på mängden detritalt material ("normalt bergartsmaterial") och järnet representerar de amorfa järn- och manganoxidhydroxiderna.

	As	Co	Cu	Pb	Fe	Si	S
[mg TS/m ² , år)							
TJN							
Övre	1,93	67,4	220	61,0	e.b.	e.b.	357
Undre	2,54	61,3	263	64,0	e.b.	e.b.	414
TJM							
Övre	1,29	52,0	172	47,2	e.b.	e.b.	261
Undre	1,75	34,6	214	43,3	e.b.	e.b.	348
TJS							
Övre	1,20	60,4	298	60,9	4321	27974	601
Undre	5,2	127	1651	222	8266	71468	1867
EN							
Övre	7,28	230	371	37,9	62281	189186	1428
Undre	12,6	455	755	69,8	68555	239828	2364
EM							
Övre	5,86	215	242	32,1	48743	75194	914
Undre	5,88	149	228	38,5	62405	84345	977
ES							
Övre	4,74	138	282	26,7	20409	67144	1088
Undre	5,10	172	297	33,1	34943	105807	1076
KN							
Övre	6,11	230	324	44,4	116481	415709	5103
Undre	4,42	152	247	37,5	46538	174600	2795
KM							
Övre	4,61	143	193	36,6	46290	156272	3028
Undre	4,92	146	279	48,6	57561	212592	3726
KS							
Övre	5,36	147	175	32,3	10575	39294	2227
Undre	6,00	122	201	36,0	6831	24755	2153

e.b. Ej bestämt p.g.a. för lite material i sedimentfällorna.

Halterna av kobolt i suspendatet i Ekenässjön ligger i nivå med halterna i suspendatet i Tjursbosjöns södra fälla. Denna fälla ligger även närmast utloppet till Ekenässjön. Kopparhalterna är dock cirka 25 % lägre. Halterna i de övriga fällorna i Ekenässjön verkar tämligen likartade. Inte heller i denna sjö liknar halterna i suspendatet halterna i ytsedimenten. Halterna av kobolt i den norra delen av sjön ligger på mellan 420-450 mg/kg TS, medan halterna i ytsedimentet ligger på mellan 500-550 mg/kg TS. Ännu tydligare är skillnaden för koppar. I suspendatet mellan 660-800 mg/kg TS och i ytsedimenten cirka 1100 mg/kg TS, nästan det dubbla. Åter igen sannolikt beroende på interna processer i sedimenten.

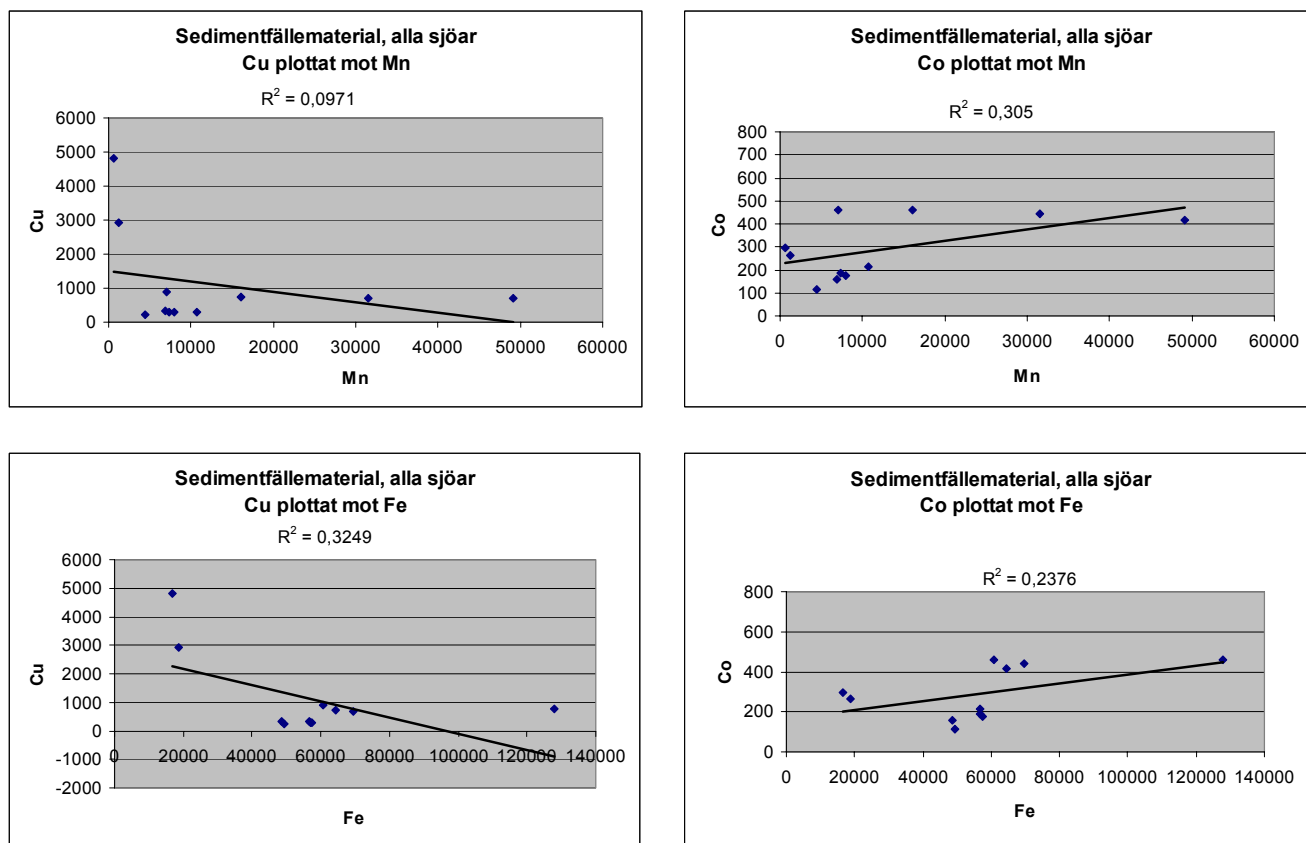
Även i denna sjö verkar föroreningshalterna i både vatten och suspendat vara tämligen likartade, vilket åter avspeglas i sjösedimenten.

Även i Kyrksjön håller suspendatet höga halter av koppar och kobolt. Halterna av kobolt ligger på mellan cirka 165-190 mg/kg TS och kopparhalterna varierar från cirka 270 mg/kg TS till cirka 310 mg/kg TS, att jämföra med cirka 100 mg/kg TS kobolt och cirka 400 mg/kg TS koppar i sedimenten.

I tabell 22 redovisas sedimentationshastigheterna för ett urval av element.

Sedimentationshastigheterna är tämligen likartade mellan de övre respektive undre fällor och skiljer sig heller inte mycket åt mellan de olika placeringarna inom en sjö. Att notera är den höga sedimentationshastigheten i den undre södra fällan i Tjursbosjön (TJS). En tydlig avvikelse finns mellan den övre fällan och övriga fällor i sjön. Området här är mycket grunt (några meter) och sannolikt beror den högre sedimentationshastigheten inte på just sedimentation utan på resuspension. I detta område verkar således viss naturlig omrörning av sedimenten kunna ske. Möjligen verkar samma sak ske i den norra sedimentfällan i Ekenässjön, även detta ett tämligen grunt område.

Att notera är att sedimentationshastigheten inte skiljer sig speciellt mycket åt för koppar mellan de olika sjöarna. Däremot är hastigheten lägre för kobolt i Tjursbosjön. Kobolt verkar med andra ord inte sedimentera i samma höga grad som koppar i denna sjö. Detta beror möjligen p.g.a. att en högre andel kobolt ligger i kolloidfaser och residenstiden för kobolt är längre, något som även kan styrka och förklara att andelen kobolt i löst fas sjunker nedströms i systemet. Kobolt sedimenterar i högre grad nedströms Tjursbosjön. De direkta orsakerna är okända.



Figur 25. Korrelationsplottar med koppar och kobolt mot järn och mangan för sedimentfällmaterialet i alla sjöar.

I figur 25 redovisas korrelationen mellan kobolt, koppar och järn och mangan i sedimentfällmaterialet i alla sjöar. Några tydliga korrelationer mellan dessa element finns inte. Sambanden är svaga. Sannolikt störs sambanden av främst av det organiska materialet, men också av det detritala materialet. Att järn-

och manganoxidhydroxider är av betydelse som bärarfaser har tidigare visats och inses också av de höga järnhalterna i sedimentfällorna (mellan 1,8-13 % beroende på fälla och sjö), se tabell 21.

6.4. Ålder och halter

6.4.1. Sedimenten som historiskt arkiv

Ett antal förutsättningar måste uppfyllas för att ett sediment ska kunna fungera som ett historiskt miljöarkiv, visande hur depositionen av föroreningar varierat med tiden. Förutsättningarna är:

1. Sedimentationshastigheten är känd och konstant över tiden.
2. Sedimentet är ostört d.v.s. inte påverkat av t.ex. bioturbation och resuspension.
3. Metallerna är immobiliserade i sedimenten.

Åldersdatering av Tjursbosjöns sediment har genomförts på två punkter, en nära gruvområdet (i gruvviken) samt en i en central djuphåla vid TJM. Åldersdateringen i Ekenässjön genomfördes på en sedimentpropp provtagen i den centrala djuphålan vid EM. De äldsta sedimenten erhålls i Ekenässjön, tidigt 1700-tal, följt av tidigt 1800-tal i de centrala delarna av Tjursbosjön. Variationen av kobolt och koppar i djupled d.v.s. med tiden i Tjursbosjön samt Ekenässjön redovisas i figur 26.

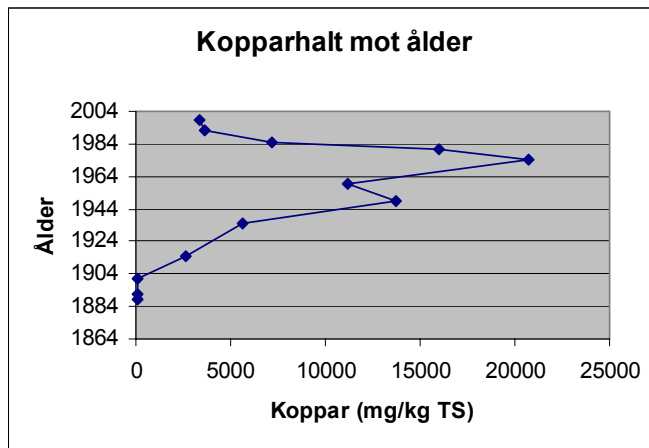
Sedimenten i Tjursbosjön är toxiska (Projekt Gladhammars gruvor, delrapport, 2004:14), vilket gör att bioturbation är en mindre sannolik process. Även i Ekenässjön bedöms bioturbation som mindre möjlig även här p.g.a. de höga halterna i sedimentet. Tjursbosjön är till större delen för djup för att resuspension av sediment ska vara av betydelse. Ekenässjön däremot är tämligen grund, men strykriktningen är endast stor i nord-sydlig riktning. Huruvida sedimentationshastigheten varit konstant med tiden i sjöarna är mer okänt. Det bästa som finns att tillgå är beräkningar utifrån de utförda åldersdateringarna. Åldersdateringarna från Tjursbosjön visar att medelsedimentationen uppgår till cirka 0,16 mm/år med ett spann från 0,06 mm/år till 0,29 mm/år. Det kan således på ganska goda grunder antas att sedimentationshastigheten varit tämligen konstant. I Ekenässjön ligger medelsedimentationshastigheten på 0,11 mm/år med ett spann från 0,08 mm/år till 0,24 mm/år. Även i denna sjö verkar sedimentationen varit likartad.

Två av tre förutsättningar verkar således vara tämligen bra uppfyllda.

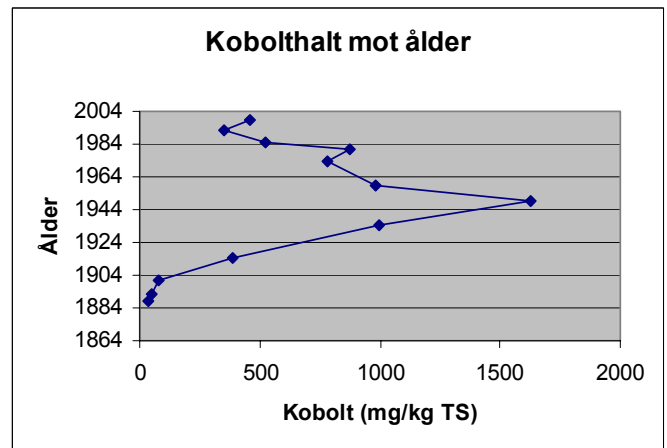
Gruvdriften vid gruvorna var som intensivast under perioden 1620-1655, 1738-1795 och 1875-1892. Sannolikt ökade läckaget från gruvområdet betydligt från perioden 1764 och framåt då den s.k. stollgången anlades för avvattnings av gruvan. Läckaget bör nu gått direkt ut från gruvan till Tjursbosjön. Om sedimenten kan fungera som ett miljöarkiv borde även halterna öka i sedimenten omkring början av 1700-talet och även visa maxima, framförallt av kobolt, mot slutet av 1800-talet då driften var som intensivast.

Så är inte fallet i någon av sjöarna.

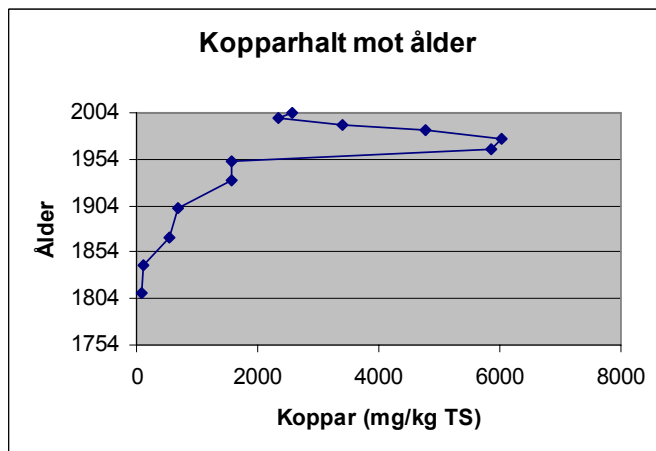
I punkten T1/TJN d.v.s. den sedimentprovpunkt som tagits närmast gruvan och borde uppvisa höga halter och även höga halter djupt ned i sedimenten ökar halterna omkring år 1900. De äldre sedimenten uppvisar för miljön normala bakgrundshalter. Samma gäller för kobolt och även bly, som annars är tämligen immobiliserade.



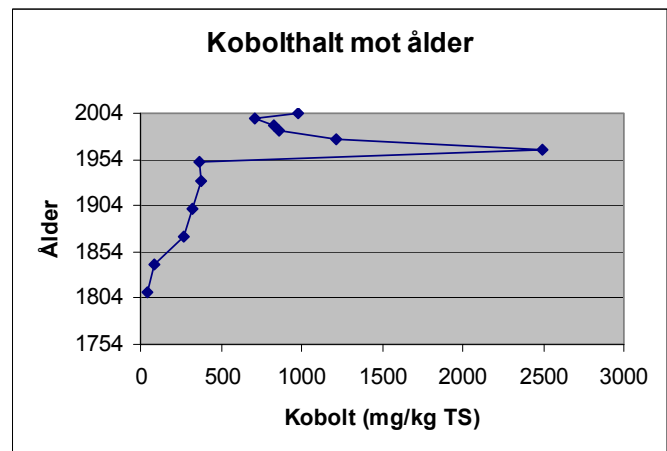
Tjursbosjön T1 (TJN)



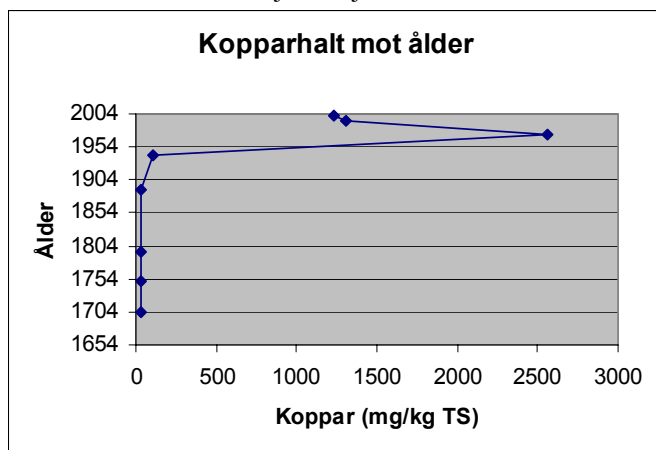
Tjursbosjön T1 (TJN)



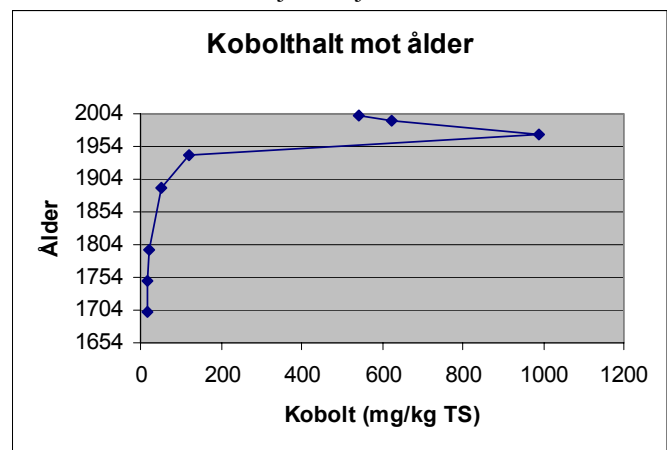
Tjursbosjön T3



Tjursbosjön T3



Ekenässjön E1



Ekenässjön E1

Figur 26. Halter mot sedimentålder i Tjursbosjön och Ekenässjön.

Trenden är likartad för den sedimentpropp som är provtagen i en central djuphåla (T 3), en djuphåla där ostörda sediment borde ha erhållits. I denna propp erhålls också äldre sediment, men även här är det tydligt att halterna ökar i början av 1900-talet, en tidsperiod då ingen verksamhet bedrivits och minst 150-200 år efter brytningen av koppar och kobolt påbörjades. Det ska dock tilläggas att halterna redan börjar stiga omkring 1800-talets början d.v.s. att det finns en viss korrelation mellan sedimenthalter, verksamhet och ålder, dock inte med perioder då brytningen varit som intensivast.

Resultaten är likartade i Ekenässjön.

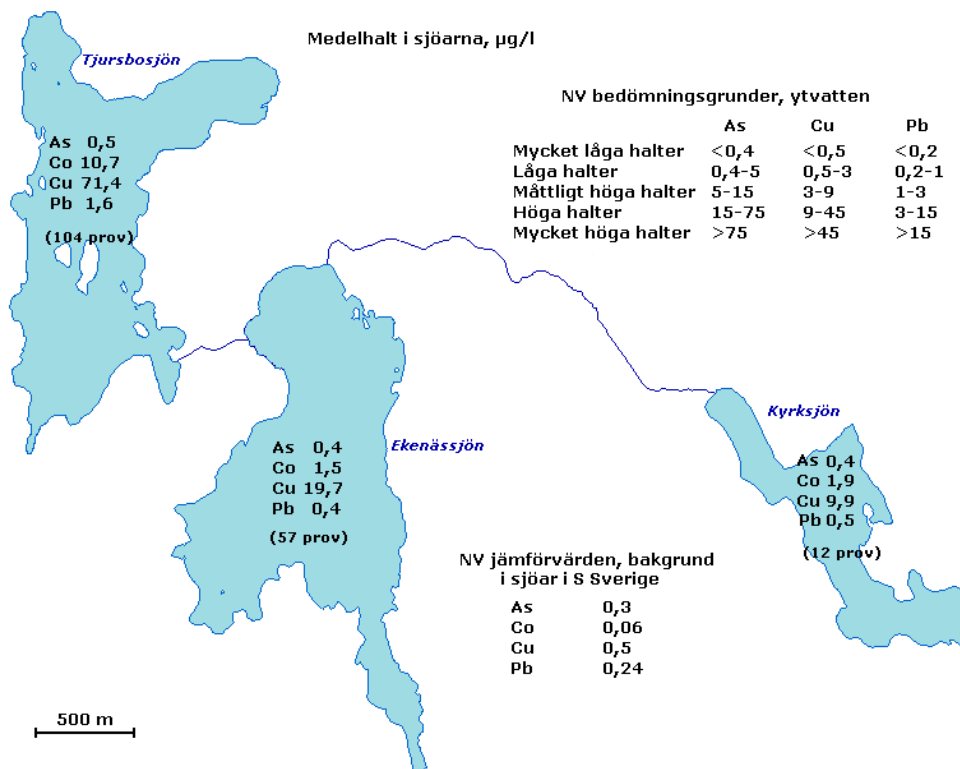
Det här skiljer sig markant från andra sedimentundersökningar nära gruvområden där bra korrelationer erhållits med utsläppshistorik och halter i sediment (t.ex. Ljungberg, 1999; Horowitz *et.al.*, 1995).

Vad är då förklaringen? Sedimenten i Tjursbosjön och Ekenässjön kan inte användas som ett historiskt arkiv, helt enkelt p.g.a. spårelementen inte är immobila. De ligger inte stilla där de sedimenterat. Processer inom sedimenten medför att spårelement mobiliseras mot djupet, sannolikt p.g.a. desorption från upplösning av järn- och manganoxidhydroxider samt från nedbrytning av organiskt material. Detta har visats genom de sekventiella lakningarna, porvattenprofilerna, diffusionsberäkningarna och de geokemiska modelleringarna. Spårmetallerna vandrar sedan genom diffusion uppåt i sedimenten och återutfälls högre upp i sedimentet. Genom denna process upprätthålls konstant höga halter i de övre 30-40 cm av sedimenten i framförallt Tjursbosjön.

6.5. Vad händer nedströms i systemet?

Som tidigare beskrivits regleras halterna och mängderna som transporteras från gruvområdet och vidare ut från Tjursbosjön och nedströms systemet. Olika bärarfaser som t.ex. organiskt material och järn- och manganoxidhydroxider är av vikt.

I figur 27 sammanfattas halterna i vattenpelaren i Tjursbosjön och i nedströms belägna sjöar.



Figur 27. Medelhalter i sjöarna samt jämförvärden och bedömningsgrunder.

Utläcket från gruvan orsakar en kraftig haltförhöjning i Tjursbosjöns vatten. Medelhalten koppar ligger på cirka 71 µg/l, att jämföra med de uppmätta bakgrundshalterna i bäckar i området som varierar från 0,8-3,8 µg/l koppar. Kobilhalten ligger på cirka 11 µg/l i Tjursbosjön, att jämföra med

bakgrundens halter på 0,28-0,65 µg/l. Kopparhalten klassas som mycket hög och ligger upp till 90 ggr högre än de naturliga halterna.

Halterna sjunker nedströms i systemet. I Ekenässjön ligger koppar och kobolthalten i sjövattnet på cirka 20 µg/l respektive 1,5 µg/l. Kopparhalten har således sjunkit och är cirka 3-4 ggr lägre, medan kobolthalten sjunkit cirka 7 ggr d.v.s. betydligt mer. Kopparhalten klassas dock fortfarande som hög. Halterna är också betydligt högre än bakgrundshalterna som i tillrinningen till Ekenässjön ligger på 0,83 µg/l koppar och 0,35 µg/l kobolt.

En förklaring till att kobolthalterna sjunker mer än kopparhalterna från Tjursbosjön till Ekenässjön är att en fasförändring sker. Kobolt övergår från löst fas till fast fas i högre grad jämfört med koppar och därmed finns en möjlighet till sedimentation i Ekenässjön och även ett reducerat utläckage (mängdmässigt) till nedströms liggande sjö, Kyrksjön.

Även denna sjö håller dock tämligen höga halter av koppar och kobolt. Medelhalten koppar ligger på cirka 10 µg/l d.v.s. en halvering från Ekenässjön och kobolthalten ligger i medel på 1,9 µg/l d.v.s. i praktiken ingen skillnad. Längs vägen mellan Ekenässjön och Kyrksjön sker ett tillskott från gruvorna i Sohlbergsfältet, något som kan vara orsaken till att halterna inte sjunker i lika hög grad. Även Kyrksjön fungerar som en sedimentationsbassäng, framförallt för kobolt. Även i denna sjö binds kobolt i hög grad till partikulärt material, men även koppar binds i högre grad jämfört både med Tjursbosjön och Ekenässjön.

Både Ekenässjön och Kyrksjön fungerar således delvis som "sedimentationsbassänger" för flera element, företrädesvis koppar och kobolt. Naturligtvis sedimenterar stora mängder även i Tjursbosjön. Transporten nedströms regleras och då inte bara genom utspädning. Som jämförelse är Ekenässjöns avrinningsområde cirka 1,4 ggr större än Tjursbosjöns, men minskningen i kopparhalt mellan sjöarna är 3-4 ggr d.v.s. betydligt mer än vad som kan orsakas av utspädning enbart. Utspädning är i så fall mer sannolikt mellan Ekenässjön och Kyrksjön. Konsekvenserna av detta är att fastläggningen är betydande i sjöarna d.v.s. en haltuppyggnad sker årligen i framförallt sedimenten. Idag bedöms inte halterna öka nämnvärt i vattenfasen. Halterna i vattenfasen regleras idag genom dessa processer.

Halterna av koppar och kobolt är höga både i det fria suspenderatet, i det fallande och inte minst i ytsedimenten. Halterna i det fallande sedimentet liknar till viss del halterna i de ytliga sedimenten, men är dock generellt något lägre, vilket visar att remobilisering och återutfällning av t.ex. koppar och kobolt sker i sedimenten. Detta innebär att halterna upprätthålls på höga nivåer i ytsedimenten och ingen stor immobilisering sker i de djupare sedimenten, t.ex. genom en betydande sulfidbildning. Detta verifieras av både utförda sekventiella lakningar och åldersdateringar. De sekventiella lakningarna visar att en stor del av koppar och kobolt är associerade till tämligen "mobila faser" d.v.s. sorberade till organiskt material, andra partikelytor och inte minst järn- och manganoxidhydroxider. Överhuvudtaget är detta järn- och manganoxidhydroxider viktiga bärarfaser i alla tre sjöarna och styr till stor del även andra s.k. "tungmetallers" geokemi.

En slutsats som kan dras av detta är att fastläggning av koppar och kobolt i sjöarnas sediment är en betydelsefull process. Detta tillsammans med den remobilisering som sker inom sedimenten d.v.s. den "metallvandring" som sker till de ytligare sedimenten orsakar med all sannolikhet en haltuppyggnad i både Ekenässjön och Kyrksjöns sediment och inte minst i Tjursbosjön. Halterna stiger så sakteliga. Årligen förs nämligen betydande mängder koppar och kobolt från gruvområdet till Tjursbosjön vidare in i Ekenässjön och från Ekenässjön till Kyrksjön. Den framtida risken som finns är en s.k. "tripp-trapp-trull" effekt d.v.s. att Ekenässjön inom sinom tid övergår till att likna Tjursbosjön och sedan är det Kyrksjöns tur. Detta kan ske när Tjursbosjön och Ekenässjön inte har samma möjlighet till att själva reglera fastläggningen i vattenpelaren t.ex. om primärproduktionen störs (genom ännu högre metallhalter), eller annan extern påverkan (antropogen). Tidsaspekten är svår att avgöra. Idag ser Tjursbosjön ut som den gör efter cirka 200-300 år efter den mest intensiva brytningsperioden. Belastningen på Ekenässjön är cirka 4 ggr lägre på årsbasis jämfört med Tjursbosjön. Effekter finns

redan idag i Ekenässjön och det framtida tidsperspektivet är hundratals år, vilket kan jämföras med gruvans spridningspotential som uppgår till tusentals år.

6.6. Processer idag – processer på sikt

6.6.1. Intern belastning idag i Tjursbosjön och i framtiden

Den sjö som är viktigast att förstå är Tjursbosjön. Denna sjö mottar direkt utsläppen från gruvområdet och är den mest påverkade sjön. Det som händer i sjön påverkar också de nedströms belägna sjöarna.

Idag mottar sedimenten i sjön stora mängder metaller genom sedimentterande metallrikt suspendat, vilket delvis förklarar de höga metallhalterna i sedimenten.

Koppar och kobolt diffunderar till viss del från Tjursbosjöns sediment upp till vattenpelaren. Detta är en process som varierar under året. Processen medför att en omlagring sker i sedimenten, vilket medför att det inte är sannolikt att halterna i ytsedimenten på sikt sjunker. Endast en kraftig ökning av sedimentterande material t.ex. genom en ökande primärproduktion skulle möjligen kunna motverka denna process. Detta skulle dock även kunna medföra en ökad utlakning p.g.a. syrebrist periodvis, om inte sulfidbildningen i sedimenten börjar öka i omfattning. Metaller vandrar idag från de djupare sedimenten och återutfälls i ytsedimenten. Denna process är sannolikt även skälet till att de högsta halterna påträffas i sedimenten *efter brytningen* och inte under den period, eller strax efter, då gruvdriften var som intensivast (1700-1800-tal). Denna process är inte ovanlig, och kommer sannolikt även att pågå i framtiden. En del metaller lämnar idag också sedimenten och diffunderar uppåt till vattenpelaren. Denna årliga diffusion på mängdbasis redovisas i tabell 23.

Resultaten visar att kobolt, koppar, bly och zink till viss del på årsbasis diffunderar från sedimenten. Övriga element fastläggs i sedimenten. På årsbasis diffunderar cirka 7 kg kobolt upp från sedimenten och cirka 1 kg koppar. Detta är en process som kan variera i omfattning i framtiden.

Tabell 23. Mängden som på årsbasis diffunderar från sedimenten. En negativ siffra visar en diffusion från sedimenten (källa) och en positiv siffra en diffusion till sedimenten (sänka).

Tjursbosjön	Kg/år
S	24,0
As	0,05
Co	-6,82
Cu	-1,08
Pb	-13,6
Ni	0,05
Zn	-0,46

Om hänsyn tas till de mängder som på årsbasis sedimenterar (tabell 24) är det tydligt att sedimenten och Tjursbosjön idag fungerar som en nettosänka för metaller. Metallerna fastläggs alltså i sjösedimenten. En orsak till detta är naturligtvis den höga metallhalten i sjövattnet. En fastläggning av metaller sker i suspendatet, vilket sedan sedimenterar och därmed reglerar både den lösta halten samt vidaretransporten nedströms. Koncentrationsskillanden idag mellan sjövattnet och porvattnen i sjöns sediment är också så små att den uppåtriktade diffusionen är tämligen obetydlig, i alla fall jämfört med det som sedimenterar.

Vad kan då hända på sikt? Om halterna i sjövattnet minskar t.ex. genom en efterbehandling av gruvområdet med minskad belastning på sjön som följd, vad händer då t.ex. med diffusionen av koppar

och kobolt, de element som uppvisar de kraftigaste förhöjningarna i sjövattnet och som en efterbehandling sannolikt påverkar mest p.g.a. ett minskat utläckage? Idag är medelhalten koppar i Tjursbosjön cirka 71 µg/l och medelhalten kobolt cirka 11 µg/l. I framtiden, om utläckaget från gruvområdet stoppas, är det inte osannolikt att halterna sjunker till att mer avspeglar halterna i de naturliga vattendragen. En medelhalt på cirka 4 µg/l koppar samt 1 µg/l kobolt, eller några µg/l högre är således inte orimlig i framtiden. Hur påverkar då detta diffusionen om processerna i sedimenten antas vara oförändrade, ett inte helt orimligt antagande? Resultaten presenteras i tabell 26.

Tabell 25. Sedimenterade mängder i Tjursbosjön.

	Tjursbosjön	Gruvviken		Centrala delen av sjön		Södra delen av sjön	
	totalt	kg/år	g/m²,år	kg/år	g/m²,år	kg/år	g/m², år
S	390	163	0,41	137	0,17	89,9	1,86
As	2,66	1,00	0,003	1,41	0,002	0,25	0,005
Co	58,1	24,1	0,06	27,9	0,03	6,10	0,13
Cu	355	103	0,26	172	0,21	79,5	1,65
Ni	4,52	1,84	0,005	1,34	0,002	1,34	0,03
Pb	53,0	25,2	0,06	17,1	0,02	10,7	0,22
Zn	31,6	16,4	0,04	11,1	0,01	4,04	0,08

e.b. Ej bestämd p.g.a. avsaknad av analyser.

Tabell 26. Diffusion från Tjursbosjöns sediment i framtiden vid en medelhalt på 4 µg/l och 1 µg/l Co. En negativ siffra visar en diffusion från sedimenten (källa) och en positiv siffra en diffusion till sedimenten (sänka).

Tjursbosjön	Diffusion Kg/år
Co	-12,7
Cu	-42,6

Beräkningarna visar att sedimenten med andra ord kan börja ”släppa” mer metaller till Tjursbosjöns vatten om vattenkvaliteten förbättras t.ex. efter en efterbehandling. Diffusionen kommer även i detta fall att motverkas av en sedimentation orsakad av sedimenterande suspendat. Denna kan uppskattas genom att anta att halterna i suspendatet är beroende och styrs av halterna i sjövattnet d.v.s. det s.k. K_D -värdet kan nyttjas. Med andra ord kan K_D -värdet användas för att uppskatta halterna i suspendatet i framtiden och därmed uppskatta mängden som sedimenterar på årsbasis om sedimentationshastigheten antas vara oförändrad. Resultaten från beräkningarna redovisas i tabell 27.

Tabell 27. Sedimentation till Tjursbosjöns sediment i framtiden vid en medelhalt på 4 µg/l och 1 µg/l Co.

Tjursbosjön	Diffusion Kg/år
Co	5,4
Cu	19,9

Slutsatserna blir således att sedimenten i framtiden kan börja fungera som en nettokälla för metaller även vid en efterbehandling av gruvområdet. För att helt stoppa läckaget nedströms måste således även sedimenten åtgärdas. I annat fall bör det vara svårt att nå ned till naturliga bakgrundshalter (cirka 4 µg/l koppar).

Ett antagande som gjorts är att processerna i framtiden är konstanta d.v.s. inte skiljer sig åt från de idag. Är detta ett relevant antagande? Svaret är sannolikt ja. De processer som sker idag är helt vanliga processer d.v.s. upplösning och mobilisering av metaller mot djupet och efterföljande diffusion. Dessa processer har visat sig vara betydande även i Laisan (Widerlund, 1998). Även andra undersökningar har belagt dessa processer (Teasdale *et al.*, 2003; McKee *et al.*, 1989 a, b). Eftersom Tjursbosjön inte är en näringsrik sjö bedöms den inte heller kunna bli eutrofierad d.v.s. att primärproduktionen ökar betydligt. Visserligen bör en haltsänkning av koppar medföra att också primärproduktionen ökar i den här sjön och därmed kan viss risk uppstå att bottenvattnen periodvis blir syrefria (anoxiska). Därmed kan inte järn- och manganhydroxiderna fungera lika effektivt som spärr. Denna process sker dock även idag trots att bottenvattnen inte är helt anoxiska. De mot botten ökande järn- och manganhalter under stagnanta förhållanden på tyder detta. Detta bedöms dock inte medföra att processerna inom sedimenten kommer att förändras.

6.6.2. Försurning

Ett större problem är försurningen. Idag varierar pH i Tjursbosjön mellan 6,6-7,1. Om pH skulle sänkas en enhet är det möjligt att mobilisera stora mängder föroreningar som idag ligger i sedimenten på sjöns botten. De sekventiella lakningarna visar att huvuddelen av metallerna sitter i lätt lakbara faser, vilka skulle kunna bli tillgängliga vid en försurning. En sänkning av pH med en pH-enhet (6,5 till 5,5) skulle t.ex. kunna medföra att 40 % av den fastlagda kopparen (enligt studier av adsorption, Kooner, 1993) frigörs och mobiliseras. En försurning av Tjursbosjön skulle även kunna medföra att suspendatet till stor del förlorar sin kapacitet som bärarfaser för metaller. Detta innebär i sig att Tjursbosjön förlorar sin kapacitet att fungera som en sänka eller ”sedimentationsbassäng”. Sammantaget kan belastningen öka flerfalt. Idag ligger t.ex. i enbart de övre 30 cm av sedimenten cirka 68 ton koppar och 13 ton kobolt upplagrade. Om 40 % av dessa mobiliseras orsakar det en ökning jämfört med årstransporten ut från gruvan med mellan 76-136 ggr.

Hur stor är då denna risk? I närheten av Gladhammar, t. ex. i närheten av Ankarsrum, finns idag sjöar som kalkas regelbundet med statliga bidrag. Några av dessa sjöar är Hällsjön, Skinnsjön, Storsjön och Tyreln. Alkaliniteten och pH upprätthålls i dessa sjöar på konstgjord väg genom kalkning. Det lägsta pH-värdet som uppmätts i dessa sjöar ligger på omkring 5,1. Till detta ska läggas att Tjursbosjön är en källsjö samt att moränen i omgivningen är sur. Neutralisationspotentialen ligger under 5 kg CaCO₃/ton material. Försurningsrisken ska således inte helt försummas. Idag ligger t.ex. alkaliniteten i sjön runt 0,1 mekv/l d.v.s. på gränsen till att bli sur.

7. 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.

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.

Bowell R. J., Bruce I. (1995) *Geochemistry of Iron Ochres and Mine Waters from Levant Mine, Cornwall* Applied Geochemistry 10:237-250.

Carignan R., Tessier A. (1985) *Zinc deposition in Acid lakes: The role of diffusion.* Science 228:1524-1526.

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.

Coston J. A., Fuller C. C., Davis J. A., (1995) *Pb²⁺ and Zn²⁺ Adsorption by a Natural Aluminium and Iron Bearing Surface Coating on an Aquifer Sand* Geochimica et Cosmochimica Acta 59:3535-3547.

Davison W. (1993) *Iron and manganese in lakes.* Earth-Science Reviews. 34:119-163.

Donahoe R.J., Liu C. (1998) *Pore water geochemistry near the sediment-water interface of a zoned, freshwater wetland in the southeastern United States.* Environmental Geology 33:143-153.

Düker A., Ledin A., Karlsson S., Allard B. (1995) *Adsorption of Zinc on Colloidal (Hydr)oxides of Si, Al and Fe in The Presence of a Fulvic Acid* Applied Geochemistry 10:197-205.

Holm, B (1994, 1996): *Naturvärdesbedömning av sjöar i Västerviks kommun 1994 och 1996*, Miljö- och hälsoskydds nämnden, Västerviks kommun.

Ingri J., Pontér C., Öhlander B. (1993) *Environmental monitoring with river suspended matter: case study in the River Dalälven, central Sweden.* Applied Geochemistry 2:125-130.

Holmström H., Öhlander B. (2001) *Layers rich in Fe- and Mn-oxyhydroxides formed at the tailings-pond water interface, a possible trap for trace metals in flooded mine tailings.* Journal of Geochemical Exploration 74:189-203.

Holmström H., Ljungberg J., Öhlander B. (2000) *The character of the suspended and dissolved phases in the water cover of the flooded mine tailings at Stekenjokk, northern Sweden.* The Science of the Total Environment 247:15-31.

Horowitz A.J., Elrick K.A., Robbins J.A., Cook R.B. (1995) *Effect of mining and related activities on the sediment trace element geochemistry of Lake Coeur D'Alene, Idaho, USA. Part II Subsurface sediments.* Hydrological Processes 9:35-54.

Ingri J., Widerlund A. (1994) *Uptake of alkali and alkaline-earth elements on suspended iron and manganese in the Kalix River, northern Sweden.* Geochimica et Cosmochimica Acta 58:5433-5442.

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.

Kooner Z. S. (1993) *Comparative Study of Adsorption Behavior of Copper, Lead, and Zinc onto Goethite in Aqueous Systems* Environmental Geology 21:242-250.

Li Y.H., Gregory S. (1974) *Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta. 38:703-714.

Ljungberg J. (1999) *The geochemical dynamics of mine tailings at Laver and Stekenjokk, Northern Sweden*. Doktorsavhandling Luleå tekniska universitet. 1999:38.

McKee J.D., Wilson T.P., Long T., Owen R.M. (1989a) *Geochemical partitioning of Pb, Zn, Cu, Fe and Mn across the sediment-water interface in large lakes*. Journal of Great Lakes Research 15:46-58

McKee J.D., Wilson T.P., Long T., Owen R.M. (1989a) *Pore water profiles and early diagenesis of Mn, Cu and Pb in sediments from large lakes*. Journal of Great Lakes Research 15:68-83

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.

Peinerud E (1997) *Diatom Silica in Lake Sediments and Suspended matter*. Lic-avhandling Luleå tekniska universitet 1997:34.

Peinerud E (2000) *Geochemistry of Suspended Material and Sediments in Boreal Lakes*. Doktorsavhandling Luleå tekniska universitet. 2000:09.

Västerviks kommun (2005) Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:02 - *Metodik för provtagning och analys*.

Västerviks kommun (2005) Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:05 – *Resultat från miljökontroll – referenskontroll*.

Västerviks kommun (2005) Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:10 *Sedimentkartering av Tjursbosjön. Del 1 (Undersökningsdel) och Del 2 (Slutsatser och rekommendationer)*. Miljömanagement Svenska AB.

Västerviks kommun (2005) Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:14 - *Nuvarande effekter av föroreningsspridningen från den tidigare gruvdriften vid Gladhammars gruvor. Undersökning av påverkan på biota samt metallupptag i biologiska material*.

Regnell O., Ewald G., Lord E. (1997) *Factors controlling temporal variation in methyl mercury levels in sediment and water in a seasonally stratified lake*. Limnology and Oceanography 42:1784-1795.

Shaw T.K., Gieskes J.M., Jahnke R.A. (1990) *Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water*. Geochimica et Cosmochimica Acta 54:1233-1246.

Teasdale P.R., Apte S.C., Ford P.W., Batley G.E., Koehnken L. (2003) *Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour, Western Tasmania*. Estuarine, Coastal and Shelf Science 57:475-487.

Ullman W.J., Aller R.C. (1982) *Diffusion coefficients in nearshore marine sediments*. Limnology and Oceanography 27:552-556.

Widerlund A. (1998) *Geokemiska Transportprocesser för metaller i Laisan. Sediment och elementtransport mellan sediment och vatten*. Luleå tekniska universitet. Avdelningen för tillämpad Geologi.

Widerlund A., Ingri J. (1996) *Redox cycling of Iron and Manganese in Sediments of the Kalix river Estuary, Northern Sweden*. Aquatic Geochemistry 2:185-201.

Widerlund A., Ingri J. (1995) *Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix river estuary, northern Sweden*. Chemical Geology 125:185-196.

Ödman F., Ruth T., Pontér C. (1999) *Validation of a field filtration technique for characterization of suspended particulate matter from freshwater. Part I. Major elements*. Applied Geochemistry 14:301-317.

Bilaga 1.
Djupkartor över sjöarna

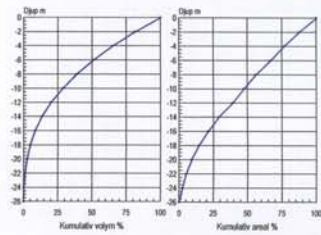
TJURSBOSJÖN

639814 153618 Västerviks kommun, Kalmar län

Djupangivelse i meter, refererande till vattenståndet 51,6 msh (RH70). Oförskäddgöster och avvikelse från angivna djup kan förekomma. Båtrafik efter kartan sker på egen risk. Projektion Gauss, RT 90 2.5 gon väst.

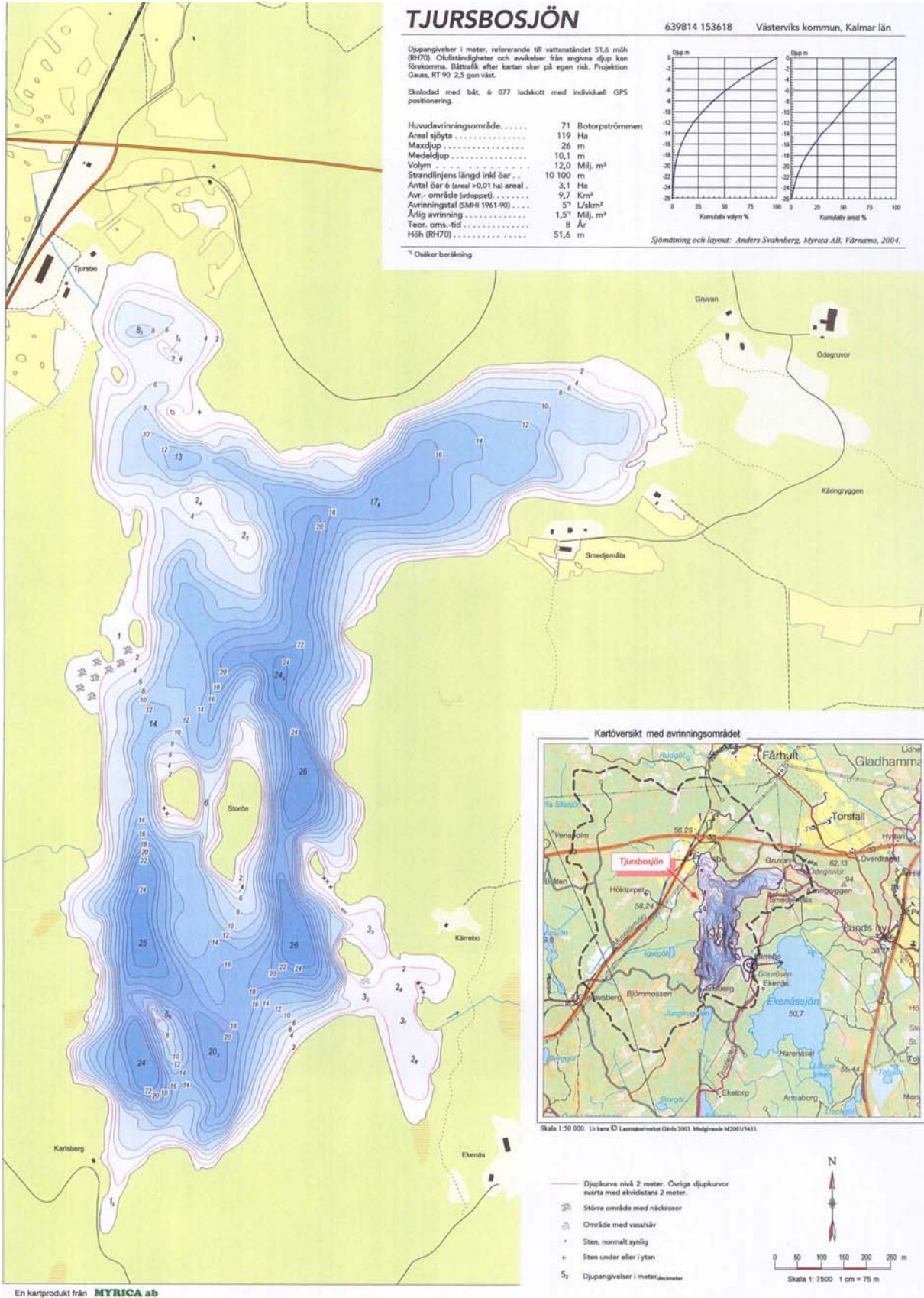
Ekolodad med båt, 6 077 lodkott med individuell GPS positionering.

Huvudavrinningsområde	71	Botorpströmmen
Areal sjöyta	119	Ha
Maxdjup	26	m
Medeldjup	10,1	m
Volym	12,0	Milj, m ³
Strandlinjens längd inkl öar	10 100	m
Antal öar 6 (areal >0,01 ha) areal	3,1	Ha
Avr.-område (utlopp)	9,7	Km ²
Avrinningsförmåga (SMH 1961-90)	5 ⁺	L/skm ²
Årlig avrinning	1,5 ⁺	Milj, m ³
Teor. oms.-tid	8	År
Höj (RH70)	51,6	m



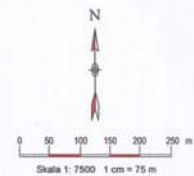
Skötning och layout: Anders Svahnberg, Myrica AB, Fårnemo, 2004.

⁺ Olikhet beräkning



Skala 1:50 000. Liv kart © Lantmäteriet/GIS 2003. Medgrund M2903/5433.

- Djupkurva nivå 2 meter. Övriga djupkurvor svarta med ekvidistans 2 meter.
- ☼ Större område med näckrosor
- ☼ Område med vass/siv
- Sten, normalt synlig
- + Sten under eller i ytan
- S₂ Djupangivelse i meter, decimaler



En kartprodukt från MYRICA AB

EKENÄSSJÖN

639866 153690

Västerviks kommun, Kalmar län

Djupangivelser i meter, refererande till vattenståndet 23 cm under dubb på utlöppsdammen, västra kanten av den inre sidan, se bild. Ofärdstidigheter och avvikelser från angivna djup kan förekomma. Bättre efter kartan sker på egen risk. Projektion Gauss, RT 90 2,5 gon väst.

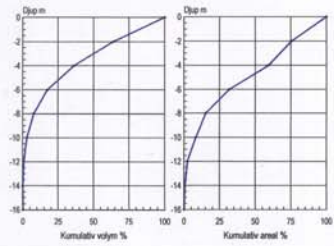
Ekolodad med båt, 4 000 lodskott med individuell GPS positionering

Huvudavrinningsområde	71 Botorpströmmen
Areal sjöyta	136 Ha
Maxdjup	16,0 m
Medeldjup	4,9 m
Volym	6,6 Milj. m ³
Strandlinjens längd inkl öar	8 940 m
Antal öar 4 (areal >0,01 ha) areal	0,27 Ha
Avr.- område (utloppet)	14,0 Km ²
Avrinningsstal (SMH 1961-90)	5 ¹ L/s/km ²
Årlig avrinning	2,2 ¹ Milj. m ³
Teor. oms.-tid	3,0 År
Höj (RH70)	Ca 51,4 m

¹ Osäker beräkning

Sjömåttning och layout:

Anders Svalnberg, Myrica AB, Värnamo, 2004.



Skala 1:50 000. © Lars © Lantmäteriet Gädd 2003. Mätgödsel M2003/5433.

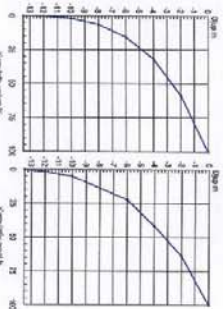
En kartprodukt från MYRICA AB

KYRKSJÖN

639682 153939 Västerviks kommun, Kalmar län

Djupalet 1 meter, referenshöjd till anslutningshöjd 21,5 m ö.h. (R70). Olikheter i djup och vinstor till stora delar kan försummas. Bästskikt eller lagar står på egen nivå. Projektion Gauss 1970, 27-gon nät.
 Bottenkort med bil. 2 974 lockor med lokaliserat GPS-positionering.

Havsdjupningsrätt	71	Bottenprofil
Max djup	47 m	Ha
Medeldjup	13,5 m	Ha
Volym	3,9 m ³	Milj. m ³
Skreddjupets längd lod lod	1,9 m	Milj. m ³
Skreddjupets längd lod lod	5,400 m	Milj. m ³
Antal delar - (längd 20,0) lod lod	30	Ha
Antal delar - (längd 20,0) lod lod	4	Ha
Antal delar - (längd 20,0) lod lod	4	Ha
Antal delar - (längd 20,0) lod lod	3,3	Milj. m ³
Antal delar - (längd 20,0) lod lod	0,6	Ha
Höjd (R70)	22,5 m	



Skreddjup och lagar: Axlens Skreddjup, Axlens 21,5 m ö.h. (R70). Skreddjupet är 1 meter. Övriga djupalet är 2 meter. Skreddjupet är 2 meter.

- Skreddjupet med 2 meter
- Skreddjupet med 1 meter
- Skreddjupet med 0,5 meter
- Skreddjupet med 0,25 meter
- Skreddjupet med 0,125 meter
- Skreddjupet med 0,0625 meter

Kartöversikt med arningsområde



En kartprodukt från MYRICA AB

