

Kemakta AR 2001-14

**Risker för frigörelse av metylerat kvicksilver i samband
med muddringsarbeten i Örserumsviken, Västerviks
kommun**

**Mark Elert
Lars Olof Höglund
Sara Södergren**

**Slutversion
29 november 2002**

Innehåll

1	INLEDNING	4
1.1	Bakgrund	4
1.2	Projekt Örserumsviken	4
1.3	Syfte och omfattning	6
2	KEMISKA FÖRHÅLLANDEN	7
2.1	Allmänna förutsättningar för bildning av metylkvicksilver	7
2.2	Kemiska förhållanden i vattnet	8
2.3	Kemiska förhållanden i sedimenten	12
2.3.1	Kvicksilver	12
2.3.2	Järn, mangan och svavel	13
3	EFFEKTER AV AVSTÄNGNING AV ÖRSERUMSVIKEN	20
3.1	Vattenomsättning i Örserumsviken	20
3.2	Uppskattning av vattenutbyte vid avskärmning	20
3.3	Kemiska förhållanden i Örserumsviken vid avskärmning	21
3.4	Syreförbrukning på grund av spill vid muddring	23
3.5	Risker för ökade utsläpp av metylkvicksilver under avskärmningen	24
4	EFFEKTER VID MUDDRING OCH AVVATTNING AV SEDIMENT	26
4.1	Förutsättningar för oxidation av sedimenten	26
4.2	Effekt på frigörelse av metylkvicksilver	26
5	METYLKVICKSILVER HALTER UNDER 2001	27
6	FÖRSLAG PÅ KONTROLLÅTGÄRDER	31
7	SLUTSATSER	32
8	REFERENSER	33

Sammanfattning

Projekt Örserumsviken drivs av Västerviks kommun i syfte att sanera sediment förorenade med kvicksilver, PCB och PAH. De förorenade sedimenten sugmuddras, avvattnas och deponeras på land ovanpå upplagt material från tidigare saneringsinsatser. Därefter förses deponin med en kvalificerad täckning.

I denna rapport belyses problematiken med metylering av kvicksilver i samband med muddringsarbetena i Örserumsviken. Under muddringen avskärmas vikens mynning med en geotextilskärm, vilket ger ett försämrat vattenutbyte i viken och därmed risk för försämrade syreförhållanden. Detta kan medföra ändrade förutsättningar för bildning eller frigörelse av metylkviksilver i sedimenten.

I denna rapport görs en sammanfattande bedömning av riskerna för metylering av kvicksilver i samband med muddringsarbetena i Örserumsviken, Västerviks kommun. Bedömning baserar sig på en genomgång av de allmänna förutsättningarna för metylering av kvicksilver samt de analyser av kvicksilver, metylkviksilver, järn, mangan och svavel som utförts i området.

En konceptuell modell för bildning och frigörelse av metylkviksilver har tagits fram baserat på aktuell forskning samt analys data från området. Denna modell medger en rimligt konsistent tolkning av fördelningen av järn, mangan, svavel och kvicksilver mellan vikens olika delar.

Det försämrade vattenutbytet i Örserumsviken på grund av avskärmningen innebär att salinitet och sulfathalter i vattnet sjunker medan järnhalten stiger. Effekten av detta på bildningen av metylkviksilver bedöms vara marginell. Det spill som uppkommer vid muddringen kan leda till försämrade syreförhållanden i bottenvattnet och ytsediment. Därigenom riskerar ytsediment som i dagsläget är oxiderade att bli reducerade. Som konsekvens av detta kan järn- och manganoxider lösas upp och frisätta adsorberat metylkviksilver. En uppskattning av den maximala frisättningen visar dock att eventuell haltökning ligger inom den variation som uppmätts innan saneringen.

Vid muddringen sker en omblandning av sediment samt även en inblandning med syresatt vatten. Detta kan leda till en frisättning av metylkviksilver och kvicksilver bundet till organiskt material eller sulfider. Den mängd kvicksilver som därigenom kan frigöras bedöms vara marginell.

Kontrollparametrar föreslås för fortlöpande övervakning under muddringsarbetena. Eftersom direkta analyser av metylkviksilver är en tidskrävande och kostsam metod syftar dessa till att finna parametrar för den fortlöpande övervakningen som indirekt kan ge en indikation på risk för metylkviksilverbildning. Dessa innefattar analys av temperatur, turbiditet, järn, mangan och sulfid.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

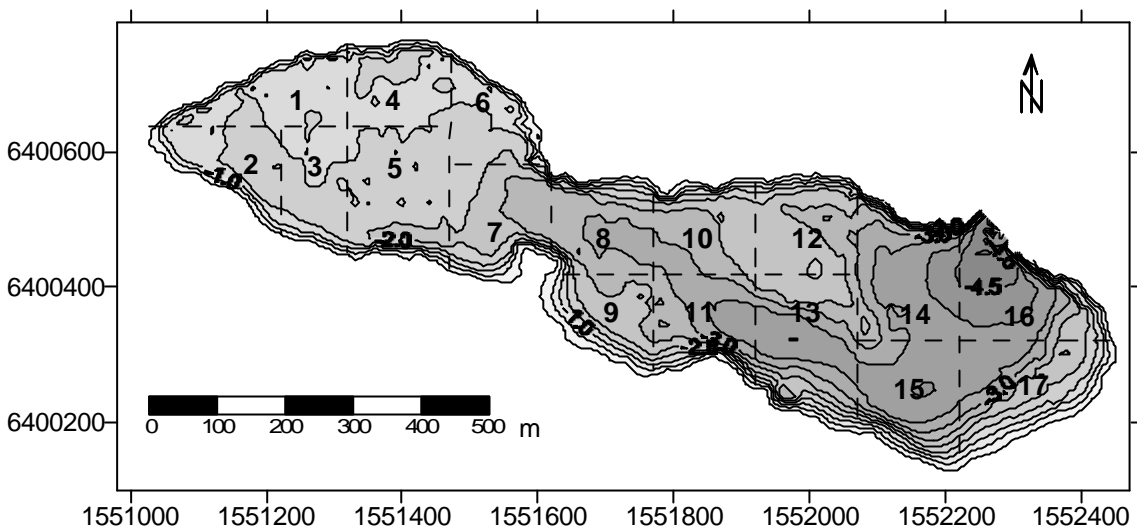
Västerviks kommun driver ett projekt som rör sanering av förorenade sediment i Örserumsviken och industriområdet vid f d Westerviks pappersbruk ("Projekt Örserumsviken"). Sedimenten är förorenade med kvicksilver, PCB och PAH. Under 1978 - 1979 muddrades den inre viken på fibersediment. Totalt muddrades 200 000 m³ (15 000 ton TS), som deponerades på land inom industriområdet (figur 1.1). Det muddrade materialet uppskattades då innehålla ca 125 kg kvicksilver (Eriksson *m fl*, 1981).



Figur 1.1 Karta över de förorenade områdena i Örserumsviken, Västerviks kommun (från Huvudstudie, 1998).

1.2 Projekt Örserumsviken

Undersökningar utförda efter den muddring som skedde i slutet på 1970-talet har visat att betydande mängder kvicksilver finns kvar i sedimenten i Örserumsviken samt att höga PCB-halter finns både i det material som redan muddrats samt i sedimenten som ligger kvar i Örserumsviken. Därför har Projekt Örserumsviken startats i syfte att genomföra en förnyad sanering av området.



Figur 1.2 Områdesindelning av Örserumsviken. Områdena 1-7 utgör den inre viken, och områdena 8-17 den yttre viken. Djupnivåer är interpolerade från ekolodsdata.

En omfattande referensundersökning har utförts för att kartlägga spridningen av föroreningar inom området samt för att följa upp resultatet av saneringen. Inom projektet har sedimentkarteringar genomförts MiljöManagement Svenska AB (von Post, 1999) där sedimentens egenskaper och innehåll av tungmetaller, PCB, Hg och PAH undersökts. De undersökningsområden som använts visas i figur 1.2. Vidare har SMHI utfört en modellering av vattenomsättningen i Örserumsviken under perioden oktober 1999 till december 2000 med en hydrodynamisk modell (Ivarsson, 2001).

En radiografisk undersökning av sedimentproppar från Örserumsviken samt en ekolodning av Örserumsviken har genomförts av AB Hydroconsult (Nilsson, 1999). Denna ligger till grund för den djupkarta som redovisas i figur 1.2.

Sedimentundersökningens analyser av föroreningshalter har tillsammans med resultaten från modellberäkningen av vattenomsättningen i Örserumsviken (Ivarsson, 2001) använts som utgångspunkt i de beräkningar som presenteras i denna rapport.

Den föreliggande saneringen innebär att ytterligare volymer sediment muddras, avvattnas och deponeras ovanpå tidigare deponerat material och den tidigare sedimentationsbassängen. Muddringen sker först i den inre delen av Örserumsviken, därefter i den yttre delen och slutligen i den mellersta delen av viken. Den mest förorenade inre viken muddras till ett djup av 80 cm, medan de mellersta och yttre delarna muddras till varierande djup beroende på förekomsten av föroreningar och dessas spridningsbenägenhet. Muddringsvolymen har preliminärt uppskattats till ca 200 000 m³ (Huvudstudie, 1998). Avvattningen förväntas inte reducera volymen i någon större utsträckning. Även massor från utfyllnadsområdet grävs upp och läggs på den utökade deponin som är tänkt att täcka området för den tidigare sedimentationsbassängen (se figur 1.1). Deponin uppskattas uppta en yta av ca 50 000 m².

Saneringsmålen för den planerade saneringen av sedimenten i Örserumsviken innebär att spridningen av kvicksilver och PCB från Örserumsviken till Östersjön ska minskas med 70% respektive 90%. Därutöver ska avgången till luft från landområdena minskas med 99% för både kvicksilver och PCB.

Kemakta har på uppdrag av Västerviks kommun tidigare utfört en modellering av utsläppet av kvicksilver och PCB från Örserumsviken (Elert *m fl*, 2000a) samt till luft från den planerade deponin för muddrade sediment från Örserumsviken (Elert *m fl*, 2000b) samt en studie av vilka processer som verkar på lång sikt i den deponi som planeras för sediment som muddras i Örserumsviken, och hur de kan påverka utsläppet av PCB och kvicksilver till luft och vatten (Elert *m fl*, 2000c).

1.3 Syfte och omfattning

Syftet med detta projekt är att belysa problematiken med metylering av kvicksilver i samband med muddringsarbetena i Örserumsviken. Under muddringen avskärmas vikens mynning med en geotextilskärm, vilket ger ett försämrat vattenutbyte i viken och därmed risk för försämrade syreförhållanden. Detta kan medföra ändrade förutsättningar för bildning eller frigörelse av metylkvicksilver i sedimenten. I arbetet har också ingått att utreda riskerna för bildning av metylkvicksilver samt andra processer som kan leda till frigörelse av kvicksilver i samband med muddring och avvattning av sedimenten.

I kapitel 2 av rapporten ges en kortfattad beskrivning av de allmänna förutsättningarna för bildning av metylkvicksilver och de kemiska förhållandena i vatten och sediment i Örserumsviken. I kapitel 3 redogörs för vilka effekter en avskärmning av Örserumsviken kan få på vattenomsättningen och de kemiska förhållandena i viken samt vad de kan medföra för risken för ökad frigörelse av metylkvicksilver. Kapitel 4 behandlar vilka effekter som kan förväntas i de sediment som muddras och avvattnas vad gäller kemiska förändringar och ökad frigörelse av metylkvicksilver. I kapitel 5 ges förslag på kontrollåtgärder. Slutligen redovisas projektets slutsatser i kapitel 6.

2 Kemiska förhållanden

2.1 Allmänna förutsättningar för bildning av metylkvicksilver

Metylkvicksilver är mycket giftigt och bioackumuleras kraftigt i akvatisk miljö. Därför är förekomst och bildning av metylkvicksilver i vatten och sediment av stor betydelse för kvicksilverbelastningen i organismer.

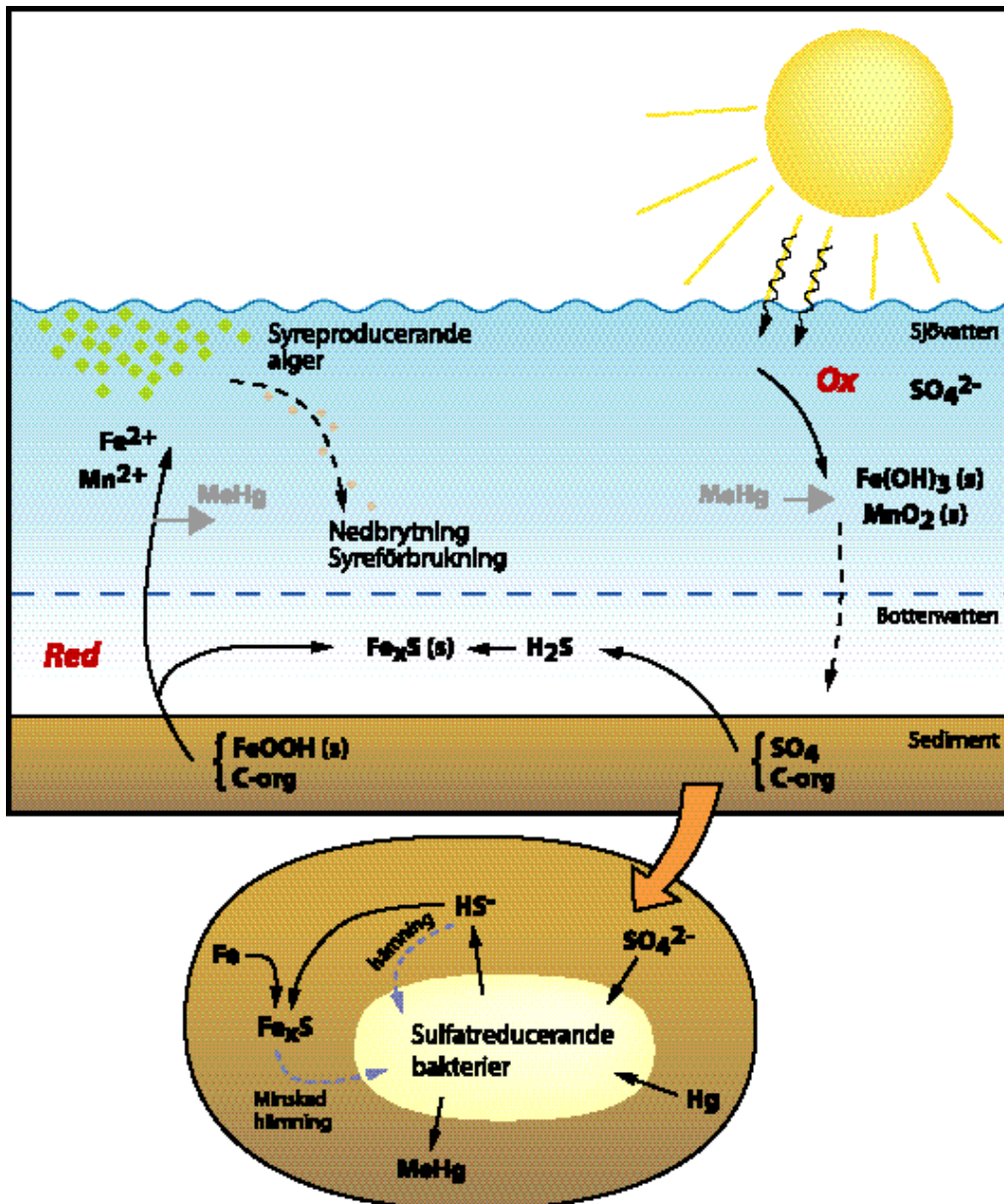
Regnell *m fl* (2001) redovisar ett antal samverkande processer som påverkar bildningen av metylkvicksilver baserat på studier av Svartsjöarna. Det konstateras att i första hand metylkvicksilver är starkt bundet genom adsorption till järn- och manganoxider i de översta delarna av sedimenten.

Under perioder med låg syrehalt i bottenvattnet kan reduktion av mangan och järn leda till upplösning av oxiderna, vilket medför att adsorberat metylkvicksilver frigörs till vattenmassan. Ett sådant samband styrks av observationer i flera sjöar.

Då syrehalten sjunker, vanligen då den biologiska aktiviteten ökar under sommaren, kan även sulfat komma att reduceras av sulfatreducerande bakterier. Studier visar att sulfatreducerande bakterier även metylerar kvicksilver (Benoit *m fl*, 1999a). Även denna effekt torde således kunna leda till ökande metylkvicksilverhalt i vattenmassan nära sedimentytan. Det är även känt att metyleringsprocessen hos sulfatreducerande bakterier hämmas starkt av fria sulfidjoner i vattnet (Benoit *m fl*, 1999a). Sulfidjoner bildas då sulfatjoner reduceras. Då sulfatreduktionen fortskrider och sulfidjonhalten ökar förväntas således nyproduktionen av metylkvicksilver avstanna. Processerna diskuteras vidare av Benoit *m fl* (1999b), en tolkning är att sulfidhalten leder till bildning av kvicksilversulfid som fälls ut, en annan tolkning är att sulfidjonerna bildar oladdade komplex med kvicksilverjoner vilka därefter kan passera cellmembranen hos bakterierna. Vid ökande sulfidhalter bildas anjoniska kvicksilversulfidkomplex som inte tas upp genom cellmembranen (Benoit *m fl*, 1999b).

Regnell *et al.* (2001) pekar dock även på möjligheten för en samverkan med järn som kan ha en nyckelroll i sammanhanget. Under syrefria förhållanden reduceras järnet och löses upp som tvåvärt järn. Den tvåvärda formen av järn reagerar med sulfidjoner och återutfälls som fasta järnsulfider. Det kan mot bakgrund av detta befaras att närvaro av järn kan leda till att den ovan beskrivna hämningen av metyleringsprocessen hos sulfatreducerande bakterier vid ökande sulfidjonkoncentrationer kan utebli om sulfidjonerna istället reagerar med järn och fälls ut som järnsulfidpartiklar.

Olika processer som påverkar halten av metylkvicksilver i sediment och vattenmassa har sammanfattats i en konceptuell modell i figur 2.1. Modellen har baserats i huvudsak på studier presenterade av Regnell *m fl* (2001).



Figur 2.1 Konceptuell modell för processer som påverkar metylkvicksilvers uppträdande i sediment och sjövatten under olika förhållanden.

2.2 Kemiska förhållanden i vattnet

Öresrumsviken är en ca 1,8 km lång havsvik med en yta på ca 370 000 m² och ett medeldjup på ca 2 m. I den innersta delen rinner Vassbäcksån ut med ett årsmedelflöde runt 0,2 m³/s. I viken mynnar också en dagvattenkulvert. Det huvudsakliga vattenutbytet sker pga vattennivåförändringar i havet och vinddrivna strömmar. Eftersom viken är grund åstadkoms ingen långvarig skiktning mellan inströmmande sötvatten och saltare bottenvatten. Vattnet i Öresrumsviken har därför en liknande sammansättning som havet utanför. Saliniteten i den inre viken är några tiondels promille lägre än i havet utanför.

Under referensundersökningarna som pågick fram till september 2000 har provtagning av vattnet regelbundet genomförts i Vassbäcksån (från november 1999), inre delen av Öresrumsviken (från maj 2000), yt- och bottenvatten vid Öresrumsvikens mynning (från

sep 1999) samt ute i havet vid Idön (från sep 1999). De analyser som utförts på proverna redovisas i tabell 2.1. Syrehalten i vattnet har inte mätts.

Tabell 2.1 Analyser utförda på vattenprover under referensundersökningarna.

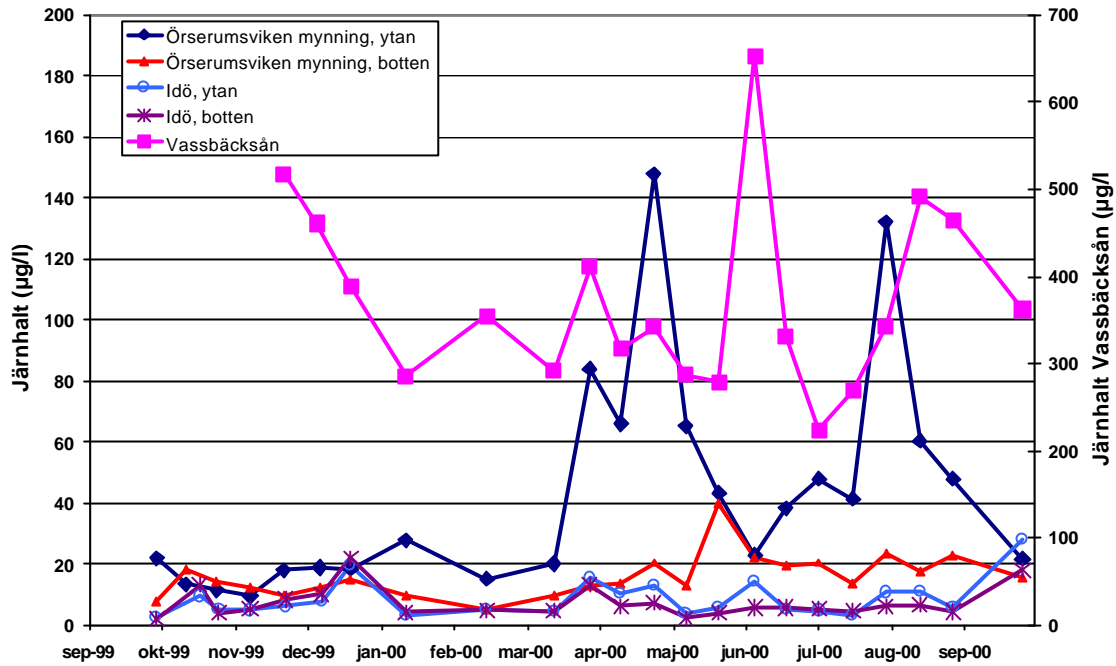
Provpunkt	Analyserade parametrar
Vassbäckån	temp, salinitet, konduktivitet, TOC, susp, glödrest, turbiditet, Ca, K, Mg, Na, S, Si, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Zn, Hg, PCB, PAH
Inre delen	temp, salinitet, konduktivitet, TOC, susp, Glödrest, turbiditet, klorofyll, N-tot, P-tot, nitrat, nitrit, NH ₄ -N
Mynning yta	temp, salinitet, konduktivitet, TOC, susp, Glödrest, turbiditet, klorofyll, N-tot, P-tot, nitrat, nitrit, Ca, K, Mg, Na, S, Si, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Zn, Hg, PCB, PAH
Mynning botten	
Idö yta	temp, salinitet, konduktivitet, TOC, susp, glödrest, turbiditet, Ca, K, Mg, Na, S, Si, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Zn, Hg, PCB, PAH
Idö botten	

De mätningar av kvicksilver och metylkviksilver i vatten som gjorts under Stockholms universitets undersökningar 1996, referensundersökningarna 1999-2000 samt de undersökningar som gjordes i samband med de initiala muddringarna år 2001 redovisas i tabell 2.2.

Syreförbrukning i vattenmassan under språngskiktet (hypolimnion) beror av två faktorer: nedbrytning av alger som produceras i vattenmassan över språngskiktet (epilimnion) och sedan "regnar" ned i hypolimnion samt syreförbrukande processer i sedimenten. I djupa sjöar dominerar vanligen nedbrytning av alger, men i områden med grunda hypolimnia kan sedimenten vara avgörande för syreförbrukningen. Även organiskt material i sedimenten är av betydelse för syreförbrukningen och framförallt för att upprätthålla reducerande förhållande i sedimenten.

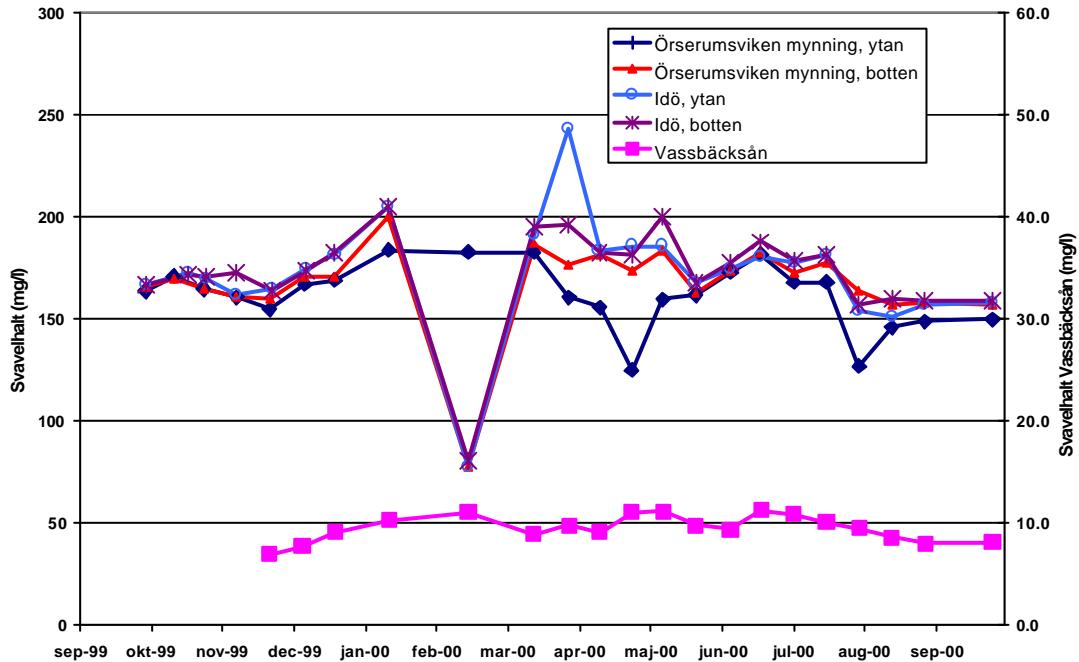
Havsvikar i Östersjön brukar ha goda syreförhållanden ned till ett djup som motsvarar två gånger siktdjupet. Örserumsviken är grund (medeldjup 2,2 m, maxdjup ca 5 m) och siktdjupet uppskattas till i storleksordningen 2-4 m baserat på mätningar i liknande vikar längs Östersjökusten (SMHI, 1998). Därför kan goda syreförhållanden förväntas i större delen av vattenmassan. En muddring med tillhörande uppgrumling kan dock förväntas leda till en försämring av siktdjupet.

Inströmmande vatten från Vassbäcken har järnhalter mellan 200 och 650 µg/l, medan halterna i havsvattnet är betydligt lägre 2 – 20 µg/l. I Örserumsvikens mynning varierade järnhalterna i ytvattnet kraftigt under mätperioden. Under långa perioder var halten runt 20 µg/l, men var under våren och sommaren 2000 uppe i maximala halter kring 140 µg/l. Vid uppmätning av de höga järnhalterna noterades även en sänkning i salinitet och sulfathalt, vilket indikerar att mätningar gjorts vid perioder med utströmmande sötvatten. Järnhalterna i bottenvattnet i mynningen varierade mindre, mellan 5 – 40 µg/l, men var genomgående högre än vid Idö.



Figur 2.2 Järnhalter i vattnet ($\mu\text{g/l}$). Separat axel för Vassbäcksån.

Svavelhalterna i inströmmande vatten från Vassbäcksån är genomgående låga (7 - 11 mg/l). Halterna vid Idö ligger mellan 150 - 200 mg/l (utom vid ett tillfälle våren 2000 då värdet endast var ca 75 mg/l).



Figur 2.3 Totalsvavelhalter i vattnet (mg/l). Separat axel för Vassbäcksån.

Tabell 2.2 Analyser av kvicksilver och metylkvicksilver i vatten.

DATUM	STATION	DJUP	tot-Hg ng/l ofiltrerat	tot-Hg ng/l filtrerat	Met-Hg ng/l ofiltrerat	Andel MeHg %	Part-Hg %	POC mg/l
Inre viken								
1996-08-03	ÖIY	Ytvatten	17.46*	0.80	0.08	0.46	95	0.50
1996-08-03	ÖIY	Ytvatten	17.95*	1.34	1.13	6.30	93	0.50
2000-08-24	ÖIY	Ytvatten	8.38					
2000-08-24	ÖIY	Ytvatten	6.21					
2000-09-04	ÖIY	Ytvatten	15.7	0.57			96	
2000-09-04	ÖIY	Ytvatten	13.7	0.57			96	
2000-11-14	ÖIY	Ytvatten	13.0	1.25			90	
2001-03-30	ÖIY	Ytvatten	9.48		0.26	2.7		
2001-05-08	ÖIY	Ytvatten	9.41		0.27	2.9		
2001-05-08	ÖIB	Bottenvatten	52.1		0.57	1.1		
Mellan viken								
1996-08-03	ÖMY	Ytvatten	9.64*	0.58	0.11	1.1	94	0.50
1996-08-03	ÖMY	Ytvatten	10.5*	1.45	1.23	11.7	86	0.50
2001-04-19	ÖM	0.75	9.50		0.26	2.7		
2001-05-08	ÖM	0.3	9.91		0.25	2.5		
2001-06-19	ÖM	0.7	4.01		0.39	9.7		
2001-07-10	ÖM	1	8.75		1.10	12.6		
2001-08-14	ÖM	1	5.8		0.35	6.0		
2001-09-04	ÖM	1	3.3		0.38	11.5		
2001-10-16	ÖM	1	2.4		0.23	9.6		
2001-11-15	ÖM	1	10.0		0.11	1.1		
2001-12-12	ÖM	0.75	1.7		0.03	1.8		
Yttre viken								
1996-08-03	ÖYY	Ytvatten	7.14*	0.60	0.10	1.4	92	0.50
1996-08-03	ÖYY	Ytvatten	8.39*	1.85	0.81	9.6	78	0.50
2000-08-31	ÖYY	Ytvatten	3.92	0.57			86	
2000-08-31	ÖYY	Ytvatten	3.34	0.51			85	
2000-11-15	ÖYY	Ytvatten	3.85	1.42			63	
2000-11-15	ÖYY	Ytvatten	3.99	1.76			56	
2001-03-30	ÖYY	Ytvatten	2.91		0.21	7.2		
2001-03-30	ÖYB	Bottenvatten	2.04		0.19	9.3		
2001-04-19	ÖIS	0.3	2.90		0.21	7.2		
2001-04-19	ÖIB	Bottenvatten	2.1		0.19	9.3		
2001-05-08	ÖIS	0.3	7.55		0.22	2.9		
2001-05-08	ÖIB	Bottenvatten	7.0		0.16	2.3		
2001-06-19	ÖIS	0.3	5.76		0.25	4.3		
2001-06-19	ÖIB	Bottenvatten	8.5		0.20	2.4		
2001-07-10	ÖIS	0.3	7.20		0.37	5.1		
2001-07-10	ÖIB	Bottenvatten	4.9		0.35	7.2		
2001-08-14	ÖIS	0.3	5.90		0.26	4.4		
2001-08-14	ÖIB	Bottenvatten	3.8		0.35	9.2		
2001-09-04	ÖIS	0.3	3.60		0.25	6.9		
2001-09-04	ÖIB	Bottenvatten	4.7		0.12	2.5		
2001-10-16	ÖIS	0.3	2.10		0.12	5.7		
2001-10-16	ÖIB	Bottenvatten	3.1		0.07	2.3		
2001-11-15	ÖIS	0.3	10.00		0.07	0.7		
2001-11-15	ÖIB	Bottenvatten	5.7		0.07	1.2		
2001-12-12	ÖIS	0.3	2.11		0.10	4.7		
2001-12-12	ÖIB	Bottenvatten	0.8		0.09	11.2		
Utanför viken								
1996-08-03	utanför	Ytvatten	2.80*	0.37	nd		86.79	0.50
1996-08-03	utanför	Ytvatten	2.68*	0.25	nd		90.67	0.50
Referens								
1996-08-03	ref	Ytvatten	0.36*	0.15	0.1		58.33	0.50
1996-08-03	ref	Ytvatten	0.48*	0.19	nd		60.42	0.50

* Hg-ofiltrerat är uträknad mha sedimentfällmaterialet och POC

2.3 Kemiska förhållanden i sedimenten

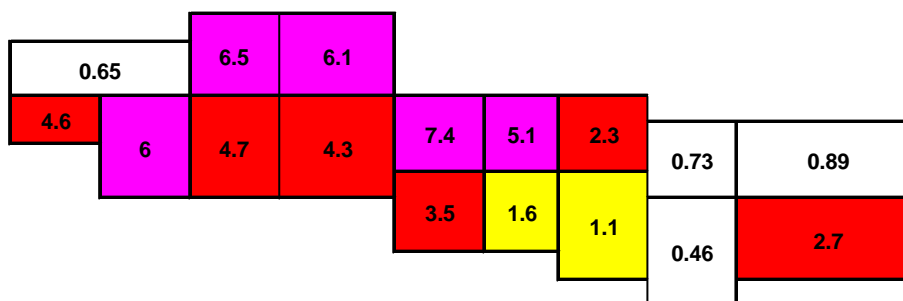
I de undersökningar som utförts inför saneringen har samlingsprov tagits från de olika delområdena uppdelade i djupintervall på 20 cm. Proverna har analyserats med avseende på halten av tungmetaller, svavel, glödförlust och torrsubstans i sedimenten. I den inre viken har prov tagits ned till 80 cm sedimentdjup och i den yttre viken ned till 60 cm.

2.3.1 Kvicksilver

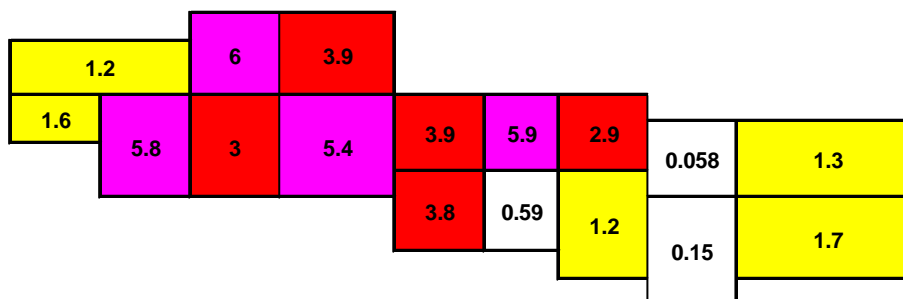
Halten kvicksilver i sedimenten är i storleksordningen <1 – 8 mg/kg TS, med en medelhalt på ca 2,5 mg/kg TS, se figur 2.4. De högsta halterna finns i delområdena 3, 4, 6, 7, 8 och 10.

Halter av kvicksilver (mg/kg)

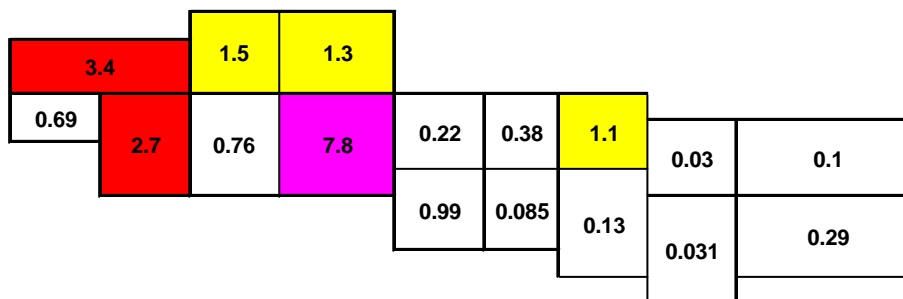
0-20 cm



20-40 cm



40-60 cm



Figur 2.4 Halt av kvicksilver i mg/kg på olika sedimentdjup i de olika delområdena. Se även karta i figur 1.2.

Stockholms universitet (Axelsson *m fl*, 1998) har mätt halten metylkvicksilver i sedimenten i fyra provpunkter i viken samt två punkter utanför viken, se tabell 2.3. Andelen metylkvicksilver av totalkvicksilver varierar mellan 0,2 och 2%. Den högsta andelen har observerats i de provpunkter som ligger i mittersta delen av viken och i den yttre delen av viken, medan andelen i den inre delen av viken är lägre. Halten metylkvicksilver har också analyserats i material från sedimentfällor. Andelen metylkvicksilver var generellt högre än i de analyserade sedimenten, mellan 2,5% och 10% för de fällor som låg inne i viken. Även i detta fall var andelen lägst för den fälla som ligger längst in i viken.

Att andelen metylkvicksilver är högre i materialet från sedimentfällorna än i sedimenten beror troligen på en utspädningseffekt i sedimenten. Sedimentanalyserna avser 10 cm långa proppar och metylkvicksilver är vanligen koncentrerat till den övre delen av sedimenten. Det som uppmäts i materialet från sedimentfällorna bedöms vara mer representativt för halterna i de översta centimetrarna av sedimentet.

Tabell 2.3 Analyser av metylkvicksilver i sediment och sedimentfällematerial.

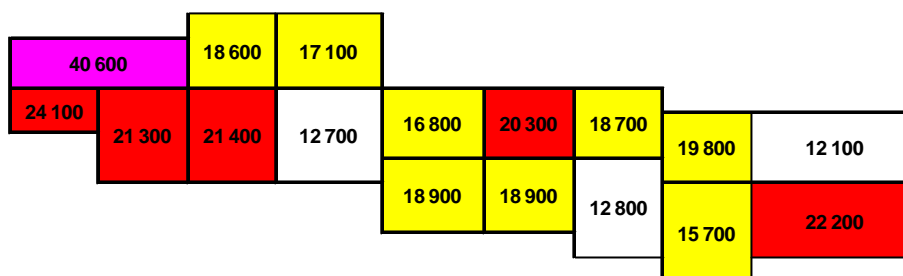
Prov	Delområde	Total Hg (mg/kg)	Metyl Hg (mg/kg)	Andel MeHg
Sed 7	Inre viken	8,6	0,0199	0.23%
Sed 16	Inre viken	6,2	0,0346	0.56%
Sed 22a	Mitten av viken	4,2	0,0814	1.94%
Sed 36	Yttre viken	2,5	0,0363	1.45%
Sed 43	1,6 km utanför	1,9	0,0154	0,81%
Sed 51	2,5 km utanför	0,8	0,026	3,25%
Fälla 1	Inre viken	7,5	0,182	2,43%
Fälla 2	Mitten av viken	4	0,264	6,60%
Fälla 3	Yttre viken	2,5	0,258	10,32%
Fälla 4	Utanför viken	0,67	0,0213	3,18%
Fälla 5	Referens	0,06	0,004	6,67%

2.3.2 Järn, mangan och svavel

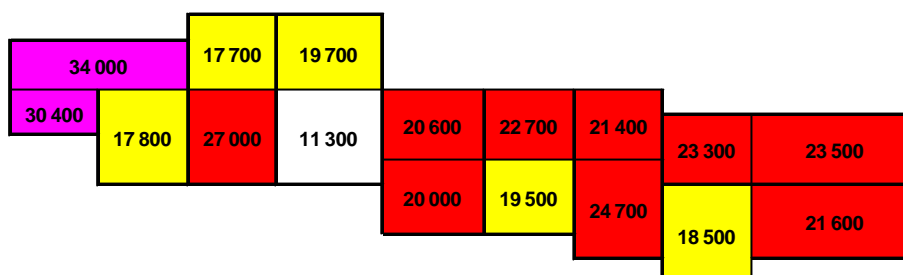
Halterna av järn i sedimenten ligger mellan cirka 10 000 och 40 000 mg/kg, där de högsta halterna återfinns i den innersta delen av viken, se figur 2.5. Halterna av svavel ligger mellan 8000 och 34 000 mg/kg, också i detta fall återfinns de högsta halterna i den innersta delen av viken, se figur 2.6. En tydlig korrelation finns mellan svavel och järn i sedimentproven, se figur 2.7. Molkvoten mellan S och Fe varierar mellan 1,2 och 2,0. Molkvoterna i den inre viken (medelvärde i skiktet 0-20 cm är 1,78) är större än de i den yttre viken (medelvärde i skiktet 0-20 cm är 1,32), se figur 2.8.

Halt av järn (mg/kg)

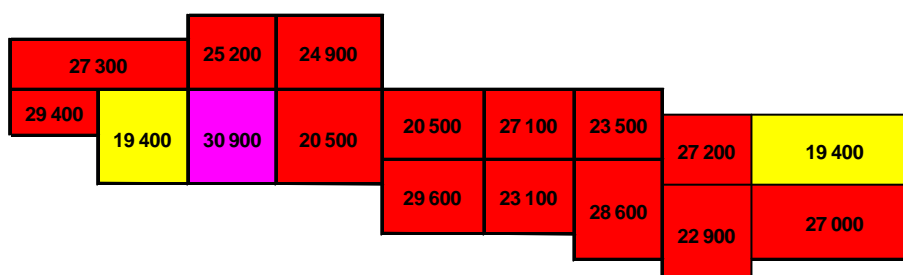
0-20 cm



20-40 cm



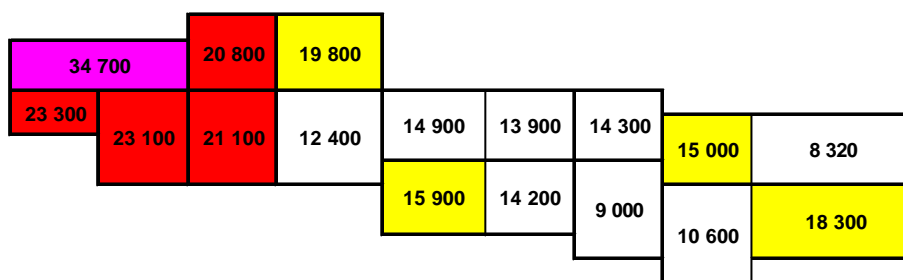
40-60 cm



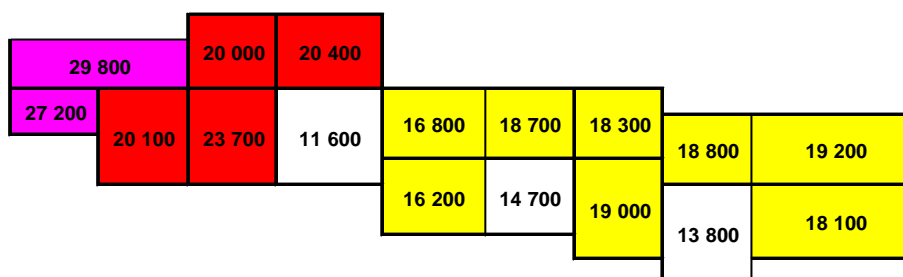
Figur 2.5 Halt av järn i mg/kg på olika sedimentdjup i de olika delområdena.

Svavelhalt (mg/kg)

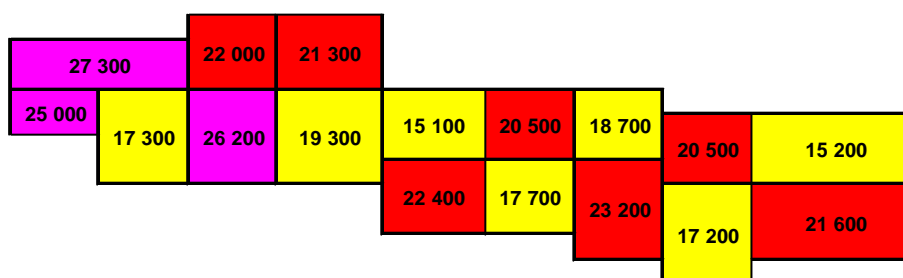
0-20 cm



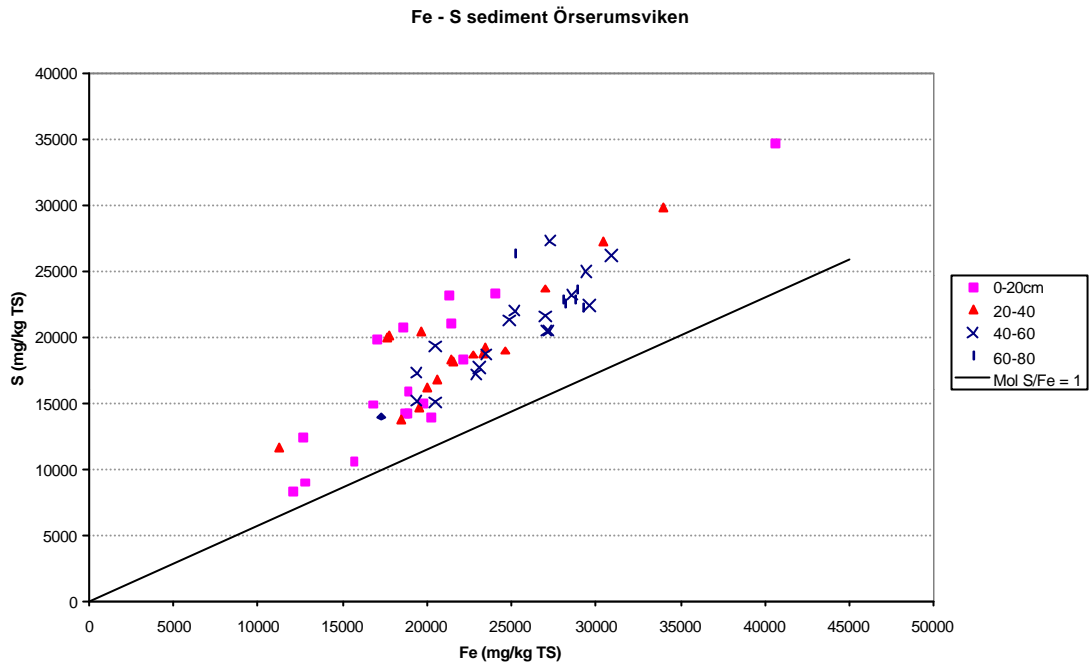
20-40 cm



40-60 cm

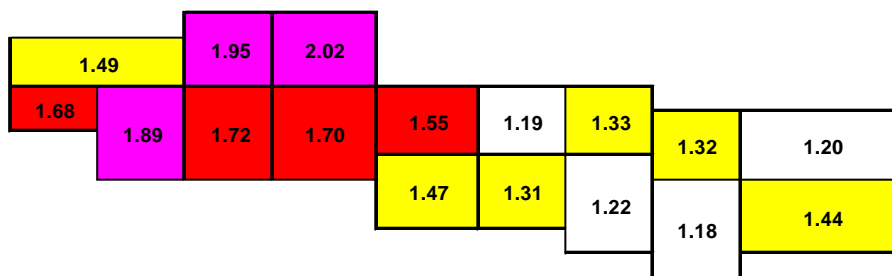


Figur 2.6 Halt av svavel i mg/kg på olika sedimentdjup i de olika delområdena.

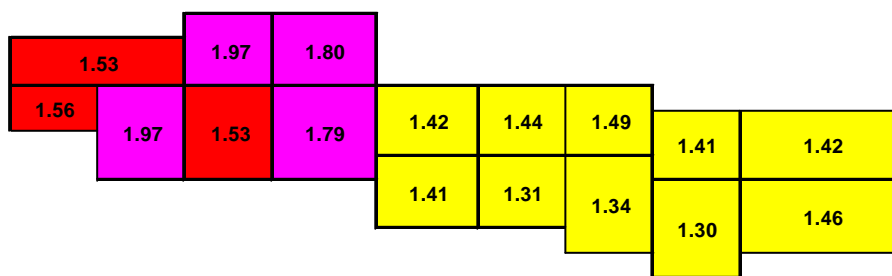


Figur 2.7 Korrelation mellan svavel och järn i sedimentprov från Örserumsviken.

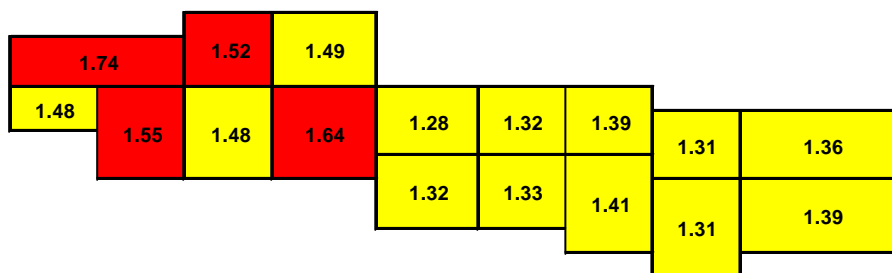
0-20 cm



20-40 cm



40-60 cm

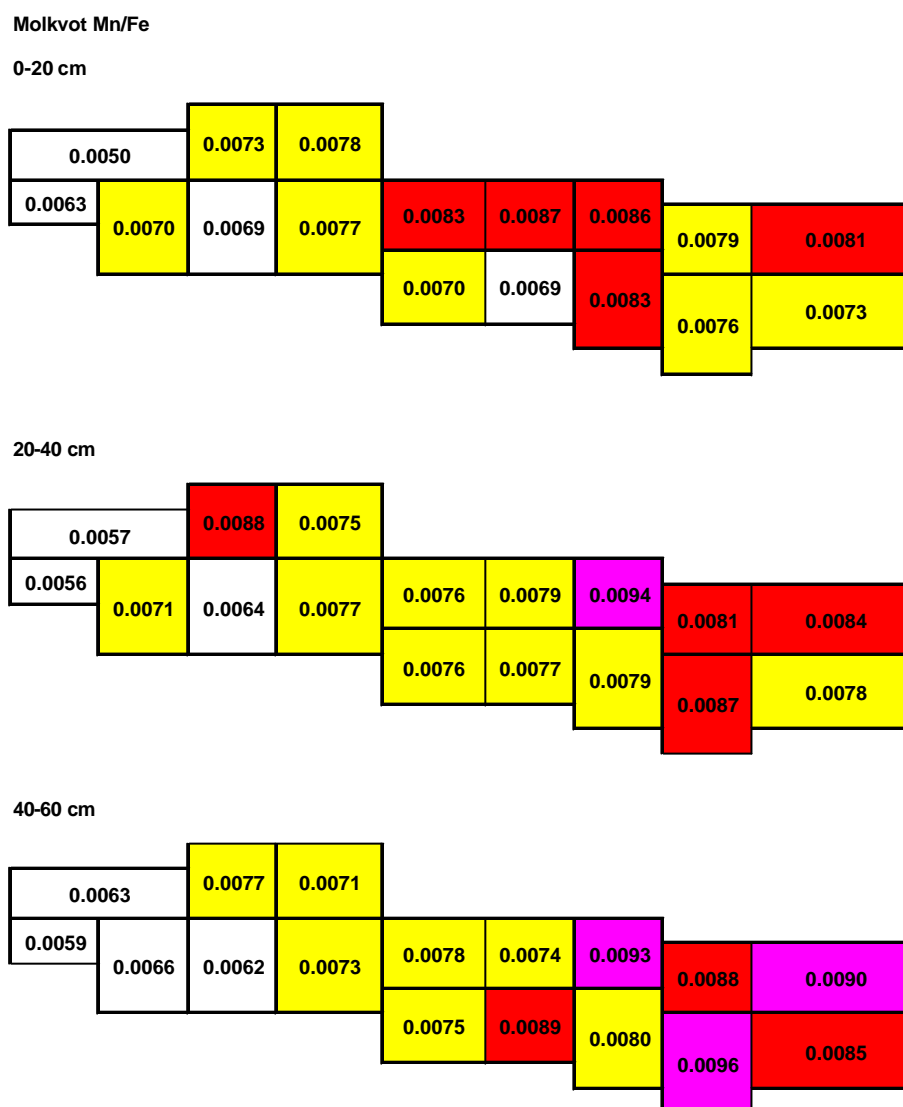


Figur 2.8 Molkvot S/Fe på olika sedimentdjup i de olika delområdena.

Skillnaden i molkvoten svavel/järn mellan inre och yttre viken har tolkats som en ökad fastläggning av svavel i den inre viken. För de halter som förekommer i havsvatten och vattendrag är bildning av svavelhaltiga partiklar endast möjlig i syrefattiga miljöer, där i första hand havsvattnets innehåll av sulfatjoner kan reduceras till sulfidjoner och fällas ut som järnsulfidpartiklar. Trots att tillförseln av sulfat sker via inströmmande havsvatten i mynningsområdet är svavelhalten i sedimenten betydligt högre i vikens inre delar. Denna ackumulation av svavel i de inre delarna av viken styrs sannolikt av gynnsamma kemiska betingelser för svavelreduktion. Den starka korrelationen mellan svavel och järn ger ytterligare argument för denna tolkning.

Skillnader mellan de olika delarna av viken observeras också i molkvoten mangan/järn och i innehållet av organiskt material mätt som glödförlust. Molkvoten mangan/järn är högst i de yttre delarna av Örserumsviken (se figur 2.9). En möjlig förklaring till detta kan vara en högre syresättning i de yttre delarna av viken än i de inre delarna. Mangan kräver högre syrehalt än järn för att motstå upplösning genom reduktion. Vid reduktion av svåröslig (partikulär) mangandioxid bildas lättlösligt tvåvärt mangan. Om syrehalten är lägre i de inre delarna av viken kan detta leda till upplösning av mangan. Om samtidigt syrehalten i vikens yttre delar är högre, kan en omfördelning av mangan ske genom att det löses upp i vikens inre del och sedan återutfälls i de yttre delarna. Om järnet inte påverkas i samma grad, se vidare diskussioner nedan, så skulle detta kunna leda till en minskad mangan/järn-kvot i vikens inre delar medan den skulle öka i vikens yttre delar.

En jämförelse av svavel/järn-kvoterna i de ytliga sedimenten (figur 2.8) och halten organiskt material, mätt som glödförlust (figur 2.10) visar en mycket god korrelation. Detta ger stöd för tolkningen att nedbrytning av organiskt material förbrukar syre varvid syrefria förhållanden skapas, främst i vikens inre delar. Vid syrefria förhållanden ombildas sulfat till sulfid. Järn och mangan reduceras och löses upp då nedbrytningen av det organiska materialet fortsätter under anaeroba förhållanden. Det upplösta järnet reagerar med sulfid och återutfälls som järnsulfidpartiklar. Mangan transporteras bort av vattnet i löst form. Då det manganhaltiga vattnet blandas med syrehaltigt vatten i vikens yttre delar kan det åter oxideras och fällas ut som partiklar. Förutsättningarna för att även bottenvattnet ska förbli syresatt är större i vikens yttre delar till följd av den höga omsättningen av vatten vid vattenståndsvariationer och genom vindpåverkan.

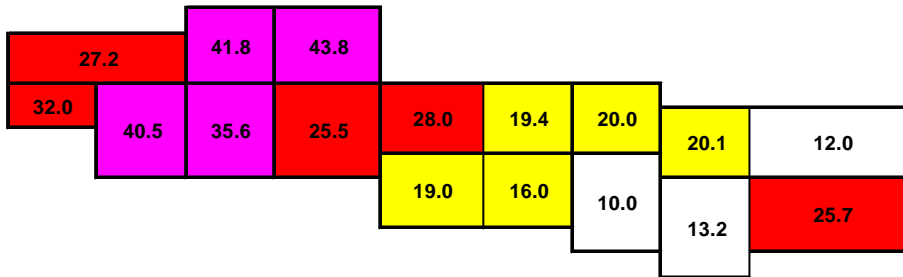


Figur 2.9 Molkvot Mn/Fe på olika sedimentdjup i de olika delområdena.

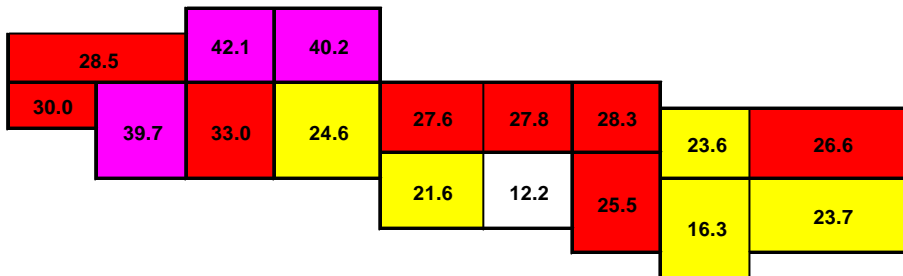
Halten organiskt material mätt som glödförlust är väsentligt högre i den inre viken än i den yttre, se figur 2.10.

Glödförlust i procent

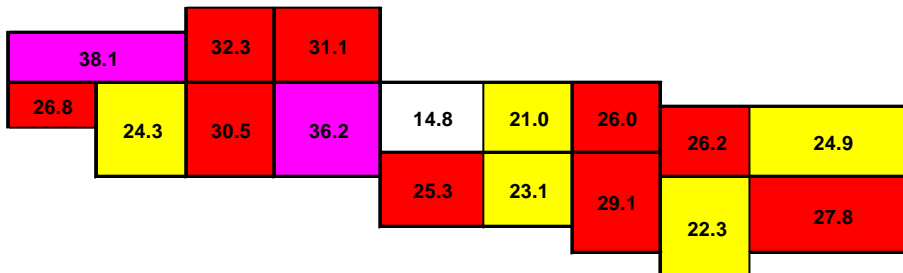
0-20 cm



20-40 cm



40-60 cm



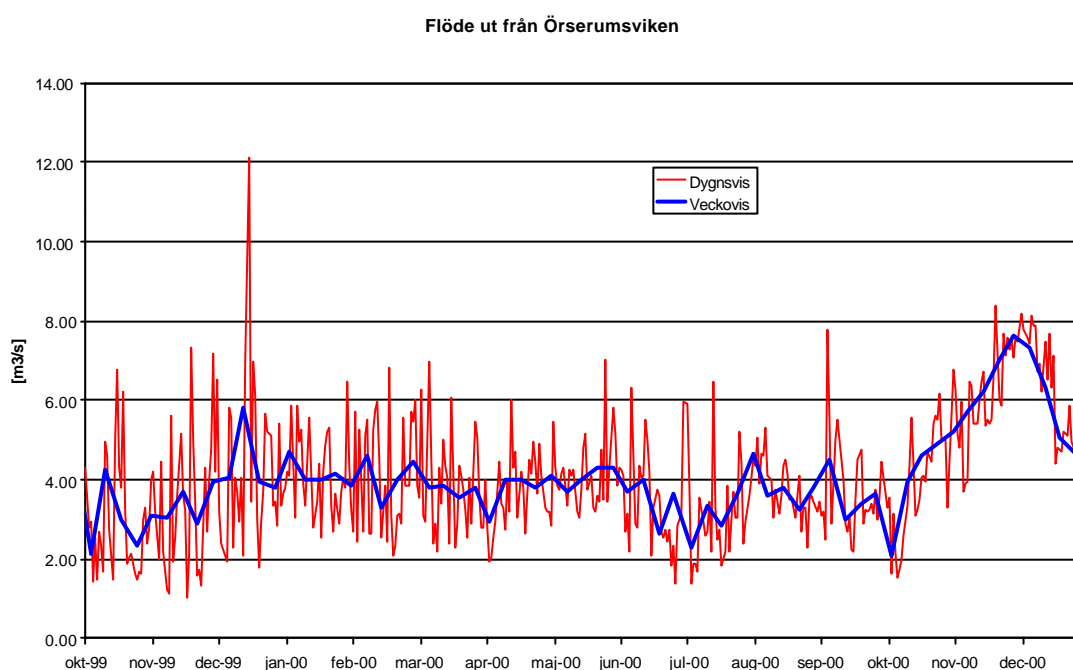
Figur 2.10 Glödförlust i procent av torrsubstans på olika sedimentdjup i de olika delområdena.

Den lägre andel av metylkvicksilver i sedimenten i den inre viken som noteras i mätningarna beror sannolikt på att möjligheten att binda metylkvicksilver i sedimenten i den inre viken är lägre på grund av det högre svavelinnehållet och syrefria förhållanden långt upp i sedimenten. Frånvaron av järn och manganoxider innebär att metylkvicksilver frigörs från sedimenten. Sulfidhalterna är sannolikt även högre vilket hämmar bildningen av metylkvicksilver.

3 Effekter av avstängning av Örserumsviken

3.1 Vattenomsättning i Örserumsviken

Vattenomsättningen i Örserumsviken under perioden 1/10-1999 – 31/12 2000 har beräknats av SMHI med en tredimensionell modell. Modellen tar hänsyn till vattenströmning orsakad av vind, vattenståndsskillnader och pga inflödet från Vassbäckån. Resultat som redovisats är flödet in i och ut ur Örserumsviken vid mynningen, flödet mellan den inre och yttre delen av Örserumsviken, uppehållstiden för vattnet i Örserumsviken samt hastighetskomponenten i x-led och y-led i Örserumsvikens mynning på 0,7 meters djup. Data finns redovisade i medelvärde per 20 minuter, dygn, vecka och månad. I figur 3.1 redovisas uppskattat bruttoflöde ut ur Örserumsviken som dygnsmedelvärde och veckomedelvärde.



Figur 3.1 Dygnsmedelvärden och veckomedelvärden på beräknat bruttoflöde ut ur Örserumsviken.

De beräknade vattenflödena har använts för att uppskatta omsättningstiden i Örserumsviken. Under perioden erhålles en medeluppehållstid på 2,5 dygn. Dygnsmedelvärdet på omsättningstiden varierar mellan 1 och 12 dygn och veckomedelvärdet varierar mellan 1,3 och 7 dygn.

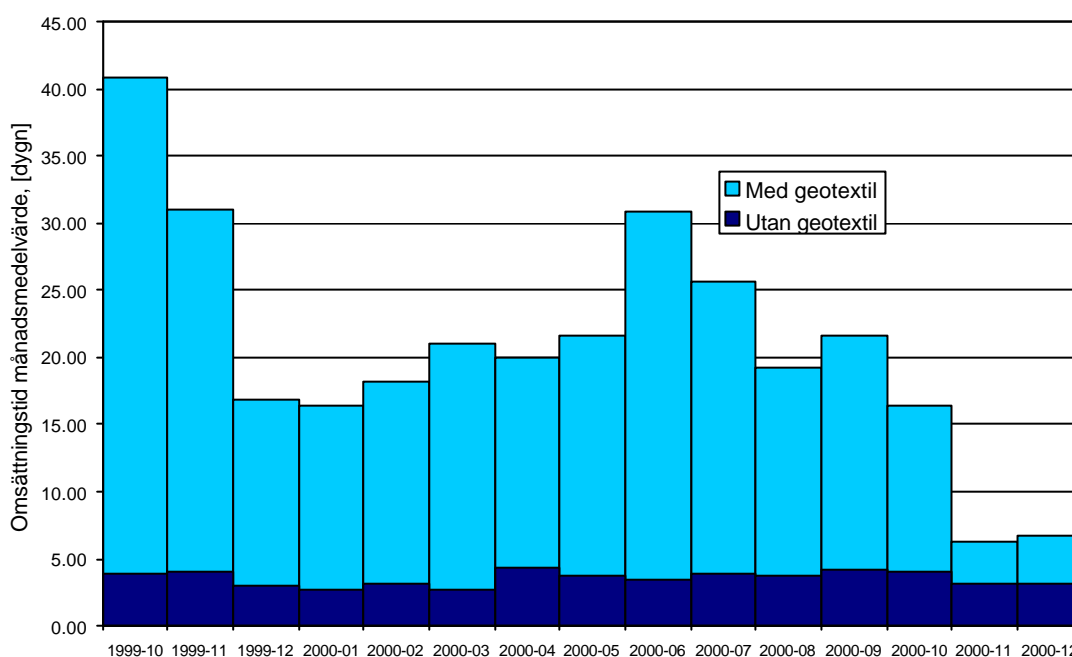
3.2 Uppskattning av vattenutbyte vid avskärmning

Vid muddringsarbetena i viken skärmas mynningen av med en geotextilskärm. Skärmen har en längd på ca 115 m och förankras väl i botten. Skärmen är genomsläpplig för vatten men kommer att ge ett motstånd som kan förväntas minska vattenutbytet mellan Örserumsviken och havet. En uppskattning av hur stort vattenutbytet kan tänkas bli har gjorts baserat på de dygnsmedelflöden som SMHI beräknat under perioden 1/10-1999 – 31/12-2000. Uppskattningen bygger på en hydraulisk konduktivitet hos skärmen på 0,21 m/s och en tjocklek på 3,2 mm. Grundantagandet är att den rörelseenergi som vattnet

har för situationen utan skärm omvandlas delvis till lägesenergi för alternativet med en skärm (Bernoullis ekvation). Detta ger upphov till en tryckgradient över skärmen som ger ett vattenflöde.

Vattenhastigheten för fallet utan skärm har beräknats utifrån ingående flöde fördelat över en tvärsnittsarea på ca 150 m². I nästa steg har vattenhastigheten korrigerats för effekten av skärmen och ett flöde beräknats över tvärsnittsarean. Det utgående flödet har beräknats som summan av det korrigerade ingående flödet plus flödet från Vassbäcksån som inte påverkas av skärmen.

De korrigerade dygnsmedelflödena ger ett medelvärde på omsättningstiden i Örserumsviken för fallet med en avskärmning på 16 dygn med ett minvärde på 3 dygn och ett maxvärde på 281 dygn. Om istället månadsmedelvärden används erhålls en minsta omsättningstid på 6 dygn och en högsta omsättningstid på 41 dygn, se figur 3.2.



Figur 3.2 Månadsmedelvärden på omsättningstid (dygn) med respektive utan avskärmning av mynningen med geotextil.

3.3 Kemiska förhållanden i Örserumsviken vid avskärmning

För att uppskatta hur de kemiska förhållandena i Örserumsviken förändras vid en avskärmning av mynningen har en enkel boxmodell satts upp. I modellen har viken delats in i tvådelar: den inre viken och den yttre viken. Antagande om ytor och volymer anges i tabell 3.1.

Tabell 3.1 Ytor, volymer och medeldjup använda i beräkningarna.

	Yta (m ²)	Volym (m ³)	Medeldjup (m)
Inre viken	140 000	210 000	1,52
Yttre viken	220 000	650 000	2,95
Summa	360 000	860 000	2,39

Två situationer har modellerats där den första (Nuläge) motsvarar förhållandena under den period som täcks av SMHIs beräkningar. I den andra situationen har vattenflödena vid vikens utlopp korrigerats för en avskärmning av vikens mynning. Vidare antas att förhållandet mellan flödet i utloppet och flödet mellan inre och yttre viken är detsamma för nuläget och fallet med avskärmning. I modellen har medelvärden av vattenflöden använts, se tabell 3.2. Utflödet från Vassbäcksån antas vara detsamma i båda fallen.

Tabell 3.2 Vattenflöden (m^3/s) för beräkningar med boxmodell.

	Nuläge	Avskärmning
Vassbäcksån	0.24	0.24
Inre-Yttre		
Ut	2.86	0.49
In	2.62	0.25
Netto	0.24	0.24
Utlopp		
Ut	4.06	0.61
In	3.82	0.37
Netto	0.24	0.24

Tabell 3.3 Beräknad salinitet, järnhalt och svavelhalt i inre och yttre Örserumsviken baserat på uppmätta halter i Vassbäcksån och omgivande hav.

	Nuläge	Avskärmning
Salinitet (o/oo)		
Vassbäcksån	0	0
Inre	5.8	2.1
Yttre	6.3	4.1
Hav	6.7	6.7
Järn (ug/l)		
Vassbäcksån	370	370
Inre	57	255
Yttre	29	150
Hav	8	8
Svavel (mg/l)		
Vassbäcksån	9	9
Inre	152	60
Yttre	165	110
Hav	175	175

Modellen har använts för att beräkna salinitet samt halter av järn och svavel i Örserums-viken med respektive utan avskärmning. I beräkningarna tas hänsyn till inflödande vatten från Vassbäcksån och utbyte med havet, men ej någon växelverkan med sedimenten eller övriga landområden. Resultaten visar att vid en avskärmning kan saliniteten förväntas sjunka, järnhalterna öka och svavelhalterna sjunka, se tabell 3.3.

3.4 Syreförbrukning på grund av spill vid muddring

Modellen över Örserumsviken har använts för att beräkna effekten av spill vid muddringen. Beräkningarna baserar sig på maximal avverkningsgrad vid muddringen och en konservativ uppskattning av det spill som uppkommer vid muddringen. Avverkningen antas vara 200 m³/h och arbetet antas pågå under 16 timmar per dygn, pga praktiska svårigheter och tillgänglig kapacitet för avvattning är detta en överskattning av den verkliga avverkningen. Den torra bulkdensiteten de muddrade sedimenten har ansatts till 200 kg/m³ vilket ger en avverkning på 640 000 kg/dygn. Med ett antaget spill på 0,5% ger detta en tillförsel på 3200 kg/dygn. Detta uppskattas vara ca 3 gånger bruttosedimentation innan saneringen (Elert *m fl*, 2000).

Den största delen av det uppslammade materialet kommer att återsedimentera i viken. Halten av suspenderat material i inre respektive yttre viken har beräknats med antagande om en fallhastighet på det uppgrumlade materialet på 0, 0,5, 1 respektive 1,5 m/dygn. I tabell 3.4 redovisas vilka halter av suspenderat material som kan förväntas vid muddring i inre respektive yttre viken.

Tabell 3.4 Beräknade halter suspenderat material (mg/l) vid muddring med 0,5% spill samt andel återsedimenterat i de olika delarna.

Fallhastighet (m/d)	Muddring inre viken				Muddring yttre viken			
	Halt susp (mg/l)		Andel åter-sedimenterat		Halt susp (mg/l)		Andel åter-sedimenterat	
	Inre	Yttre	Inre	Yttre	Inre	Yttre	Inre	Yttre
0	108	63	0%	0%	33	63	0%	0%
0.5	30	7	65%	25%	4	19	9%	63%
1	18	2,8	78%	19%	1,6	11	7%	77%
1.5	13	1,5	84%	15%	1	8	6%	83%

Med den omsättning som förväntas vid en avskärmning av viken beräknas det maximala spillet som kan uppkomma i samband med muddringen ge en halt suspenderat material på 10-30 mg/l i den del av viken som muddras och halter upp emot 7 mg/l i den del som inte muddras. Vid beräkning av andel återsedimenterat material har ingen hänsyn tagits till att partiklar stoppas effektivt av den geotextil som skärmar av vikens mynning.

Uppgrumling av sediment i vattenmassan kan leda till en förbrukning av syre. En beräkning av syreförbrukningen har gjorts dels baserat på teoretisk förbrukning på grund av oxidation av organiskt material, järn och svavel i sedimentet och dels baserat på uppmätta värden för syreförbrukning i olika sediment från USA (Lee and Jones, 1999).

Den teoretiska beräkningen ger ett övre tak för syreförbrukningen och baserar sig på att 10% av det organiska materialet i sedimentet är nedbrytbart i vattenmassan, samt att 100% av det järn och svavel som finns i sedimentet kan oxideras. Med det uppskattade spillet på 3200 kg/dygn skulle detta ge en förbrukning av 240 kg O₂ per dygn. Med en ursprunglig syrgas halt på 10 mg/l motsvarar detta 2,8% av syreförrådet i vattenmassan. Nedbrytning av organiskt material och oxidation av svavel står tillsammans för ca 96% av syreförbrukningen. Undersökningar av syreförbrukningen av sediment visar att endast en mindre del av den teoretiska syreförbrukningen uppnås (Lee and Jones, 1999). Mätningar utförda på sediment från ett 40-tal platser i USA ger en syreförbrukning i intervallet 0,03 till 1,95 g O₂ per kg sediment (medel 0,95 g/kg), motsvarande mellan 1,3% och 70% av den teoretiska syreförbrukningen. Med en syreförbrukning på 1 g O₂/kg sediment erhålles vid det antagna spillet av 3200 kg/d en förbrukning av 3,2 g O₂ per dygn motsvarande 0,04% av syreinnehålet i vattenmassan.

Den totala inverkan på syreinnehålet på grund av uppgrumling i samband med muddring bedöms vara liten. Däremot kan muddring och återsedimentation av spill innebära att lättillgängligt syreförbrukande material ansamlas vid överytan på sedimenten. Därmed kan syreutarmning uppstå i en zon ovanför sedimentytan som i sin tur kan leda till upplösning av järnoxider.

3.5 Risker för ökade utsläpp av metylkvicksilver under avskärmningen

De förändringar som förväntas uppkomma i samband med avskärmning och muddring bedöms huvudsakligen ha betydelse för frigörelsen av det metylkvicksilver som finns i sedimenten. Effekten på bildningen av metylkvicksilver bedöms vara mindre.

Kvicksilverhalten i det muddrade materialet är i storleksordningen <1 – 8 mg/kg TS, med en medelhalt på ca 2,5 mg/kg TS. Det antagna spillet på 0,5% uppskattas ha ett innehåll av totalt ca 0,5 kg kvicksilver. Beroende på var muddring sker uppskattas spillet kunna ge upp till 24 g kvicksilver per dag med ett medelvärde på ca 8 g/dag.

Stockholms universitet mätte halten metylkvicksilver i sedimenten i fyra provpunkter i viken. Andelen metylkvicksilver av totalkvicksilver varierar mellan 0,2 och 2%. De högsta halterna har observerats i de provpunkter som ligger i mittersta delen av viken och i den yttre delen av viken. Denna tendens finns även i metylkvicksilverhalten i det material som samlats i sedimentfällor. I detta fall är dock andelen metylkvicksilver högre mellan 2,5 och 10%. Detta beror sannolikt på att materialet i sedimentfällorna representerar förhållandena i de översta centimetrarna av sedimentet, där metylkvicksilverhalten är högst.

Det finns en risk att metylkvicksilver frigörs från det material som spills i samband med muddringen när detta återsedimenterar. I det återsedimenterade materialet finns järnoxider med bundet metylkvicksilver som tidigare legat nära sedimentytan. När detta blandas med reducerade sediment som tidigare legat djupare och redoxförhållandena sjunker kan järnoxiderna lösas upp och kvicksilver frigöras. Med antaganden om att 1% av det kvicksilver som ligger i skiktet 0-20 cm (ca 40 kg) är metylkvicksilver och att 0,5% spills i samband med muddringen ger detta ett maximalt tillskott av ca 2 g metylkvicksilver under hela muddringsperioden. Detta beräknas ge ett halttillskott i Örserumsvikens vatten på maximalt ca 0,3 ng/l. De provtagningar som utförts i viken visar på metylkvicksilverhalter i intervallet 0,1 - 1 ng/l. Uppskattningen av halttillskottet baserar sig på att maximal avverkning kan ske under hela muddringsperioden och att

spillet ligger på maximal nivå I beaktande av dessa konservativa antagandena bedöms frigörelse av metylkvicksilver från spill endast ha en marginell effekt på den totala mängden metylkvicksilver i viken.

En annan effekt är eventuellt förändrade redoxförhållanden på grund av årsedimentationen av muddringsspill på ännu ej åtgärdade ytor. Om redoxförhållandena ändras i de övre sedimentlagren skulle detta kunna innebära en ökad frigörelse av metylkvicksilver. Risken bedöms vara störst för årsedimentation i den yttre delen av viken där andelen metylkvicksilver är störst och en större andel kan förmodas vara bunden till järn- eller manganoxider. I den yttre viken beräknas sedimenten innehålla ca 250-500 g metylkvicksilver (1-2% av 25 kg). Enkla beräkningar visar att om metylkvicksilver mobiliseras i sedimenten genom upplösning av järn- eller manganoxider så skulle detta snabbt kunna släppas ut genom diffusion. Det är dock svårt att kvantifiera hur stor andel som kan mobiliseras eftersom information saknas dels med vilken hastighet järn- och manganoxiderna genomgår reduktion och därvid riskerar frisätta metylkvicksilver och dels om metylkvicksilvrets bindning i sedimenten i yttre viken. En andel av metylkvicksilvret kan förväntas att fortsätta att vara bundet till organiskt material eller lermaterial i sedimenten.

4 Effekter vid muddring och avvattning av sediment

4.1 Förutsättningar för oxidation av sedimenten

Vid muddringen skall ett sugmudderverk med liggande skruv användas som kan förse med skärmar för att förhindra grumling. Det muddrade materialet uppskattas få en torrsbstanshalt mellan 5-10% och måste därför avvattnas innan de deponeras. I ett första steg avskiljs grova partiklar med ett rensfilter. Sedan avskiljs sand och grus i en cyklon. För att underlätta avvattningen tillsätts polyelektrolyter i en förtjockare. Slutligen pressas slammet i en silbandspress för att uppnå tillräcklig torrsbstanshalt för deponering. Det avskiljda vattnet renas innan det släpps ut i viken.

Muddringen kommer att ske nivåvis över delområden, vilket innebär att ytligare eventuellt oxiderade sediment kommer att blandas med djupare liggande reducerade sediment. Eftersom endast en mycket liten andel av sedimenten är oxiderade kan reducerande förhållanden förväntas i det muddrade materialet. I samband med muddringen sker också en inblandning med vikens vatten i ett förhållande på ca 1 till 5. Om detta vatten skulle vara fullt syremättat är mängden syre i 5 m³ vatten ca 50 g syre. Eftersom inblandning i första hand sker av syrefattigt bottenvatten bedöms dock syremängden vara väsentligt lägre. Mängden sediment i 1 m³ är ca 200 kg, vilket med en effektiv syreförbrukning på 1 g O₂/kg sediment (se avsnitt 3.4) mer än väl skulle kunna förbruka den syremängd som blandas in.

4.2 Effekt på frigörelse av metylkvicksilver

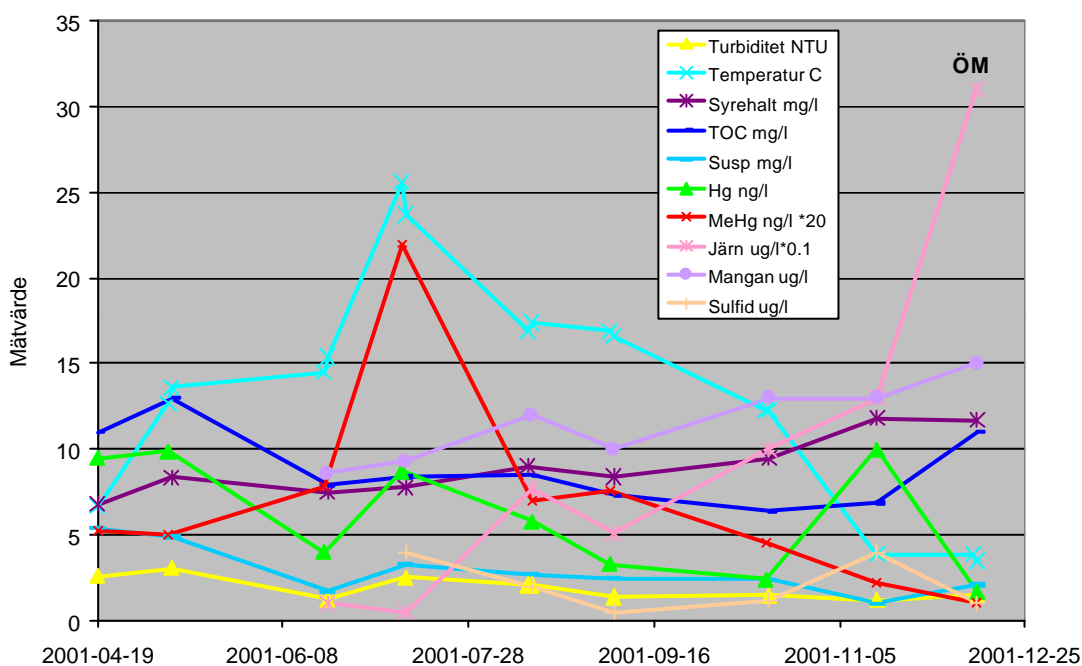
I samband med att oxiderade ytsediment blandas upp med reducerade djupare liggande sediment finns en risk att järn- och manganoxider som binder metylkvicksilver löses upp. Därmed skulle även metylkvicksilver kunna frigöras. I det muddrade sedimentet finns dock gott om annat material (t ex organiskt material) där metylkvicksilver kan fastläggas och därmed finns en stor kapacitet att binda eventuellt metylkvicksilver som frigörs i samband med upplösning av järn- och manganoxider. Det bedöms således att endast en liten ökning av mängden mobilt metylkvicksilver kan ske i samband med muddringen.

Inblandningen av syre i sedimentet kan leda till en mikrobiell aktivitet som bryter ned organiskt material. Detta kan leda till mobilisering av kvicksilver bundet till organiskt material. Till viss del kan även det inblandade syret användas för oxidation av sulfid bundet kvicksilver. Den mängd syre som är tillgänglig räcker dock endast till att bryta ned 1-2 procent av det organiska materialet eller oxidera 1-2 procent av den uppskattade maximala mängd sulfid. Därmed skulle endast en liten andel av det kvicksilver som finns i sedimentet kunna frisättas från de fasta partiklarna. En stor andel av detta kommer troligen åter att fastläggas vid kvarvarande organiskt material eller reagera med kvarvarande järnsulfid.

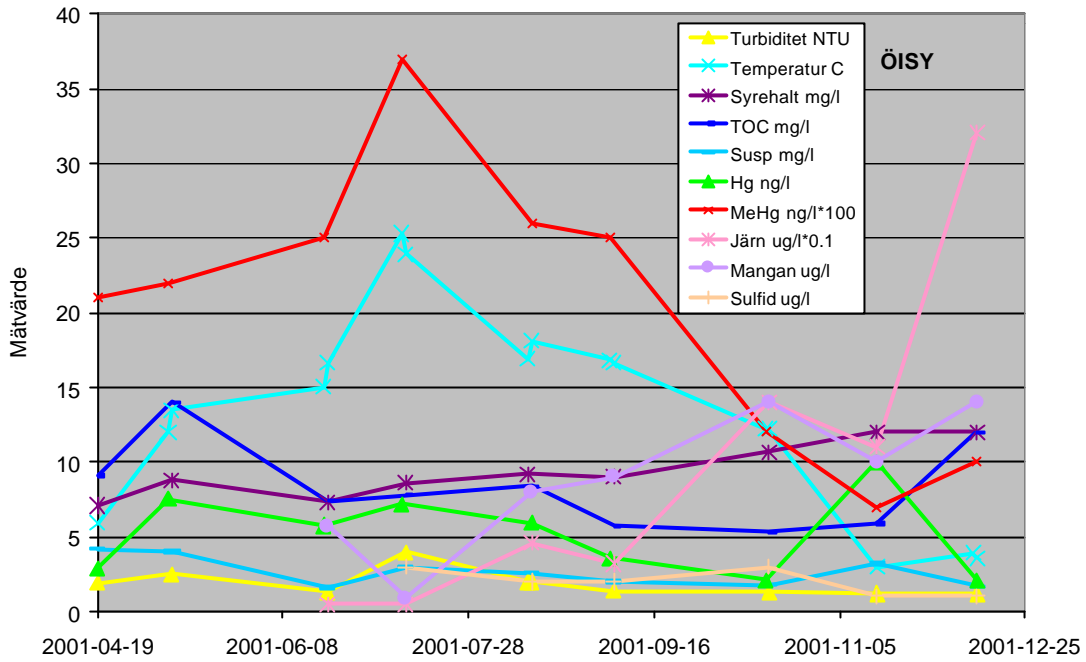
5 Metylkviksilverhalter under 2001

De mätningar som utförts i Örserumsviken under den inledande entreprenadfasen har studerats i syfte att se vilka faktorer som påverkar metylkvicksilverhalterna i vattnet. Under 2001 utfördes vissa provmuddringar i Örserumsviken, från perioden 2001-08-27 till 2001-11-12 avverkades drygt 4000 m³ fast sediment. Vid nio tidpunkter mellan april och december 2001 mättes halten metylkvicksilver i mellandelen av viken (station ÖM), samt i ytvatten och bottenvatten innanför avskärmningen (stationerna ÖISY respektive ÖISB). Under perioden mättes även andra parametrar såsom temperatur, syrehalt, TOC, Susp, totalkvicksilver, järn, mangan, sulfid, mm. I figurerna 5.1 till 5.3 redovisas mätvärden under den aktuella perioden. Observera att halterna järn och sulfid vid vissa provtagningstillfällen ligger under detektionsgränsen (5 respektive 1 µg/l).

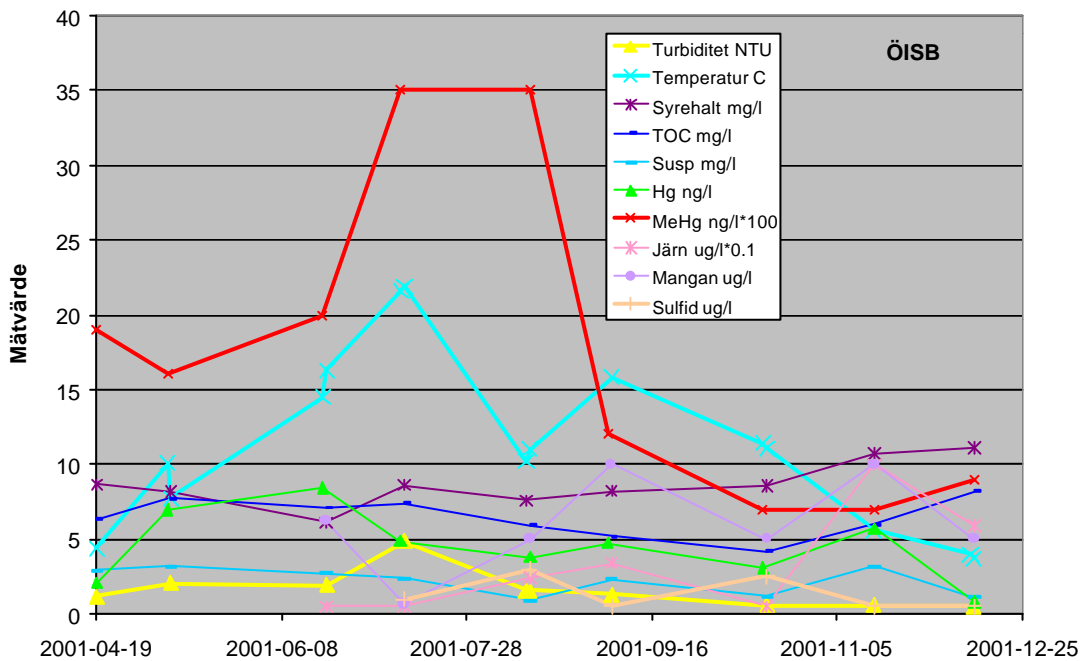
För samtliga mätstationer observeras en markant ökning av halten metylkvicksilver vid mätningen i början av juli. En visuell granskning av graferna visar att halten metylkvicksilver samvarierar i viss grad med bland annat temperatur och turbiditet. En statistisk analys av korrelationen mellan samtliga prover visar att signifikant positiv korrelation ($p < 0,05$) erhålles mellan parametrarna halten metylkvicksilver och temperatur, turbiditet samt sulfidhalt, samt en signifikant negativ korrelation mellan metylkvicksilver, syrehalt och järnhalt, se tabell 5.1. Vad gäller halterna av järn och sulfid har detektionsgränsen använts som värde i de fall denna underskrids.



Figur 5.1 Resultat av mätningar i vatten under 2001 i mellandelen av Örserumsviken (station ÖM).



Figur 5.2 Resultat av mätningar i vatten under 2001 i ytan innanför skärmen vid Örserumsvikens mynning (station ÖISY).

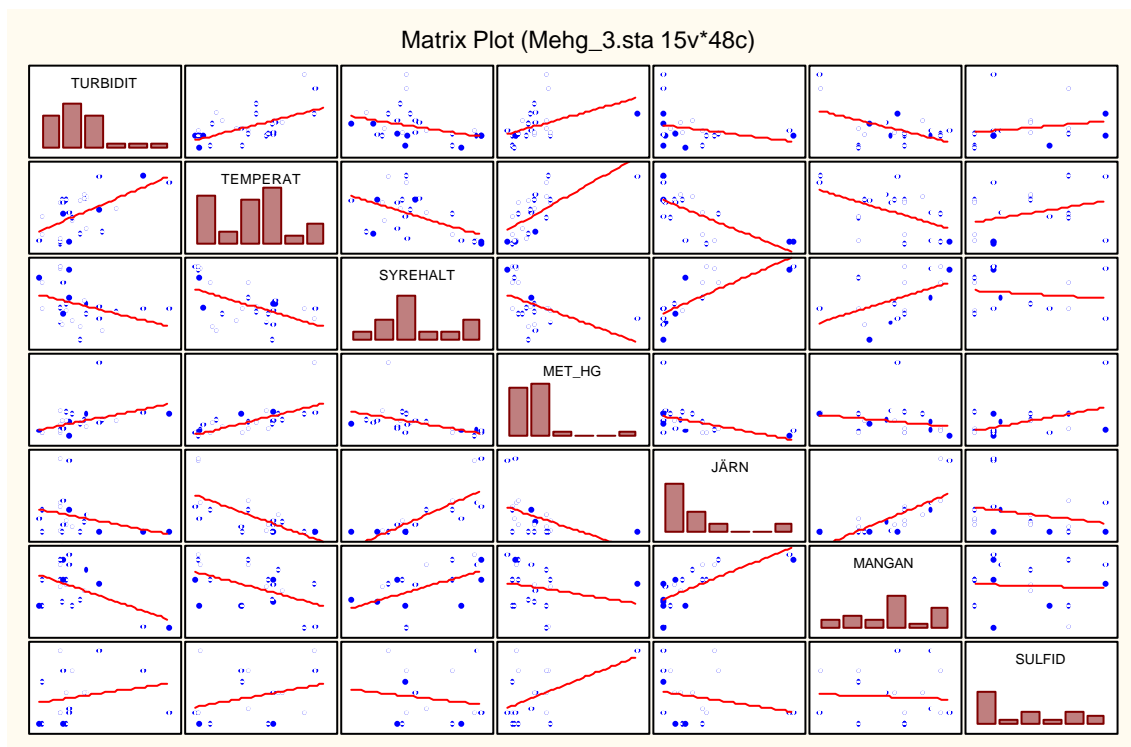


Figur 5.3 Resultat av mätningar i vatten under 2001 vid botten innanför skärmen vid Örserumsvikens mynning (station ÖISB).

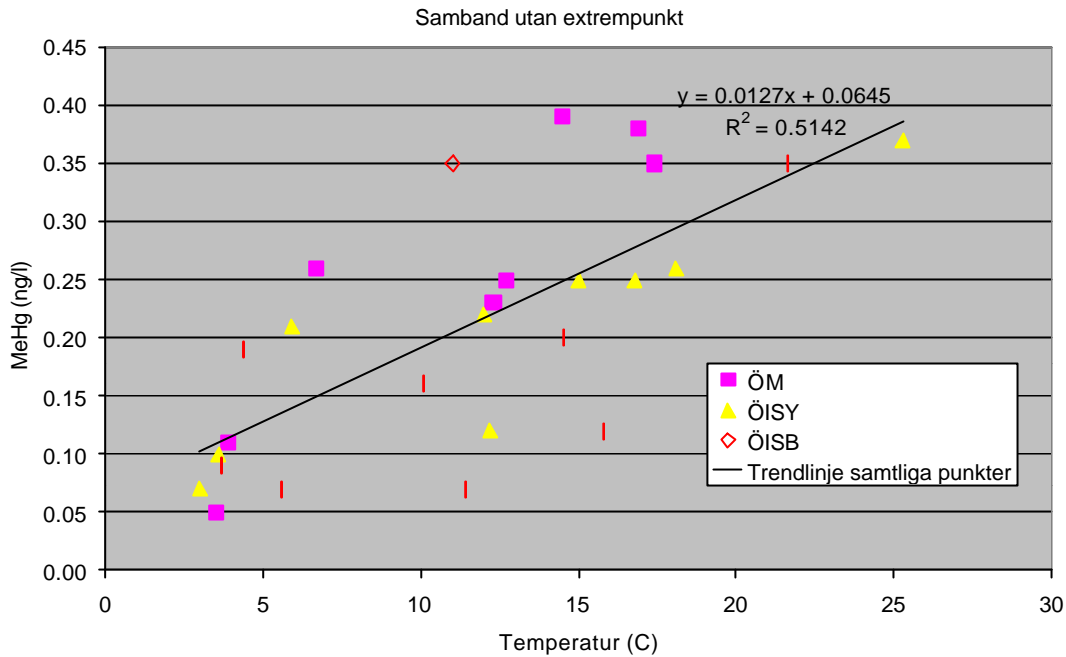
Tabell 5.1 Korrelationsanalys mellan halt metylkvicksilver och andra parametrar från samtliga vattenprover under 2001. Med korrelationskoefficient (Pearson r), antal prover samt signifikansnivå.

Parameter	r	Antal prov	Signifikans
TURBIDIT	0.418	N=27	$p=.030$
TEMPERAT	0.664	N=27	$p=.000$
SYREHALT	-0.439	N=24	$p=.032$
TOC	0.078	N=27	$p=.701$
SUSP	0.178	N=27	$p=.374$
HG	0.26	N=27	$p=.191$
JÄRN	-0.44	N=21	$p=.046$
MANGAN	-0.21	N=21	$p=.361$
SULFID	0.476	N=18	$p=.046$

I figur 5.4 visas en matrisplott som visar korrelationen mellan de olika parametrarna. I figur 5.5 visas även korrelationen mellan metylkvicksilverhalt och temperatur där värdena för de olika stationerna är markerade, samt den extrempunkt som uppmätts vid station ÖM i juli 2001 borttagits.



Figur 5.4 Matrisplott som redovisar sambandet mellan de olika parametrarna turbiditet, temperatur, syrehalt, metylkvicksilver, järn, mangan och sulfid.



Figur 5.5 Sambandet mellan metylkvicksilverhalt och temperatur för provtillfällena vid de olika mätstationerna.

En statistisk analys kan visa på samband mellan olika parametrar men klargör i sig inte orsakssambanden. Eftersom systemet med metylkvicksilver, järn och svavel styrs av mikrobiella processer är inverkan av temperaturen plausibel. Ett liknande samband har tidigare rapporterats från undersökningar i Svartsjöarna (Jones och Höglund, 2002). En hypotes som framförs i den studien är att metyleringen är beroende av temperaturen i sedimentöverytan och ökar kraftigt över en viss temperatur. Ytterligare forskning krävs dock för att bättre kunna förklara dessa samband. Den genomförda analysen visar dock att temperatur är en viktig parameter att kontrollera i samband med muddringsarbetena.

6 Förslag på kontrollåtgärder

Med utgångspunkt i de tolkningar av processer som reglerar bildning och frigörelse av metylkvicksilver som redovisas i kapitel 2 och 3 föreslås att fortlöpande kontroller av vattenprover sker i samband med muddringsentreprenaden. Eftersom direkta analyser av metylkvicksilver är tidskrävande bedöms det inte som en lämplig metod för den fortlöpande övervakningen. Analys av metylkvicksilver i sjövattnet bör dock fortlöpande genomföras för långsiktig uppföljning.

De turbiditetsmätningar som utförs i samband med muddringen ger ett mått på siktdjupet och därmed en indikation på hur långt ner i vattenmassan som fotosyntesalger kan bidra till syresättning av vattnet. Vid hög turbiditet ökar risken för att syrehalten sjunker. Den ökade partikelhalten i vattnet bidrar även till syreförbrukningen enligt utredning i kapitel 3.

Andra parametrar av primärt intresse är halterna av järn, mangan och sulfid. Dessa parametrar bör vara möjliga att mäta i fält, även om precisionen inte är i paritet med prover analyserade vid ackrediterade laboratorier. Ökande järn- och manganhalter i bottenvattnet indikerar att reduktion av järn- och manganoxider sker i sedimentet varvid adsorberat metylkvicksilver riskerar att frigöras.

Vid ökande sulfidhalter kan ombildning av järnoxider till järnsulfid bidra till en ökad frigörelse av metylkvicksilver. Sulfidhalten i bottenvattnet är därför en indikator på ökad risk för frisättning av adsorberat metylkvicksilver. Möjligen kan en jonspecifik elektrod användas för sulfidjonmätning, vilket ger möjlighet till fortlöpande mätningar. Den jonspecifika elektroden kan mäta halter ned till ungefär 3 µg/l. Jonspecifika elektroder för sulfid är känsliga för kvicksilver i höga halter, men detta bedöms inte vara ett problem med de halter som kan förekomma i vikens vatten. Därför bör möjligheterna att lösa detta genom kalibrering studeras.

Ett alternativ till analyser av järn, mangan och sulfid kan vara att mäta redoxpotentialen i vattenmassan. Om denna metod väljs föreslår vi att ett program för kalibrering sätts upp och uttestas då redoxmätningar är känsliga för felkällor.

Utredningar utförda under 2002 vid Svartsjöarna (Jones och Höglund, 2002) har pekat på att temperaturen i bottenvattnet är en viktig parameter för metylkvicksilverbildningen. En genomgång av data från de provtagningar som genomförts under de preliminära muddringarna i Örserumsviken under 2001 indikerar ett liknande samband mellan vattentemperatur och metylkvicksilverhalt. Detta samband var inte känt när den preliminära versionen av föreliggande rapport togs fram som underlag för fastställande av kontrollåtgärder. Kontroll av temperatur i muddervattnet föreslås därför som ett tillägg till tidigare kontrollparametrar.

7 Slutsatser

I denna rapport görs en sammanfattande bedömning av riskerna för metylering av kvicksilver i samband med muddringsarbetena i Örserumsviken, Västerviks kommun. Bedömning baserar sig på en genomgång av de allmänna förutsättningarna för metylering av kvicksilver samt de analyser av kvicksilver, metylkvicksilver, järn, mangan och svavel som utförts i området.

En konceptuell modell för bildning och frigörelse av metylkvicksilver har tagits fram baserat på aktuell forskning. Denna modell medger en rimligt konsistent tolkning av fördelningen av järn, mangan, svavel och kvicksilver mellan vikens olika delar. De mätningar som utförts visar på en högre kvot svavel/järn i sedimenten i de inre delarna av viken. Sannolikt beror detta på mer gynnsamma förhållanden för bindning av svavel som sulfid pga tidvis syrefria förhållanden. I de yttre delarna av viken där utbytet med havet är bättre, föreligger istället högre kvoter mangan/järn än i de inre delarna. Detta har tolkats som att en omfördelning av mangan sker varvid mangan som löses ut från sedimenten i de inre delarna återutfälls i den yttre delen av viken.

Effekten av avskärmningen på vattenomsättningen i viken har uppskattas utifrån skärmmaterialens egenskaper och de flöden som beräknats från viken under 2000. Avskärmningen uppskattas leda till en ökning av omsättningstid i viken från 2,5 dygn till 16 dygn i medeluppehållstid.

Avskärmningen kommer att innebära att salinitet och sulfathalter i vattnet sjunker, men att järnhalten stiger. Effekten av detta på bildningen av metylkvicksilver bedöms vara marginell.

Avskärmning i kombination med spill från muddringen kan leda till försämrade syreförhållanden i bottenvattnet och ytsediment. Detta kan innebära att ytsediment som i dagsläget är oxiderade riskerar att bli reducerade. Som konsekvens av detta kan järn- och manganoxider lösas upp och frisätta adsorberat metylkvicksilver. En uppskattning av den maximala frisättningen visar dock att eventuell haltökning ligger inom den variation som uppmätts innan saneringen.

I samband med muddring sker en blandning av ytliga och djupare liggande sediment samt även en inblandning med syresatt vatten. Detta kan leda till en frisättning av metylkvicksilver och kvicksilver bundet till organiskt material eller sulfider. Den mängd kvicksilver som därigenom kan frigöras bedöms vara marginell.

Kontrollparametrar föreslås för fortlöpande övervakning under muddringsarbetena. Eftersom direkta analyser av metylkvicksilver är en tidskrävande och kostsam metod syftar dessa till att finna parametrar för den fortlöpande övervakningen som indirekt kan ge en indikation på risk för metylkvicksilverbildning. Dessa innefattar analys av temperatur, turbiditet, järn, mangan och sulfid.

8 Referenser

- Axelmann J, Åkerman G, Tjärnlund U, Balk L, Broman D (1998): PCB- och kvicksilverundersökning i Örserumsviken - Underlag för fördjupad riskbedömning, Stockholms Universitet.
- Benoit J M, Mason R P and Gilmour C C, (1999a): Estimation of mercury-sulfide speciation in sediment pore water using octanol-water partitioning and implications for availability to methylating bacteria, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 10, 2138-2141.
- Benoit J M, Gilmour C C, Mason R P and Heyes A, (1999b): Sulfide Controls on Mercury Speciation and Bioavailability to Methylating Bacteria in Sediment Pore Waters, *Environmental Science & Technology*, 33, 951-957.
- Elert M, Fanger G och Höglund L O (2000a): Frigörelse av kvicksilver, PCB och PAH från sediment i Örserumsviken, Västerviks kommun, Simulering av muddringsalternativ och nollalternativ, Kemakta Konsult AR 2000-01.
- Elert M, Fanger G och Svensson H (2000b): Beräkning av utsläpp av PCB och kvicksilver med gas från planerad deponi för muddrade sediment vid Örserumsviken, Kemakta Konsult AR 2000-09.
- Elert M, Fanger G och Höglund L O (2000c): Långtidseffekter på utsläpp av PCB och kvicksilver från deponerade sediment vid Örserumsviken, Kemakta Konsult AR 2000-16.
- Eriksson G, Hägerstedt L-E, Lundberg B och von Post H (1981): Sanering av en skogsindustriell recipient- Örserumsviken, Västerviks pappersbruk, Institutet för vatten- och luftvårdsforskning, IVL-rapport.
- Huvudstudie, 1998, Projekt Örserumsviken, Huvudstudie, Arbetsgruppens sammanfattande rapport med åtgärdsförslag, Västervik 1998-06-08.
- Ivarsson M (2001): Mats Ivarsson, SMHI. Personlig kommunikation.
- Jones C och Höglund L O (2002): Utvärdering av nollalternativet avseende Svartsjöarna, Kemakta AR 2002-17, Kemakta Konsult AB.
- Lee and Jones, 1999: Oxygen Demand of US Waterway Sediments, Report of G. Fred Lee & Associates, El Macero, CA.
- Nilsson B (1999): Projekt Örserumsviken - Radiografisk analys av sedimentproppar, Rapport till Västerviks kommun, HC 99-1011.
- Regnell O, Hammar T, Helgée A och Troedsson B (2001): Effects of anoxia and sulfide concentrations on total and methyl mercury in sediment and water in two Hg-polluted lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* vol 58, p 1-12.
- SMHI (1998): Samordnad kustvattenkontroll i Kalmar län.
- SNA (1995): Klimat, sjöar och vattendrag, Sveriges Nationalatlas.
- von Post H (1999): Hampus von Post, MiljöManagement Svenska AB, Personlig kommunikation.