

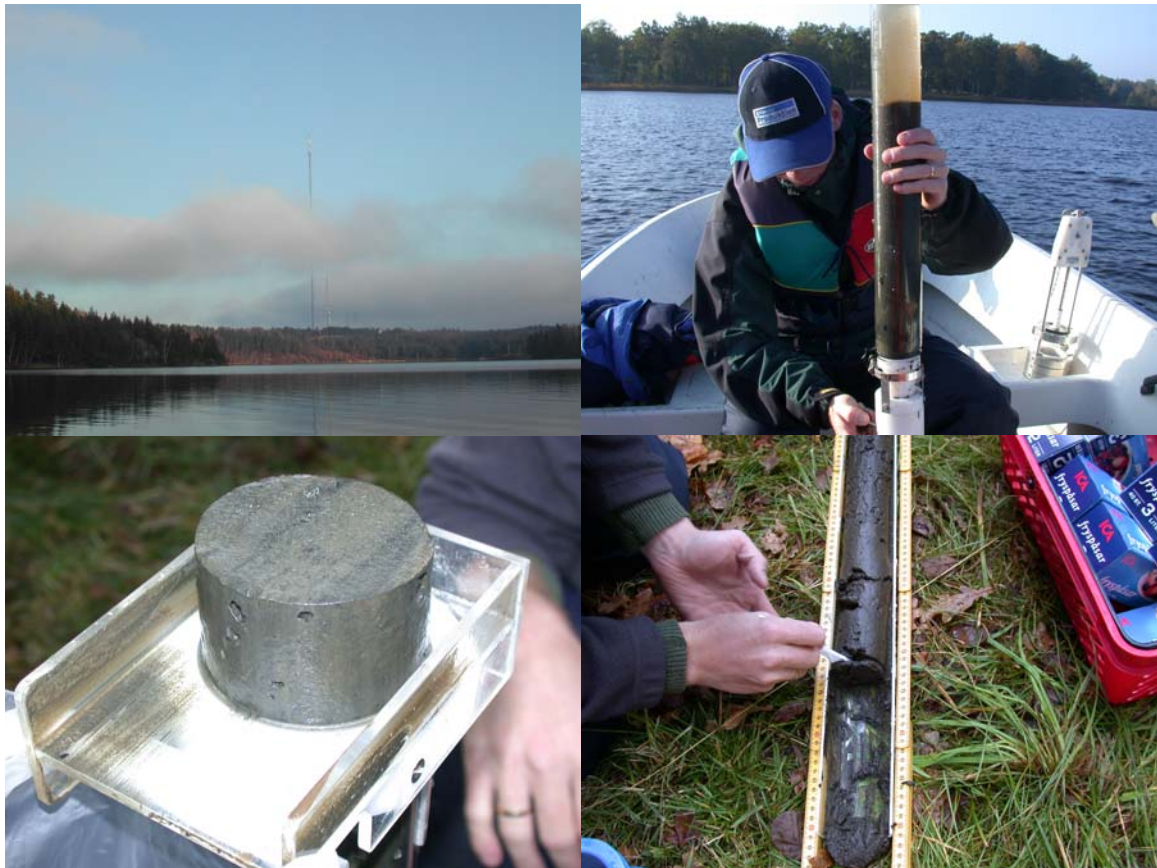


VÄSTERVIKS
KOMMUN



Mobilisering och immobilisering av bly och kadmium i sjösediment

- Jämförelse av bly och kadmiums geokemi i Tjursbosjön och Grönskogssjön -



Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:16

Västervik 2005-07-04

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING	3
1. INLEDNING	5
2. SYFTE	5
3. TJURSBOSJÖN OCH GRÖNSKOGSSJÖN	5
4. METODIK	6
4.1. PROVTAGNING AV SEDIMENT I TJURSBOSJÖN OCH GRÖNSKOGSSJÖN	6
4.2. EXTRAKTION AV PORVATTEN	7
4.3. ÅLDERSDATERING	8
5. BESKRIVNING AV SEDIMENT OCH HALTER	8
5.1. TJURSBOSJÖN	8
5.2. GRÖNSKOGSSJÖN	14
5.3. JÄMFÖRELSE OCH KOMMENTARER	17
6. ICKE-DETRITALT MATERIAL	19
6.1. ALLMÄNT	19
6.2. TJURSBOSJÖN	19
6.3. GRÖNSKOGSSJÖN	22
7. BELASTNING OCH ÅLDER	24
7.1. TJURSBOSJÖN	25
7.2. GRÖNSKOGSSJÖN	25
8. PORVATTEN OCH DIFFUSION	26
8.1. ALLMÄNT	26
8.2. TJURSBOSJÖN	26
8.2.1. Porvatten	26
8.3. GRÖNSKOGSSJÖN	33
8.3.1. Porvatten	33
8.4. DIFFUSIONSBERÄKNINGAR	35
9. REFERENSER	38

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 föroreningsspridningen 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 Christer Hermansson, Västerviks kommun och Henning Holmström, Envipro Miljöteknik AB.

SAMMANFATTNING

I Tjursbosjön bildar generellt ett 0-6 cm tjockt fluffigt ljusbrunt lager den översta sedimentytan. Lagret består mestadels av ej nedbrutet organiskt material samt utfällningar av järn- och manganoxidhydroxider. Ibland kan även mindre ”rostkorn” påträffas. Under detta lager kommer en övergångszon mot brunare svarta sediment. Den svarta färgen antyder att sulfidbildning sker. Sekventiella lakningar, företrädesvis på sediment från nivån 10 cm och upp har dock visat att andelen sulfider är mindre i sedimenten. Sulfidfaser dominerar inte. Både halterna och utseende på fastfasprofilerna är likartade i Tjursbosjön oavsett provtagningspunkt och plats. Tydliga haltökningar av järn och mangan finns mot ytan på båda platserna. I samband med dessa haltökningar finns även en halttopp av framförallt kadmium. Kadmium verkar således anrikas mot ytan och bindas till dessa oxidhydroxider. Under sedimentytan finns ett lager med ökande inslag av detritalt (minerogent) material, där även de högsta halterna av bly och kadmium påträffas. Detta lager sammanfaller med en period på 1950-talet då viss verksamhet senast skedde i gruvområdet (försvaret och prospekteringsarbeten). Bly och kadmium sitter inte i detritala faser i Tjursbosjön. Källan är en annan, med all sannolikhet utlakat löst bly och kadmium från gruvområdet som sedan bundits till partikulärt material och därefter sedimenterat.

Sedimenten i Grönskogssjön verkar ha en annan karaktär, mer gyttjelig. De fluffiga ytsedimenten verkar också saknas. Gasblåsor påträffas också, något som kan tyda på gasbildning i sedimenten av t.ex. svavelväte (H₂S).

Det finns stora skillnader mellan de två sjöarnas sediment. Grönskogssjön sediment är betydligt ”fastare”, vilket indikeras av den nästan 3 ggr högre TS-halten. Tjursbosjöns sediment är även något mer järnrika. Den högre TS-halten i Grönskogssjön skulle möjligen kunna förklaras med ett större innehåll av detritalt material. Kiselinnehållet är nästan 60 % jämfört med cirka 40 % i Tjursbosjön. Ett kiselinnehåll på nästan 60 % är tämligen högt. Kadmiumhalterna är nästan 14 ggr högre i Grönskogssjön, medan blyhalterna är lägre än i Tjursbosjöns sediment.

I båda sjöarna uppvisar kadmium en anrikning mot ytan d.v.s. kadmium verkar binda till de järn- och framförallt de manganrika ytsedimenten.

Grönskogssjön uppvisar tydliga maxima av bly och kadmium från cirka 25-45 cm djup. Liknande tendenser finns i Tjursbosjön. Dessa maxima beror sannolikt på utsläppshistoriken. Dessa element sitter heller inte i Grönskogssjön i detritala faser. Allt bly och kadmium bör vara av antropogent ursprung. Bly och kadmium uppvisar i stort mjukt sjunkande halter mot ytan i Grönskogssjön, sannolikt p.g.a. att den antropogena påverkansgraden minskat. Så är inte fallet i Tjursbosjön där läckaget fortfarande pågår i oförminskad styrka. Även Tjursbosjön uppvisar dock en viss tendens till mjukt avtagande halter mot ytan. Om de höga halterna i mitten av sedimentpelaren skulle tas bort, vilka sannolikt förklaras av sentida verksamhet i gruvområdet skulle i stället halterna i stort sett vara konstanta eller uppvisa en ökande halt mot ytan.

Ett samband mellan löst järn och mangan samt löst bly och kadmium finns i porvatten i Tjursbosjön. Sambanden mellan elementen är tydligast i de ytliga delarna av sedimenten. En mobilisering av både bly och kadmium verkar ske relativt ytligt i samband med en upplösning av järn- och manganoxidhydroxider i ytliga sediment. Detta verifieras av de porvattenmaxima som uppträder i de ytliga sedimenten samt längre ut i sjöns sediment även djupare ned i sedimenten.

Baserat på porvattenprofilerna från Grönskogssjön verkar det som om järn- och mangan inte är lika viktiga som bärarfaser för bly och kadmium som i Tjursbosjön. Ett svagt samband finns med ökande bly och kadmiumhalter i de övre 5 cm av sedimenten då även järn- och manganoxidhydroxider löser upp

sig. Detta kan till viss del förklara de haltmaxima som finns vid denna nivå. Haltmaxima uppträder även djupare ned i sedimenten. Dessa haltmaxima som uppträder mellan cirka 25-45 cm, ligger på samma nivå som den nivå där även de högsta halterna av bly och kadmium påträffas i fast fas. Processen verkar således ändå vara löslighetsstyrd.

Bly och kadmium mobiliseras och vandrar från sedimentytan och uppåt i bottenvattnen i båda sjöarna.

Sammanfattningsvis kan det konstateras att både bly och kadmium uppträder likartat i båda sjöarna. Viss korrelation finns mellan utsläppshistorik och fastfashalter i båda sjöarna även om också viss diskrepans finns. Mobilisering av dessa element sker i sedimenten och diffusion sker.

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 att översiktligt studera bly och kadmiums geokemi i Tjursbosjön. Bly är ett av de föroreningselement som ingår i de upplagda avfallen kring Gladhammars gruvor. Även kadmium finns i avfallen i mindre mängder. Bly är en metall som är känd för att vara relativt immobil i naturen, medan kadmium anses vara mer mobil. Som jämförelse för att studera dessa element har provtagning skett i Grönskogssjön, en sjö belastad av både kadmium och bly från batterifabriken vid Jungnerholmarna. Fokus ligger inte på Grönskogssjön och alla tolkningar avseende denna sjö får anses som preliminära med tanke på det datamaterial som föreligger.

I rapporten fokuseras det på elementen bly och kadmium samt de bärarfaser (Fe och Mn) som till större delen styr processerna. De geokemiska tolkningarna av sedimenten och porvattnen är därför inte fullständiga för någon sjö.

3. TJURSBOSJÖN OCH GRÖNSKOGSSJÖN

Tjursbosjön ligger cirka 12 km sydväst om Västervik i Kalmar län, och utgör recipient för stora mängder tungmetaller från den äldre gruvdriften vid Gladhammars gruvor. Tjursbosjön är 119 ha stor och har ett maximalt djup på 26 meter och ett medeldjup på 9 meter. Tjursbosjön är en källsjö i sitt sjösystem. Omsättningstiden är cirka 8 år.

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).

Området runt Tjursbosjön domineras av barrskogsklädda områden, både hållmarkstallskog och barrblandskog, bitvis når dock odlad mark ända ned till sjön. Längs Tjursbosjöns strand, vid Smedjemåla, cirka 500 m från själva gruvområdet finns ett område på 1,3 ha med lövskog som anses ha ett högt naturvärde enligt Skogsvårdsstyrelsen. Ett annat område finns längs Tjursbosjöns sydvästra strand. Området är på 3,3 ha och är klassat som en nyckelbiotop enligt Skogsvårdsstyrelsen.

Grönskogssjön ligger cirka 15 km norr om Mönsterås i Kalmar län. Grönskogssjön ligger i Emåsystemet och är förorenad av kadmium och bly från driften vid den äldre batterifabriken belägen på Jungnerholmarna samt av PCB från det gamla pappersbruket i Nyboholm. Grönskogssjön är cirka 62 hektar stor och har ett maxdjup på 6,2 m samt ett medeldjup på 2,8 m. Mindre och grundare än Tjursbosjön således.

Grönskogssjön utgör en avsnörd del av Emån, belägen i den nordligaste av kvillarna i Grönskogsområdet. Den är av oligotrof karaktär, och omges av steniga stränder. I sjön finns några större block samt en mindre ö. Omgivande berg- och jordarter domineras av urberg och morän. I öster består vegetationen främst av tallskog, här och var med hällar ända fram till sjön, medan den i väster domineras av lövskog. Ek följd av björk och klibbal domineras.

Vattnet är vegetationsfattigt. I ett par skyddade vikar växer enstaka exemplar av säv och vit näckros. Nära land finns dock ett 3-4 m brett bladvassbälte runt hela sjön. I den östligaste delen av sjön finns en stor vik, Allsedasjön, med samma utseende och omgivningar som beskrivits ovan. Grönskogssjön har tre utlopp. Förutom förbindelsen med Kärrhultesjön finns två i den östra delen av den stora viken Allsedasjön. Vid förbindelsen mot Kärrhultesjön finns ett mindre avsnitt med odlad mark. (Betzholtz, 1991)

Grönskogssjön har klassats ha högt naturvärde vid bottenfaunaundersökningar då man funnit den rödlistade snäckan *Valvata piscinalis* (Emåns vattenförbund, 1999).

4. METODIK

4.1. Provtagning av sediment i Tjursbosjön och Grönskogssjön

Provtagning Tjursbosjön

Provpunkten för sedimentprovtagning placerades i mynningen på den vik där gruvområdet är beläget samt centralt i sjön i en av sjöns djuphål (se figur 1). Sedimentprovpunkten markerades på karta och mättes in med GPS. Vattendjupet lodades. Bottensediment för porvattenprovtagning provtogs med en HTH-provtagare (modifierad Kajakprovtagare). En sedimentpropp togs och därefter bedömdes om den var användbar eller inte beroende på om provet av någon anledning störts vid själva provtagningen.

Med direktvisande fältinstrument mättes temperatur, pH, konduktivitet, redox och syrgas i bottenvattnet cirka 2 cm ovan sedimentytan. Bottenvattnet strax ovan sedimentytan sögs upp med en engångsspruta av plast och filterades genom engångsfilter (Codan 10 ml eller Braun Omifix 20 ml spruta, filter Sarstedt Filtropur 0,45 µm) direkt ner i en syradiskad flaska.



Figur 1. Provpunkter för sediment i Tjursbosjön.

Därefter skivades provet med hjälp av en plastspatel i skivor från nivåerna 0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-7, 7-10, 10-13, 13-15, 15-20 cm och därefter i fem centimeters intervall hela proppens längd (normalt drygt 30 cm).

Proven fördes över direkt i företiketterade argongasfyllda (syrefria) plastpåsar som lades i en argongasfylld kylväska. I Tjursbosjön togs även en extra sedimentpropp i provpunkten TJN samt ytterligare en punkt i den södra delen av sjön för åldersdatering.

Provtagning Grönskogssjön

Då provpunkten för den önskade provpunkten var Grönskogssjöns djuphåla (figur 2), handlodades djupet tills dess platsen för djuphålan funnits. Bottensediment för porvattenprovtagning provtogs med en HTH-provtagare (modifierad Kajakprovtagare) ned till 25 cm djup. Proppen togs upp, varefter bottenvattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan mättes med direktvisande fältinstrument. Temperatur, pH, konduktivitet, redox och syrgashalt noterades. Därefter togs ett vattenprov, filtrerat genom ett 0,45 µm filter, cirka 1-2 cm ovan sedimentytan. Därefter mättes och beskrevs proppen. Därpå skivades proppen i nivåerna 0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-7, 7-10, 10-13, 13-15 cm och därefter i femcentimeters nivåer direkt i argongasfyllda plastpåsar.

Prov togs därefter med en rörprovtagare av typ von Post-Wik ned till 80 cm djup. Sedimentproppen från rörprovtagaren mättes i röret, varefter proppen varsamt sköts ut i en plexiglasränna. Därefter mättes proppen nedifrån med en tumstock på varje sida om proppen. Varje nivå om fem cm märktes med en plastspatel och skars sedan med plastkniv och lyftes m.h.a. en plastsked över i en argongasfylld plastpåse. För att säkerställa att tillräcklig provmängd för porvattenpressning erhöles, togs dubbla proppar från de djupare nivåerna. Ingen sammanslagning av proven skedde i fält. Prov togs i femcentimetersintervall ned till 80 cm djup, med ett överlapp på fem centimeter vid nivån 20-25 cm.



Figur 2. Provpunkt för sediment i Grönskogssjön. Copyright Lantmäteriet 2001-04-23.

Ytterligare en sedimentpropp för åldersdatering togs med HTH-provtagaren ned till 33 cm djup. Prov togs därefter av med rörprovtagaren ned till 80 cm djup.

4.2. Extraktion av porvatten

Porvattenextraktion Tjursbosjön

Proven transporterades efter provtagning så snabbt som möjligt till fältlaboratorium för extrahering och filtrering av porvattnet. Sedimentskivorna överfördes direkt från den syrefria miljön i plastpåsen till filterhållaren som stod i en argongasfylld plastlåda för att undvika att proverna oxiderades. Argongas tillfördes kontinuerligt och gasnivån kontrollerades med hjälp av lågan från en cigarettändare.

pH mättes direkt i sedimentprovet och därefter extraherades porvattnet ur sedimentet m.h.a. en Millivac 230V vakuumpump genom ett syralakat 47 mm 0,22 µm Milliporefilter GSWP 04700. Porvattnet filtrerades direkt ner i en torr 60 ml syradiskad flaska för metallanalys. Några milliliter filtrerat vatten hällades över i ett provrör för mätning av redox. Den ”urvattnade” sedimentskivan fördes över i en provburk eller plastpåse efter avslutad filtrering. Både det extraherade porvattnet och sediment sändes till laboratorium för metallanalys. Filterhållaren sköljdes noga, först med kranvatten och därefter med destillerat vatten mellan varje prov.

Porvattenextraktion Grönskogssjön

Extraktion av porvatten från Grönskogssjön utfördes enligt samma metodik som användes i Tjursbosjön, med undantag för att redox mättes med en specialelektrod direkt i sedimentet före extrahering samtidigt som pH-mätning utfördes.

4.3. Åldersdatering

Två sedimentproppar tagna i Tjursbosjön (kallade T1 och T3) och en från Grönskogssjön har daterats. Totalt 19 sedimentskivor daterades från proppen T1 från Tjursbosjön. De nivåer som daterades var 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5, 5,5, 6,5, 7,5, 8,5, 9,5, 10,5, 11,5, 12,5, 13,5, 14,5, 19,5, 24,5, 29,5 och 33,5 cm. Ytterligare 15 sedimentskivor daterades från proppen T3. Nivåerna var 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5, 5,5, 6,5, 8,5, 10,5, 12,5, 14,5, 19,5, 24,5, 29,5 och 34,5 cm. 16 sedimentskivor daterades från proppen tagen i Grönskogssjön. Nivåerna var 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5, 6,5, 8,5, 11,5, 13,5, 22,5, 27,5, 37,5, 47,5, 57,5, 67,5 och 77,5 cm.

Alla dateringar har utförts av Thorbjørn Joest Andersen, Gamma Dating Center, Geografiska institutet vid Köpenhamns universitet. Proverna har analyserats avseende ^{210}Pb , ^{226}Ra och ^{137}Cs aktiviteten via gamma-spektrometri. Mätningarna utfördes på ett instrument av typen ”Canberra low-background well-detector”. ^{210}Pb mättes via gamma toppen vid 46,5 keV, ^{226}Ra via dotterprodukten ^{214}Pb (toppar vid 295 and 352 keV) och ^{137}Cs via toppen vid 661 keV.

Åldersdateringen av proppen T1 (TJN) visade höga aktiviteter av ”unsupported” bly vid ytan med en kraftig minskning mot djupet. Åldrarna beräknades genom en CRS-modell (constant rate of supply) med antagandet att aktiviteten ligger nära 0 vid djupet 34 cm. Resultaten var liknande för proppen T3, men aktiviteten kunde inte antas ligga nära 0 i slutet av proppen. Åldrarna beräknades i stället genom en CIC-modell (constant initial concentration). Vid åldersdateringen av proppen från Grönskogssjön användes också en CIC-modell eftersom nivåer utan ”unsupported” bly inte kunde påträffas.

5. BESKRIVNING AV SEDIMENT OCH HALTER

5.1. Tjursbosjön

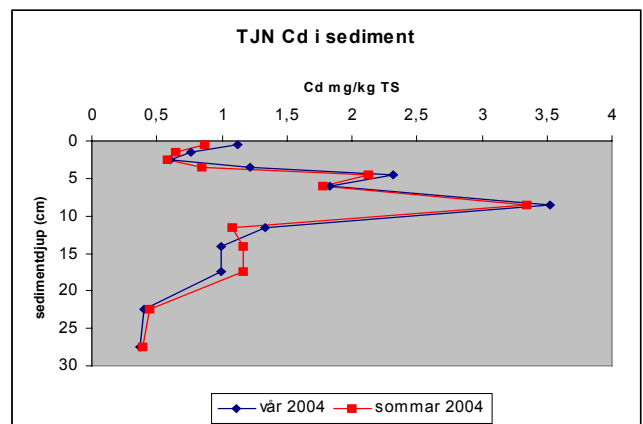
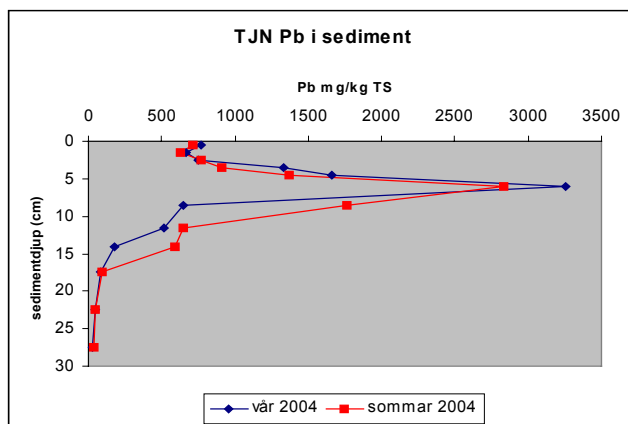
Sedimentproppar för porvattenprovtagning togs vid två tillfällen, i maj 2004 precis efter vårcirkulationen samt i augusti 2004 under sommarstagnationen. I Tjursbosjön förekommer ingen egentlig syrebrist under sommarstagnationen, sannolikt p.g.a. den låga primärproduktionen i sjön. Provtagning skedde på punkterna TJN och TJM (figur 1). Provpunkt TJN ligger i mynningen på den vik där gruvområdet är beläget. Djupet är cirka 17 meter. Provpunkt TJM ligger i en djuphåla ungefär halvvägs mellan TJN och utloppet. Djupet är cirka 26 meter.

De provtagna propparna var mellan 32-37 cm långa. Generellt bildar ett 0-6 cm fluffigt ljusbrunt lager sedimentyta. Lagret består mestadels av ej nedbrutet organiskt material samt utfällningar av järn- och manganoxidhydroxider. Ibland kan mindre ”rostkorn” påträffas. Under detta lager kommer en övergångszon mot brunare svarta sediment. Den svarta färgen antyder sulfidbildning. Sekventiella lakningar, företrädesvis på sediment från nivån 10 cm och upp har dock visar att andelen sulfider är mindre i sedimenten. Sulfidfaser dominerar inte. Sedimentbeskrivningarna redovisas i tabell 1.

Tabell 1. Beskrivningar av sedimentproppar tagna i Tjursbosjön.

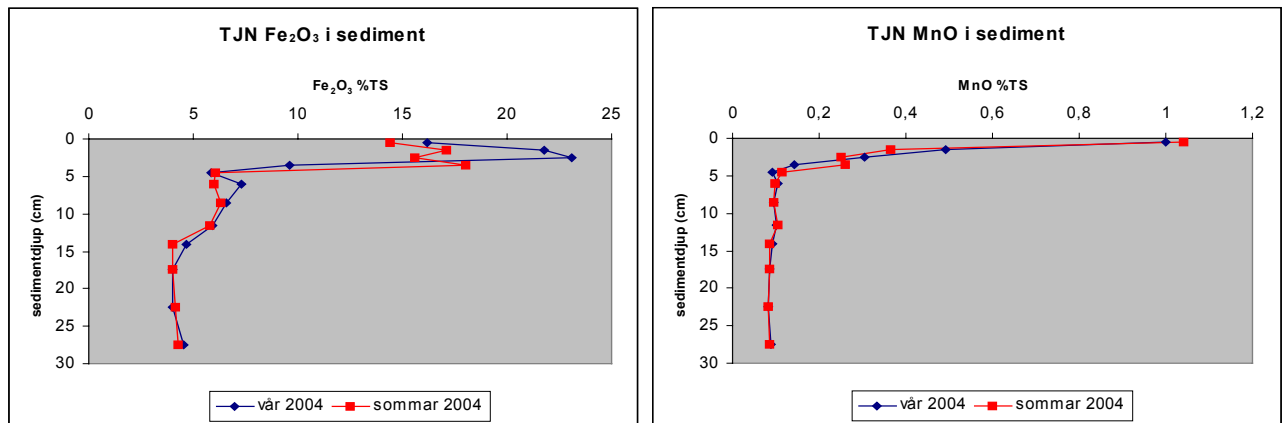
TJN vår 2004:	TJN sommar 2004:	TJM vår 2004	TJM sommar 2004
32 cm lång propp	37 cm lång propp	34 cm lång propp	34 cm lång propp
0-6 cm fluffigt organiskt ljusrött (brunt), jämn yta 6-14 cm övergångszon mot svart färg 14-23 cm mörkgrå/svart färg 23-32 cm svart-gråsvart, ljusare mot botten	0-5 cm fluffigt organiskt material, brunt 5-15 cm varvigt svart/brunt 15-22 cm mörk (svart) zon 22-37 cm ”bonnkatts-färgat” grå/brunt spräckligt	0-4 cm oxiderat rödbrunt/jordbrunt, fluffigt med små röda korn 4-23 cm mörkbrun/svart färg 23-34 cm övergångszon mot ljusbrunare skikt	beskrivning saknas

Blyhalterna (figur 3) vid TJN klassas som hög halt till mycket hög halt ned till cirka 15 cm djup. Ytsedimentet håller en blyhalt på cirka 700-800 mg/kg TS, denna halt sjunker till runt 650 mg/kg TS några centimeter ned, varefter halten ökar kraftigt ned till cirka 6 centimeters djup där halten är 2830-3260 mg/kg TS (vår- respektive sommarprovtagningen). Därefter avtar halterna snabbt. På cirka 15 cm djup är halterna nere i 179 respektive 591 mg/kg TS (vår- respektive sommarprovtagningen). Mellan 15 och 20 cm djup sjunker halterna ned till låga halter och under 20 cm djup klassas halterna som låga. Kurvorna för de båda propparna är i stort sett likadana.



Figur 3. Bly- och kadmium i punkten TJN. Nära gruvan.

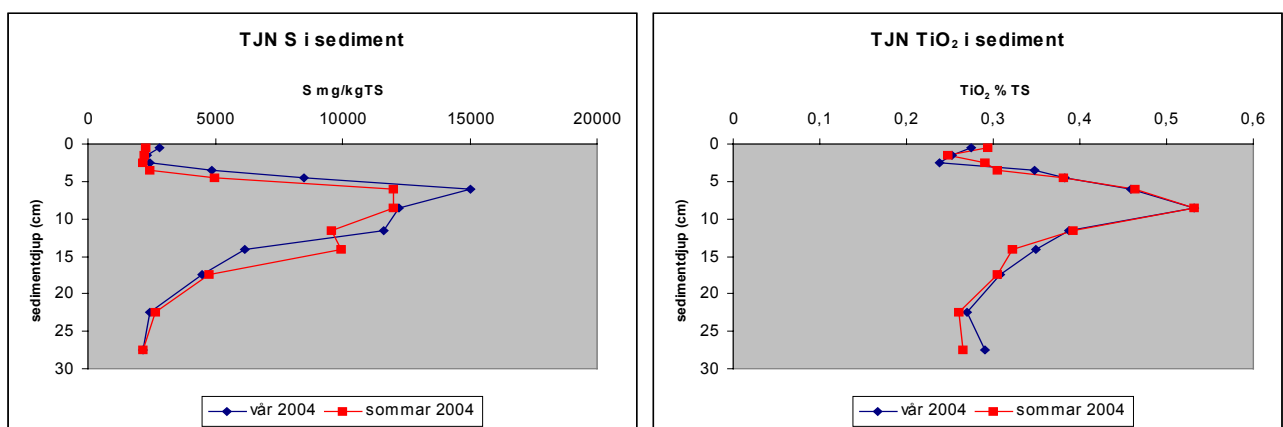
Kadmiumhalterna (figur 3) vid TJN klassas som mycket låga till måttligt höga halter. Ytsedimentet håller en kadmiumhalt på cirka 0,9-1,1 mg/kg TS, denna halt sjunker till cirka 0,6 mg/kg TS några centimeter ner, varefter en haltökning sker till 2,1-2,3 mg/kg TS på cirka 4,5 cm djup. Halten sjunker till cirka 1,8 mg/kg TS på cirka 6 cm djup, för att därefter snabbt nå sin maximala halt, 3,3-3,5 mg/kg TS på cirka 8,5 cm djup. Därefter avtar halterna hastigt och ligger runt 1-1,2 mg/kg TS mellan cirka 10 och 20 cm djup. Under 20 cm är halterna ännu lägre, cirka 0,4 mg/kg TS. Kurvorna för de båda propparna är även här i stort sett likadana.



Figur 4. Järn- och mangan i punkten TJN. Nära gruvan.

Järn, uttryckt som oxid, håller i ytsedimentet en halt på 14,4-16 2 % TS. Under våren ökar andelen järn till som mest 23,1 % TS på några cm djup. Halten avtar därefter snabbt ned till 4,5 cm djup, där halten är cirka 6-7,2 % TS. Mot djupet sker sedan en svagare avklingning av järnhalten ned till cirka 14 cm djup. Från cirka 15 cm djup och nedåt ligger järnhalterna på 4-4,5 % TS.

Mangan, också uttryckt som oxid, håller i ytsedimentet en halt på cirka 1 % TS. Halterna avtar därefter snabbt för att på cirka 4,5 cm djup och nedåt ligga på cirka 0,09-0,11 % TS. Kurvorna för båda propparna ser likadana ut.

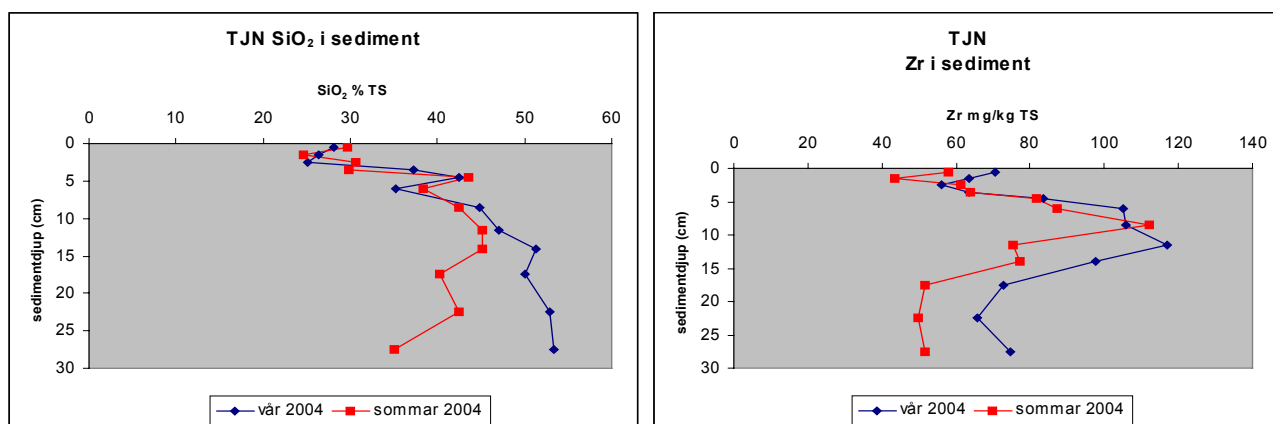


Figur 5. Svavel- och Titan i punkten TJN. Nära gruvan.

Svavel (figur 5) håller i ytsedimentet en halt på 2250-2380 mg/kg TS. Från några få cm djup ökar sedan halterna för att på cirka 4,5 cm djup ligga på närmare 5000 mg/kg TS. Vid vårprovtagningen ökar svavelhalten relativt snabbt till 15 000 mg/kg TS på cirka 6 cm djup, för att sedan avta till 12 200 mg/kg TS på cirka 8,5 cm djup. Vid sommarprovtagningen ökar till 12 000 mg/kg TS på 6 cm djup och ligger kvar där till cirka 8,5 cm djup. Under 8,5 cm djup avklingar sedan halterna för båda propparna, dock sker en svag ökning av halten vid sommarprovtagningen mellan 11,5 och 14 cm djup, innan halten åter avtar. På 22,5 cm djup är halterna nere i samma nivåer som vid ytan och på 27,5 cm djup ligger de på omkring 2140 mg/kg TS.

Titan (figur 5), uttryckt som oxid, ett mått på andelen detritalt material, håller i ytsedimentet en halt på 0,27 – 0,29 % TS. Halten avtar några cm ner till 0,24-0,25 % TS, för att därefter gradvis öka och nå sin

maximala halt på 0,53 % TS på 8,5 cm djup. Därefter avtar halterna åter och är på omkring 27,5 cm djup nere på samma nivå som i ytsedimentet. Kurvorna för båda propparna ser i stort sett likadana ut.



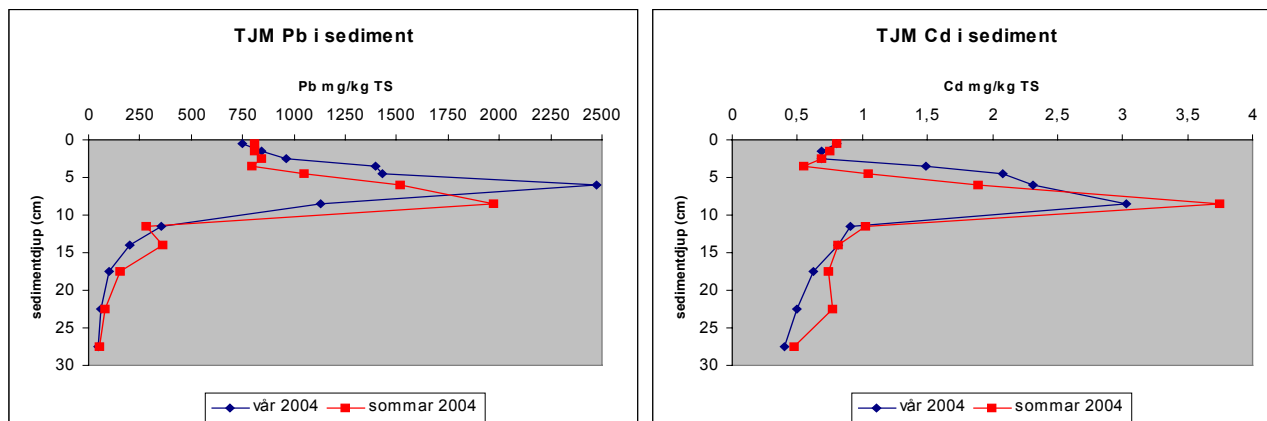
Figur 6. Kisel och zirkonium i punkten TJN. Nära gruvan.

Kisel (figur 6), uttryckt som oxid, håller i ytsedimentet en halt på 28,1-29,7 % TS. Kisel kan vara ett mått både på en sjös primärproduktion, mängden kiselalger, diatomeér, och även andelen detritalt material. Precis som titan sjunker halten något från ytan och når sin lägsta nivå på 24,7-25 % TS på några få cm djup. Därefter ökar halten ned till 4,5 cm djup, där en tillfällig haltminskning sker innan halterna åter ökar. Från cirka 8,5 cm djup skiljer sig vår- och sommarprovtagningarna något åt. Trenderna är dock likartade. Vårprovtagningen har en ökande halttrend ända ned till 27,5 cm djup och ligger där på 53,3 % TS. Sommarprovtagningen når sin högsta halt på 45,1 % TS på 11,5-14 cm djup och därefter avtar ned till 27,5 cm djup, där halten ligger på 35 % TS.

Zirkoniumhalten (figur 6) ligger i ytsedimentet på 57,9-70,7 mg/kg TS. Halterna avtar några centimeter ner, för att därefter öka. Vårprovtagningen når sin maximala halt på 117 mg/kg TS på 11,5 cm djup, för att därefter avta ned till 22,5 cm djup och öka något ned till 27,5 cm där halten ligger på 74,8 mg/kg TS. Sommarprovtagningen når sin maximala halt på 112 mg/kg TS redan på 8,5 cm djup för att därefter avta (en liten haltökning sker mellan 11,5 och 14 cm) ned till 27,5 cm djup där halten ligger på 51,7 mg/kg TS.

De förhöjda Zr-halterna mellan omkring 5-15 cm djup tyder på ett ökat inslag av detritalt material d.v.s. en ökad mängd ”bergartsfragment”.

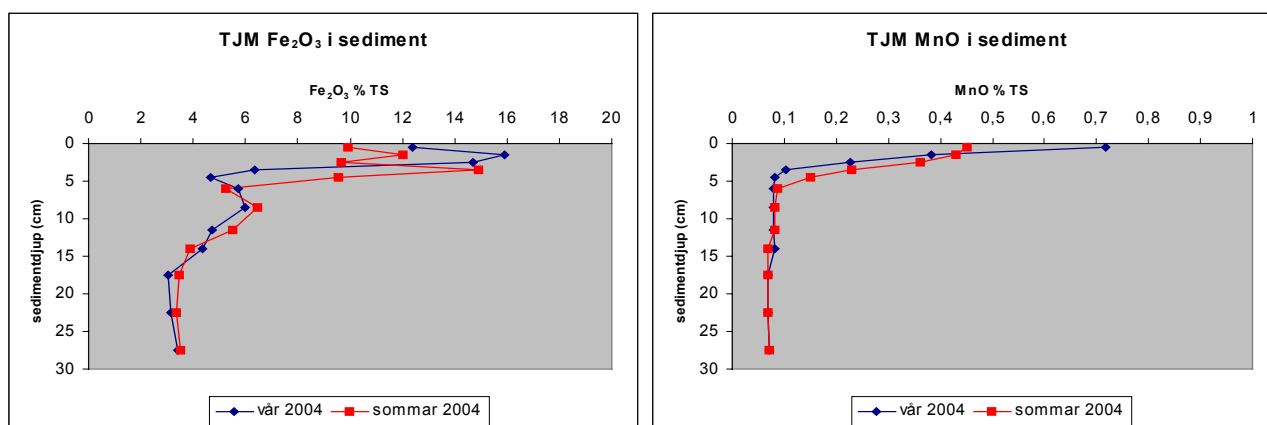
Provet från provpunkten TJM är taget i den djuphåla i mitten av Tjursbosjön. Blyhalterna vid TJM klassas som hög halt till mycket hög halt ned till cirka 10 cm djup. Ytsedimentet håller en blyhalt på cirka 750-800 mg/kg TS och denna halt är i stort sett likadan de översta centimetrarna. Därefter skiljer sig vår- och sommarprovtagningarna något åt, men inte mycket. Proppen från vårprovtagningen har en ganska hastigt ökande halt ned till 6 cm djup, där en maximal halt på 2470 mg/kg TS uppnås. Därefter sjunker halterna lika snabbt för att på cirka 11,5 cm djup vara nere på 355 mg/kg TS, vilket klassas som måttligt hög halt. Under 11,5 cm djup avklingar halterna för att på 27,5 cm djup ligga på 45,8 mg/kg TS. Under cirka 17,5 cm djup klassas halterna som låga. Proppen från sommarprovtagningen når sin maximala halt lite längre ned, på cirka 8,5 cm djup, där halten är 1970 mg/kg TS. Därefter avklingar halterna snabbt och följer sedan i stort sett samma mönster som vårprovtagningen. Kurvorna för de båda propparna är i stort sett likadana men något förskjutna i förhållande till varandra.



Figur 7. Bly och kadmium i punkten TJM. Mitten av sjön.

Kadmiumhalterna vid TJN klassas som mycket låga till måttligt höga halter. Ytsedimentet håller en kadmiumhalt på cirka 0,8 mg/kg TS, denna halt sjunker till cirka 0,55 mg/kg TS några centimeter ner, varefter en haltökning sker till 3-3,75 mg/kg TS på omkring 8,5 cm djup. Halten sjunker därefter snabbt till 0,9-1,0 mg/kg TS på 11,5 cm djup och avtar gradvis ned till 27,5 cm djup där halterna ligger på 0,4-0,47 mg/kg TS. Kurvorna för de båda propparna är i stort sett likadana.

Halterna skiljer sig inte heller mycket åt mellan propparna tagna vid TJN och TJM. Även de generella utseendena är likartade.



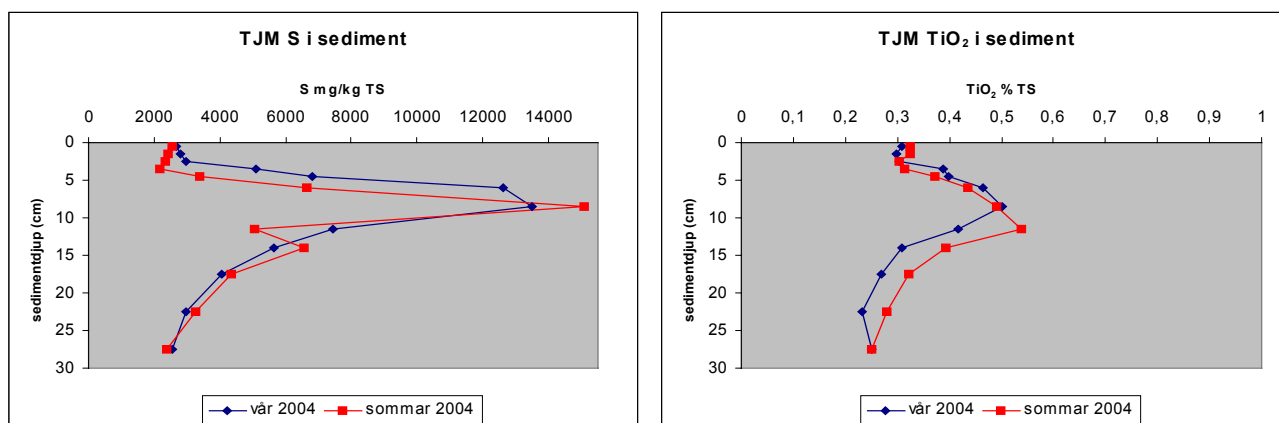
Figur 8. Järn och mangan i punkten TJM. Mitten av sjön.

Järn, uttryckt som oxid, håller i ytsedimentet en halt på 9,9-12,4 % TS. Vid ytan skiljer sig järnhalten i propparna åt. Vid vårprovtagningen ökar halten från 12,4 till 15,9 % TS från 0,5 till 1,5 cm, varefter halten mycket snabbt avtar till 6,4 på 3,5 cm djup. En mindre ökning sker mellan 4,5 och 8,5 cm innan halten avtar ned till 17,5 cm djup där den ligger på 3,0 % TS. Mot djupet sker sedan en svag ökning av järnhalten som på 27,5 cm djup ligger på 3,5 % TS. Vid sommarprovtagningen ökar halten från 9,9 till 12 % TS från 0,5 till 1,5 cm, varefter den minskar till 9,7 % TS på 2,5 cm djup. Därefter ökar den till 14,9 % TS på 3,5 cm djup innan den snabbt avtar och därefter följer i princip samma kurva som vid vårprovtagningen.

Mangan, uttryckt som oxid, håller i ytsedimentet en halt på cirka 0,45-0,72 % TS. Halterna avtar därefter snabbt för att på cirka 4,5-6 cm djup och nedåt ligga på omkring 0,07-0,08 % TS. Kurvorna för

båda propparna ser relativt likadana ut, med undantag för att manganhalten i ytan var lägre vid sommarprovtagningen.

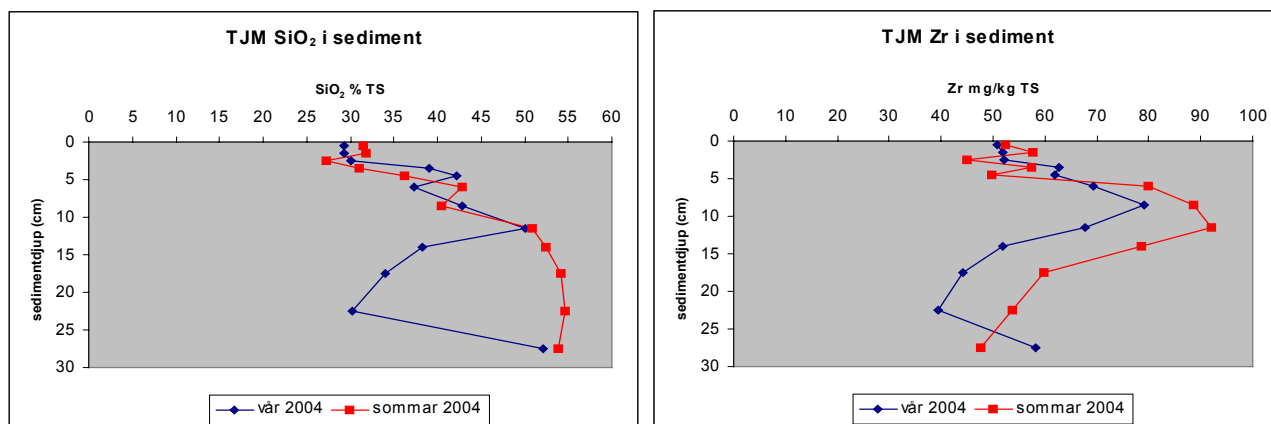
Ytsedimenten i både TJN och TJM uppvisar tydliga järn- och manganoxidhydroxidrikningar i ytan. Ett vanligt fenomen i oxiderade ytsediment. Dessa oxidhydroxider har en förmåga att sorbera tungmetaller (t.ex. Johnson, 1986; Regnell *et al.*, 1997; Kooner, 1993; Bowell och Bruce, 1995; Coston *et al.*, 1995; Düker *et al.*, 1995).



Figur 9. Svavel och titan i punkten TJM. Mitten av sjön.

Svavel (figur 9) håller i ytsedimentet en halt på 2530-2670 mg/kg TS. Från några få cm djup ökar sedan halterna för att på ca 8,5 cm djup ligga på 13 500-15 100 mg/kg TS. Därefter avklingar halterna snabbt och ligger på 11,5 cm djup på 5070-7440 mg/kg TS. Under denna nivå avklingar sedan halterna för båda propparna, dock sker en ökning av halten vid sommarprovtagningen mellan 11,5 och 14 cm djup, innan halten åter avtar. På ca 22,5 cm djup är halterna nere i samma nivåer som vid ytan och på cirka 27,5 cm djup ligger de på omkring 2400-2500 mg/kg TS.

Titan, uttryckt som oxid, håller i ytsedimentet en halt på 0,31-0,32 % TS. Halten är relativt jämn några cm ner för att därefter gradvis öka och nå vårprovtagningens maximala halt på 0,50 % TS på 8,5 cm djup. Sommarprovtagningen når sin maximala halt på 0,54 % TS på 11,5 cm djup. Därefter avtar halterna åter och är på cirka 27,5 cm djup nere på 0,25 % TS. Kurvorna för båda propparna ser i stort sett likadana ut.



Figur 10. Kisel och zirkonium i punkten TJM.

Kisel, uttryckt som oxid, håller i ytsedimentet en halt på 29,3 – 31,5 % TS. Vid vårprovtagningen är halten jämn ned till 1,5 cm djup, varefter den ökar till 42,2 % TS på 4,5 cm djup. Därefter sker en minskning till 37,3 på 6 cm djup, innan halten åter ökar till 50 % TS på 11,5 cm djup. Halten minskar sedan gradvis till 30,3 % TS på 22,5 cm djup, innan den åter ökar till 52,1 % TS på 27,5 cm djup. Sommarprovtagningen har också den jämn halt ned till 1,5 cm djup, varefter en haltminskning till 27,3 % TS sker på 2,5 cm djup innan halten ökar och når 42,9 % TS på 6 cm djup. Där sker ytterligare en haltminskning till 40,5 % TS på 8,5 cm djup innan halten åter ökar. Den högsta halten, 54,6 % TS uppnås på 22,5 cm djup innan en svag minskning till 53,8 % TS sker till 27,5 cm djup.

Zirkoniumhalten ligger i ytsedimentet på 50,9-52,4 mg/kg TS. Halten vid vårprovtagningen ökar från ytan och nedåt, med en liten nedgång vid 4,5 cm, för att nå sin maximala halt på 79,1 mg/kg TS på 8,5 cm djup. Därefter avtar halten gradvis ned till 39,3 mg/kg TS på 22,5 cm djup och ökar igen ned till 27,5 cm där halten ligger på 58,3 mg/kg TS. Vid sommarprovtagningen varierar halterna ned till 4,5 cm djup, innan de gradvis ökar till 92 mg/kg TS på 11,5 cm djup. Därefter sker en haltminskning, först ned till 59,9 mg/kg TS på 17,5 cm djup och sedan en något mindre hastig minskning ned till 47,5 mg/kg TS på 27,5 cm djup.

För att sammanfatta. Både halterna och utseende på profilerna är likartade i Tjursbosjön oavsett provtagningspunkt och plats. Tydliga haltökningar av järn och mangan finns mot ytan på båda platserna. I samband med dessa haltökningar finns även en halttopp av framförallt kadmium. Kadmium verkar således anrikas mot ytan och bindas till dessa oxidhydroxider. Under sedimentytan finns ett lager med ökande inslag av detritalt material, där även de högsta halterna av bly och kadmium påträffas. Detta lager sammanfaller med en period då viss verksamhet skedde i gruvområdet (försvaret och prospekteringsarbeten), se Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:07 och delrapport 2004:09. Haltökningen kan inte förklaras enbart med sulfidbildning mot djupet eftersom sekventiella lakningar och geokemiska modelleringar av sedimenten visat att andelen sulfider i sedimenten är tämligen låga (samma rapport).

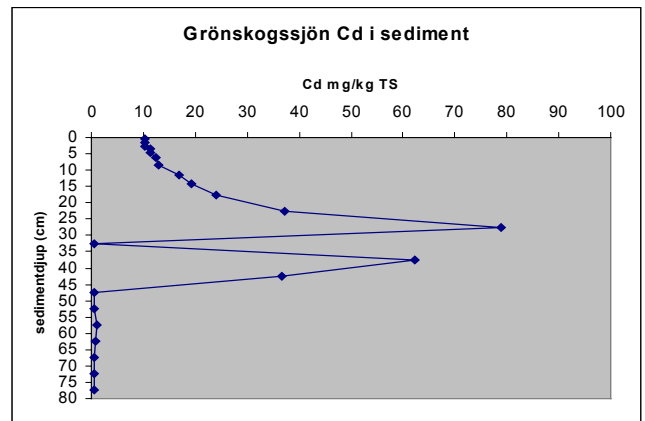
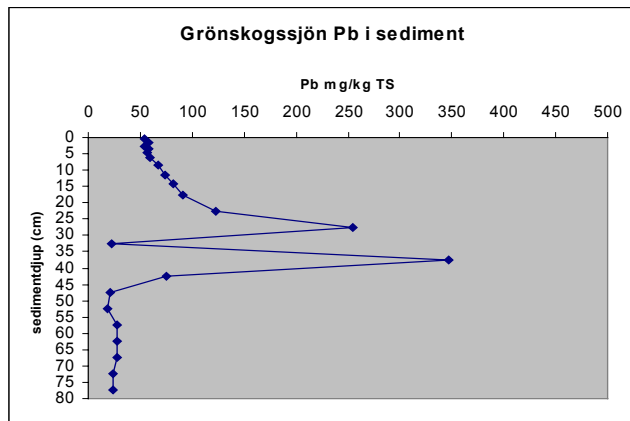
5.2. Grönskogssjön

Sedimentproppar för porvattenprovtagning och åldersbestämning togs i september 2004. Provtagning skedde i sjöns djuphåla där djupet är cirka 6,2 meter. Propparnas utseende är som följer:

Tabell 2. Beskrivning av sedimentpropparna tagna i Grönskogssjön. Den ytliga proppen provtagen med Kajakprovtagare och den andra djupare med provtagare av typen von Post-Wiik.

Grönskogssjön ytligt:	Grönskogssjön djup 1:
33 cm lång propp	83 cm lång propp
0-12 cm ljus brun gyttja	0-19 cm löst, brun gyttja
12-33 cm mörkare brun gyttja med svarta inslag	19-40 cm mörkare zon
gasblåsor (?) från 11 cm och nedåt, relativt mycket	40-70 cm gråbrun zon
	70-100 cm mörkt gråbrun

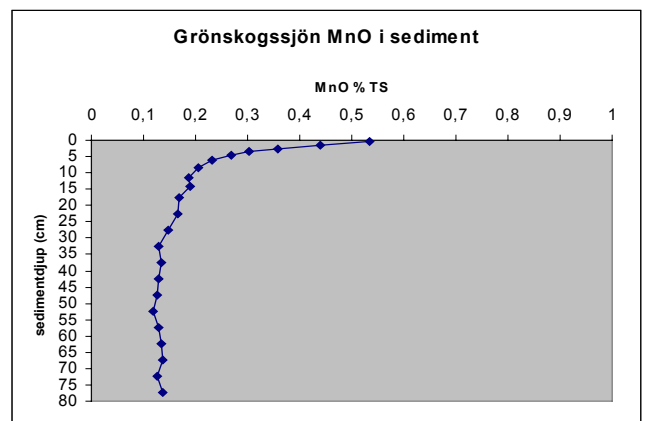
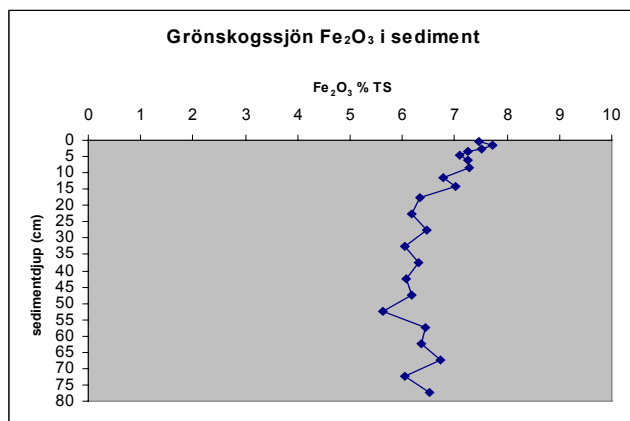
Sedimenten i Grönskogssjön verkar ha en annan karaktär, mer gyttjelig. De fluffiga ytsedimenten verkar också saknas. Gasblåsor påträffas också, något som kan tyda på gasbildning i sedimenten t.ex. H₂S.



Figur 11. Bly och kadmium i Grönskogssjön.

Blyhalterna (figur 11) vid Grönskogssjöns djuphåla klassas som mycket låg halt till måttligt hög halt. Blyhalten ökar svagt från 54 mg/kg TS i ytsedimentet till 123 mg/kg TS på 22,5 cm djup. Därefter sker en hastig ökning till 255 mg/kg TS på 27,5 cm djup, varpå halten sjunker kraftigt till 22,3 mg/kg TS på 32,5 cm djup för att därefter åter hastigt öka till 347 mg/kg TS på 37,5 cm djup. Därpå sjunker halten åter till 75,5 mg/kg TS på 42,5 cm djup, varefter halten avtar till 18,6-28 mg/kg TS ned till 77,5 cm djup.

Kadmium följer exakt samma mönster som bly, men maximumhalten uppnås något längre upp i sedimentet. Bly och kadmiumprofilerna är överhuvudtaget likartade och antyder samma källa. Kadmiumhalterna klassas som mycket låga till mycket höga halter. Ytsedimentet håller en kadmiumhalt på 10,3 mg/kg TS. Halten ökar gradvis till 24,1 mg/kg TS på 17,5 cm djup, varefter halten hastigt ökar till 78,9 mg/kg TS på 27,5 cm djup, för att sedan mycket hastigt sjunka till ca 0,6 mg/kg TS på 32,5 cm djup och därpå åter hastigt öka till 62,3 mg/kg TS på 37,5 cm djup. Där sker sedan en ganska snabb haltminskning, på 47,5 cm djup är kadmiumhalten nere på ca 0,6 mg/kg TS, en halt som därefter är stabil ned till 77,5 cm djup.

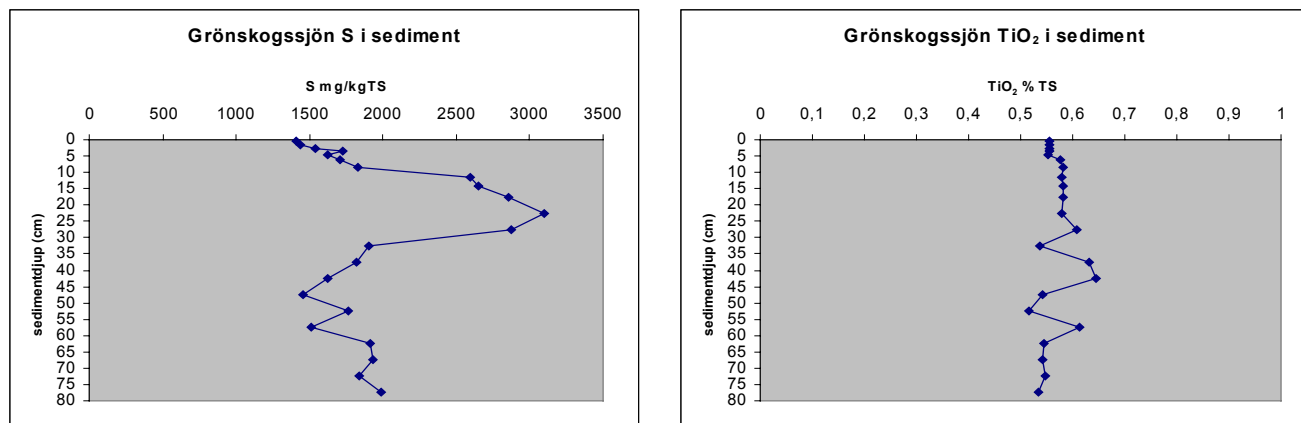


Figur 12. Järn och mangan i Grönskogssjön.

Järn (figur 12), uttryckt som oxid, håller i ytsedimentet en halt på 7,47 % TS. Den första centimetern ökar järnhalten något, varefter den sjunker till 7,1 % TS på 4,5 cm djup. Därefter ökar järnhalten något, minskar i nästa mätpunkt nedåt och så vidare ned till 77,5 cm djup, där järnhalten ligger på 6,53 % TS.

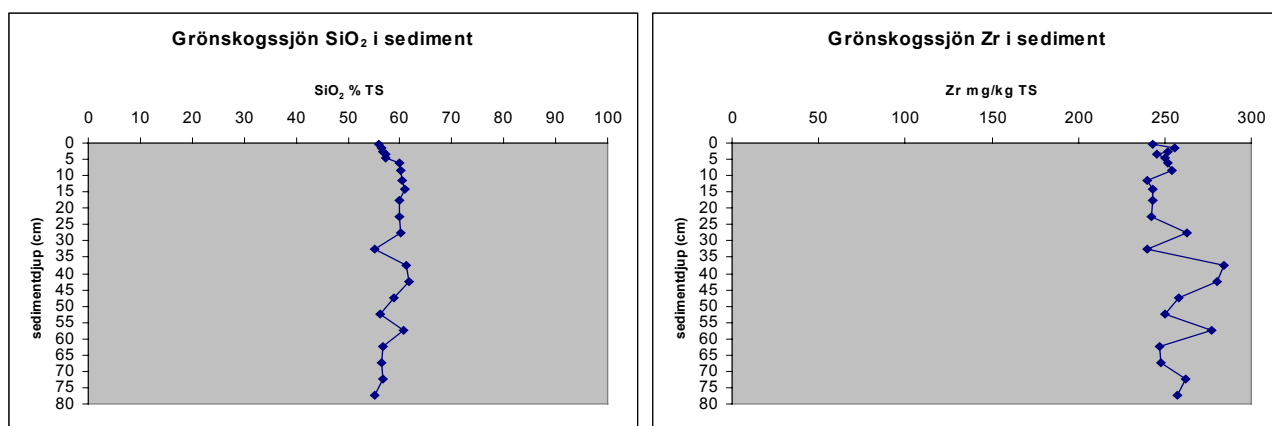
Mangan, uttryckt som oxid, håller i ytsedimentet en halt på ca 0,53 % TS. Halten avtar därefter gradvis ner till 0,13 % TS på 32,5 cm djup, denna halt är sedan stabil ned till 77,5 cm djup.

En antydning till järnanrikning finns i ytsedimenten. Den är dock inte tydlig. Tydligare är att det finns en mangananrikning mot ytan.



Figur 13. Svavel och titan i Grönskogssjön.

Svavel (figur 13) håller i ytsedimentet en halt på 1410 mg/kg TS. Halten ökar något de första centimetrarna och ligger på 1830 mg/kg TS på 8,5 cm djup. Därefter sker en ganska kraftig ökning och svavelhalten når sitt maximum, 3100 mg/kg TS, på 22,5 cm djup. Därefter sjunker halten igen för att på 47,5 cm djup ligga på 1460 mg/kg TS. Svavelhalten går därefter upp och ned lite i varannan analys nedåt i sedimentet, för att på 77,5 cm djup ligga på 1990 mg/kg TS. Inga sekventiella lakningar finns att tillgå, men svaveltoppen som i och för sig sammanfaller med höga bly och kadmiumhalter beror sannolikt inte heller här, precis som i Tjursbosjön, på någon betydande sulfidbildning. Porvattenhalterna av svavel (se senare) visar inga tendenser till att minska d.v.s. förbrukas (t.ex. genom bildande av sulfider).



Figur 14. Kisel och zirkonium i Grönskogssjön.

Titan, uttryckt som oxid, håller i ytsedimentet en halt på 0,56 % TS. Halten är relativt jämn ned till 4,5 cm djup varefter en liten ökning, till ca 0,57-0,58 % TS sker vid 6 cm djup. Denna halt bibehålls därefter ned till 22,5 cm djup, där halten först ökar något, för att sedan minska och på 32,5 cm djup ligga på 0,54 % TS. Därefter ökar halten till som mest 0,65 mg/kg TS på 42,5 cm djup, för att åter

minska till 0,52 % TS på 52,5 cm djup och sedan öka till 0,61 % TS på 57,5 cm djup. Därefter minskar halten åter något och ligger på 77,5 cm djup på 0,53 % TS.

Kisel (figur 14), uttryckt som oxid, håller i ytsedimentet en halt på 56 % TS. Halten är relativt jämn ned till 4,5 cm djup varefter en liten ökning, till ca 59,8 % TS sker vid 6 cm djup. Denna halt har sedan en svagt sjunkande trend mot botten med en haltminskning till 55,1 % TS på 32,5 cm djup och en svag haltökning från 56,3 till 60,6 % TS på 57,5 cm djup. På 77,5 cm djup är halten 55,2 % TS.

Zirkoniumhalten ligger i ytsedimentet på 243 mg/kg TS. Halten ökar något från ytan och ligger runt 250 mg/kg TS ned till 8,5 cm. Därefter minskar halten något och ligger runt 240 mg/kg TS ned till 22,5 cm djup. Därefter ökar halten till 263 mg/kg TS på 27,5 cm djup, minskar åter till 240 mg/kg TS på 32,5 cm djup för att sedan öka till som mest 284 mg/kg TS på 37,5 cm djup. Halten avtar därefter gradvis och ligger på 250 mg/kg TS på 52,5 cm djup, varpå en haltökning till 277 mg/kg TS sker på 57,5 cm djup. Därefter avtar halten åter och det sker inga dramatiska förändringar. På 77,5 cm djup ligger zirkoniumhalten på 257 mg/kg TS.

I stort sett så verkar andelen detritalt material i sedimenten ha varit tämligen konstant under årens lopp. Profilerna för både kisel, titan och zirkonium är tämligen raka och har endast en mindre variation.

5.3. Jämförelse och kommentarer

Stora skillnader finns mellan de två sjöarnas sediment. Grönskogssjön är betydligt ”fastare”, vilket indikeras av den nästan 3 ggr högre TS-halten. Tjursbosjöns sediment är även något mer järnrika. Den högre TS-halten i Grönskogssjön skulle möjligen kunna förklaras med ett större innehåll av detritalt material. Kiselinnehållet är nästan 60 % jämfört med cirka 40 % i Tjursbosjön. Ett kiselinnehåll på nästan 60 % är tämligen högt.

Kadmiumhalter är nästan 14 ggr högre i Grönskogssjön, medan blyhalterna är lägre än i Tjursbosjöns sediment.

Även zirkoniumhalten indikerar att Grönskogssjöns sediment är betydligt rikare på detritalt material. Medelhalten är cirka 250 mg/kg TS att jämföra med Tjursbosjöns 60-75 mg/kg TS. Även titanhalten är högre, cirka dubbelt så hög.

Tjursbosjöns ytsediment är rikare på järnoxidhydroxider jämfört med Grönskogssjön. I Grönskogssjön är t.ex. inte järnanrikningarna lika tydligt utbildade. Inga större skillnader finns dock avseende mangan. Båda sjöarna uppvisar en mangananrikning mot ytan.

I båda sjöarna uppvisar kadmium en anrikning mot ytan d.v.s. kadmium verkar binda till de järn- och framförallt de manganrika ytsedimenten.

Grönskogssjön uppvisar tydliga maxima av bly och kadmium från cirka 25-45 cm djup. Liknande tendenser finns i Tjursbosjön. Dessa maxima beror sannolikt på utsläppshistoriken.

Bly och kadmium uppvisar i stort mjukt sjunkande halter mot ytan i Grönskogssjön. Sannolikt p.g.a. att den antropogena påverkansgraden minskat. Så är inte fallet i Tjursbosjön, där läckaget fortfarande pågår i oförminskad styrka. Även Tjursbosjön uppvisar en viss tendens till mjukt avtagande halter mot ytan. Om de höga halterna i mitten av sedimentpelaren skulle tas bort, vilka sannolikt förklaras av sentida verksamhet i gruvområdet, skulle i stället halterna i stort sett vara konstanta eller uppvisa en ökande halt mot ytan.

I Tjursbosjön verkar halterna av kadmium och bly i stort sett återgå till normala bakgrundshalter under nivån 20-25 cm medan föroeningarna verkar finnas djupare i Grönskogssjön. Halterna blir tämligen konstanta under nivån 45-50 cm.

Tabell 3. Jämförelse mellan halterna i sedimenten för de två sjöarna.

Element	TJN sediment	TJM sediment	Grönskogssjön
	medel±std.av.	medel±std.av.	medel±std.av.
	n=24	n=24	n=21
[%TS]	10,64 ±3,34 ⁵	11,31± 4,10	32,3± 5,08
Al ₂ O ₃	8,14±2,03	8,56± 1,94	10,3± 0,59
CaO	0,960± 0,120	0,964 ±0,120	1,64± 0,17
Fe ₂ O ₃	9,13± 6,20	7,16 ±4,14	6,67 ±0,59
K ₂ O	1,07± 0,32	1,16± 0,35	2,35± 0,21
MgO	0,659 ±0,185	0,731± 0,202	0,977± 0,095
MnO ₂	0,223± 0,268	0,175± 0,171	0,207 ±0,114
Na ₂ O	0,454 ±0,122	0,417 ±0,100	1,90± 0,14
P ₂ O ₅	0,542 ±0,096	0,525± 0,089	0,345 ±0,055
SiO ₂	39,2 ±8,98	40,08 ±9,35	58,4 ±2,16
TiO ₂	0,340± 0,086	0,354± 0,085	0,570 ±0,033
[mg/kg TS]			
As	35,8± 24,9	26,0 ±14,3	3,65 ±0,91
Ba	281 ±56,4	284 ±61,1	587±42,1
Be	4,14 ±2,71	3,39 ±1,10	2,89± 0,32
Cd	1,25 ±0,857	1,15 ±0,858	17,1± 21,0
Co	572 ±399	372 ±268	18,6 ±3,25
Cr	46,5± 10,4	46,1 ±11,1	39,0± 5,02
Cu	6140± 5524	4234 ±3184	32,1 ±11,4
Hg	0,734± 1,03	0,752± 0,820	0,224± 0,151 ¹
La	68,5 ±17,0	63,5 ±15,9	63,1 ±4,34
Mo	<6	<6	<6
Nb	8,20 ±1,13 ¹²	8,45 ±2,23 ¹⁷	12,9 ±2,79
Ni	76,6± 65,8	61,0± 45,1	63,9± 56,1
Pb	847 ±843	770 ±651	77,3 ±80,4
S	5922 ±4214	5221± 3682	1960± 522
Sc	8,22 ±1,57	8,41 ±1,74	8,80± 0,61
Sn	<20	28,9 ²³	<20
Sr	76,6 ±11,9	72,7 ±10,3	196 ±11,8
V	72,2 ±20,4	75,5± 21,7	59,6 ±4,67
W	<60	<60	<60
Y	48,6± 9,12	47,2 ±10,0	48,3± 1,09
Zn	228 ±126	215 ±133	195 ±48,9
Zr	74,6 ±20,7	60,5 ±14,2	254 ±12,9

¹ Ett värde under rapporteringsgräns, ej medtaget.

² Två värden under rapporteringsgräns, ej medtagna.

³ o.s.v.

6. ICKE-DETRITALT MATERIAL

6.1. Allmänt

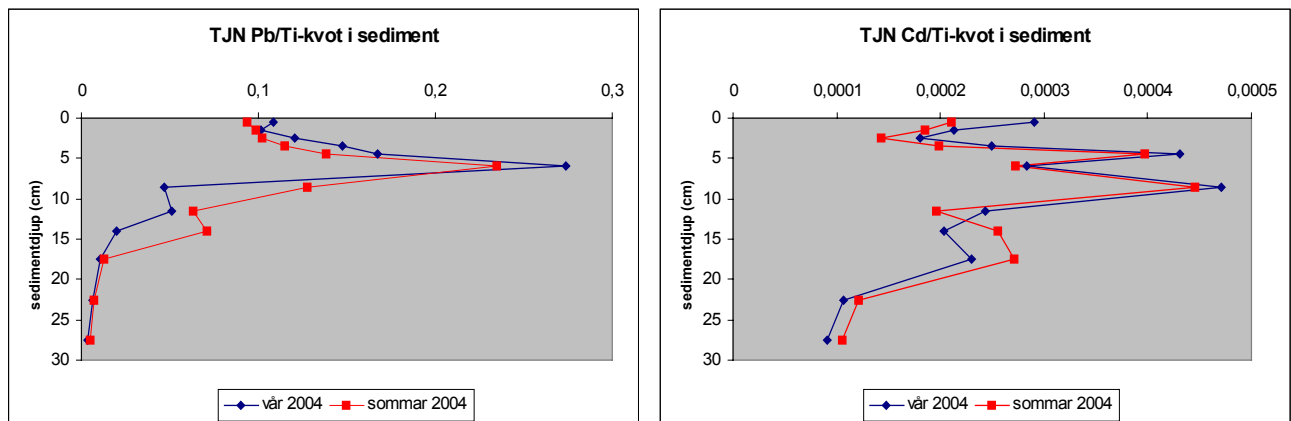
Sjösediment kan grovt indelas i följande faser:

- Organiskt material,
- Sekundärt bildade mineral som t.ex. järn- och manganoxidhydroxider och sulfider
- Erosionsmaterial från berg och jord även kallat *detritalt material*.

Det detritala materialet består som sagt 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. Detta val grundas på att t.ex. aluminiums geokemi delvis beror på pH, komplexbindning m.m. samt att aluminium lakas från gruvområdet vid Gladhammar.

6.2. Tjursbosjön

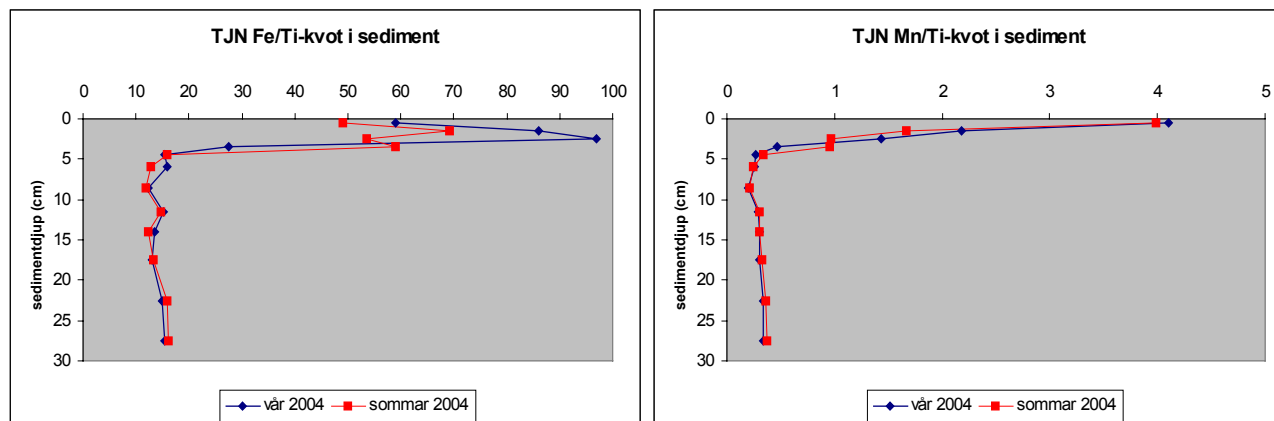
Bly/titankvoterna (figur 15) ökar från ytan och når sitt maximum på 6 cm djup, varefter kvoterna avtar mot djupet, med en svag ökning mellan 8,5-11,5 cm djup för vårprovtagningen samt 11,5-14 cm för sommarprovtagningen. Kvoten minskar därefter ned till 27,5 cm djup.



Figur 15. Ti-normaliserade Pb och Cd-halter.

Kadmium/titankvoterna minskar först ned till 2,5 cm djup, varefter de ökar på 4,5 cm djup. Därefter minskar kvoten på 6 cm djup för att åter öka och nå sitt maximum på 8,5 cm djup. Kvoterna minskar sedan till 11,5 cm djup. Därefter skiljer sig kvoten något för vår- och sommarprovtagningen, vårprovtagningen har en liten kvotökning vid 17,5 cm djup innan kvoten minskar ytterligare, medan sommarprovtagningen har en kvotökning mellan 11,5 och 17,5 cm innan kvoten åter minskar.

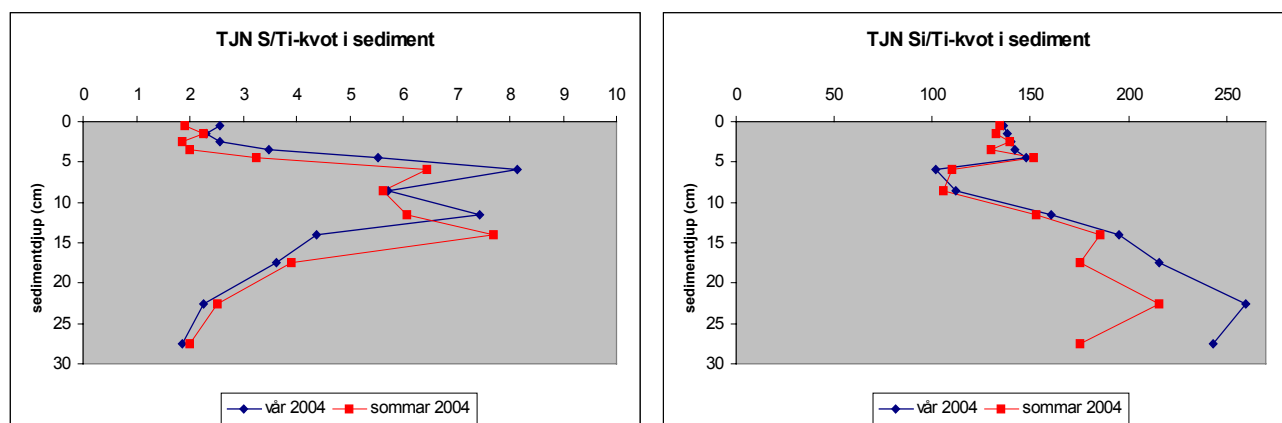
Utseendet för båda profilerna liknar utseendet på de onormaliserade profilerna. Detta visar att blyet och kadmiumet inte sitter i detritala faser. Källan är en annan, med all sannolikhet utlakat löst bly och kadmium från gruvområdet som sedan bundits till partikulärt material och sedermera sedimenterat.



Figur 16. Ti-normaliserade Fe- och Mn-halter.

Järn/titankvoten (figur 16) är relativt lika för vår- och sommarprovtagningen. Sommarprovtagningen har inte en lika markant kvotökning några få cm ner, utan har en svagare ökning och därefter en minskning av kvoten innan den åter ökar svagt. Under 4,5 cm djup är kvoten relativt likartad hela vägen ner. Kvoten i ytsedimentet är betydligt större på våren än på sommaren.

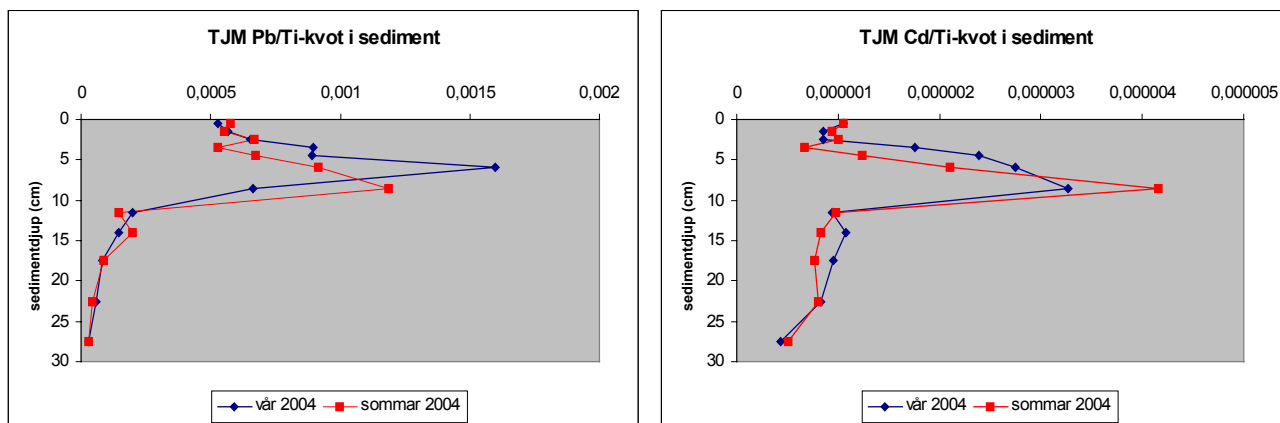
Mangan/titankvoten är i princip identisk för både vår- och sommarprovtagningarna, med en minskande kvot ned till 6 cm djup och därefter en jämn kvot mot djupet.



Figur 17. Ti-normaliserade S- och Si-halter.

Svavel/titankvoten (figur 17) är något högre i ytsedimentet under vår- än under sommarprovtagningen. Kvoterna skiljer sig också åt genom att vårprovtagningens kvot minskar på 1,5 cm djup, medan sommarprovtagningens kvot ökar på samma djup. Från 2,5 cm djup ökar sedan kvoterna ned till 6 cm djup, för att sedan först minska och sedan öka igen. Vårprovtagningens kvot når sitt maximum på 6 cm djup, medan sommarprovtagningens kvot når sitt maximum först på 14 cm djup. Sommarprovtagningens kvot är lägre än vårprovtagningens ned till 11,5 cm djup, under denna nivå är kvoten högre än vårprovtagningens. Från 11,5 respektive 14 cm djup (vår- respektive sommarprovtagningarna) minskar sedan kvoten mot djupet.

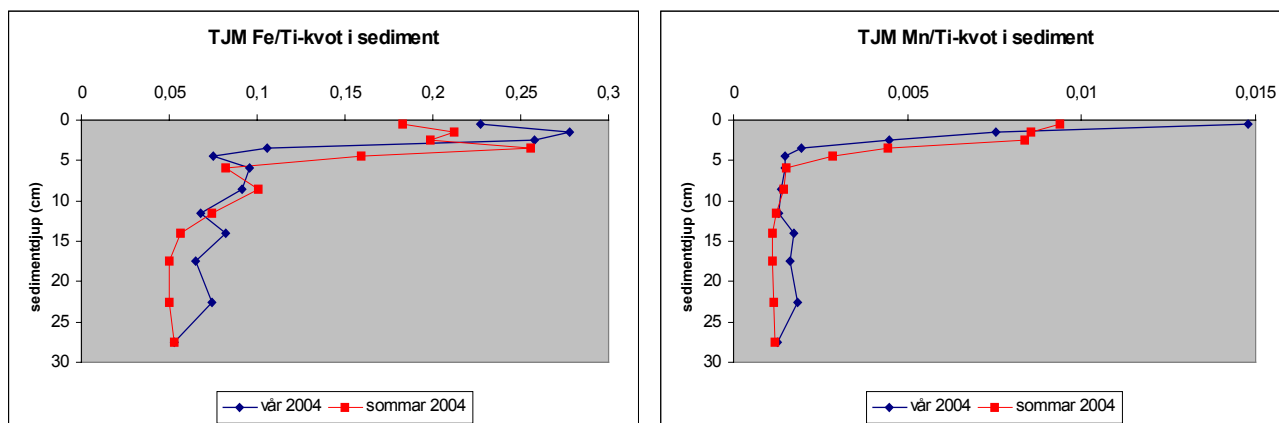
Kisel/titankvoten är likadan i ytsedimentet vid både vår- och sommarprovtagningen. Vid vårprovtagningen ökar kvoten något ned till 4,5 cm djup, för att därefter sjunka vid 6 cm djup. Från 6 cm djup och ned till 22,5 cm djup ökar kvoten gradvis, för att sedan sjunka något mellan 22,5 och 27,5 cm djup.



Figur 18. Ti-normaliserade Pb- och Cd-kvoter.

Bly/titankvoterna (figur 18) är något lägre i ytsedimentet för vårprovtagningen än för sommarprovtagningen. Vid vårprovtagningen ökar kvoten ned till 6 cm djup, och avtar sedan ned till 27,5 cm djup. Den största ökningen sker mellan 4,5 och 6 cm djup, den största minskningen sker mellan 6 och 8,5 cm djup. Kvoten vid sommarprovtagningen minskar något den första 1,5 cm, för att sedan först öka något och därefter minska igen. Därefter sker en kvotökning ned till 8,5 cm djup, innan kvoten avtar till 11,5 cm djup. Mellan 14 och 27,5 cm sker en svag kvotsänkning.

Kadmium/titankvoterna är lika stora i ytsedimentet för både vår- och sommarprovtagningen. Vårprovtagningens kvot sjunker något den första 1,5 cm, varefter kvoten ökar ned till 8,5 cm djup. Kvoten minskar sedan ned till 27,5 cm djup. Vid sommarprovtagningen minskar kvoten något på 1,5 cm djup jämfört med ytsedimentet, varefter den på 2,5 cm ökar något igen för att åter sjunka något på 3,5 cm djup. Därefter ökar kvoten ned till 8,5 cm djup, varefter kvoten minskar ned till 27,5 cm djup.

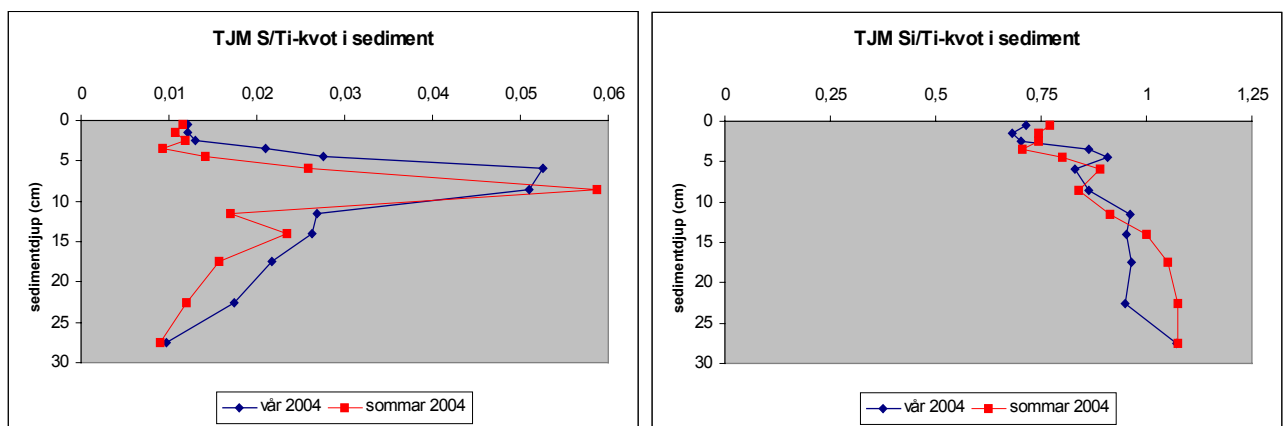


Figur 19. Ti-normaliserade Fe- och Mn-halter.

Järn/titankvoterna (figur 19) följer varandra väl vid både vår- och sommarprovtagningen. Järn/titankvoten ökar vid vårprovtagningen något de första 1,5 cm, varefter kvoten minskar snabbt ned

till 4,5 cm djup. Därefter ökar kvoten något till 6 cm djup, men har sedan en avtagande trend mot botten, med omväxlande svagt ökande och svagt minskande kvot till 27,5 cm djup. Sommarprovtagningens kvot ökar något den första 1,5 cm, varefter kvoten minskar något vid 2,5 cm för att sedan öka till 3,5 cm djup. Därefter avtar kvoten snabbt till 6 cm djup. Efter en svag ökning vid 8,5 cm, har kvoten en sjunkande trend till 17,5 cm djup, varpå kvoten är relativt likartad ned till 27,5 cm djup.

Mangan/titankvoterna följer varandra väl vid både vår- och sommarprovtagningen. Mangan/titankvoten är vid vårprovtagningen högst i ytan och avtar snabbt ned till 4,5 cm djup, varpå endast små variationer i kvoten förekommer ned till 27,5 cm djup. Vid sommarprovtagningen är kvoten högst i ytan och avtar sedan snabbt ned till 6 cm djup, varpå endast små variationer i kvoten förekommer ned till 27,5 cm djup.



Figur 20. Ti-normaliserade svavel- och titanhalter.

Svavel/titankvoterna (figur 20) är i stort sett lika stora i ytsedimentet vid både vår- och sommarprovtagningen. Vid både vår- och sommarprovtagningen sjunker kvoten något de första 2,5 cm, något mer under sommar- än vårprovtagningen innan kvoterna ökar. Vid vårprovtagningen når kvoten sitt maximum på 6 cm djup, medan detta sker på 8,5 cm djup vid sommarprovtagningen. Vid vårprovtagningen är kvoten relativt lika mellan 6 och 8,5 cm djup. Kvoten sjunker sedan gradvis, med en liten uppgång mellan 11,5 och 14 cm för sommarprovtagningen, för att på 27,5 cm djup ligga något lägre än kvoten vid ytsedimentet.

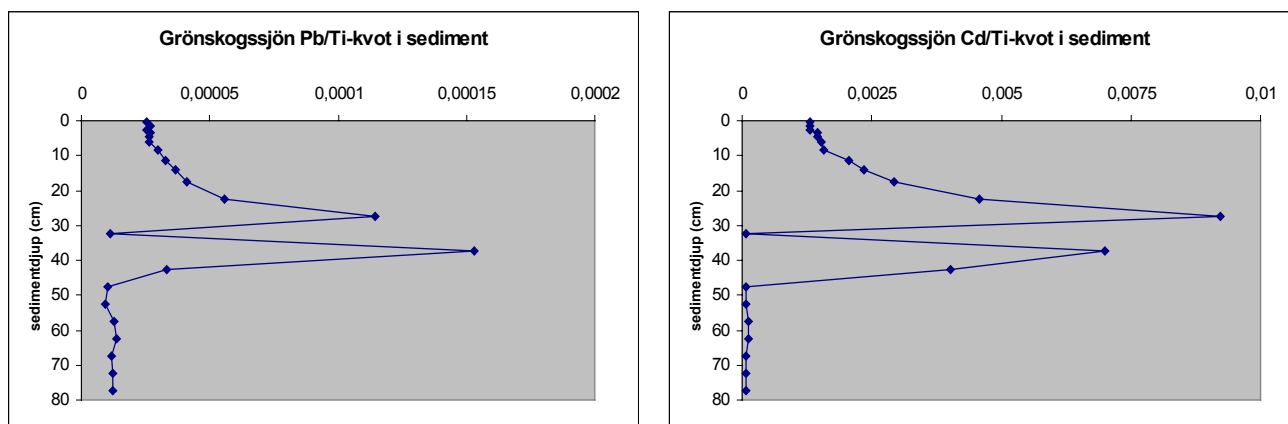
Kisel/titankvoten minskar vid vårprovtagningen något från sedimentytan och ned till 1,5 cm djup, varpå kvoten ökar ned till 4,5 cm djup. Därpå sker en minskning till 6 cm varefter kvoten ökar ned till 11,5 cm djup. Mellan 11,5 och 22,5 cm djup sker endast mycket små kvotförändringar, innan en kvotökning sker vid 27,5 cm djup. Vid sommarprovtagningen minskar kvoten från ytsedimentet och ned till 3,5 cm djup, varpå kvoten ökar ned till 6 cm djup. Därpå sker en minskning ned till 8,5 cm djup, varpå kvoten ökar ned till 22,5 cm djup. Mellan 22,5 och 27,5 cm djup är kvoten i stort sett konstant.

6.3. Grönskogssjön

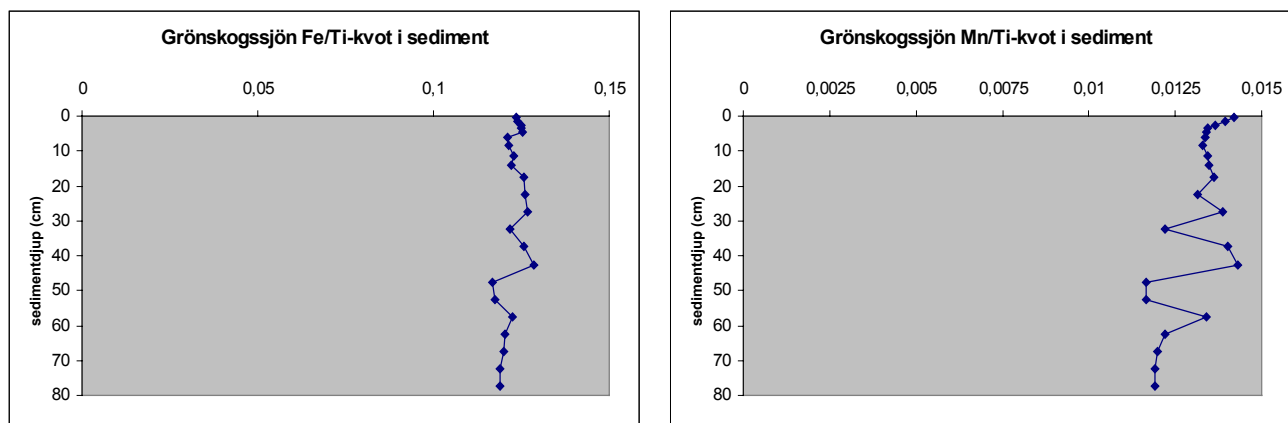
Bly/titankvoten (figur 21) vid Grönskogssjöns djuphåla är relativt likartad ner till 6 cm djup innan den börjar öka, en ökning som pågår ned till 27,5 cm djup. Därefter sjunker kvoten på 32,5 cm djup för att därefter åter öka och nå sitt maximum på 37,5 cm djup. Därpå sjunker kvoten åter på 42,5 cm djup, varefter kvoten är relativt likartad ned till 77,5 cm djup.

Kadmium/titankvoten följer exakt samma mönster som bly/titankvoten. Kadmium/titankvoten ökar till sitt maximum på 27,5 cm djup, sjunker sedan på 32,5 cm djup och ökar därpå åter till 37,5 cm djup. Kvoten minskar sedan på 47,5 cm djup och är därefter stabil ned till 77,5 cm djup.

Utseendet på profilerna är identiska med de onormaliserade profilerna för bly och kadmium. Åter igen visar det att det detritala materialet innehåller några mängder av vare sig bly eller kadmium. Allt har en extern källa, f.d. fabriken vid Jungnerholmarna. Allt bly och kadmium bör vara antropogent.



Figur 21. Ti-normaliserade Pb- och Cd-halter.

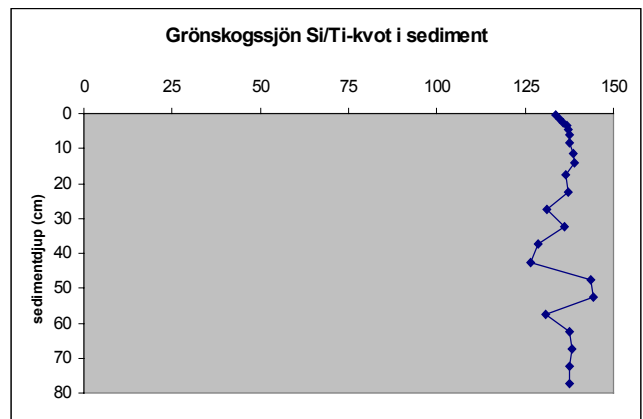
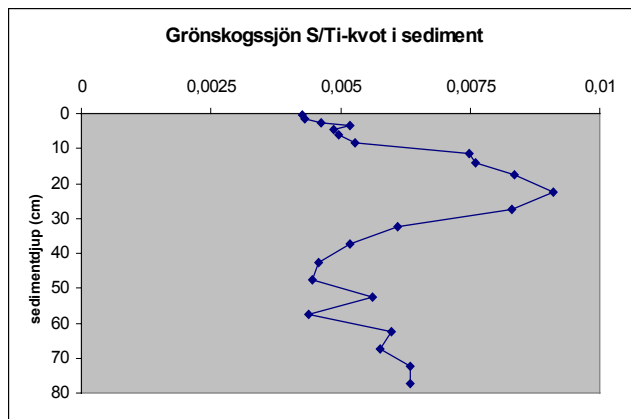


Figur 22. Ti-normaliserade järn och manganhalter.

Järn/titankvoten (figur 22) är relativt likartad från sedimentytan och ned till 4,5 cm, minskar sedan något till 6 cm djup och är relativt likartad till 14 cm djup, varefter den ökar något vid 17,5 cm djup. Därefter är kvoten åter relativt likartad ner till 27,5 cm djup innan den sjunker något på 32,5 cm djup. Därefter sker en svag kvotökning ned till 42,5 cm djup, sedan ytterligare kvotminskning ned till 47,5 cm djup och därefter en kvotökning ned till 57,5 cm djup. Därifrån sker en svag kvotminskning ned till 77,5 cm djup.

Mangan/titankvoten minskar något från sedimentytan och ned till 8,5 cm djup och ökar sedan något ned till 17,5 cm djup. Därefter sker en zick-zackformad ökning och minskning av kvoten med en minskning vid 22,5 cm djup, ökning vid 27,5 cm, minskning vid 32,5 cm, ökning vid 42,5 cm, minskning vid 47,5 cm, ökning vid 57,5 och därefter en minskning ned till 77,5 cm djup.

Båda profilerna skiljer sig åt jämfört med de onormaliserade. Den utpräglade mangantoppen försvinner, men tendenser finns kvar. Detta medför att en del mangan faktiskt sitter i det detritala materialet i sjön.



Figur 23. Ti-normaliserade S och Si-halter.

Svavel/titankvoten (figur 23) ökar från ytan och ned till 3,5 cm djup, minskar sedan till 4,5 cm djup för att därefter öka och nå sitt maximum på 22,5 cm djup. Därpå minskar kvoten ned till 47,5 cm djup, ökar vid 52,5 cm, minskar åter vid 57,5 cm och ökar igen vid 62,5 cm djup. Kvoten minskar sedan till 72,5 cm djup och ökar något igen till 77,5 cm djup.

Kisel/titankvoten ökar något från sedimentytan och ned till 14 cm djup och minskar sedan något ned till 17,5 cm djup. Därefter är kvoten relativt jämn ned till 22,5 cm djup, innan den först minskar vid 27,5 cm och därpå ökar vid 32,5 cm djup. Därefter minskar kvoten ned till 42,5 cm djup, där den är som lägst för att sedan öka och nå sitt maximum på 52,5 cm djup. Därpå minskar kvoten ned till 57,5 cm för att öka igen vid 62,5 cm. Kvoten är därefter relativt likartad ända ned till 77,5 cm djup.

Båda profilerna ser likadana ut som de onormaliserade, vilket indikerar att både svavel och kisel till stor del sitter i icke detritala faser. För kisel bör detta indikera att mycket förekommer i form av kiselalger d.v.s. primärproduktionen bör vara god i sjön.

7. BELASTNING OCH ÅLDER

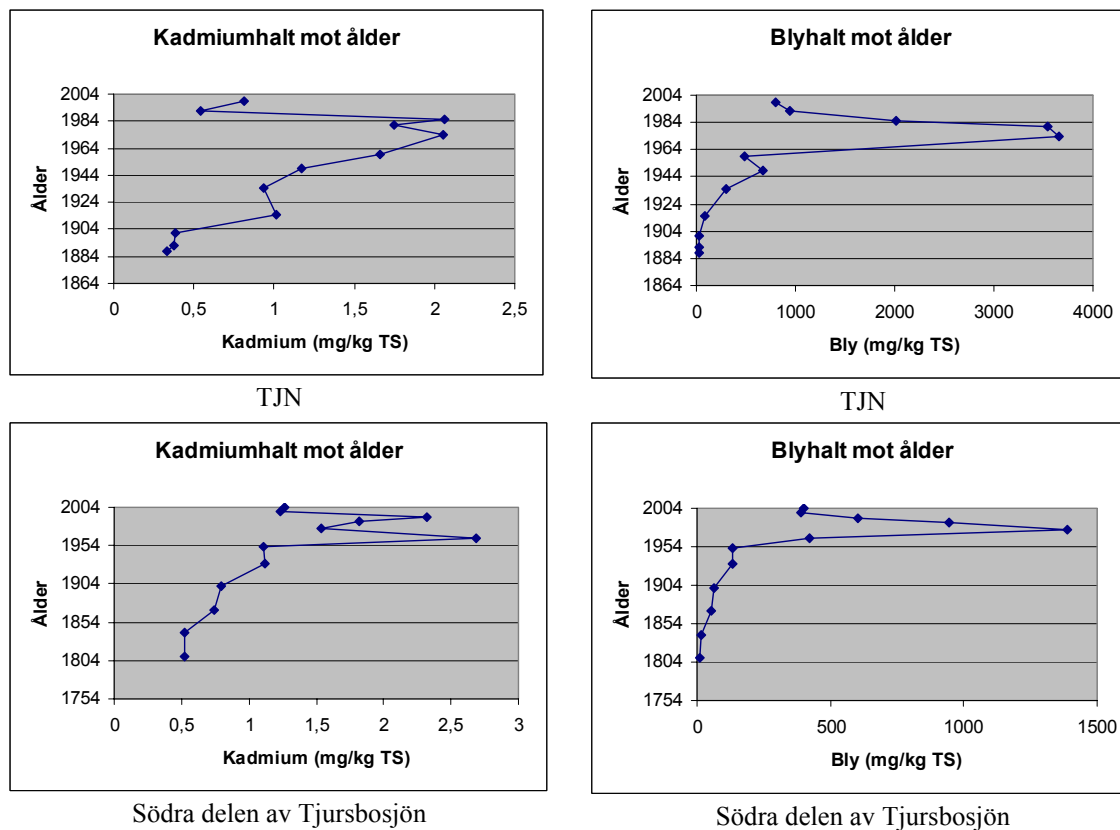
Ett antal förutsättningar måste uppfyllas för att ett sediment ska kunna fungera som ett historiskt miljöarkiv, visande hur depositionen av föroreningar varierat med tiden. Förutsättningarna är:

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.

Sedimenten i Tjursbosjön är toxiska vilket gör att bioturbation är en mindre sannolik process. Även Grönskogssjöns elementprofiler antyder att bioturbation är av mindre betydelse. Både bly och kadmiumprofilerna är tämligen jämna och med anledning av detta kan man göra en bedömning att även resuspensionen kan vara av mindre betydelse. 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 Grönskogssjön ligger sedimentationshastigheten på 12 mm/år. Sedimentationshastigheten är baserad på åldersdateringarna. I Tjursbosjön verkar två av tre förutsättningar vara tämligen bra uppfyllda, medan alla förutsättningar är uppfyllda i Grönskogssjön. Att notera är den höga sedimentationshastigheten i Grönskogssjön.

7.1. Tjursbosjön

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 avvattning av gruvan. Läckaget bör från denna tid 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 punkterna. Närmast gruvan i punkten TJN uppmäts de högsta halterna från i sediment från omkring 1974-1985, alltså sediment som är cirka 20-30 år gamla. Den enda förklaringen är att metallerna vandrar i sedimenten d.v.s. inte ligger still. Man kan anta ett en remobilisering sker.



Figur 24. Halter av bly och kadmium i Tjursbosjön.

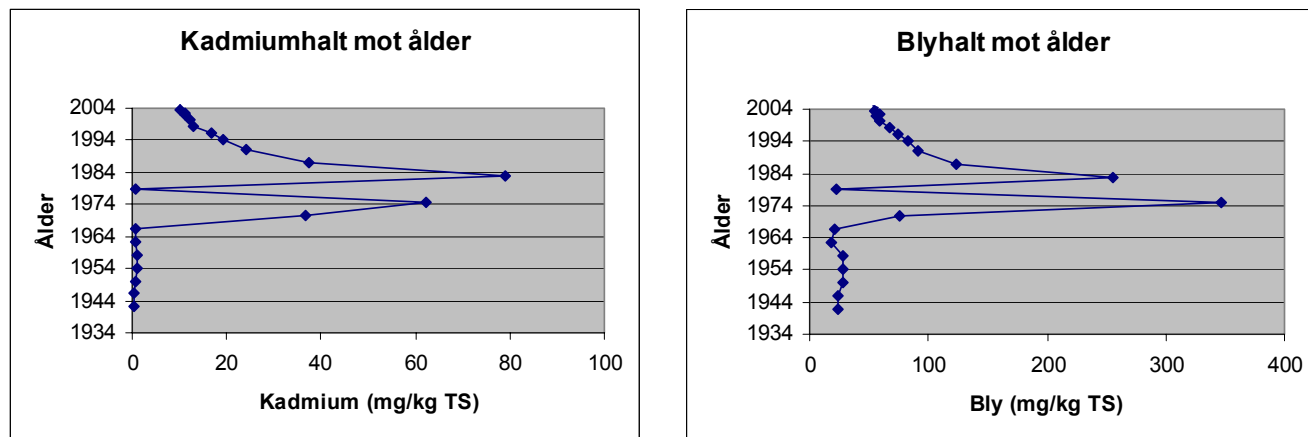
I den södra delen av Tjursbosjön är trenden likartad. Halterna och åldrarna korrelerar inte med den äldre utsläppshistoriken.

7.2. Grönskogssjön

Plottningen av bly och kadmium mot sedimentens ålder visar att de högsta halterna återfinns i sediment från omkring 1975-1984, alltså sediment som är cirka 20-30 år gamla.

De äldsta sedimenten som påträffats härrör från omkring 1940-talet. Under den tiden var redan fabriken vid Jungnerholmarna i gång. Batterifabriken lades ned 1975 och emissionerna till luft och vatten minskade fr.o.m. 1965. Detta indikeras även av åldersdateringarna. Efter 1965 och fram till nedläggningen 1975 sjunker halterna i sedimenten. Något som är mer svåröklarat är de tämligen

konstanta halterna från 1940-1965. Det verkar dock, med tanke på de avtagande halterna mot ytan som om det begravda och ”historiska” blyet och kadmiumet ligger tämligen immobilt i sedimenten (vilket inte bekräftas av porvattenprofilerna, se senare avsnitt).



Figur 25. Halter av bly och kadmium i Grönskogssjön.

8. PORVATTEN OCH DIFFUSION

8.1. Allmänt

Nedbrytning av organiskt material, upplösning av järn- och manganoxidhydroxider har allt en betydelse för hur spårelementen rör sig i sediment. I samband med dessa processer kan element övergå från löst fas till fast fas och vice versa. Därmed kan lokala haltmaxima d.v.s. koncentrationsgradienter uppstå 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. Diffusionen kan även medföra att element läcker från sedimenten. Hur allvarligt detta är beror på det totala massflödet.

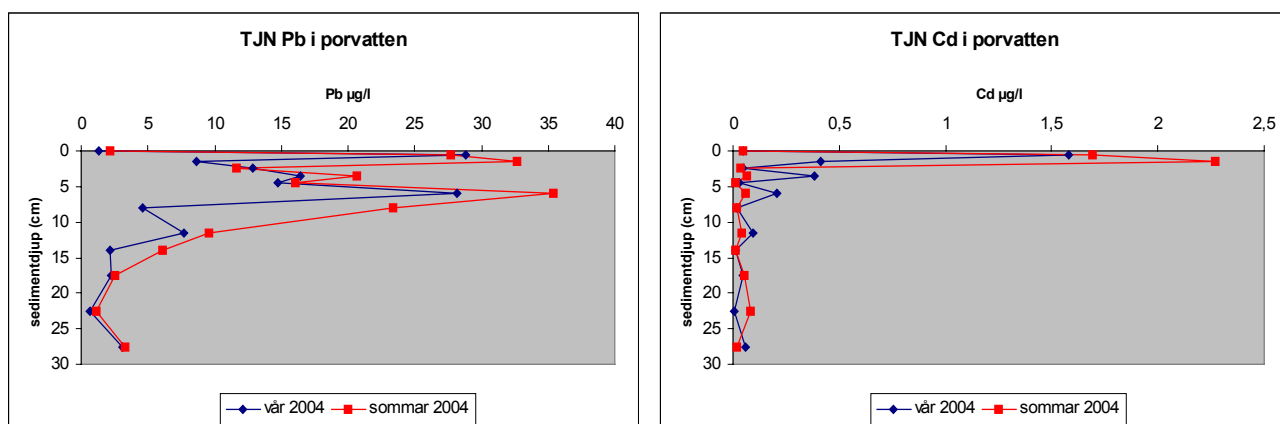
Hur elementen beter sig i ett sediment kan även tolkas genom studier av porvattenprofiler. I detta avsnitt beskrivs först de generella utseendena på profilerna, sedan redovisas beräkningar av diffusionsflödena för båda sjöarna.

8.2. Tjursbosjön

8.2.1. Porvatten

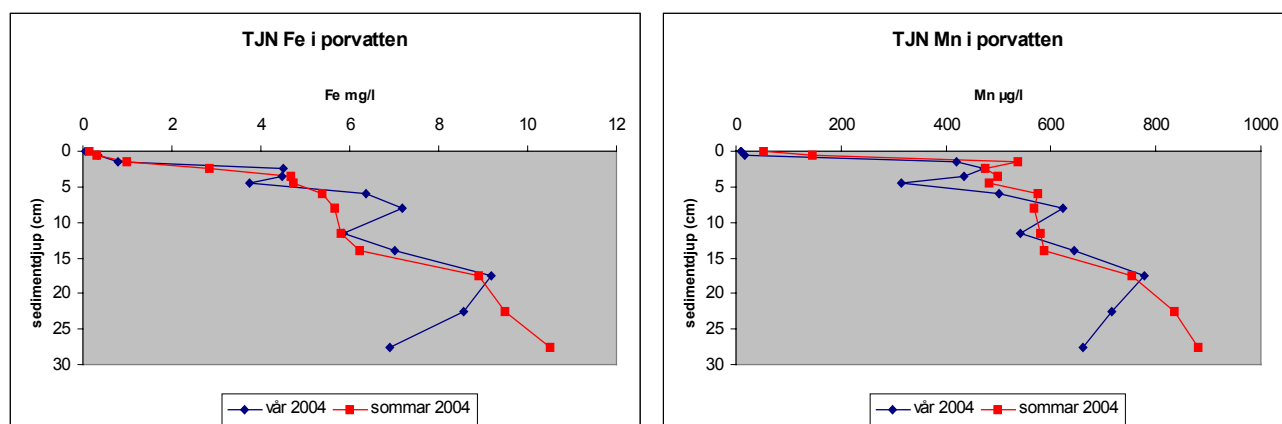
Blyhalten i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger på 1,27 respektive 2,2 µg/l vid vår- och sommarprovtagningen och klassas som måttligt hög halt. 0,5 cm ned i sedimentet ligger blyhalten i porvattnet på 28,8 respektive 27,7 µg/l vid vår- och sommarprovtagningen. Vid vårprovtagningen sjunker sedan blyhalten till 8,65 µg/l på 1,5 cm djup för att sedan gradvis öka till 16,4 µg/l på 3,5 cm djup. Efter en liten nedgång till 14,7 µg/l på 4,5 cm djup, ökar sedan blyhalten till 28,2 µg/l på 6 cm djup för att sedan snabbt sjunka till 4,63 µg/l på 8 cm djup. På 11,5 cm djup ligger blyhalten på 7,74 µg/l, varpå den åter sjunker och pendlar sedan mellan 0,61 och 3,27 µg/l ned till 27,5 cm djup. Vid sommarprovtagningen ökar blyhalten från 27,7 µg/l på 0,5 cm djup till 32,7 µg/l på 1,5 cm djup för att sedan snabbt sjunka till 11,6 µg/l på 2,5 cm djup. Halten ökar sedan till 20,7 µg/l på 3,5 cm djup, för att åter sjunka till 16,1 µg/l på 4,5 cm djup. Därefter ökar halten åter snabbt och når sitt maximum på 35,4 µg/l på 6 cm djup. Därpå avtar halterna relativt snabbt och ligger på 9,58 µg/l på 11,5

cm djup och minskar därefter långsammare till 22,5 cm djup, där halten ligger på 1,08 µg/l. En liten ökning till 3,27 µg/l sker vid 27,5 cm djup.



Figur 26. Bly och kadmium i porvatten i punkten TJN.

Kadmiumhalten (figur 26) i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger på cirka 0,045 µg/l, vilket klassas som låg halt. Vid vårprovtagningen ligger kadmiumhalten i porvattnet på 1,58 µg/l på 0,5 cm djup. På 1,5 cm djup har halten sjunkit till 0,413 µg/l, varefter den pendlar mellan 0,0053 och 0,382 µg/l, varannan nivå lite högre, varannan lite lägre ned till 27,5 cm djup. Vid sommarprovtagningen ligger kadmiumhalten i porvattnet på 1,69 µg/l på 0,5 cm djup och ökar sedan ytterligare till 2,27 µg/l på 1,5 cm djup. Därefter sjunker halten snabbt till 0,036 µg/l på 2,5 cm djup, varpå den pendlar mellan 0,0121 till 0,0829 µg/l ned till 27,5 cm djup. Pendlingarna följer samma mönster med varannan nivå lite högre, varannan lite lägre halt som under vårprovtagningen, men pendlingarna är mindre under sommarprovtagningen.

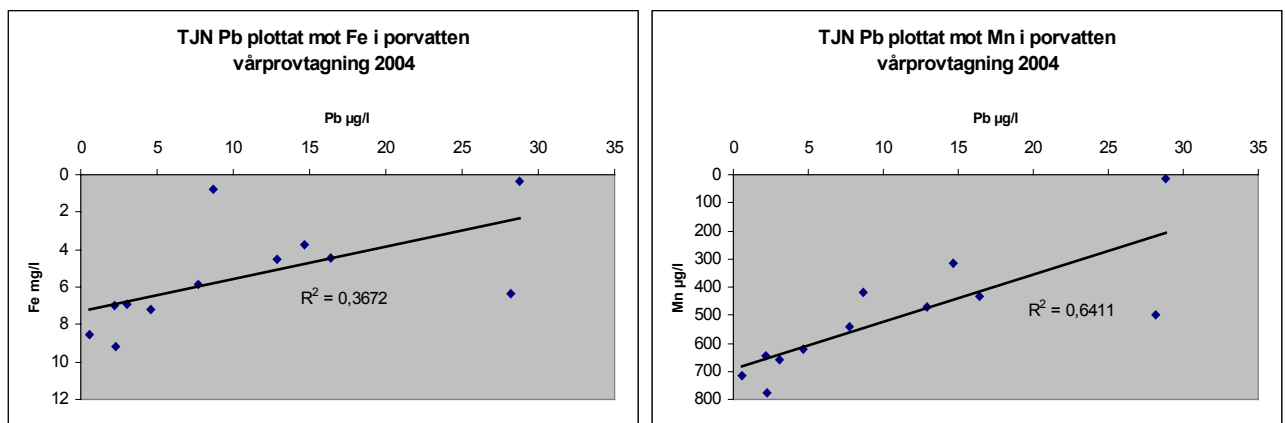


Figur 27. Järn och mangan i porvatten i punkten TJN.

Järnhalten (figur 27) i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger vid vårprovtagningen på 0,0624 mg/l. På 0,5 cm djup i sedimenten ligger halten i porvattnet på 0,337 mg/l och ökar sedan relativt snabbt till 4,52 mg/l på 2,5 cm djup, ligger på samma nivå även på 3,5 cm och minskar först till 3,76 mg/l vid 4,5 cm för att därefter öka till 7,17 mg/l på 8 cm djup. Därefter sker en haltminskning till 5,79 mg/l på 11,5 cm djup, varpå halterna ökar igen och når sin högsta halt på 9,17 mg/l på 17,5 cm djup, innan halten avtar för att på 27,5 cm djup ligga på 6,9 mg/l. Vid sommarprovtagningen är järnhalten i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet)

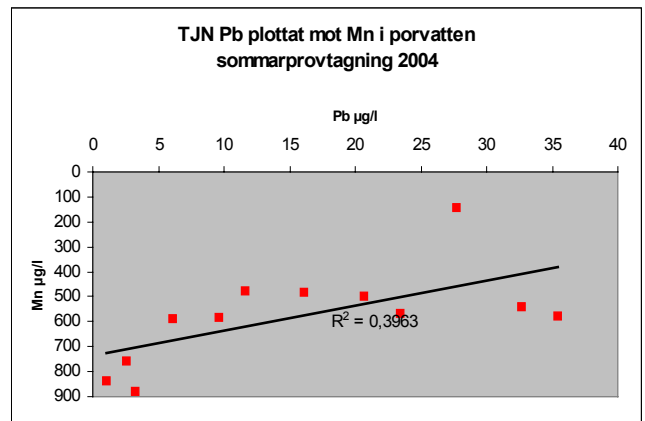
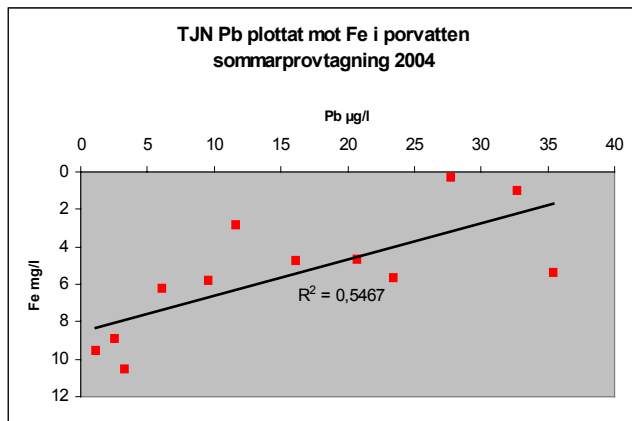
0,152 mg/l. På 0,5 cm djup i sedimenten ligger halten i porvattnet på 0,297 mg/l och ökar sedan gradvis ned till 27,5 cm djup. Ökningen är relativt stor ned till 3,5 cm djup där halten ligger på 4,69 mg/l, därefter sker ökningen i lugnare takt ned till 14 cm där halten är 6,23 mg/l. Därpå sker åter en relativt snabb ökning till 8,89 mg/l på 17,5 cm djup, varpå halten ökar i något långsammare takt till sin högsta halt, 10,5 mg/l på 27,5 cm djup.

Manganhalterna i porvattnet följer varandra relativt väl. Manganhalten i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger vid vårprovtagningen på 10 µg/l. På 0,5 cm djup i sedimenten ligger halten i porvattnet på 16,3 µg/l och ökar sedan relativt snabbt till 475 µg/l på 2,5 cm djup. Därpå minskar halten till 315 µg/l på 4,5 cm djup för att därefter åter öka till 622 µg/l till 8 cm djup. Därefter sker åter en haltminskning till 541 µg/l till 11,5 cm djup, varpå halten ökar till 778 µg/l på 17,5 cm djup. Därefter minskar halten ned till 27,5 cm där den ligger på 661 µg/l. Manganhalten i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger vid sommarprovtagningen på 53,5 µg/l. På 0,5 cm djup i sedimenten ligger halten i porvattnet på 145 µg/l och ökar sedan snabbt till 538 µg/l på 1,5 cm djup. Därefter sker en haltminskning till 475 µg/l på 2,5 cm djup, varefter halten pendlar mellan 482 och 499 µg/l ned till 4,5 cm djup. Därpå sker en haltökning till 575 µg/l på 6 cm djup och på 14 cm djup har halten ökat något till 586 µg/l. Mellan 14 och 17,5 cm djup ökar halten till 755 µg/l och vid 27,5 cm djup har halten ökat till 881 µg/l.



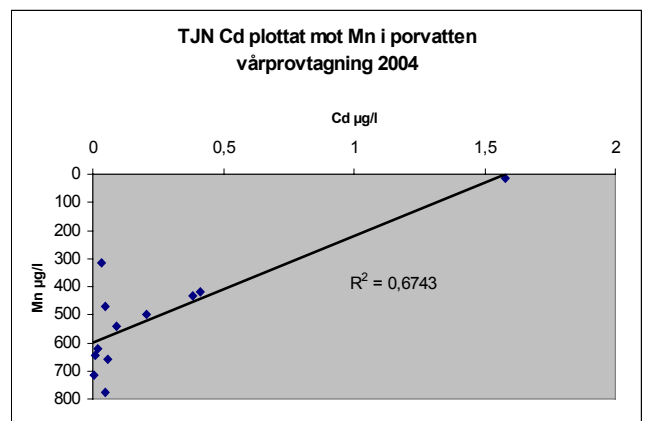
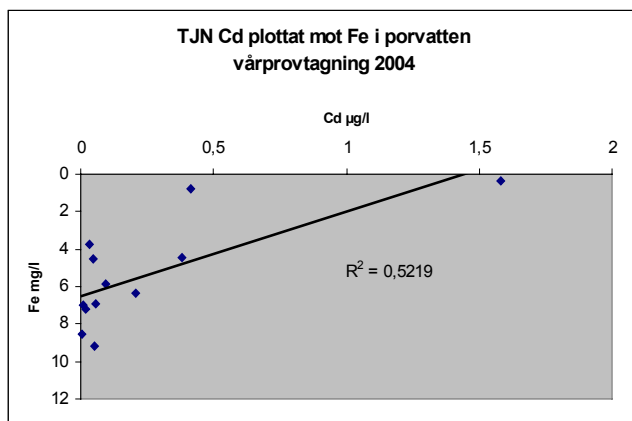
Figur 28. Korrelation mellan löst bly, järn och mangan.

Då bly- och järnhalterna i porvattnet (figur 28) plottas mot varandra på respektive nivå kan det konstateras att samband finns mellan dessa element vid vårprovtagningen. Tendenserna är dock en minskning av bly med en ökad halt av järn och mangan.



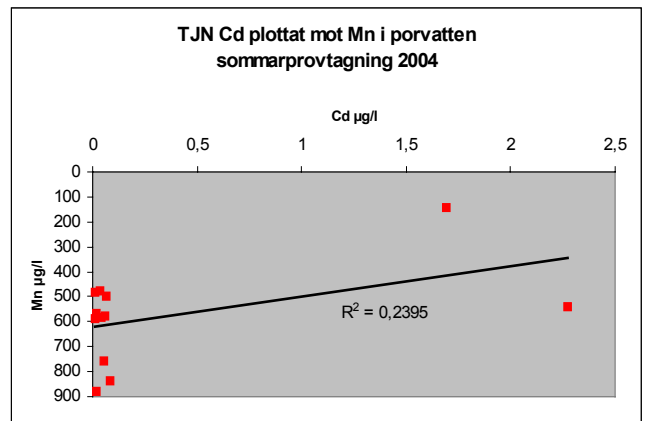
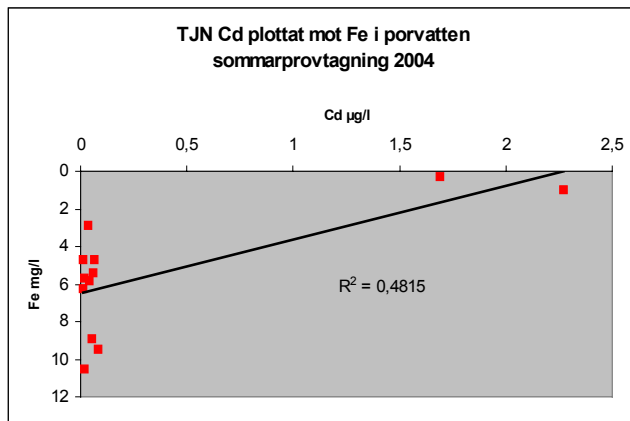
Figur 29. Samband mellan bly, järn och mangan.

Sambandet är ännu starkare mellan bly- och manganhalterna.

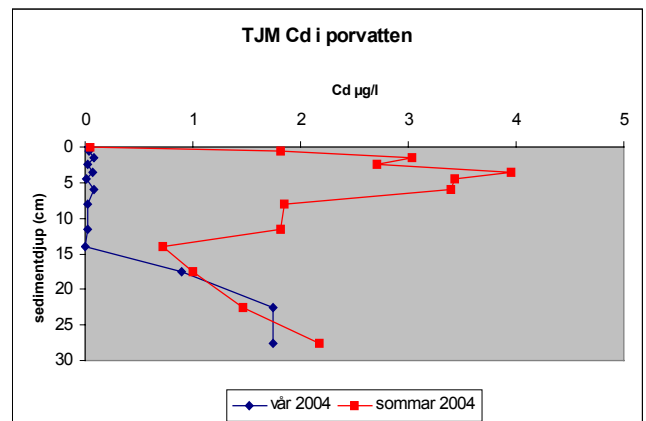
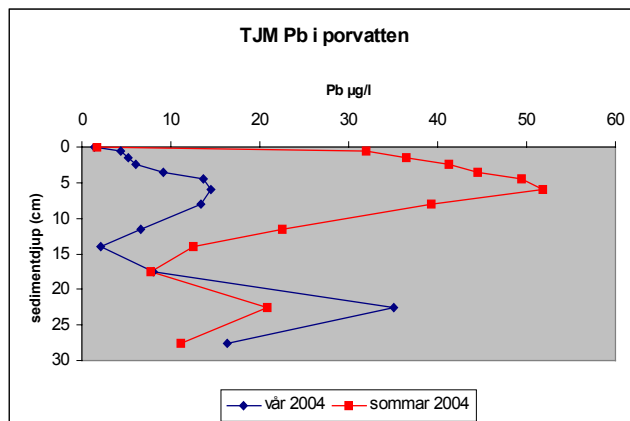


Figur 30. Korrelation mellan kadmium, järn och mangan.

Vid vårprovtagningen har såväl kadmium- och järn- som kadmium- och manganhalterna i porvattnet då dessa plottas mot varandra på respektive nivå ett visst samband mellan halterna. Sambandet är något starkare mellan kadmium- och manganhalterna än mellan kadmium- och järnhalterna. Framförallt gäller dessa samband de ytliga proverna. Vid sommarprovtagningen har sambanden försvagats mellan såväl kadmium- och järnhalterna som kadmium- och manganhalterna.



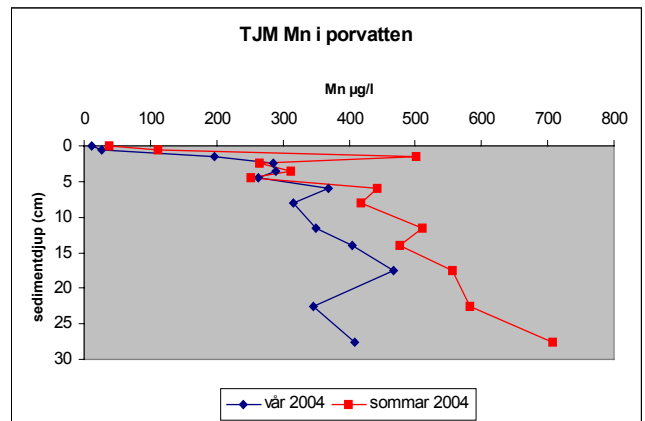
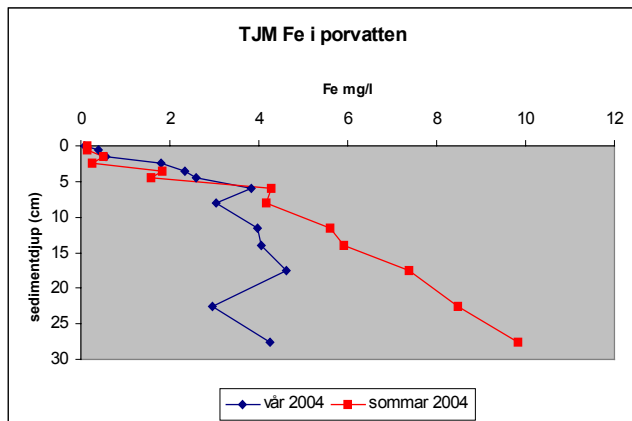
Figur 31. Korrelation mellan kadmium, järn, mangan.



Figur 32. Bly och kadmium i porvatten.

Blyhalten (figur 21) i punkten TJM i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger på 1,35 respektive 1,69 µg/l vid vår- och sommarprovtagningen och klassas som måttligt hög halt. Vid vårprovtagningen ligger blyhalten i porvattnet 0,5 cm ned i sedimentet på 4,39 µg/l och ökar sedan gradvis till 14,5 µg/l på 6 cm djup. Därpå sker en haltminskning ned till 14 cm, där halten ligger på 2,1 µg/l, innan halten relativt snabbt ökar till sitt maximum på 35,1 µg/l på 22,5 cm djup. Ned till 27,5 cm djup minskar sedan halten till 16,3 µg/l. Vid sommarprovtagningen ligger blyhalten i porvattnet 0,5 cm ned i sedimentet på 32 µg/l och ökar därefter ytterligare för att nå sitt maximum på 51,8 µg/l på 6 cm djup. Därpå avtar halterna relativt snabbt och ligger på 17,5 cm djup på 7,76 µg/l, innan den åter går upp till 20,8 µg/l på 22,5 cm djup för att sedan sjunka till 11,1 µg/l på 27,5 cm djup.

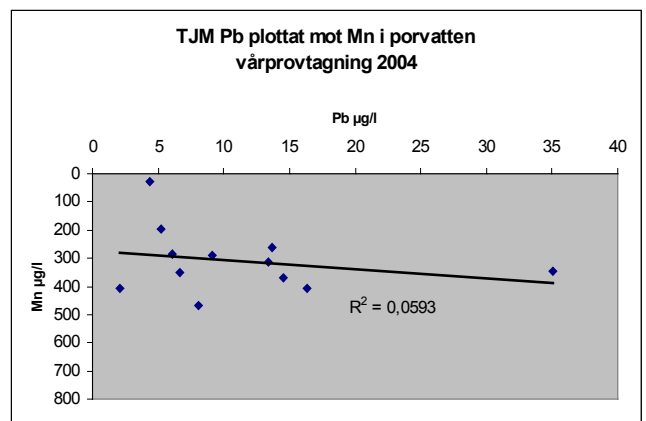
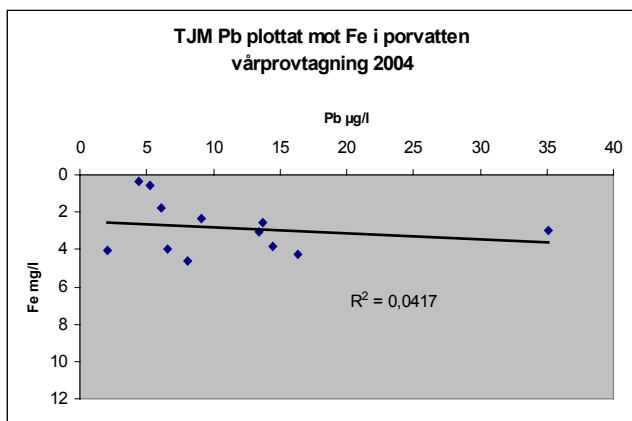
Kadmiumhalten i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger på 0,0402 respektive 0,041 µg/l vid vår- och sommarprovtagningen och klassas som låg halt. Vid vårprovtagningen ligger kadmiumhalten i porvattnet 0,5 cm ned i sedimentet på 0,0399 µg/l och är därefter relativt jämn ända ner till 14 cm djup, varpå halten snabbt ökar till 0,901 µg/l på 17,5 cm djup och ligger på 1,74 µg/l på 22,5 cm djup. Denna halt består även på 27,5 cm djup. Vid sommarprovtagningen ligger kadmiumhalten i porvattnet 0,5 cm ned i sedimentet på 1,81 µg/l och ökar sedan (med en liten haltminskning mellan 1,5 och 2,5 cm djup) till en maximal halt på 3,95 µg/l på 3,5 cm djup. Därefter avtar halten till 0,722 µg/l på 14 cm djup, för att sedan åter öka och vid 27,5 cm djup ligga på 2,17 µg/l.



Figur 33. Järn och mangan i porvatten.

Järnhalten (figur 33) i vattnet ca 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger på 0,0739 respektive 0,141 mg/l vid vår- och sommarprovtagningen. Vid vårprovtagningen ligger järnhalten i porvattnet 0,5 cm ned i sedimentet på 0,39 mg/l och ökar sedan gradvis till 3,83 mg/l på 6 cm djup, för att sedan minska något till 8 cm djup och åter öka till sin maximala halt vid 17,5 cm djup; 4,62 mg/l. Halten minskar sedan till 2,95 mg/l på 22,5 cm djup och ökar åter till 4,24 mg/l på 27,5 cm djup. Vid sommarprovtagningen ligger järnhalten i porvattnet 0,5 cm ned i sedimentet på 0,129 µg/l och ökar sedan gradvis till 9,82 mg/l på 27,5 cm djup, med små minskningar i järnhalten vid 2,5, 4,5 och 8 cm djup.

Manganhalten i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger på 10,7 respektive 37,9 µg/l vid vår- och sommarprovtagningen. Vid vårprovtagningen ligger manganhalten i porvattnet 0,5 cm ned i sedimentet på 26,3 µg/l. Halten ökar sedan ner till 2,5 cm djup och ligger där på 285 µg/l. Till 4,5 cm djup sker sedan en minskning till 263 µg/l, varpå halten sedan stiger till 368 µg/l på 6 cm djup och ökar sedan till sin maximala halt på 467 µg/l på 17,5 cm djup. Precis som för järnprofilen, sker sedan först en haltminskning till 347 µg/l på 22,5 cm djup och därpå en ökning till 409 µg/l på 27,5 cm djup. Vid sommarprovtagningen ligger manganhalten i porvattnet 0,5 cm ned i sedimentet på 111 µg/l. Halten ökar sedan snabbt och ligger på 1,5 cm djup på 501 µg/l, varpå halten minskar till 265 µg/l på 2,5 cm djup. Därpå ökar halten något till 313 µg/l på 3,5 cm djup och minskar sedan till 252 µg/l på 4,5 cm djup. Med undantag för några mindre haltminskningar vid 8 och 14 cm djup ökar sedan halten ner till 27,5 cm djup där den når sin maximala halt på 707 µg/l.

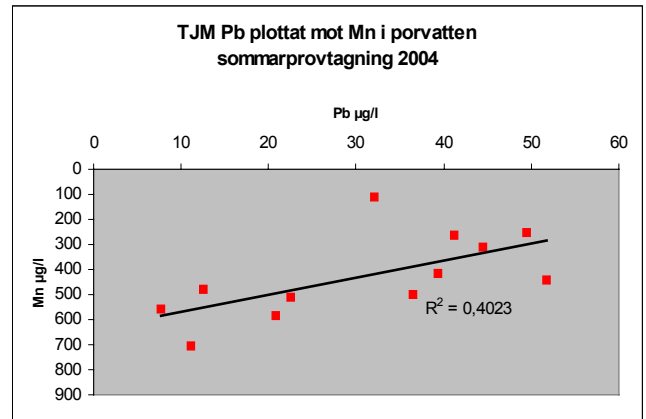
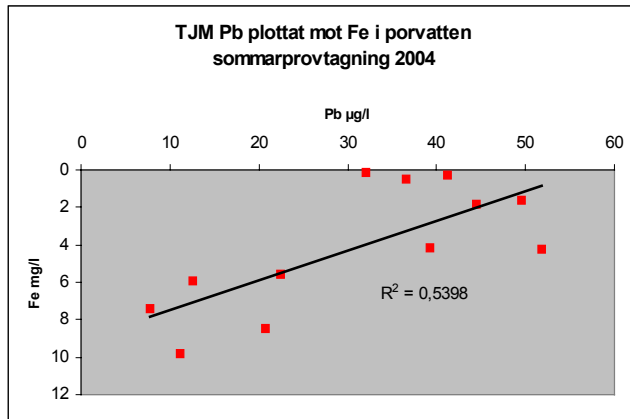


Figur 34. Korrelation mellan bly, järn och mangan.

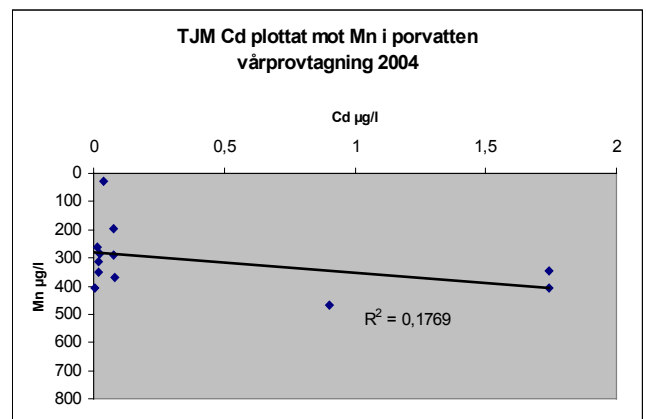
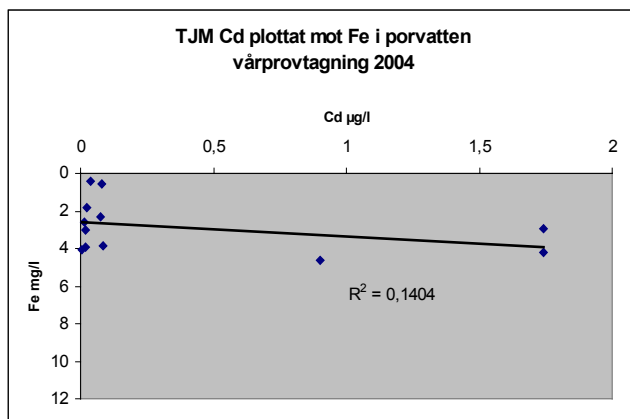
Figur 68. Provpunkt TJM, bly plottat mot mangan i porvatten våren 2004

Då bly- och järn- samt bly- och manganhalterna i porvattnet plottas mot varandra på respektive nivå kan konstateras att svaga samband finns. En ökad halt av järn och mangan medför även en ökad halt av bly i porvattnen.

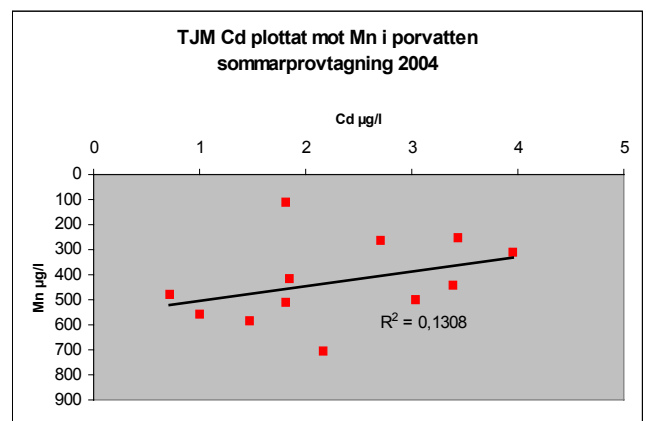
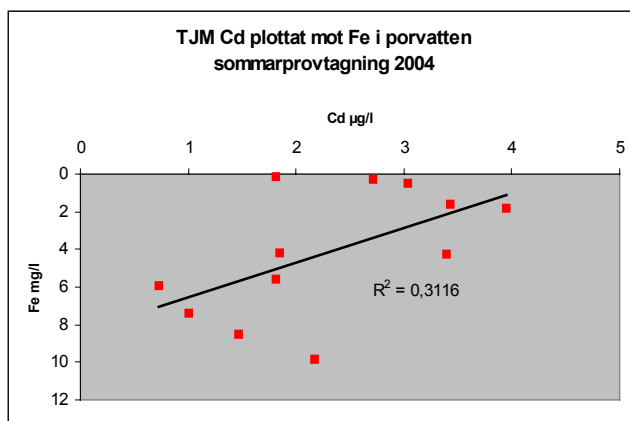
Vid sommarprovtagningen verkar det finnas två kluster. Ett övre kluster (övre sediment) där en ökad järnhalt även medför en ökande blyhalt i porvattnen och ett undre där sambanden är svaga (figur 35).



Figur 35. Korrelation mellan bly, järn och mangan.



Figur 36. Korrelation mellan kadmium, järn och mangan.



Figur 37. Korrelation mellan kadmium, järn och mangan.

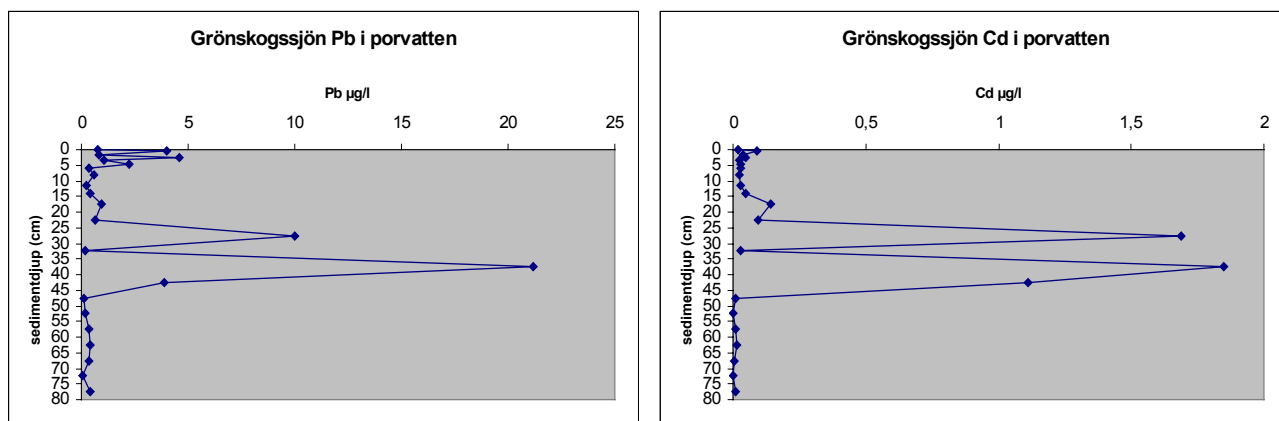
Samband, dock svaga verkar också finnas mellan kadmium och järn och mangan. Åter igen verkar sambanden finnas klustervis, där företrädesvis de ytliga sedimenten uppvisar samband med höga järn- och manganhalter och höga kadmiumhalter.

För att sammanfatta så verkar det finnas ett samband mellan löst järn och mangan samt löst bly och kadmium i porvattnen. Sambanden är tydligast i de ytliga delarna av sedimenten. En mobilisering av både bly och kadmium verkar ske relativt ytligt i samband med att järn- och manganoxidhydroxider löser upp sig.

8.3. Grönskogssjön

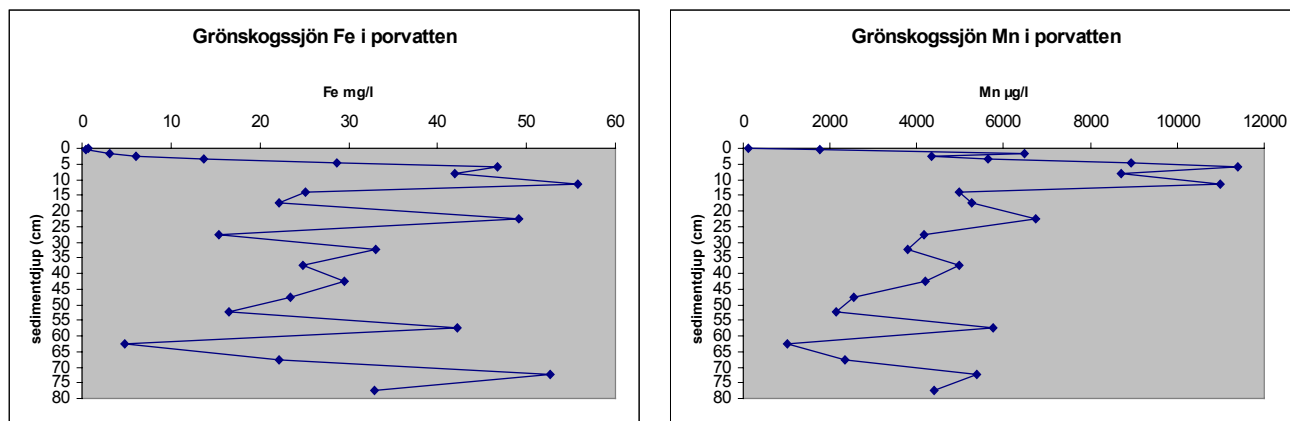
8.3.1. Porvatten

Profilerna för bly- och kadmiumhalterna (figur 38) i porvattnet följer varandra mycket bra. Blyhalten i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger på 0,78 µg/l och klassas som låg halt. 0,5 cm ned i sedimentet ligger halten på 4 µg/l. Halterna uppvisar därefter växelvis ökande och minskande halter i intervallet 0,231-4,59 µg/l på varannan nivå ned till 22,5 cm djup med de största växlingarna i djupintervallet 0,5-6 cm. Vid 27,5 cm ökar halten snabbt till 9,98 µg/l, för att sedan lika snabbt minska till 0,172 µg/l på 32,5 cm djup och därpå följer en kraftig håltökning till 21,2 µg/l på 37,5 cm djup. På 42,5 cm djup har halten sjunkit till 3,9 µg/l och på 47,5 cm djup är halten nere på 0,144 µg/l. Halten rör sig sedan i intervallet 0,0641-0,391 µg/l ned till 77,5 cm djup.



Figur 38. Bly och kadmiumhalter i porvatten.

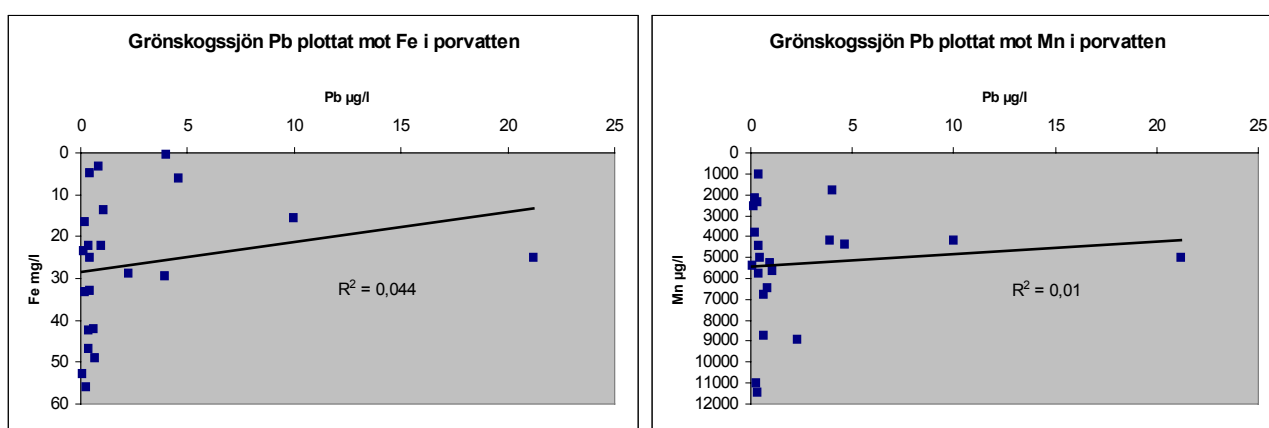
Kadmiumhalten i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger på 0,0197 µg/l och klassas som låg halt. 0,5 cm ned i sedimentet ligger halten på 0,0879 µg/l och halterna växlar mellan 0,0215-0,0879 µg/l i intervallet 0,5-14 cm djup. Vid 17,5 cm djup ökar halten till 0,144 µg/l, för att sedan sjunka till 0,0929 µg/l på 22,5 cm djup. Därpå ökar halten snabbt och ligger på 1,69 på 27,5 cm djup, för att lika snabbt sjunka till 0,0303 µg/l på 32,5 cm djup. Därpå sker en lika snabb ökning till den maximala halten på 1,85 µg/l på 37,5 cm djup. På 47,5 cm djup ligger halten på 0,0087 µg/l och halterna rör sig sedan i intervallet under rapporteringsgräns (0,004 µg/l)-0,0138 µg/l ned till 77,5 cm djup.



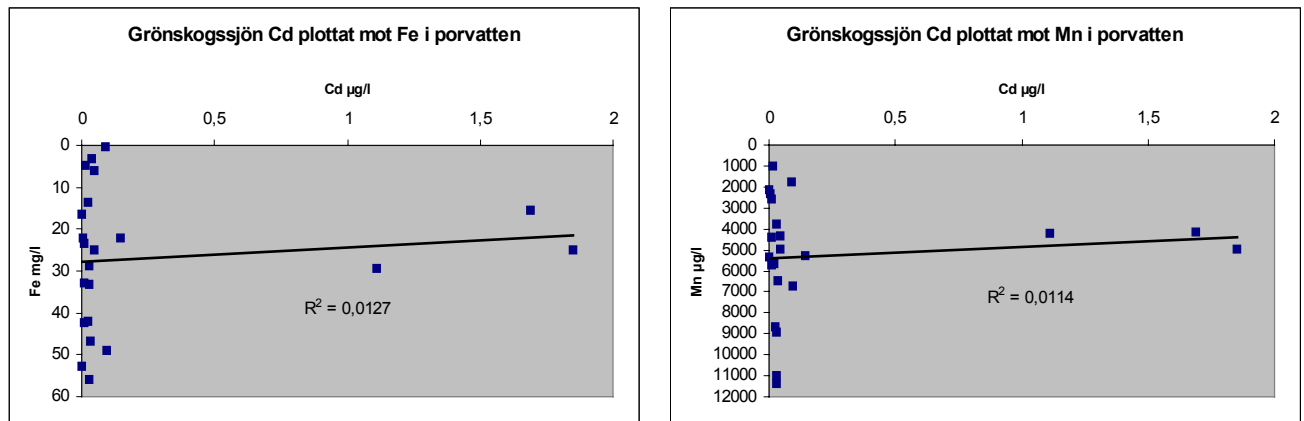
Figur 39. Järn och mangan i porvatten.

Järnhalten (figur 39) i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger på 0,693 mg/l. 0,5 cm ned i sedimentet ligger halten på 0,375 mg/l. Halten ökar sedan ner till 6 cm djup, där den ligger på 46,8 mg/l. Därefter uppvisar halterna växelvis högre och lägre halter på i stort sett varannan nivå ända ner till 77,5 cm djup. Den högsta halten, 55,8 mg/l ligger på 11,5 cm djup och den lägsta halten (undantaget det ytliga sedimentet) ligger på 4,75 mg/l på 62,5 cm djup. På 77,5 cm djup ligger halten på 32,9 mg/l. Järnhalterna uppvisar ett ”förvirrat” utseende.

Tydligare är då manganprofilen. Manganhalten i vattnet cirka 1-2 cm ovanför sedimentytan (0 cm i diagrammet) ligger på 109 µg/l. 0,5 cm ned i sedimentet ligger halten på 1770 µg/l. Halten ökar därefter till 6470 µg/l på 1,5 cm djup, innan den minskar till 4340 µg/l för att därpå åter öka och nå sin maximala halt, 11 400 µg/l på 6 cm djup. På 8 cm djup sker en minskning till 8690 µg/l, därpå en ökning till 11 000 µg/l på 11,5 cm djup. Därefter avtar halterna. På 14 cm djup ligger halten på 4960 µg/l och därefter sker en ökning till 6750 µg/l vid 22,5 cm, en minskning till 3800 µg/l vid 32,5 cm, en ökning till 4960 µg/l vid 37,5 cm, en minskning till 2140 µg/l vid 52,5 cm, en ökning till 5740 µg/l vid 57,5 cm, en minskning till 1010 µg/l vid 62,5 cm, en ökning till 5370 µg/l vid 72,5 cm och på 77,5 cm djup ligger halten på 4390 µg/l.



Figur 40. Korrelation mellan bly, järn och mangan.



Figur 41. Korrelation mellan kadmium, järn och mangan.

I figur 40-41 redovisas korrelationerna mellan bly, kadmium och järn och mangan. Inga tydliga korrelationer finns. Möjligen finns ett svagt samband de övre 0-5 cm där tendenser finns mellan en ökande järn- och manganhalt följs av ökande bly- och kadmiumhalter. Detta syns mer i plottarna för respektive element.

Baserat på porvattenprofilerna verkar det som om järn- och mangan inte är lika viktiga som bärarfaser för bly och kadmium i Grönskogssjön som i Tjursbosjön. Ett svagt samband finns med ökande bly- och kadmiumhalter i de övre 5 cm av sedimenten då även järn- och manganoxidhydroxider löser upp sig. Detta kan till viss del förklara de haltmaxima som finns vid denna nivå.

De haltmaxima som däremot uppträder mellan cirka 25-45 cm djup i sedimentet kan dock inte förklaras med denna process. Maxhalten i porvattnet ligger på samma nivå som den nivå där de högsta halterna av bly och kadmium även påträffas i fast fas. Processen verkar således ändå vara löslighetsstyrd.

Av kadmium- och blyprofilerna att döma sker en diffusion av både bly och kadmium från djupare lager i Grönskogssjön. Mobilisering sker dels i ytan samt framförallt vid nivån 25-45 cm.

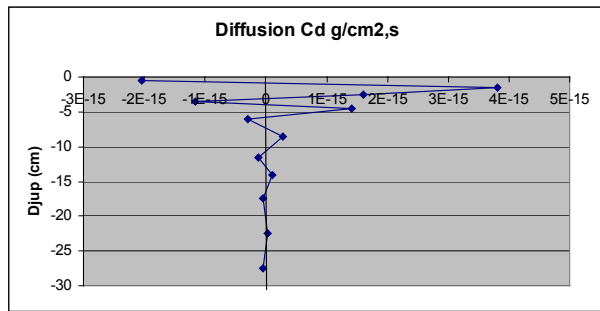
Bly och kadmium verkar således inte ligga still i någon av sjöarna.

8.4. Diffusionsberäkningar

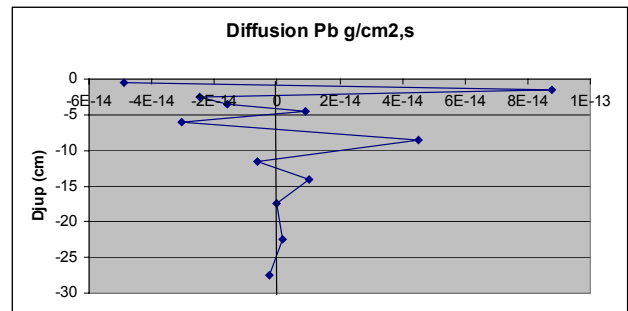
Diffusionsflöden kan beräknas utifrån porvattendata och kan även användas som ett kvantitativt mått på elementens mobilitet i sediment. Den vertikala diffusionen kan beräknas med Ficks första lag:

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

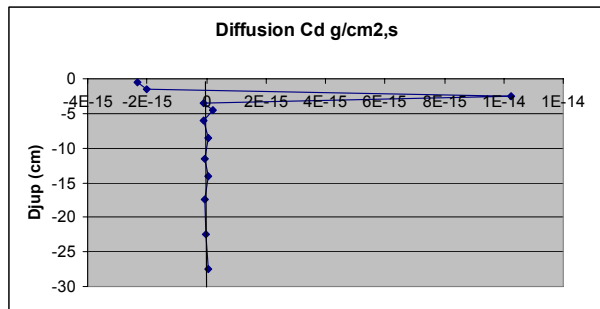
där J är diffusionsflödet ($\text{mg}/\text{m}^2, \text{dag}$), Φ sedimentets porositet, D den molekylära diffusionskoefficienten (m^2/dag) och $\Delta C/\Delta z$ är koncentrationsgradienten som antas vara linjär (mg/m^4). Diffusionskoefficienterna för både Tjursbosjön och Grönskogssjön har korrigerats för temperaturen enligt Li och Gregory (1974), respektive Ullman och Aller (1982).



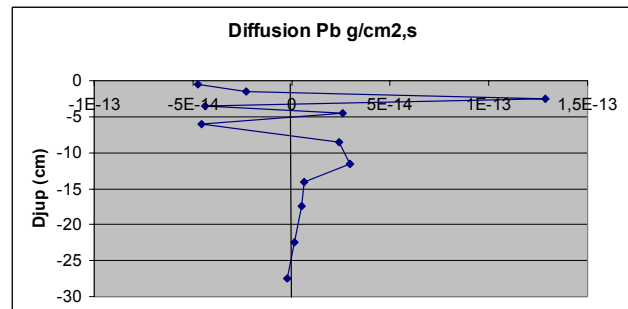
TJN Vår



TJN Vår

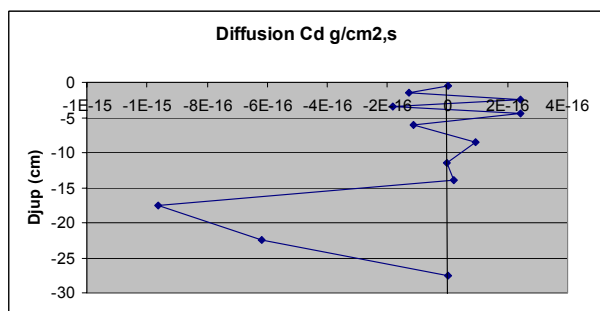


TJN Sommar

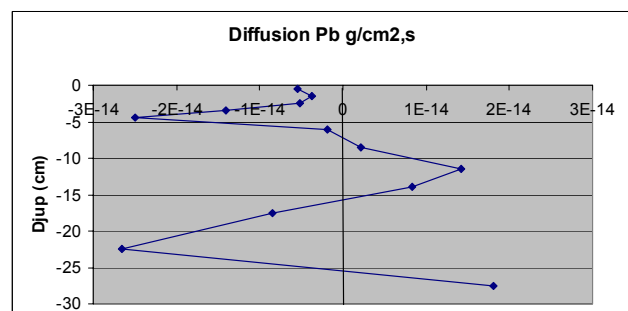


TJN Sommar

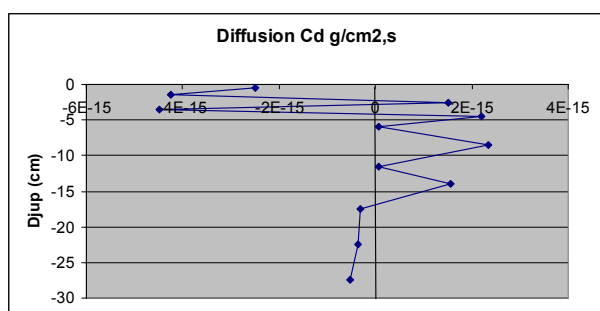
Figur 42. Redovisning av diffusionsflöden för punkten TJN, Tjursbosjön. Negativa värden visar uppåtriktade massflöden och vice versa.



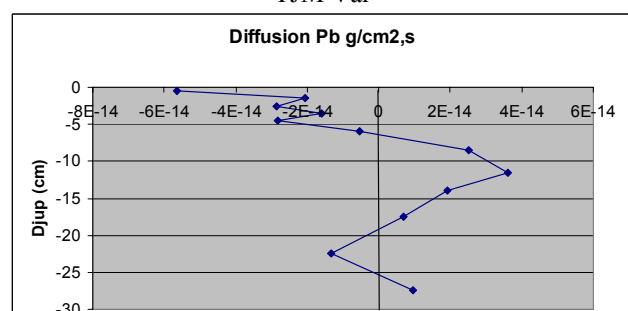
TJM Vår



TJM Vår



TJM Sommar



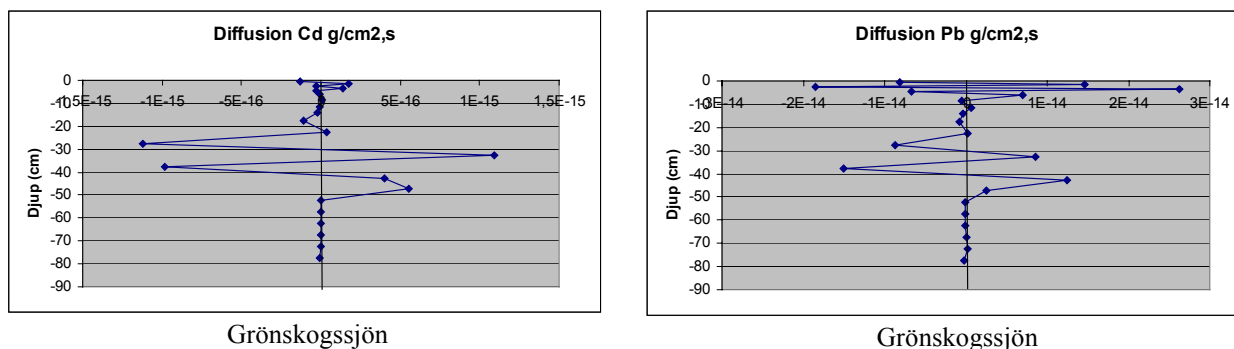
TJM Sommar

Figur 43. Redovisning av diffusionsflöden för punkten TJM, Tjursbosjön. Negativa värden visar uppåtriktade massflöden och vice versa.

I figur 42 redovisas diffusionsflödet i sedimenten i punkten TJN. Det är tydligt att både kadmium och bly diffunderar upp från sedimenten och till vattenpelaren. Någon större variation på diffusionsflödet

finns inte. T.ex. kadmium har ett flöde på $-2 \cdot 10^{-15}$ g/cm²,s under våren och $-2,3 \cdot 10^{-15}$ g/cm²,s under sommaren.

För kadmium är det också tydligt att mobilisering av elementen sker ytligt i sedimentet. Längre ned i sedimenten ligger kadmium tämligen still. Samma gäller för bly även om mobilisering sker något djupare ned (10-12 cm).



Figur 44. Redovisning av diffusionsflöden i Grönskogssjön. Negativa värden visar uppåtriktade massflöden och vice versa.

Även i punkten TJM (figur 43), d.v.s. mitt ute i Tjursbosjön sker en mobilisering i ytlagren. Mobilisering sker även djupare ned i sedimenten. Viss skillnad finns avseende diffusionsflödet på årsbasis. Under sommaren är flödet för kadmium $-2,5 \cdot 10^{-15}$ g/cm²,s och under våren $4 \cdot 10^{-19}$ g/cm²,s d.v.s. flödet är nedåtriktat och sedimenten är en sänka. Bly diffunderar under hela året från sedimenten. Flödet under våren är $-5,5 \cdot 10^{-15}$ g/cm²,s och under sommaren $-5,6 \cdot 10^{-14}$ g/cm²,s d.v.s. cirka 10 ggr högre.

Diffusionsflödena är tydliga i Grönskogssjön (figur 44). Åter igen sker ett utbyte mellan de ytliga sedimenten och bottenvattnen. Halterna av t.ex. bly i yt-sedimenten ligger på omkring 4 g/l att jämföra med cirka 0,8 µg/l i bottenvattnet. Motsvarande kadmiumhalter är 0,09 µg/l respektive 0,02 µg/l. Sedimenten fungerar som en källa för både kadmium och bly. Diffusionsflödet för kadmium är $-1,3 \cdot 10^{-16}$ g/cm²,s d.v.s. omkring en tiopotens lägre jämfört med Tjursbosjön. För bly är motsvarande flöde $-8,1 \cdot 10^{-15}$ g/cm²,s. Åter igen cirka en tiopotens lägre.

De nivåer där mobilisering sker i sedimenten syns tydligt i figur 44. Dessa kan urskiljas som stora maxima och minima med höga respektive låga flöden uppåt i sedimenten. Strax under yt-sedimenten sker en mobilisering, likaså sker mobilisering av både bly och kadmium djupare ned mellan omkring 25-30 cm djup till cirka 45 cm djup.

Grönskogssjön liknar till viss del sedimentproppen tagen i punkten TJM i Tjursbosjön.

9. REFERENSER

Betzholtz P-E. (1991) *Värdering av 35 sjöar och vattendrag i Mönsterås kommun*. Natur och miljöinformation från miljökontoret Mönsterås kommun. 1991:2.

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

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.

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.

Emåns vattenförbund (1999) *Bottenfaunaundersökningar i Emån 1999*.

Holm, B. (1994) *Naturvärdesbedömning av 66 sjöar i Västerviks kommun*, miljö- och hälsoskyddskontoret.

Holm B. (1996) *Naturvärdesbedömning av 88 sjöar i Västerviks kommun*, miljö- och hälsoskyddskontoret.

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.

Västerviks kommun (2005) Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:07 – *Geokemin i Tjursbosjön, Ekenässjön och Kyrksjön - Undersökning av nuvarande status och förståelse av geokemiska processer*.

Västerviks kommun (2004) Projekt Gladhammars gruvor, delrapport 2004:09 – *Kulturhistorisk utredning av Gladhammars gruvområde*.

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.

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