



Geokemisk undersökning vid Rävlidmyrgruvan, Västerbottens län. – Provtagning, analys och förslag till åtgärder

Sara Frandsen



Handledare: Prof Ingvar S. Nilsson
Prof emeritus Gunnar Jacks (KTH, Stockholm)
Examinator: Docent Jan Eriksson

EXAMENSARBETE, 20 p, D-nivå

Sveriges lantbruksuniversitet
Institutionen för markvetenskap
Avdelningen för markkemi och jordmånslära
Examens- och seminariearbeten Nr 81

Uppsala 2007

ISSN 1102-1381
ISRN SLU-MLE-EXS--81--SE

Sammanfattning

Gruvnäringen, i form av malmbrytning och metallproduktion, är och har varit viktig för den svenska ekonomin. I samband med brytning av malm produceras stora mängder avfall som till stor del är sulfidhaltigt. I kontakt med syre och vatten sker en oxidation av metallsulfiderna i gruvavfallet. En konsekvens av detta är att surt och metallhaltigt lakvatten, (Eng. 'Acid mine drainage (AMD)') kan nå omgivande terräng och orsaka negativa miljöeffekter. Genom att täcka avfallet med jord eller vatten kan oxidationen minimeras.

Vid Rävlidmyrgruvan i Västerbottens län bedrevs mellan 1951 och 1991 gruvbrytning i dagbrott. Gruvan vattenfylldes därpå och en så kallad dagbrottssjö skapades. Dagbrottssjön omges av vallar av moräntäckt sidoberg, som till viss del är förorenat med sulfidmineralet pyrit. Trots åtgärder i dagbrottssjön läcker gruvan metaller till den närbelägna sjön Hornträsket. Idag betraktas den som en näringsfattig och tungmetallförgiftad sjö.

Det övergripande syftet med studien var att med ett förbättrat dataunderlag baserat på provtagningar och kemiska analyser utreda vilka åtgärder som behöver vidtas för att minska metallläckage inom avrinningsområdet. De specifika syftena var att: (1) ta prover inom Rävlidmyrgruvans avrinningsområde för att bedöma var de största metallflödena sker samt om det sker en sulfatreduktion; (2) ta vattenprover i dagbrottssjön för att ge underlag för en bedömning av vilka förhållanden som råder i sjön samt (3) med hjälp av framtagna data uppdatera en metallbudget för sjön Hornträsket samt beräkna metalltransporter inom Rävlidmyrgruvans avrinningsområde.

Inom avrinningsområdet togs vattenprov som analyserades med avseende på pH, elektrisk konduktivitet (EC), totalkoncentrationerna av Cu, Zn, Cd och Fe samt halterna av Cl^- , TOC och SO_4^{2-} . I vissa av provpunkterna mättes vattenflödet med ett V-överfall. Ett antal minerogena och organiska sedimentprov togs som analyserades med avseende på totalkoncentrationerna av Cu, Zn, Cd, Fe och As. I dagbrottssjön togs vattenprover på 0, 2, 5, 8 och 12 meters djup. Proverna analyserades med avseende på pH och EC, totalkoncentrationerna av Cu, Zn, Cd och Fe samt koncentrationerna av H_2PO_4^- och SO_4^{2-} .

Ett antal läckagepunkter med lågt pH och höga metall- och sulfathalter kunde identifieras, vilket troligen var en direkt följd av en pågående sulfidoxidation. Detta kunde delvis bestyrkas av svavelisotopsammansättningen. De organiska sedimentproven hade höga totalhalter av Cu, Zn och Cd, medan de minerogena sedimenten hade höga Fe- och As-halter. Miljön i dagbrottssjön var inte optimal för sulfatreducerande bakterier (SRB). Svavelisotopsammansättningen indikerade dock att det pågick en sulfatreduktion i skyddade mikromiljöer.

En åtgärd som föreslogs var att injicera en blandning av mesakalk och avloppsslam i vallen. Detta höjer pH-värdet och skapar på sikt en reducerande miljö, varvid tungmetaller kan fastläggas i utfällda sulfidmineral. Tillförsel av avloppsslam till dagbrottssjön skulle kunna bidra till en ökad algproduktion. Vid nedbrytningen av dessa alger kan reducerande förhållanden skapas, vilket gynnar sulfatreducerande bakterier och sulfidutfällning. Slutligen föreslogs gödsling av de tallar som växer på vallen. Ökad trädutväxt minskar avrinningen och jorden stabiliseras, vilket minskar erosionen.

Nyckelord: Acid Mine Drainage (AMD); sulfatreducerande bakterier (SRB), sulfidmineral, dagbrottssjö

Abstract

The mining industry, in terms of ore excavation and metal production, is and has been important to the Swedish economy. In connection with the ore excavation process, large amounts of partly sulphidic waste are produced. When the metal sulphides are exposed to air and water they are eventually oxidised, which leads to the formation of acidic water with high concentrations of metal cations and sulphate ions, so called Acid Mine Drainage (AMD). This water may reach the nearest surroundings and cause negative environmental effects. By covering the waste with soil or water, the oxidation process can be minimised.

At the Rävliidmyran mine in the county of Västerbotten open pit mining took place between 1951 and 1991. When the mining activities ceased the pit was filled with water forming a pit lake. Waste rock dumps, which are partly contaminated with the sulphide mineral pyrite, and covered by till material surround the pit lake. Despite previous remediation measures, there is still a leakage of metal ions to the nearby lake Hornträsket. The lake is presently considered as an oligotrophic lake, which is contaminated with heavy metals.

The main purpose of the present study was to investigate possible remediation measures for reducing heavy metal leakage, based on the results of chemical analyses. The specific purposes were: (1) to collect samples within the catchment of the Rävliidmyran mine and to predict how the metal flows take place and to investigate whether sulphate reduction is important or not (2) to collect samples in the pit lake to get a picture of its chemical and biological condition and (3) to contribute to an updating of a semiquantitative heavy metal budget for the lake Hornträsket and quantify the contribution of heavy metals from the Rävliidmyran mine.

Water samples collected in the catchment were analysed for pH and electrical conductivity (EC), the total concentrations of Cu, Zn, Cd and Fe, and the concentrations of Cl^- , TOC and SO_4^{2-} . At several sampling points the water flow was measured with a V-notch. Minerogenic and organic sediment samples were also collected and analysed for total concentrations of Cu, Zn, Cd, Fe och As. In the pit lake, water samples were collected at 0-, 2-, 5-, 8 and 12-meter depths. These samples were analysed for pH and EC as well as the total concentrations of Cu, Zn, Cd and Fe plus the concentrations of H_2PO_4^- and SO_4^{2-} .

Some leakage points were identified where the water had an exceptionally low pH and high concentrations of metals and sulphate, probably as a direct cause of pyrite oxidation. This conclusion was partly supported by an analysis of sulphur isotopes. Among the sediment samples the organic sediments had the highest concentrations of Cu, Zn and Cd, while the minerogenic sediments had the highest concentrations of Fe and As. It was concluded that the environment in the pit lake was not optimal for sulphate reducing bacteria (SRB). However, analysis of sulphur isotopes indicated that sulphate reduction might occur in microenvironments of the pit lake.

One suggested measure against high acidity is to inject a slurry of reactive lime stone and sewage sludge into the waste rock dump. This should increase the pH and facilitate reducing conditions, which should keep the heavy metals in precipitated metal sulphides. Addition of sewage sludge to the pit lake should favour an increased production of algae. Decomposition of the algae may create reducing conditions that should favour the formation of precipitated metal sulphides.

Keywords: Acid Mine Drainage (AMD), sulphate reducing bacteria (SRB), sulphidic minerals, pit lake

Innehållsförteckning

1. Inledning	7
1.1 Bakgrund	7
1.2 Syfte	8
1.3 Historik	8
1.3.1 Rävlidengruvan 1	9
1.3.2 Rävlidengruvan 2	9
1.3.3 Hornträskets vattenkvalitet – tidsmässiga förändringar	9
1.4 Tidigare undersökningar	9
1.4.1 Rävlidmyrgruvan	9
1.4.2 Hornträsket och dess avrinningsområde	10
2. Teoretisk bakgrund	12
2.1 Egenskaper hos en dagbrottssjö	12
2.1.1 Allmänt	12
2.1.2 Rävlidmyrgruvan (Rävlidengruvan 1)	12
2.2 Gruvavfalls sammansättning och egenskaper	13
2.2.1 Mineralogi	13
2.3 Gruvavfalls miljöpåverkan – AMD	13
2.3.1 Surhet	13
2.3.2 Metallurlakning	13
2.4 Oxidationsmekanismer i gruvavfall	13
2.4.1 Abiotiska faktorer som styr pyritoxidationen	14
2.5 Bakteriell inverkan	15
2.5.1 Bakteriens påverkan på oxidation av sulfidmineral	15
2.5.2 Sulfatreducerande bakterier	16
2.6 Vittring och metallers förekomstformer	17
2.6.1 Toxicitet i akvatisk miljö	18
3. Material och metoder	19
3.1 Provpunkter för provtagning	19
3.1.1 Vattenprovtagning	21
3.1.2 Provtagning och analys av minerogena och organiska sedimentprov	21
3.2 V-överfall	21
3.3 Utfällning av bariumsulfat, BaSO ₄ – analys av svavelisotopsammansättning	22
3.4 Vattenkemisk analys	22
3.4.1 Metallanalys	22
3.4.2 Elektrisk konduktivitet	22
3.4.3 Jonkromatografi och TOC	23
3.5 Beräkningar: Metalltransport och metallbudget	23
3.6 Provtagning av vatten - och sediment i dagbrottssjön	23
3.6.1 Syre	24
3.6.2 Fosfathalt	24
3.6.3 Sulfathalt (ursprunglig turbidimetrisk bestämning)	24
3.7 Modellering	24
3.8 GPS och GIS	24
4. Resultat och diskussion	25
4.1 Vattenkemiska variabler	25
4.1.1 Vattenkemi	25
4.1.2 Lösta katjoner och anjoner	27
4.1.3 Speciering av metaller	28

4.2 Metalltransport.....	31
4.2.1 Jämförelse med Hornträskgruvan.....	32
4.3 Metallbudget för Hornträsket.....	32
4.4 Sediment- och torvprov.....	34
4.5 Vattenkemi i dagbrottssjön	36
4.6 Svavelisotoper.....	39
5. Slutsatser	40
6. Förslag till åtgärder och fortsatta studier	41
Erkännanden	44
Källförteckning	45

Bilagor

1. Områdesbeskrivning
2. Beräkningar

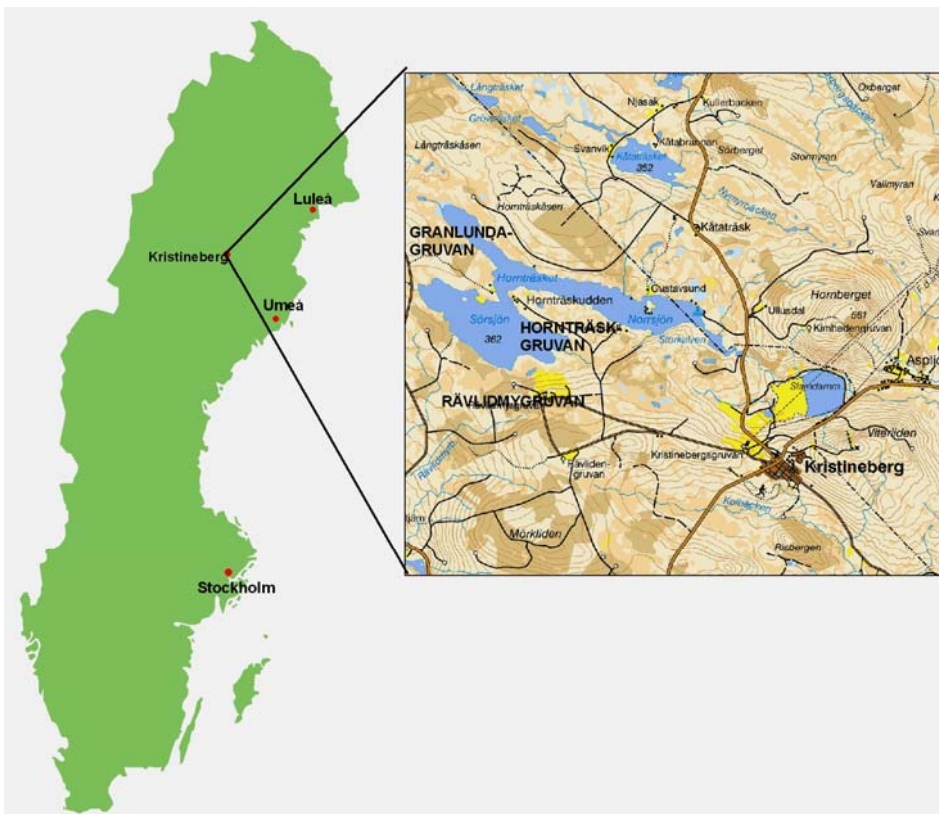
1. Inledning

1.1 Bakgrund

I Sverige har gruvbrytning pågått i minst 1000 år (Naturvårdsverket, 1998). Gruvnäringen, i form av malmbrytning och metallproduktion, är och har varit viktig för den svenska ekonomin (Fröberg & Höglund, 2004). Sverige är idag en av de ledande producenterna inom den Europeiska unionen (EU), framförallt av järn och guld, men också av bly, zink och koppar (SGU, 2006). År 2005 bröts totalt ca 27 miljoner ton järnmalm och ca 20 miljoner ton av andra malmer (SGU, 2006). De senare inkluderar sulfidmalmer som bland annat innehåller koppar, zink och bly (Fröberg & Höglund, 2004).

I samband med gruvbrytning produceras stora mängder avfall. År 2004 uppgick avfallsmängden till 58,9 miljoner ton, varav 77 % härstammade från sulfidmalmsgruvor (Höglund & Herbert, 2004). Då sulfidhaltigt avfall kommer i kontakt med syre sker en oxidation av metallsulfiderna i gruvavfallet varvid det bildas svavelsyra. Detta leder till ökad mineralvittring, och ett försurat lakvatten med förhöjda metallhalter, vilket kan nå omgivningen med negativa miljöeffekter som följd. Oxidationen kan förhindras genom att täcka avfallet med jord eller vatten.

Rävlidmyrgruvan är belägen 180 km sydväst om Luleå, i Lycksele kommun, Västerbottens län, Figur 1 (Johansson, 2001a, b; Ming Lu, 2004). Fram till 1991 bedrevs gruvbrytning i dagbrott, sedan vattenfylldes gruvan och en dagbrottssjö skapades.



Figur 1. Översiktsskarta över Rävlidmyrgruvans lokalisering (Källa: Sveriges Nationalatlas)

Inom ramen för ett doktorandprojekt har dagbrottssjön åtgärdats genom tillförsel av kalk och avloppsslam (Ming Lu, 2004). Trots dessa åtgärder läcker gruvan en del metaller till den närbelägna sjön Hornträsket. Sjöns tillstånd har försämrats sedan början av 1970-talet. Sjön beskrivs idag som en oligotrof (närlingsfattig) och tungmetallförgiftad sjö (GeoEnvix, 2005;

Widerlund et al, 2003). Tidigare var sjön rik på fisk och bidrog till de kringboendes friluftsliv och rekreation. Under en period användes sjön också som dricksvattentäkt (GeoEnvix, 2005). Inom sjöns avrinningsområde ligger förutom Rävliomyrgruvan två andra nedlagda gruvor Hornträskgruvan och Granlundagruvan. Den senare har bedömts vara en relativt liten källa till tungmetallerna i Hornträsket medan det beträffande Hornträskgruvan gjorts ett flertal undersökningar som legat till grund för utökade motåtgärder. Rävliomyrgruvan är inte lika väl undersökt och det har funnits ett intresse för att få en klarare bild av var de största metalläckagen sker samt vad det finns för möjligheter att minska dessa läckage. Inom Rävliomyrgruvans avrinningsområde har tagits vatten-, sediment- och torvprover som analyserats och utvärderats och som utgör grunden för detta examensarbete.

1.2 Syfte

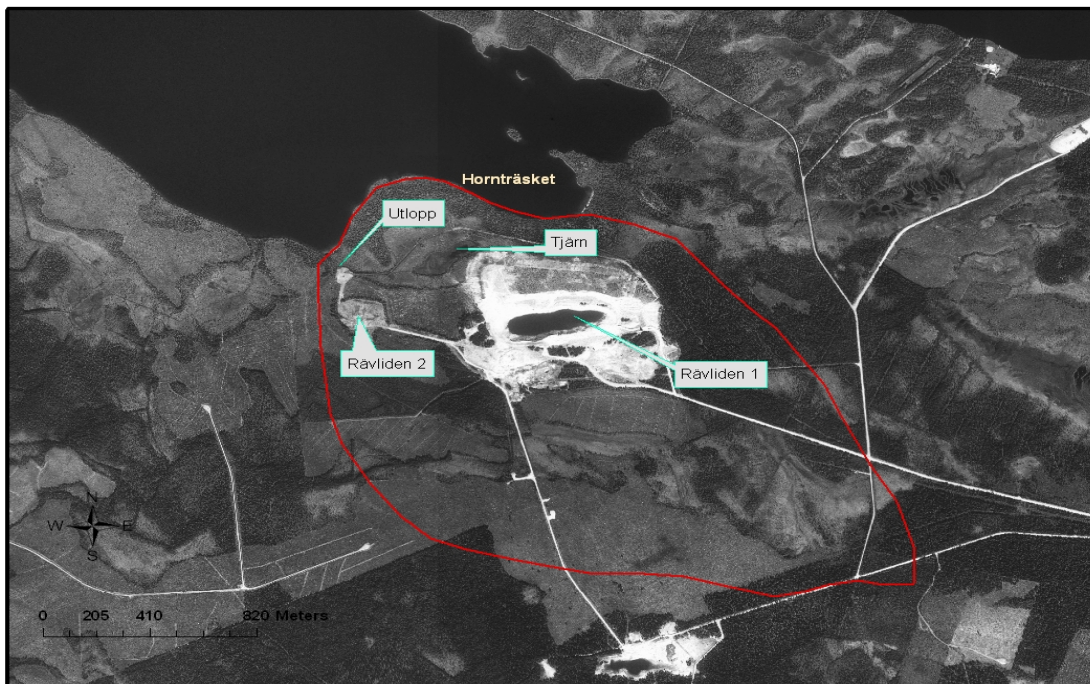
Det övergripande syftet var att med provtagningarna som underlag utreda vilka åtgärder som behövs för att minska metalläckaget från gruvan och dess bidrag av tungmetaller till sjön Hornträsket.

De specifika syftena var att:

- ta prover inom Rävliomyrgruvans avrinningsområde för att bedöma var de högsta metallflödena sker samt om det sker en sulfatreduktion.
- ta vattenprover i dagbrottssjön för att ge underlag för en bedömning av vilka kemiska förhållanden som råder i denna sjö.
- med hjälp av framtagna data uppdatera en metallbudget för sjön Hornträsket samt beräkna metalltransporter inom Rävliomyrgruvans avrinningsområde.

1.3 Historik

Rävliomyrgruvan består av en dagbrottssjö benämnd Rävliomyrgruvan 1 och ett underjordiskt rum benämnt Rävliomyrgruvan 2 (Figur 2). Gruvans närmaste recipient är sjön Hornträsket.



Figur 2. Detaljerad karta över Rävliomyrgruvans avrinningsområde (Löfgren, 2006)

1.3.1 Rävlidengruvan 1

I slutet på 1920-talet och i början på 1930-talet gjordes geoelektriska mätningar i området (Maria Wennström personligt meddelande 20 september 2006). Gruvdriften påbörjades 1951 och pågick, i större eller mindre omfattning, fram till 1991 med inriktning på brytning av sulfidmalm (Johansson, 2001a). Anrikningen av malmen skedde vid Kristinebergsgruvans anrikningsverk. Malmen utgjordes till största delen av kompakt zinkrikt material med höga bly- och silverhalter. I början på 1990-talet åtgärdades gruvområdet genom att dagbrottet vattenfylldes, gruvbyggnader avlägsnades och upplag av gråberg täcktes av morän. Det markplanerade området besåddes med gräs och på norra sidan planterades tall.

1.3.2 Rävlidengruvan 2

1974 avtog aktiviteten i Rävlidengruvan 1 och gruvdrift påbörjades i Rävlidengruvan 2 och pågick från 1976 till 1991 (Johansson, 2001b; Ming Lu, 2004). Under denna period bröts sulfidmalmineralen zinkblände och kopparkis. I början på 1990-talet åtgärdades gruvområdet genom att gruvbyggnader revs ner och fördes bort, och schaktöppningen göts igen och täcktes med morän, varpå tall planterades (Johansson, 2001b).

1.3.3 Hornträskets vattenkvalitet – tidsmässiga förändringar

Den kraftigaste försämringen av sjön Hornträskets vattenkvalitet ägde rum i slutet av 1990-talet och i början av 2000-talet (GeoEnvix, 2005). De främsta orsakerna till denna försämring antogs vara ett samspel mellan ökad metall- och syratillförsel från omgivande mark, fluktuerande grundvattennivåer samt nedläggning och sanering av Hornträskgruvans dagbrott. Framförallt under andra hälften av 1980-talet skedde dessutom en omfattande utdikning av avrinningsområdets torvmark. Samtidigt var nederbörden låg, vilket kan ha lett till oxidation i sulfidhaltiga jordar och en ökad transport av surt och metallhaltigt vatten till Hornträsket. Provtagningar i sjön har visat pH-värden mellan 4 och 6 (GeoEnvix, 2005; Widerlund et al, 2003). Enligt Naturvårdsverket bedömningsgrunder för miljökvalitet motsvarar dessa pH-värden svagt sura till nära neutrala förhållanden (Naturvårdsverket, 1999). Metallhalter betydligt högre än Naturvårdsverkets jämförelsevärden har konstaterats (Widerlund et al, 2003). Med jämförelsevärden menas uppskattade bakgrundshalter för en norrländsk sjö (Naturvårdsverket, 1999). Det var framförallt metallerna koppar, zink och kadmium som uppvisade mycket höga halter i sjön (GeoEnvix, 2005; Widerlund et al, 2003). Halten totalt organiskt kol (TOC) i vattnet var högre än Naturvårdsverkets jämförelsevärde. Detta antogs bero på ett stort inflöde av myrvatten (Widerlund et al, 2003).

Det vatten som lämnar Hornträsket via utloppet Storkalven har, enligt Bolidens egna mätningar, som pågått sedan 1951 haft ett genomsnittligt pH-värde på 6,3 (\pm 0,5 pH-enhet) (GeoEnvix, 2005). Mätningar i utloppet visade på ökande sulfathalter sedan mitten av 1990-talet, vilket mot förväntan inte har resulterat i en motsvarande pH-sänkning (GeoEnvix, 2005).

Jämfört med tidigare undersökningar visade GeoEnvix:s undersökning (2005) att Hornträskets fiskbestånd var ”magert”. Sik saknades helt och endast en liten del av abborrbeståndet återstod. En inventering av bottenlevande djur i sjöns littoralzon visade en minskning av både antalet artgrupper och antalet individer. En inventering av djurplankton visade samma trender.

1.4 Tidigare undersökningar

1.4.1 Rävlidmyrgruvan

Från det att brytningen upphörde i Rävlidengruvan 1 hade det fram till början på 2000-talet inte skett någon behandling av den skapade dagbrottssjön (Ming Lu, 2004). Inom ramen för

ett doktorandprojekt vidtogs åtgärder för att behandla detta vatten. Den ena åtgärden var att i maj 2003 kalka sjön i syfte att höja pH, vilket bl.a. ledde till att koppar adsorberades på oxidmineral. Det skedde en framgångsrik fastläggning av ämnen såsom Fe, Mn och Zn i det översta sedimentlagret.

Kalkning kan emellertid inte ses som en långsiktig lösning, då effekten ofta är kortvarig och åtgärden som sådan är kostsam. En annan åtgärd var att i juli 2003 tillföra avloppsslam till sjön. Ett av syftena med detta var att tillföra organiskt material i vilket metaller kunde fastläggas. Ett annat syfte var att tillföra organiskt material till sjöns botten för att via nedbrytning av detta material skapa gynnsamma förhållanden för sulfatreducerande bakterier (SRB). Denna åtgärd hade inte lika uttalade effekter på sjöns geokemiska egenskaper som kalkningen. De observerade högre pH-värdena förklarades troligen främst av att sjön först hade kalkats. För övrigt visade sedimentanalys att slampartiklarna sjönk till sjöns botten alldeles för snabbt för att metalljoner skulle hinna adsorberas.

GeoEnvix AB har på uppdrag av Boliden Mineral AB gjort undersökningar i mindre omfattning av Rävlidmyrgruvan. Där har Gunnar Jacks, professor emeritus vid KTH, till stor del ansvarat för provtagningarna. Undersökningar i större omfattning har gjorts vid Hornträskgruvan, som är en annan av gruvorna inom Hornträskets avrinningsområde (GeoEnvix, 2006a).

Naturvårdsverket har tagit fram 'Metodik för Inventering av Förenade Områden, MIFO' (Naturvårdsverket, 2005). Denna metodik är indelad i två faser. Fas 1, "Orienterande studier" inleds med identifiering av objekt och bransch. Därpå följer uppgiftsinsamling tillsammans med dokumenterade intryck från platsbesök och intervjuer. Fas 2, "Översiktliga undersökningar", inleds med rekognosering på platsen och upprättandet av en karta som visar de geologiska huvuddragen inom området samt en provtagningsplan. Provtagning görs sedan på strategiskt utvalda platser och analys sker av utvalda variabler. Både fas 1 och fas 2 avslutas med sammanställning, riskklassning och utvärdering. Beträffande Rävlidmyrgruvan har en MIFO-undersökning fas 1 utförts av länsstyrelsen i Västerbotten (Johansson, 2001a, b). Rävlidengruvan 1 fördes till riskklass 2, det vill säga ett område med hög risk. Rävlidengruvan 2 fördes till riskklass 3, vilket innebär ett område med måttlig risk.

1.4.2 Hornträsket och dess avrinningsområde

De fysikalisk-kemiska och biologiska förhållandena i sjön Hornträsket och dess utlopp Vormbäcken har studerats vid ett flertal tillfällen från mitten av 1970-talet fram till idag (t.ex. Brånin, 1979; Widerlund et al, 2003). Till detta kommer Boliden Mineral AB:s egen övervakning av vattenkemi och metallhalter vid Hornträskets utlopp. Denna verksamhet har med vissa uppehåll pågått sedan 1951 (GeoEnvix, 2006a). Dessutom har Vormbäcken under ett antal år undersökts inom ramen för forskningsprogrammet MiMi (Mitigation of the Environmental Impact from Mining Waste) (Höglund & Herbert, 2004). Dessa undersökningar har bl.a. resulterat i en avhandling av Sjöblom (2003) som undersökte möjligheten att använda våtmarker i anslutning till Vormbäcken för fastläggning av metaller i lakvattnet från gruvavfallsdeponier vid Kristinebergsgruvan. Widerlund et al (2003) utförde i april 2003 en geokemisk provtagning i Hornträsket för att undersöka sjöns vatten- och sedimentkemi. En liten sjö som kunde antas vara opåverkad av gruvdrift valdes som referenssjö.

Våren 2004 fick GeoEnvix AB uppdraget av Boliden Mineral AB att klargöra orsakerna till de observerade förändringarna av djurlivet i Hornträsket, vilket resulterade i rapporten: "Miljöteknisk undersökning av Hornträsket, Lycksele kommun" (2005). En omfattande provtagning av sjöns vatten inleddes under senvintern 2004 för att undersöka dess tillstånd och försöka klargöra orsakerna till de höga metallhalterna. Förutom provtagning för

vattenkemisk analys gjordes också markprovtagningar samt provtagningar i nedlagda gruvor inom Hornträskets avrinningsområde. Sjöns biologiska tillstånd undersöktes genom inventeringar av fiskbestånd och bottenfauna i strandnära områden. En inventering av djurplankton genomfördes av Roslund (2002). Utifrån erhållna analysresultat föreslogs åtgärder för att minska metalltransporterna till sjön. Dessa åtgärder bestod bl.a. i att anlägga 22 borrhål i Hornträskgruvans dagbrott och vid dess industriplan för injicering av mesakalk och rötslam uppblandat med vatten (GeoEnvix, 2006a). Mesakalk, är en avfallsprodukt från pappersindustrin, som är mycket reaktiv och kan medföra en snabb ökning av pH (GeoEnvix, 2005). I dagbrottets källa ("gula källan") minskade kopparhalten och pH ökade, medan industriplanens källor inte visade några märkbara förändringar. Skillnaderna antogs bero på att området vid "gula källan" har en större genomsläpplighet än moränen med underliggande torv vid industriplanen. På den senare platsen visade sig injicering i rör inte vara ett lämpligt alternativ. Med anledning av detta föreslogs ett utökat åtgärdsprogram som pågick under sommaren och hösten 2006. Dessa åtgärder medförde dock inte någon uppenbar minskning av metallflödena. Tvärtom ökade metallhalterna under senhösten. Detta gällde både vid industriplanen och vid "gula källan" (GeoEnvix, 2006b; GeoEnvix, 2007). Detta berodde troligtvis på den torra sommaren, vilken medförde en stor grundvattensänkning. Den torra sommaren följdes av en regning höst då perkolerande markvatten lakade ut metaller som frigjorts på grund av oxidation under sommaren. Detta ledde i sin tur till att ytterligare åtgärder föreslogs, vilka borde utföras under 2007. Dock visade mätningar i början på januari 2007 att halterna var på väg nedåt igen (GeoEnvix, 2007).

Nils Eriksson (2004) fick i uppdrag av Boliden AB att utvärdera befintlig information angående läckage av tungmetaller från Hornträskgruvan. Förutom att föreslå åtgärder för att minska metallbelastningen från gruvan till Hornträsket beräknades med hjälp av en modell, en "halvkvantitativ" metallbudget för sjön. Även GeoEnvix (2005) har beräknat metallbalansen för Hornträsket.

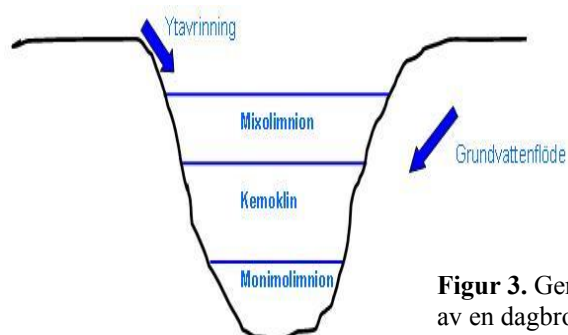
2. Teoretisk bakgrund

2.1 Egenskaper hos en dagbrottssjö

2.1.1 Allmänt

Grubvbrytning i dagbrott tillämpas för att utvinna exempelvis ädelmetaller och järn. (Hrebar & Toy, 1997). Det gruvhål som bildas har ofta formen av en inverterad konformad öppning med ett antal likformade smala avsatser som bestämmer den slutliga lutningen. Under pågående brytning kontrolleras vattnet genom att grundvatten pumpas bort. Man kan också pumpa vatten på ett kontrollerat sätt till ett annat ställe för att utföra reningsåtgärder (GeoEnvix, 2005; Ming Lu, 2004). När grubbrytningen upphör bildas en sjö (dagbrottssjö) genom att dagbrottet fylls med vatten, vilket ofta sker genom inflöde av både grundvatten och ytligt vatten (Castro & Moore, 2000). Den sulfidmalm som bryts exponeras för den fria atmosfären vilket leder till vittring (Ming Lu, 2004). Därför karakteriseras många dagbrottssjöar av höga koncentrationer av H^+ , sulfat och lösta metaller.

En dagbrottssjö har också ett stort relativt djup, vilket innebär att förhållandet mellan sjöns maximala djup och dess bredd kan variera mellan 0.1 till 0.4 (10 till 40 %). Detta ska jämföras med en vanlig sjö där det relativa djupet är ca 2 %. Konsekvensen blir att vattnet i dagbrottssjön blir mer djupstratifierat med avseende på vattenkemin än i en "normal" sjö (Castro & Moore, 2000). En stratifierad dagbrottssjö innehåller tre vattenskikt, där mixolimnion är det översta skiktet, kemoklinen är språngskiktet och monimolimnion är det stagnanta nedre skiktet (Figur 3; Jansson, 1994). Vattenkemin i en dagbrottssjö bestäms av alkaliniteten i det tillrinnande grundvattnet, markens mineralogi, samt det tillrinnande ytvattnets kvantitet och kvalitet. När dräneringsvatten från en dagbrottssjö når omgivande områden riskerar dessa att förorenas (Ming Lu, 2004).



Figur 3. Genomsnitt av en dagbrottssjö

2.1.2 Rävliedmyrgruvan (Rävliedgruvan 1)

Sjöns totala volym är 527 000 m³, det maximala djupet är 29 m och medeldjupet är 10,7 m (Ming Lu, 2004). Sjön har ett relativt djup på 12 %. Inom ramen för det doktorandprojekt som utfördes av Ming Lu (2004) gjordes först en bestämning av dagbrottssjöns geokemiska egenskaper. I likhet med många andra dagbrottssjöar hade Rävliedgruvan 1 ett lågt pH-värde och höga halter av sulfat och tungmetaller. Sjön var oligotrof (närlingsfattig) och meromiktisk, det vill säga vattenutbytet i sjön förhindrades av en saltgradient, där bottenvattnet hade en högre salthalt och densitet än överliggande vatten (Jansson, 1994; Ming Lu, 2004). Halten av organiskt material var låg med endast en obetydlig säsongsvariation, vilket medförde en låg biologisk aktivitet. Inte i någon del av vattenprofilen var redoxpotentialen så låg att sulfatreduktion kunde förväntas pågå. Detta innebar att metaller snarare förekom som fria metalljoner och den betydelsefulla utfällningen av metaller i form av t.ex. metallsulfider förhindrades (Ming Lu, 2004).

2.2 Gruvavfalls sammansättning och egenskaper

2.2.1 Mineralogi

Då ett gruvavfalls eventuella miljörisker ska bedömas är det viktigt att känna till dess mineralogiska sammansättning (Naturvårdsverket, 1998; Öhlander et al, 1998). Med hjälp av kunskaper om mineralogin kan slutsatser dras om gruvavfallet är en potentiell källa för bildandet av syra och metaller. En gruvavfallshög är ofta heterogen och både horisontella och vertikala variationer förekommer (Höglund & Herbert, 2004). Det är viktigt att känna till mängden sulfidmineral, eftersom det är denna som till stor del avgör hur mycket syra som kommer att bildas (Johnson, 1997). Dessutom kan pyritmineral vara förorenade med arsenik. Mineralen arsenopyrit är en av de primära orsakerna till att arsenik förekommer i naturen (Sracek et al, 2004; Welch et al, 2000). Pyrit är det vanligaste sulfidmineralet i gruvavfall, men även andra sulfidmineral såsom zinkblände, kopparkis och blyglans förekommer (Höglund & Herbert, 2004; Naturvårdsverket, 1998). Under vissa omständigheter kan sekundära mineral, såsom metalloxider, metallhydroxider och i sällsynta fall karbonater, falla ut (Johnson, 1997). Utfällningen av dessa mineral har en bromsande effekt på utlakningen. Gruvavfallets mineralogi ger en information om vilka kemiska reaktioner som dominerar i avfallet (Öhlander et al, 1998).

Vid dagbrottet (Rävlidengruvan 1) har främst sulfidmalm brutits och de reaktioner som är kopplade till denna mineraltyp torde därför dominera.

2.3 Gruvavfalls miljöpåverkan – AMD

Gruvdrift har alltid varit förknippad med miljöproblem, vilket har fått en ökad uppmärksamhet under de senaste årtiondena (Höglund & Herbert, 2004). När sulfidmalmen, exponeras för luft och vatten bildas surt lakvatten, på engelska kallat Acid Mine Drainage (AMD) (Johnson, 1997; Herbert, 1999; Höglund & Herbert, 2004). Exponeringen leder till oxidation av svavel (svavelsyrabildning) och därmed förhöjda halter av sulfat och flera metaller (Johnson, 1997).

2.3.1 Surhet

Förutom den primära aciditet som bildas i form av vätejoner (H^+), uppkommer en latent aciditet i form av Fe^{2+} -joner (Fröberg & Höglund, 2004). Fe^{2+} i lakvattnet (AMD) kan oxideras i närvaro av syrgas och falla ut som järnhydroxid (t.ex. $Fe(OH)_3$). Detta har en försurande effekt genom att vätejoner frigörs i denna reaktion (se avsnitt 2.4).

Då det sura lakvattnet når omgivningen kan det, vid förekomst av karbonatmineral, ske neutraliserande processer (Johnson, 1997). I vissa fall är försurningsbelastningen så pass stor att det neutraliserande kalkmaterialet helt har förbrukats.

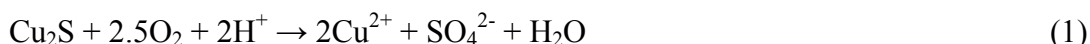
2.3.2 Metallurlakning

Metaller som frigörs då sulfidmineral oxideras kan lakas ut och transporteras till olika vattendrag (Johnson, 1997). De lösta metallerna härstammar även från andra mera stabila mineral, eftersom det låga pH-värdet i markvattnet medför en generellt ökande vittringshastighet. pH-värdet och redoxpotentialen i markvattnet styr med vilken hastighet som metaller frigörs och lakas ut från markens mineral. Vätejonerna i markvattnet kan också genom katjonbyte ytterligare öka urlakningen av metaller.

2.4 Oxidationsmekanismer i gruvavfall

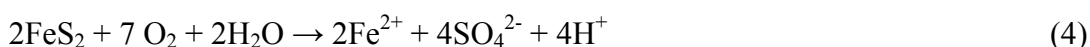
Oxidation av ett sulfidmineral kan medföra antingen en basgenererande, neutral eller syragenererande reaktion (Castro and Moore, 2000). Oxidation av kalkocit (ekv. 1) konsumerar syra, oxidation av zinkblände är en neutral reaktion (ekv. 2) medan oxidation av

arsenikkis producerar den svaga arsenitsyran (ekv. 3) (Banks et al, 1997; Castro and Moore, 2000).

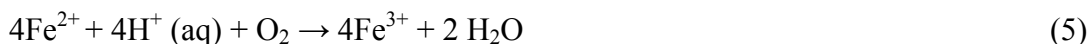


Trots att oxidationen av zinkblände inte har en direkt försurande effekt kan den ändå innebära miljöproblem eftersom tungmetalljonen Zn^{2+} frigörs.

Oxidation av disulfid (S_2^{2-}), det vill säga den anjon som bl.a. ingår i mineralet pyrit är syragenererande (Castro & Moore, 2000). En allmänt vedertagen reaktion för oxidation av pyrit med syre är (t.ex. Langmuir, 1997):



Denna reaktion är i princip irreversibel (Moses & Herman, 1991). Det blir därför reaktionen åt höger som bestämmer hur mycket av produkterna som bildas eller vilken mängd som löses upp under en viss tidsperiod. Ekvation 4 är dessutom förenklad och inkluderar ett antal komplexa underreaktioner som inte är helt kända (Banks et al, 1997). Det som är känt är dock att den tvåvärda järnjonen vid närvaro av syre oxiderar till trevärt järn (ekv. 5) (Banks et al, 1997):

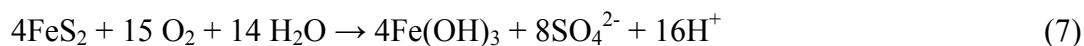


Det trevärda järnet kan sedan hydrolyseras och falla ut som järnhydroxid, vilket leder en ytterligare generering av vätejoner (Banks et al, 1997):



Ferrihydrit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), götit ($\alpha\text{-FeOOH}$), järn(III)oxyhydroxysulfater och jarosit ($(\text{H,K,Na})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6$) är exempel på trevärda järnmineral som kan bildas (Sjöblom 2003).

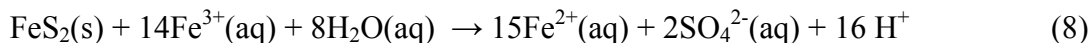
Summareaktionen av reaktionerna 4, 5 och 6) blir (Castro & Moore, 2000):



2.4.1 Abiotiska faktorer som styr pyritoxidationen

Oxidation av pyrit och andra sulfidmineral styrs av ytkontrollerade reaktioner (Herbert, 1999; Moses et al, 1987). De exakta mekanismerna är inte helt utredda men klart är att både syre och trevärt järn är viktiga oxidationsmedel. I den miljö där pyritoxidation pågår är pH ofta lågt (3 - 5) och den abiotiskt styrda oxidationen från tvåvärt till trevärt järn (ekv. 5 och 6) blir långsam (Moses et al, 1987; Stumm & Werner, 1996), och kan därför betraktas som det hastighetsbegränsande steget vid pyritoxidationen. Vid lågt pH sker denna reaktion långsammare än oxidationen av pyrit med hjälp av Fe^{3+} enligt den nedanstående ekv. 8 (Moses et al, 1987). Kring neutralpunkten blir oxidationen av Fe^{2+} hastighetsbegränsande eftersom Fe^{2+} adsorberas på pyritytorna och förhindrar tillträdet för Fe^{3+} eller löst syrgas (Moses & Herman, 1991). Vid de rådande låga pH-värdena blir den mikrobiellt styrda oxidationen av pyrit därför av stor betydelse (Herbert, 1999; avsnitt 2.5). Det kan utläsas av

ekv. 6 att utfällningen av järnhydroxider hämmas vid lågt pH. Detta ökar aktiviteten av fritt Fe^{3+} (Evangelou, 1995). Fe^{3+} blir under sådana förhållanden ett viktigare oxidationsmedel för pyrit än syrgas. Nyare forskning visar emellertid att Fe^{3+} vid närvaro av bakterier kan vara ett viktigt oxidationsmedel även vid pH-värden nära neutralpunkten (Moses & Herman, 1991; Schippers et al, 1996):



Trots detta är det syre som till stor del reglerar graden av oxidation av pyrit och andra sulfidmineral genom att antingen direkt delta i oxidationen av mineralet eller indirekt genom oxidation av tvåvärt järn (Herbert, 1999). Efterbehandling av gruvavfall i syfte att minimera risken för AMD, går därför främst ut på att förhindra tillgången på syre så att oxidationen blir minimal (Fröberg & Höglund, 2004; Naturvårdsverket, 1998). Genom att täcka avfallet med ett vattenmättat lager kan diffusion av syre förhindras (Herbert, 1999). En annan metod för att förhindra syrenedträngning är att täcka avfallet med ett tätt jordlager. Detta kan dock medföra problem om det redan pågått vittring av materialet (Jacks et al, 2003). En orsak till detta är att arsenik som kan finnas närvarande föreligger i anjonform och har därför ett annorlunda beteende än andra metalliknande ämnen. Under reducerande förhållanden kan järnhydroxiderna reduceras till lösligt tvåvärt järn och den arsenit eller arsenat som varit bunden till hydroxiderna frigörs. Det är också viktigt att förhindra att vatten infiltrerar för att på så sätt minska urlakning och transport av metaller (Fröberg & Höglund, 2004).

De reaktionsformler som beskrivits ovan visar vad som kan ske då sulfidmineral i gruvavfall exponeras för syre och vatten. Eftersom det undersökta området är rikt på sulfidmineral kan samma typ av reaktioner ha försiggått under lång tid. Mobiliseringen av metaller kan ha skett genom dikning av området i kombination med växling mellan torr- och regnperioder. Vid en sänkning av grundvattenytan har markens sulfidmineral oxiderats till mer lösliga former. Då sedan grundvattenytan höjts igen till följd av högre nederbörd har joner lösts i vattnet och lakats ut.

2.5 Bakteriell inverkan

Trots de relativt bistra förhållanden som råder i ett upplag med gruvavfall så är det inte en steril miljö, utan den innehåller en stor mängd av olika bakterier som anpassats till denna specifika miljö (Herbert, 1999). Det finns bakterier som påskyndar oxidationen av mineral såsom pyrit och därigenom ökar aciditeten och utlakningen av metaller. Utan dessa bakterier skulle oxidationen gå långsamt och problemet med försurat lakvatten (AMD) skulle vara mer begränsat. Det finns också bakterier som reducerar sulfat och därigenom bidrar till en pH-höjning.

2.5.1 Bakteriers påverkan på oxidation av sulfidmineral

I naturliga system finns det en konkurrens mellan direkt bakteriell oxidation på pyritytorna och den nämnda abiotiska oxidationen med hjälp av tvåvärt järn (Herbert, 1999). Vilken process som dominerar beror på omgivande betingelser. Den bakteriella oxidationen kan ske direkt eller indirekt. Den indirekta mekanismen innebär att bakterier katalyserar oxidationen av tvåvärt järn i löst form och det tvåvärda järnet fungerar som elektronacceptor. Den direkta mekanismen beskrivs som att bakterier fäster på ytorna av pyrit, varpå pyriten löses genom enzymatiska oxidationsreaktioner. Hur dessa mekanismer sker och vilken mekanism som dominerar är en omtvistad fråga (Herbert, 1999; Schippers et al, 1996). Oxidationen av tvåvärt till tvåvärt järn kan, vid $\text{pH} < 4$ (Welch et al, 2000) katalyseras vid närvaro av järn- och sulfidoxiderande bakterier, som t.ex. *Thiobacillus ferrooxidans* (Banks et al, 1996; Castro and Moore, 2000; Herbert, 1999; Langmuir, 1997). *T. ferrooxidans* är kemoautotrof och får sin energi genom att oxidera reducerade svavel- och järnföreningar. CO_2 används som

kolkälla (Banks et al, 1996). Dessa bakterier trivs i sura miljöer och är mest aktiva kring pH 3,2 (Ahonen, 1993; Herbert, 1999). Oxidationen av pyrit sker långsamt tills dess att tillräckligt med syra har producerats för att stimulera *Thiobacillus*, som bidrar till bakteriell oxidation av tvåvärt järn. *Leptospirillum ferrooxidans* är också en viktig bakterieart, men den har bara förmågan att oxidera tvåvärt järn och påverkar inte svavel (Gehrke et al, 1998; Schippers et al, 1996). Förutom dessa två bakteriesläkten har även ett antal andra järn/svavel-oxiderande bakterier isolerats från gruvavfallshögar och lakvatten (Banks et al, 1996). Exempel på sådana arter är *Sulfobacillus thermosulfooxidans* och *Thiobacillus thiooxidans*. I gruvavfall och lakvatten kan ett blandat bakteriesamhälle bestående av dessa och andra acidofila bakterier påträffas.

2.5.2 Sulfatreducerande bakterier

En traditionell metod för att rena det förorenade vattnet i dagbrottssjöar och lakvatten från gruvavfall har varit att tillsätta kalk eller någon annan alkaliserande substans för att höja pH och påskynda bildning och utfällning av metallhydroxider (Castro & Moore, 2000; Costa & Duarte, 2005; Fauville et al, 2003). Nackdelen med kalkning är att det är en dyr metod som genererar stora mängder metallhydroxidslam (Costa & Duarte, 2005; Evangelou, 1995). En lovande metod som har uppmärksammats på senare år är att tillämpa en naturlig reningsmetod där sulfatreducerande bakteriers nedbrytning av organiskt material utnyttjas enligt nedanstående reaktion (Costa & Duarte, 2005; Fauville et al, 2003):



I denna process, dissimilatorisk sulfatreduktion, fungerar sulfatjonen som oxidationsmedel vid nedbrytning av organiskt material och därmed reduceras sulfatet till sulfid (Postgate, 1979; Costa & Duarte, 2005; Fauville et al, 2003). Tillämpningen av denna teknik kan innebära ett kostnadseffektivt sätt att neutralisera syran i AMD och på samma gång ta bort sulfat och metaller, genom att de lösta metallerna (M^{2+}) reagerar med vätesulfiden och bildar monosulfidmineral enligt nedanstående schematiska formel (Costa & Duarte, 2005; Postgate, 1979):



Det metallsulfidslam som har bildats är mer kompakt, sedimenterar snabbare och löses inte upp lika lätt som motsvarande metallhydroxidslam (Costa & Duarte, 2005). En annan möjlig fördel är att det går att utföra en selektiv utfällning av metaller. Nackdelar kan vara att det kan finnas svårigheter att bevara en stabil bakteriepopulation och att vissa metaller inte bildar svårslösliga sulfider i vatten. Bildandet av en monosulfid, t.ex. järnsulfid, genererar enligt ekvation 10 en viss mängd syra, men denna sulfid ombildas senare till pyrit, vilket leder till en ökad alkalinitet och en sannolik ökning av pH (Fauville et al, 2003). För att alkaliniteten inte ska gå förlorad måste oxiderande förhållanden undvikas, så att inte sulfid och tvåvärt järn återgår till sina oxiderade stadier.

Två kända släkter av sulfatreducerande bakterier är *Desulfovibrio* och *Desulfotomaculum* (Postgate, 1979). I likhet med andra sulfatreducerande bakterier är de inte alls anpassade att klara av en aerob miljö. De är med andra ord strikt anaeroba och blir aktiva först vid negativa redoxpotentialer (Eh-värden) (Fauville et al, 2003; Postgate, 1979). En reducerande miljö med låga E_h -värden kan uppnås genom att organiskt material tillförs. Vid nedbrytning av detta material förbrukas syre, den aeroba bakteriefloran dör successivt och sulfatreducerande bakterier växer till (Postgate, 1979). Om anaeroba förhållanden råder kan bakteriell sulfatreduktion begränsas av brist på löst sulfat, låga koncentrationer av löst järn eller brist på assimilerbart kol (Fauville et al, 2003). Förutom att mäta pH och E_h , kan

isotopanalys utföras för att undersöka om sulfatreduktion pågår. Denna analys grundas på att det via sulfatreduktion sker en uppdelning av olika svavelisotoper (Fauville et al, 2003; Postgate, 1979). Naturligt svavel består av fyra stabila isotoper, där ^{32}S är den dominerande beståndsdel (95 %) och ^{34}S utgör 4,2 % (Postgate, 1979). Sulfatreducerande bakteriers enzymer passar till ^{32}S -sulfat varför sulfat med denna isotop reduceras i större utsträckning än ^{34}S -sulfat. En mass-spektrometrisk analys under pågående sulfatreduktion kan visa att den uppkomna sulfiden har en relativt högre andel av ^{32}S än ^{34}S och att kvarvarande sulfat är berikat med ^{34}S (Fauville et al, 2003; Postgate, 1979).

2.6 Vittring och metallers förekomstformer

En av de viktigaste processerna som påverkar kemin i ytvatten, mark- och grundvatten är kemisk *vittring* (Langmuir, 1997). Kemisk vittring pågår så fort vatten kommer i kontakt med mineralpartiklar och drivs bland annat av att vattenfilmen på dessa partiklar nästan alltid är undermättad i förhållande till omgivande vatten (McBride, 1994; Langmuir, 1997). Kemisk vittring påverkas av faktorer som modermaterial, klimat, vegetation, markvattenförhållanden och temperatur (Langmuir, 1997). Det finns tre huvudsakliga mekanismer för kemisk vittring (McBride, 1994). Den första är katjonbyte, vilket innebär att vätejoner i marklösningen byter ut katjoner i mineralens struktur. Den andra mekanismen är hydrolys, vilket innebär att vatten tillförs mineralstrukturen och hydrolyserade metallsyrebindningar bryts. Den tredje mekanismen är oxidation, vilket innebär att elektroner avlägsnas från mineralet.

Ett ökande pH i naturliga system innebär ofta en bortförsel av spårelement (t.ex. tungmetaller) från lösningen genom adsorption och/eller utfällning tillsammans med andra joner i fasta partiklar som blir mindre lösliga vid ökande pH (Langmuir, 1997). Oftast samfäller spårelementen i större fasta partiklar. Adsorption av lösta joner är nästan alltid en del av en reaktion som involverar konkurrens mellan joner. En jon desorberas och skapar därmed plats för den adsorberande jonen. Vid ett visst pH, (pH_{ZNC}), är summan av positiva och negativa laddningar på en mineralyta lika med noll. Vid $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZNC}}$, blir mineralytan övervägande positivt laddad och vice versa. Till järnhydroxider kan både katjoner och anjoner binda, och vilken adsorptionsprocess som dominerar beror på pH-värdet (Kairies et al, 2005). Vid ett lägre pH dominerar de positiva ytorna och anjoner som arsenit och arsenat adsorberas. Vid ett ökande pH minskar de negativa bindningsställena och arsenik desorberas och katjoner kan adsorberas i högre grad (Kairies et al, 2005; Welch et al, 2000). Hur mycket av ett ämne som är bundet vid ett visst pH kan beskrivas med hjälp av en adsorptionsisoterm. Det pH-intervall vid vilket den snabbaste omvandlingen från löst till adsorberad jon sker, kallas ”adsorption edge” (Langmuir, 1997; Sjöblom, 2003). För ett givet mineral kan olika metaller ha olika ”adsorption edges”, vilket betyder att vid ett visst pH kan 100 % Pb^{2+} , 50 % Cu^{2+} och 0 % Zn^{2+} vara bundet till en fast yta.

De flesta spårmetaller och andra element i yt- och grundvatten transporteras i en komplexbunden form (Langmuir, 1997). Komplexbildningen ökar lösligheten av mineralen och mobiliteten hos de inblandade elementen. Ett *komplex* kan bestå av en katjon (centralatom) kring vilken det binds ligander, såsom sulfat. Vissa element förekommer oftare i komplexform än som fria joner. Toxiciteten och biotillgängligheten av metaller i naturliga vatten beror på hur dessa är komplexbundna (Sigg, 1987; Stumm & Morgan, 1996). Hur potentiellt toxiska metaller, såsom Cu^{2+} , Cd^{2+} och Zn^{2+} , påverkar akvatiska organismer, är en funktion av aktiviteten hos de fria metalljonerna och deras komplex och beror inte på den totala metallkoncentrationen. Det är vanligen de fria jonerna som är mest biotillgängliga och dessa dominerar vid sura förhållanden (Höglund & Herbert, 2004; Sigg, 1987).

Arsenat, är den femvärda formen av arsenik. Vid svagt sura till neutrala pH-värden och vid oxiderande förhållanden adsorberas arsenat till Fe(III)oxidhydroxider och bildar innersfärskomplex genom ligandutbyte med hydroxylgrupper på ytan (Varsányi & Kovács, 2006). Arsenik blir i denna form relativt orörligt, vilket innebär en minskad biotillgänglighet.

2.6.1 Toxicitet i akvatisk miljö

Vattenlevande organismer är speciellt utsatta för förhöjda metallhalter eftersom de exponeras för metaller både via födan och det omgivande vattnet (Åhgren & Norrgren, 1996).

Fiskens gälar och mag-tarm-kanal utgör primära upptagsvägar för metaller (Åhgren & Norrgren, 1996). Många metaller som t.ex. kadmium tas snabbt upp i gälarna via vattnet. Partikelbundna metaller som tagits upp via födan, kan i den sura magmiljön göras upptagbara i tarmslemhinnan och övriga organ. Vissa icke-essentiella metaller som t.ex. kadmium och kvicksilver kan tas in via de upptagsvägar som är ämnade för essentiella metaller (mikronäringsämnen).

Upptaget via vatten beror på den fria metalljonkoncentrationen (Åhgren & Norrgren, 1996). Upptaget av Cu, Cd och Zn minskar vid ökande halter Mg^{2+} och Ca^{2+} (Jacks, 2006; Åhgren & Norrgren, 1996). Ökande alkalinitet innebär minskat upptag av metaller, eftersom metallerna komplexbinds till karbonat/bikarbonat. En hög halt av humusämnen innebär minskat metallupptag eftersom nerbrutet organiskt material komplexbinder metaller. Halten i vattnet av lösta partiklar som metaller kan bindas till påverkar upptag och toxicitet (Åhgren & Norrgren, 1996). Metallers förmåga att bilda salter med oorganiska ligander påverkar också biotillgänglighet och upptag.

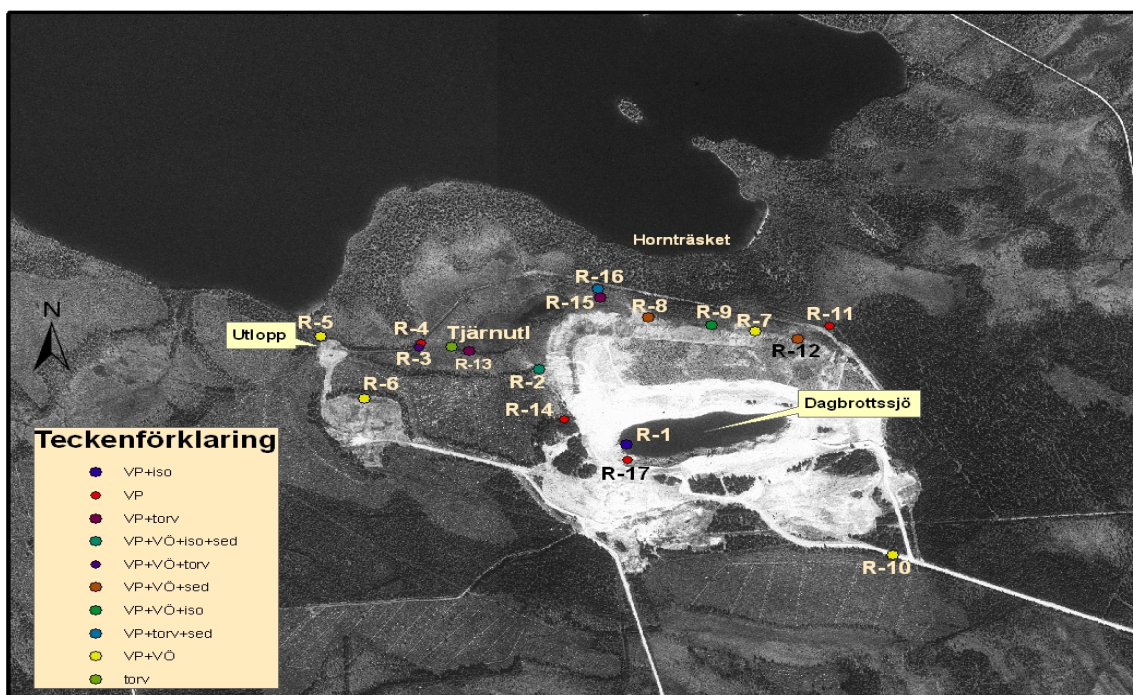
Det förekommer sällan så höga metallhalter att fiskdöd uppstår, men förhöjda metallhalter kan få andra effekter på fisk (Åhgren & Norrgren, 1996). Exempel på sådana effekter är skelettdeformationer, patologiska skador på olika organ samt störd jonreglering och/eller metabolism.

En sammanställning av Gunnar Jacks (personligt meddelande, oktober, 2006) visar att toxiciteten är högre för koppar än för zink och att en sänkning av kopparhalten i Hornträsket är mest angelägen för sjöns organismer.

3. Material och metoder

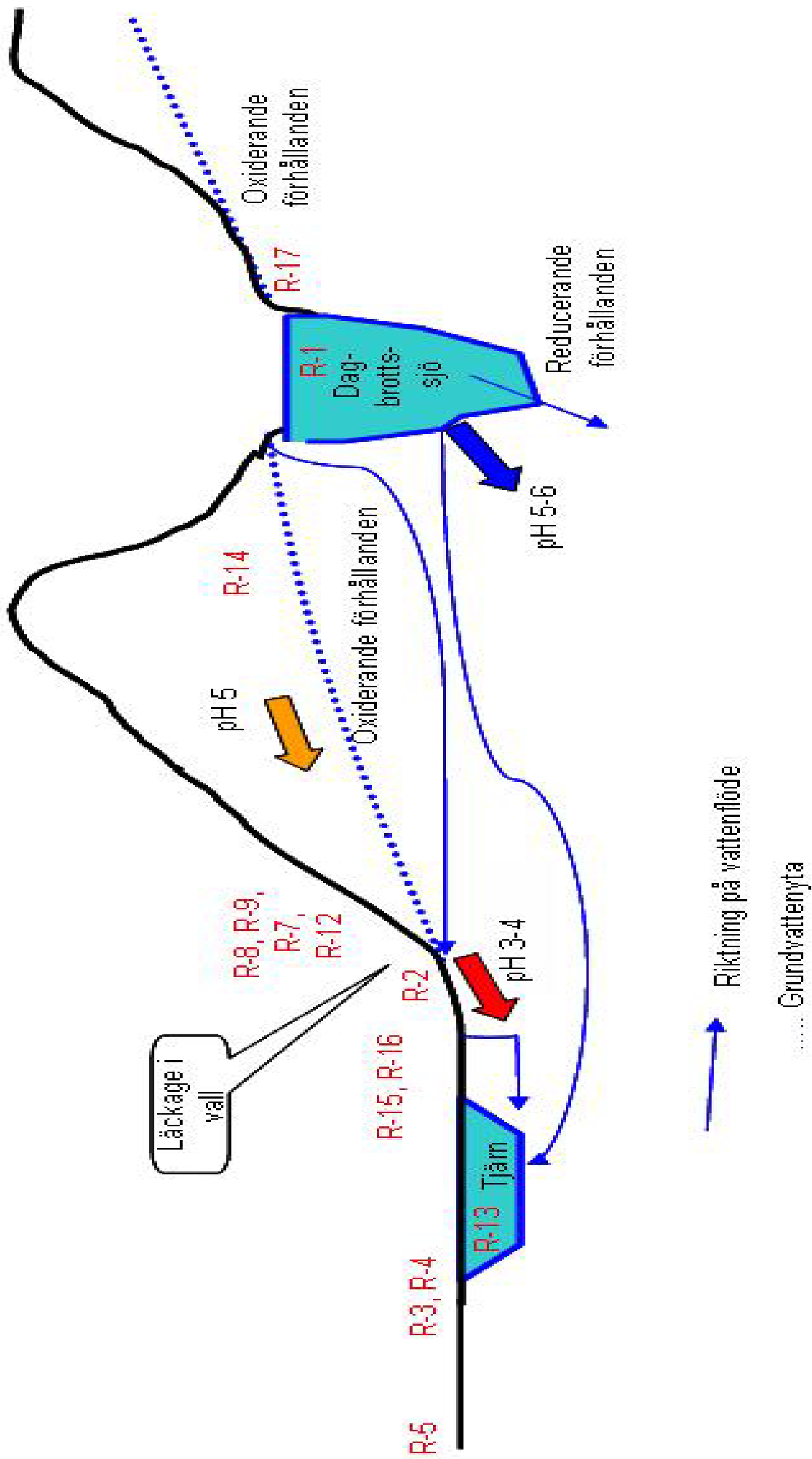
3.1 Provpunkter för provtagning

Inom Rävliedmyrgruvans avrinningsområde togs vattenprover vid 17 provpunkter (benämnda R-1 till R-17; Figur 4) vid två besök vid gruvan, 2-3 oktober samt 24-25 oktober 2006. Det togs även några prov av minerogena och organiska sediment. För närmare beskrivning av området, se Bilaga 1.



Figur 4. Lokaler för provtagning av vattenprover (VP), torv – och sedimentprov (sed), isotopanalys (iso) samt mätning av vattenflöde genom V-överfall (VÖ).

Dagbrottssjön omges av vallar av moräntäckt sidoberg som till viss del är kontaminerat med sulfidmineral. I Figur 5 visas en tvärsnittsbild över dagbrottssjön med omgivande vallar i ett försök att beskriva hur vattnet rör sig i området samt var proverna togs. Provtagningen skedde främst i dagbrottssjön och i dess närmaste omgivning, samt i ett antal öppna diken inom avrinningsområdet. Vid val av provpunkter var det viktigt att få med sådana som kunde misstänkas vara källor respektive sänkor för metallflödena, men också sådana punkter som hade en uppsamlande funktion i flödessystemet. Punkten R-5 är utloppet från Rävliedmyrgruvans avrinningsområde (Figur 4). Grovt sett kan man säga att det vatten som passerar denna punkt är det som tillförs sjön Hornträsket. Eftersom sommaren 2006 var torr och följdes av mycket regn i september och oktober, togs prover för vattenkemisk analys båda i början och i slutet av oktober och vattenflödet mättes vid R-5 för att kunna avgöra om pH och metallhalter kunde förklaras av de meteorologiska förhållandena. För att undersöka om vattnets kvalitet förbättrades från läckaget vid R-8 till tjärnen togs två vattenprov benämnda R-15 och R-16. För att försöka få någon uppfattning om kvaliteten på vattnet som når dagbrottssjön togs ett vattenprov benämnt R-17. Vid två punkter togs vattenprov för att användas som referensprov (benämnda Hornudd samt Horn2). Dessa provpunkter kan anses vara relativt opåverkade av läckage från gruvan och har tidigare använts som referenspunkter.



Figur 5. Tvärsnittsbild över provtagningsområdet

3.1.1 Vattenprovtagning

Vid varje provpunkt mättes pH med en bärbar pH-meter, EcoScan. Sedan togs vattenprov med en 60 ml spruta och vattnet filtrerades genom ett 0,45 µm millipore-filter ned i en 50 ml flaska. Detta vatten användes för metallanalyser. Ett ofiltrerat vattenprov togs också för senare mätning av elektrisk konduktivitet, TOC, sulfat och klorid.

3.1.2 Provtagning och analys av minerogena och organiska sedimentprov

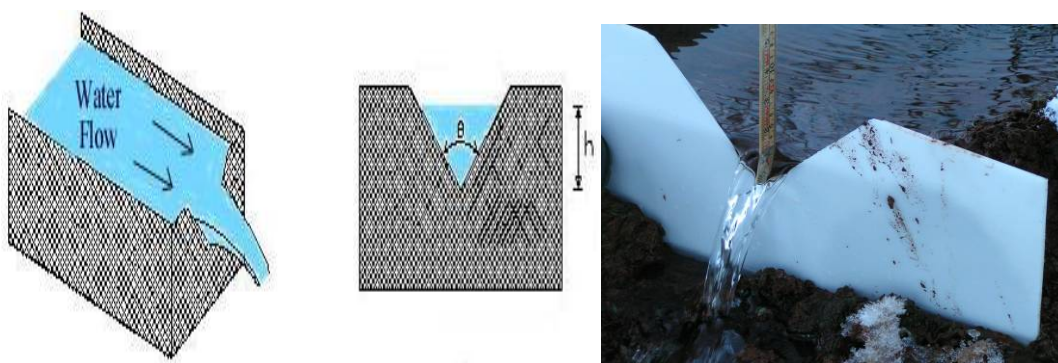
Vid fem av provpunkterna togs minerogena sedimentprov (Figur 4) som förvarades i 50 ml plastflaskor. Syftet med denna provtagning var att undersöka vilka metaller som helt eller delvis kan fastna i järnutfällningarna. Vid fyra av provpunkterna samt vid utloppet från tjärnen togs ytliga organiska sedimentprov (torv) som förvarades i plastpåsar.

Sedimentproven överfördes till porslinsdeglar och torkades i en ugn vid 105 °C i 4-19 timmar. Proven mortlades sedan och siktades genom ett 2 mm såll. Torvprov maldes i en rostfri kvarn.

1 g av varje prov vägdes upp i en 100 ml Erlenmeyerkolv. Åtta ml koncentrerad svavelsyra tillsattes för syrauppslutning. Några kokstenar tillsattes och kolvarna placerades på en sandbädd i ett dragskåp, där de fick stå ca sju timmar. Därpå filtrerades proverna genom ett OOH-filter. Proven sändes sedan till Stockholms universitet för totalanalys av Cu, Zn, Cd, Fe och As med ICP-OES.

3.2 V-överfall

I ett antal provpunkter mättes vattenflöden med V-överfall (Figur 6). En plast- eller träskiva med en skåra i form av ett V, placerades på botten av ett dike eller utflöde och tätades vid sidorna. Därigenom fylldes vatten på bakom skivan och tvingades att rinna genom skåran. Principen för mätning av V-överfall är att flödeshastigheten (Q) som anges i volym/tidsenhet står i ett direkt förhållande till vattendjupet ovanför botten på skåran, vilket ger höjden h (LMNOeng, 2006).



Figur 6. Principen för mätning av V-överfall (a) (LMNOeng, 2006) samt mätning av V-överfall i fält (b). Foto: Sara Frandsen

Med hjälp av värden på h kunde Q beräknas enligt formeln (SMHI/Naturvårdsverket, 1979):

$$Q = \frac{8}{15} * \mu * tg * \left(\frac{\alpha}{2}\right) * \sqrt{2 * g} * h^{\frac{5}{2}} \quad (11)$$

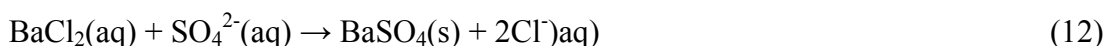
Där:

Q : flödeshastighet [m^3/s], μ : avbördningskoefficienten (0,6), α : vinkel på skåran [90°]
 g : tyngdkraftsaccelerationen ($\approx 9,82 m \text{ sek}^{-2}$), h : vattenhöjd över vinkelspetsen (skåran) [m]

För en väl utförd mätdammsanläggning med triangulärt mätöverfall bör mätfelet kunna hållas omkring 5 % (SMHI/Naturvårdsverket, 1979). Då det i detta fall rör sig om relativt små flöden och ett enstaka provtagningsstillfälle bör felet snarare vara 10-15 % (Gunnar Jacks, personligt meddelande, 5 oktober 2006).

3.3 Utfällning av bariumsulfat, BaSO₄ – analys av svavelisotopsammansättning

Vid några av provpunkterna togs vattenprov för att undersöka om det pågick någon sulfatreduktion, Figur 4. Detta gjordes genom att tillsätta bariumklorid, BaCl₂, till en större mängd vatten. Suspensionen fick stå kvar vid provpunkten och sedimentera i ca ett dygn. Sedan dekanterades vattnet bort och den fällning som sedimenterat hälldes upp i en 50 ml plastflaska. Fällningen bestod av bariumsulfat, BaSO₄ och bildades enligt följande reaktionsformel:



Fällningen torkades på KTH:s laboratorium och skickades till Inst. för geologi och mineralogi, Åbo Akademi, för analys. Där förbereddes och analyserades fällningen enligt en metod utvecklad av Yanagisawa och Sakal (1983). Analys av bariumsulfatfällningarna gav värden på fraktionen av svavelisotoperna ³⁴S och ³²S. Förhållandet mellan dessa två isotoper anges i δ ³⁴S, vilket innebär en avvikelse uttryckt i ‰ relativt det förhållande som råder mellan dessa två isotoper i Canyon Diablo Trilote (CDT) (Backlund et al, 2005).

3.4 Vattenkemisk analys

3.4.1 Metallanalys

Ett dygn före analys tillsattes 0,25 ml koncentrerad suprapur salpetersyra, HNO₃, till de filtrerade vattenproven. Syftet med detta var att i förväg lösa upp eventuella metallutfällningar.

Baserat på uppmätta pH-värden och uppmätt elektrisk konduktivitet spädades några av proven 2, 5 eller 10 gånger, med destillerat vatten och 0,11 ml koncentrerad HNO₃. I vissa fall fick proverna spädas på nytt då mätresultatet översteg det högsta kalibreringsvärdet.

Cu, Zn, Cd och Fe analyserades med ICP-AAS. Före analys av respektive element gjordes en kalibrering mot kända halter (mg/l) enligt Tabell 1.

Tabell 1. Kalibreringsserie för de analyserade elementen.

Analyserat element	Kalibreringsserie [mg/l]
Cu	0; 0,5; 2,5 och 5
Zn	0; 1;5 och 10
Cd	0; 0,1; 0,5 och 1
Fe	0; 1; 5 och 10

3.4.2 Elektrisk konduktivitet

Konduktiviteten mättes med en CDM 80 Conductivity meter och angavs i μS/cm. Värdena räknades om till standardtemperaturen 25 °C med 2 % tillägg för varje grad som låg under standardtemperaturen. Vid 21,5°C multiplicerades med faktorn 1,07 och EC-värdena vid 22,5 °C multiplicerades med faktorn 1,05.

3.4.3 Jonkromatografi och TOC

På laboratoriet på institutionen för markvetenskap (SLU) användes en jonkromatograf DIONEX ICS- 90 för analys av Cl^- och SO_4^{2-} i de 17 vattenproven. Halten TOC (Total Organic Carbon) analyserades med en TOC 5000 – A från Shimadzu. Dessa resultat användes vid modellering i MINTEQ (se avsnitt 3.7).

3.5 Beräkningar: Metalltransport och metallbudget

Metalltransporten inom Rävliedmyrgruvans avrinningsområde beräknades med hjälp av metallhalter och beräknade flödes hastigheter, se Bilaga 2.

I GeoEnvix:s rapport från 2005 beräknades en metallbudget för Hornträsket. De faktorer som togs i beaktande var:

- Export från sjön till Vormbäcken, beräknad med hjälp av data från Bolidens kontinuerliga mätningar vid sjöns utlopp (Figur 1).
- Inflöden från diken och bäckar vid gruvorna.
- Sedimentation i sjön.

Läckaget från marken utgör en restpost efter det att dessa massflöden har beräknats.

Med hjälp av nya mätdata från sjöns utlopp (Bergmark, 2006), Rävliedmyrgruvans utlopp samt Hornträskgruvans utlopp kunde denna metallbudget uppdateras.

För att kunna beräkna utflödet av koppar och zink från Hornträsket antogs en genomsnittlig årsavrinning på 400 mm (Jacks, 2006). Hornträskets avrinningsområde beräknades till 36,6 km² med hjälp av GIS-mätningar i ArcView (GeoEnvix, 2005).

Vid beräkning av metalltransporten från gruvorna användes flödes- och haltmätningar från perioden juli 2004 till och med oktober 2006 samt en arealberäkning för Rävliedmyrgruvan avrinningsområde.

Sedimentationen i sjön beräknades med hjälp av genomsnittliga metallhalter i sedimenten, vilka analyserats av SGU och GeoEnvix (GeoEnvix, 2005). Sedimentationshastigheten antogs vara 1 mm/år och den torra skrymdensiteten sattes till 0,2 mg/cm³. Sjöytan var 655 ha (GeoEnvix, 2005). Se vidare andra stycket i Bilaga 2 för beräkningar av de olika posterna i metallbudgeten.

För beräkning av transporten från Hornträskets utlopp eller från Rävliedmyrgruvan användes följande formel:

$$T = \text{Avr} * A * C \text{ [kg/år]} \quad (13)$$

Där:

Avr: Avrinning [m]

A: Avrinningsområdets storlek [m²]

C: Metallhalt [kg/m³]

Se det andra stycket i Bilaga 2 för beräkningar av de olika posterna i metallbudgeten.

3.6 Provtagning av vatten - och sediment i dagbrottssjön

Vattenprover togs med en Ruttnerhämtare på 0, 2, 5, 8 och 12 meters djup och analyserades med avseende på pH och elektrisk konduktivitet (EC), totalhalterna av löst syrgas, Cu, Zn, Cd och Fe, samt halterna av SO_4^{2-} och H_2PO_4^- . Alla mätvariabler utom halterna av syre, fosfat och sulfat analyserades enligt ovan beskrivna metoder.

3.6.1 Syre

På KTH:s laboratorium mättes syrgashalten i mg/l med Winklermetoden. Metoden går i korthet ut på att en lösning innehållande Mn^{2+} -joner och kaliumjodid (KI) tillförs provet, vilket sedan görs alkaliskt. Den därvid utfällda manganhydroxiden oxideras av den syrgas som finns löst i provet. När sedan provet surgörs återreduceras manganet och jodidjonerna oxideras till atomärt jod (I_2). Den bildade joden bestäms genom titrering med natriumtiosulfat. Åtgången av tiosulfat är proportionell mot syrgashalten. (fos.su, 2007).

3.6.2 Fosfathalt

Fosfathalterna mättes i spektrofotometer vid 410 nm som vanadatmolybdatkomplex (Taras et al, 1971). (Tredje stycket i Bilaga 2)

3.6.3 Sulfathalt (ursprunglig turbidimetrisk bestämning)

Principen vid mätning av sulfathalten med turbidimetri är att sulfatjoner faller ut i en lösning med HCl och bariumklorid och bildar kristaller av bariumsulfat.

Vattenproven förbereddes enligt instruktioner i "Standard methods for the examination of water and waste water" (Taras et al, 1971). Sulfathalten analyserades sedan med en HACH turbidimeter. Sulfathalterna bestämdes också med jonkromatograf.

3.7 Modellering

Datorprogrammet Visual MINTEQ (Windows-version av MINTEQA2; EPA, 1999) är en jämviktsmodell som kan användas för att beräkna massjämvikter av lösta och adsorberade kemiska ämnen och fasta faser. Visual MINTEQ version 2.51 användes för att beräkna fördelningen av metallspecies, mättnadsindex (SI) och vilka utfällningsreaktioner som kunde tänkas pågå i marken. Ett mättnadsindex är uttryckt som kvoten mellan jonaktivitetsprodukten (IAP) i en vattenlösning och den teoretiska lösligheten (K_s) vid jämvikt med en fast fas vid en konstant temperatur (Gustafsson et al, 2006). Ett positivt värde antyder att lösningen är övermättad med avseende på den fasta fasen och att en utfällning av detta mineral är möjlig. Ett negativt värde indikerar undermättnad och att utfällning inte är möjlig.

3.8 GPS och GIS

Koordinaterna för varje provpunkt bestämdes i fält med GPS (Global Positioning System). GIS (Geografiskt Informationssystem; ArcGIS version 9.1) användes för att kunna presentera vissa analysdata på ett överskådligt sätt.

4.Resultat och diskussion

4.1 Vattenkemiska variabler

4.1.1 Vattenkemi

I Tabell 2 redovisas pH, EC, löst organiskt kol (TOC), metallhalter, samt halterna av klorid och sulfat för 19 provpunkter inklusive två referenspunkter. Analysresultaten från Rävlidmyrgruvans avrinningsområde uppvisar förhöjda metallhalter och lägre pH-värden jämfört med de två referensproven. Vattenkemin i proven från Rävlidmyrgruvans avrinningsområde är jämförbar med vattenkemin i andra närliggande områden som påverkats av AMD (Bhattacharya et al 2006, Carlsson et al 2003; Widerlund et al 2004).

Tabell 2. Vattenkemi i 17 vattenprov från Rävlidmyrgruvans avrinningsområde samt i två referensprov.

Datum	Prov-punkt	pH	EC [$\mu\text{S}/\text{cm}$] ²	TOC [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	SO ₄ -S [mg/l]	Cu [mg/l] ³	Zn [mg/l] ²	Fe [mg/l] ³	Cd [mg/l] ⁴
2006-10-02	R-1	5,15	1921	1.00	1.00	446	0,018	6,82	0,25	0,015
2004-07-15	R-2 ¹	3,3	2446	-	-	-	13,4	37,1	-	-
2004-10-09	R-2 ¹	3,95	1018	-	-	-	0,72	7,69	1,58	-
2006-10-02	R-2	2,9	2279	1.59	1.59	506	7,24	23,8	16,3	0,073
2006-10-02	R-3	3,59	205	13.56	13.56	24.6	1,991	9,25	0,2	0,024
2006-10-02	R-4	3,62	183	13.49	13.49	22.4	0,141	1,23	0,42	u.d
2004-07-15	R-5 ¹	3,8	1224	-	-	-	1,15	11,4	-	-
2004-10-09	R-5 ¹	4,35	-	-	-	-	0,823	3,15	0,27	-
2006-10-02	R-5	3,99	969	5.63	5.63	360	0,88	5,85	0,29	0,01
2006-10-24	R-5	3,73	1051	4.63	4.63	209	1,121	6,65	0,21	u.d
2006-10-02	R-6	6,28	1634	2.37	2.37	416	0,004	10,8	1,4	u.d
2006-10-02	R-7	4,13	1839	1.65	1.65	332	1,206	32,2	12,15	0,062
2004-07-15	R-8 ¹	4,39	1719	-	-	-	1,98	18,3	-	-
2006-10-02	R-8	2,89	1681	1.50	1.50	348	3,012	9,7	6,75	0,059
2006-10-02	R-9	5,41	1594	2.85	2.85	400	0,045	4,18	28,2	0,002
2006-10-02	R-10	4,35	38	18.23	18.23	5.05	0,003	0,04	0,34	u.d
2006-10-02	R-11	5,1	80	15.39	15.39	8.80	0,025	0,46	0,64	u.d
2006-10-24	R-12	4,24	1807	1.50	1.50	238	1,191	22,7	7,2	0,053
2006-10-25	R-13	3,98	1135	4.01	4.01	628	0,361	7,87	0,25	0,011
2006-10-25	R-14	3,28	2751	2.73	2.73	364	3,522	68,2	72,4	0,249
2006-10-25	R-15	3,02	1654	1.72	1.72	285	3,358	11,1	1,86	0,039
2006-10-25	R-16	3,23	1395	2.14	2.14	293	1,239	4,47	0,98	u.d
2006-10-25	R-17	5,29	1077	1.04	1.04	223	u.d	7,45	2,11	u.d
2006-10-24	Hornudd	5,42	69	-	-	-	u.d	u.d	0,63	u.d
2006-10-24	Horn2	5,01	22	-	-	-	u.d	0,56	0,27	u.d

¹ Data från tidigare mätillfällen.

² Prov tagna 2006-10-02 korrigerades med en faktor 1,07 och prov tagna 2006-10-24 samt 2006-10-25 korrigerades med en faktor 1,05.

³ Detektionsgräns: 0,02 mg/l.

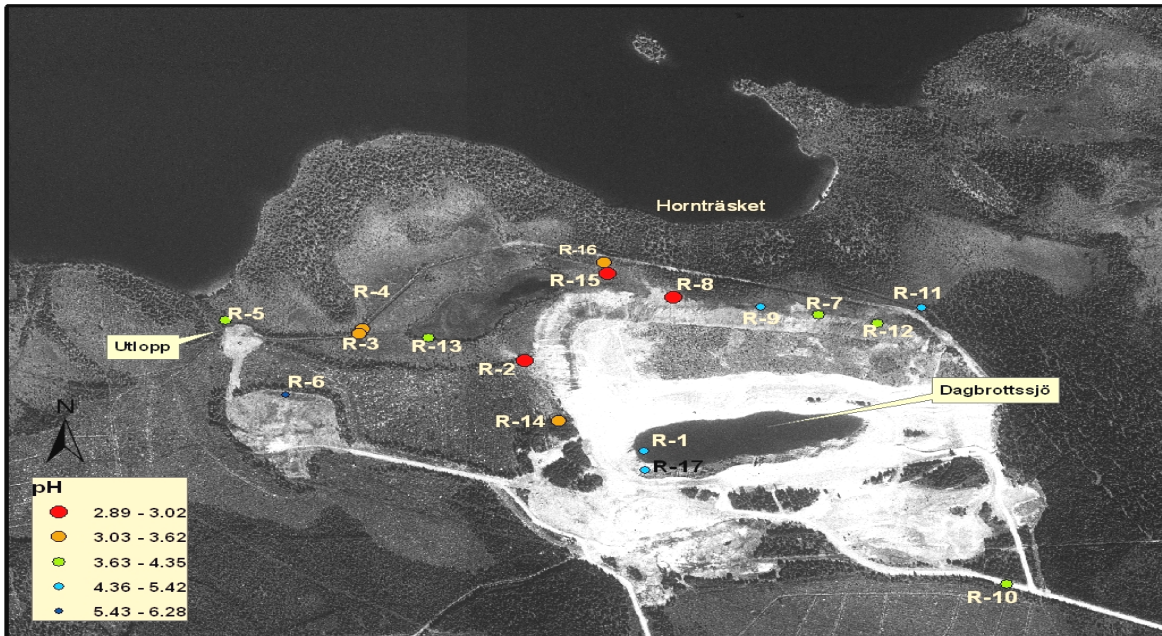
⁴ Detektionsgräns: 10 $\mu\text{g}/\text{l}$.

- : data saknas

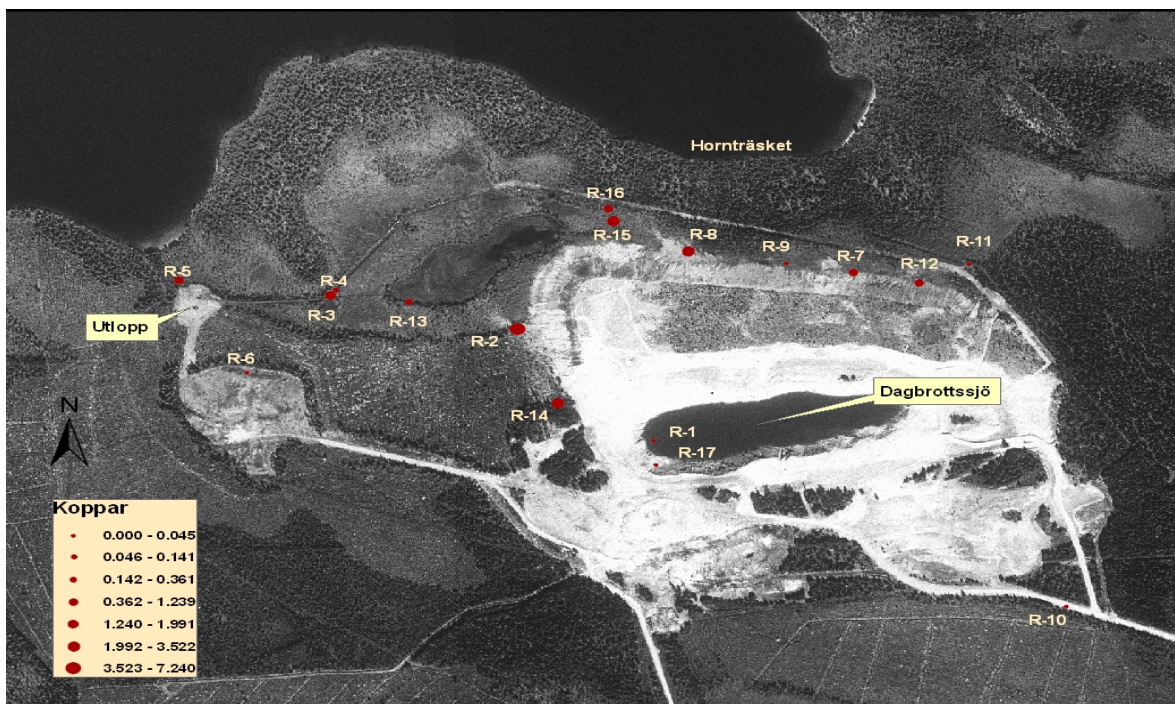
u.d : under detektionsgräns

Resultaten för de vattenprov som togs i öppna diken är jämförbara med vad som konstaterats för ytvatten vid t.ex. Adakgruvan (Bhattacharya et al, 2006). Dock var sulfat- och metallhalterna jämförelsevis högre i de punkter där vatten strömmade fram ur vallen som omger dagbrottssjön. Halterna var dock lägre än vad som konstaterats vid den närliggande Hornträskgruvan (GeoEnvix, 2007). Punkterna R-2, R-7, R-8, R-9, R-12 och R-14

definierades som läckagepunkter i den vall som omger dagbrottssjön och generellt var metallhalterna högst och pH lägst i dessa punkter. Detta gäller framförallt för de punkter i den nordvästra delen av vallen som omger dagbrottssjön (Figur 7 och 8). Av Figur 8 framgår fördelningen av kopparhalterna inom området men övriga metaller uppvisade ett liknande mönster.



Figur 7. I fält uppmätta pH-värden vid de olika provpunkterna.



Figur 8. Kopparhalter i de olika provpunkterna.

pH-värdena inom gruvans avrinningsområde var genomgående låga och varierade mellan 2,9 och 6,3. pH var lägst vid provpunkterna R-2, R-8, R-14 och R-15 vilka befann sig i nära anslutning till läckaget vid punkten R-8 (Figur 7). Läckagepunkterna R-7, R-9 och R-12 uppvisade inte några anmärkningsvärt låga pH-värden. pH varierade mellan 4 och 5. Av

Figurerna 7 och 8 framgår att pH var högre och metallhalterna lägre i R-16 jämfört med R-15, vilket indikerar att vattenkvaliteten förbättrades på vägen mot tjärnen.

Analysresultaten visade på ett generellt mönster där vattnet i de provpunkter som hade lägst pH också hade de högsta sulfat- och metallhalterna. Detta indikerar att det pågått en pyritoxidation i vallen och att lakvatten på sina ställen sipprar fram i vallen (Herbert, 1996; Johnson, 1997). Detta har medfört bildandet av protoner, sulfatjoner och Fe^{2+} -joner. När järnet så småningom har oxiderats till Fe^{3+} har ytterligare vätejoner bildats. Dessutom har vätejoner i lakvattnet förorsakat vittring av andra mineral, vilket ökar totalkoncentrationen av metalljoner.

Zink var den metall som hade den högsta halten, följt av järn och koppar medan kadmium hade den lägsta halten (Tabell 2). En förklaring till denna ordningsföljd är troligtvis att zink och järn och i viss mån koppar är vanliga ”produkter” vid oxidation av olika typer av sulfidmineral. Då den malm som bröts till stor del var zinkrik, kan detta vara en förklaring till de höga zinkhalterna. En annan orsak kan vara att zink generellt är mer mobilt och adsorberas i mindre utsträckning än koppar inom det rådande pH-intervallet. Halterna av zink, järn och kadmium var högst i R-14, medan kopparhalten var högst i R-2. Trots att kadmium var den metall som uppvisade de lägsta halterna var kadmiumhalterna i vissa fall högre än vad som redovisas av Bhattacharya et al (2006) och Widerlund et al (2004). Halterna var förhöjda jämfört med referensproven, vars halter låg under detektionsgränsen. En förklaring till de jämförelsevis låga halterna är att kadmium förekommer i låga halter i både grundvatten och i jordskorpan (Berggren et al 2006; Gustafsson et al, 2006; Lindsay, 1979). Trots att järnhalten var relativt hög i både R-2 och R-14 kunde inga röda utfällningar observeras till skillnad mot provpunkterna R-7, R-9 och R-12. Detta beror troligtvis på de låga pH-värdena i R-2 och R-14, vilka förhindrade utfällning av järnoxider. Istället förekommer järn sannolikt i stor utsträckning som fritt Fe^{3+} .

R-17 valdes som en av provpunkterna för att få en uppfattning om kvaliteten på det vatten som tillförs dagbrottssjön. Då det antas råda oxiderande förhållanden under vattnets väg mot dagbrottssjön (se Figur 5) kunde man förvänta sig både högre metallhalter och lägre pH-värden i denna provpunkt än i R-1. Detta kunde emellertid inte styrkas av analysresultaten i Tabell 2. Istället var pH lägre i R-1 än i R-17 och både sulfat- och metallhalterna var högre förutom järnhalten som var något högre i R-17.

Förutom ett fåtal flödesmätningar och haltbestämningar av metaller i R-2, R-5 och R-8 (Tabell 2), har undersökningen av Rävliidmyrgruvans avrinningsområde varit av begränsad omfattning. Detta försvårar en bedömning av tillståndet, och gör det svårt att säga om det skett en förändring med tiden. Hade sådana data funnits hade det varit möjligt att bedöma om de uppmätta metall- och sulfathalterna var en konsekvens av den torra sommaren som följdes av en regning höst (se Figur B3 i Bilaga 1). Detta har man kunnat konstatera vid bland annat Hornträskgruvan (GeoEnivx, 2007). Resultaten från provtagningen hösten 2006 jämfört med de få resultaten från de tidigare mätningarna som finns (Tabell 2) tyder dock på att det inte finns någon tendens varken till ökande eller minskande metallhalter i utloppet (R-5). I samtliga punkter varierade halterna över åren. Halter i små avrinningsområden kan variera med en faktor två till tre. En förklaring till dessa stora variationer är att vattenmagasinen är små, vilket minskar möjligheterna till koncentrationsutjämningar.

4.1.2 Lösta katjoner och anjoner

Den elektriska konduktiviteten (EC) bestäms av mängden lösta joner. I synnerhet vätejoner har en hög specifik ledningsförmåga. Som framgår av Tabell 2 var EC mycket riktigt högst i de prov som hade de lägsta pH-värdena. I områden som påverkas av dräneringsvatten från oxiderade sulfidmineral var sulfat den dominerande anjonen. Höga halter av sulfat (SO_4^{2-})

indikerar att oxidation av sulfidmineral pågår, se ekvation 4 i stycke 2.4, och tillsammans med vätejoner bildar sulfatet svavelsyra. Vissa av provpunkterna visade kraftigt förhöjda sulfathalter jämfört med de prov som kunde anses vara relativt opåverkade av gruvverksamheten. Detta är troligtvis en direkt följd av sulfidoxidation. Trots de nämnda höga sulfathalterna var sulfathalten i utloppet, R-5, förhållandevis låg. Detta gällde framförallt för provtagningen den 24 oktober, och kan möjligen förklaras av att sulfat vid sura förhållanden fastläggs genom adsorption och att det därmed sker en viss neutralisering av svavelsyran.

Jonkromatografianalyser visade på låga eller icke-detekterbara halter av nitrat och fosfat i samtliga vattenprov varför dessa joner inte är inkluderade i Tabell 2. Halten av löst organiskt kol (TOC) var högst i proverna R-3, R-4, R-10 och R-11. Detta var vattenprov som togs i öppna diken inom Rävliedmyrgruvans avrinningsområde. Punkterna ligger i nära anslutning till myr- eller skogsmark, vilket sannolikt orsakar inflöde av grundvatten med hög halt av organiskt material. De lägsta halterna förekom i de vattenprov som togs där vatten sipprade fram ur vallen. En förklaring till dessa låga halter kan vara att det organiska materialet till följd av det låga pH-värdet i vallen kan ha adsorberats till partiklar med positivt laddade ytor. Resultaten skiljer sig från de vattenprov som tagits i närheten av Adakgruvan i Västerbotten, där TOC-halterna var relativt lika i både yt- och grundvattenproven (Bhattacharya et al, 2006). En förklaring till detta antas vara att det sker en blandning av yt- och grundvatten vid Adakgruvan.

4.1.3 Speciering av metaller

Analysresultaten i Tabell 2 användes för modellering med MINTEQ-modellen, som gav den kemiska specieringen av de olika metallerna (Tabell 3). I ett försök att generalisera modelleringsresultaten anges dessa i procentintervall och har delats in i ett antal grupper där ”ytvatten” står för prov som togs i diken medan ”läckage” står för vatten som antingen sipprade fram ur vallen eller som kom fram ur ”kanaler” i torvmarken (R-15 och R-16). I vissa fall fanns det något enstaka prov som avvek från det generella procentintervallet och det avvikande resultatet och det prov det tillhör har då satts inom parentes.

Som framgår av Tabell 2 var halten av Cd låg inom området och det var bara i prov som ingick i ”läckagegrupperna” som kadmiumhalten var detekterbar, med undantag för R-6 och R-17 i den första läckagegruppen och i R-16 i den andra läckagegruppen. I Tabell 3 anges procentintervallet för punkterna med detekterbara halter kadmium. Modellering visade att kadmium främst förekom som fri jon (Cd^{2+}) och till viss del som klorid- eller sulfatkomplex. Modelleringen visade att även zink till en liten del bildade kloridkomplex, men i övrigt förekom klorid huvudsakligen som fri anjon.

R-3 är ett vattenprov som togs från ett dike som avvattnar den tjärn som är belägen nordväst om dagbrottssjön och R-5 är utloppet för hela avrinningsområdet. R-4, R-10 och R-11 är vattenprov från diken som kan antas vara relativt opåverkade av gruvverksamheten. Detta är orsaken till att prov tagna från ytvatten delades in i två grupper. Dessa två grupper uppvisade olika egenskaper med avseende på metallspecieringen, framförallt för zink och koppar. I den första ytvattengruppen förekom upp till 70 % av den totala kopparkoncentrationen i fri form (Cu^{2+}) och upp till 16 % förekom som kopparsulfatkomplex. I den andra ytvattengruppen var bara 12 % av kopparn i fri form och det förelåg inga sulfatkomplex. Däremot var nära 40 % av kopparn bunden till karboxylsyragrupper (FA1) eller svagt bundet till organiskt material. Procentandelen organiskt bunden Cu var lägre i den förstnämnda ytvattengruppen. För zink fanns ett liknande mönster, det vill säga att zink till större delen förekom som fri jon i den första ytvattengruppen. I den andra gruppen var en stor andel av zinken svagt bunden till organiskt material.

Denna skillnad i speciering har uppstått trots att TOC-halten var förhållandevis hög i samtliga prov. Den kan förklaras av att metallhalterna var högre i den första ytvattengruppen och att metallerna i större utsträckning förekom i fri form eftersom pH var något lägre, vilket kan ha medfört en svagare metallkomplexering till humusen. Anledningen till att både koppar och zink förekom som organiska komplex i den andra ytvattengruppen var att humusämnen redan vid relativt låga pH-värden effektivt binder dessa metaller (Gustafsson et al, 2006). Järn var i båda grupperna till cirka 50 % eller mer bundet till karboxylgrupper respektive fenolgrupper.

Tabell 3. Resultat från modellering i MINTEQ

	Ytvatten	Ytvatten	Läckage	Läckage	R-13	R-1
Cu ²⁺ (%)	59-70	0-12	(24) (R-6) 64-80	73-80	61	61
CuSO ₄ (aq) (%)	3-16	0	(9) (R-6) 19-24	21-27	30	24
FA1 ⁵ -Cu (%)	14-17	33-44	0 -10 (66) (R-6)	0	0	13
FA2 ⁶ -Cu (%)			0	0	0	0
(6)Cu ²⁺ D ⁷ (%)	6-12	12-43	0-3	0	3	1
Zn ²⁺ (%)	67-83	0-22	70-80	72-80	63	70
ZnSO ₄ _x (aq)	3-17	0	19-27	19-28	33	29
(6)Zn ²⁺ D (%)	6-15	77-99	3	2	3	1
Fe ³⁺	0	0	0	3-6	0	0
FeOH ²⁺	0	0	0-36	14-35	0	3
Fe(OH) ₂ ⁺	0	0	52-95	1 -7	0	42
				0-10 (25)		
FA1-Fe(III)	15-46	31-47	0-6	(R-16)	50	41
FA2-Fe(III)	55-85	53-69	0-6	0-8	50	14
FeSO ₄ _x	0	0	0-9	38-77	0	0
Cd ²⁺			67-78	70-79		
CdSO ₄ ⁰			19-25	20-29		
(6)Cd ²⁺ D (%)			0-3			

¹ R-3, R-5

² R-4, R-10, R-11

³ R-6, R-7, R-9, R-12, R-17; pH>4

⁴ R-2, R-8, R-14, R-15, R-16; pH<4

⁵ Antas av MINTEQ stå för fulvosyrans karboxylgrupper.

⁶ Antas av MINTEQ stå för fulvosyrans fenolgrupper.

⁷ Antas av MINTEQ att metallen är svagt bunden till TOC.

Med avseende på zink skilde sig inte specieringen nämnvärt mellan de två läckagegrupperna. Cirka 80 % förekom i fri form och resten förekom som sulfatkomplex. Specieringen för koppar visade på liknande mönster som för zink med undantag för R-6 där koppar till drygt 60 % var bundet till karboxylsyror. Specieringen för järn uppvisade större skillnader mellan de två läckagegrupperna. I vattenlösning omges Fe³⁺ av sex vattenmolekyler och vid ökande pH avges en del av vattnets vätejoner, vilket ger upphov till hydrolysisprodukter (Lindsay, 1979). I de prov där pH låg mellan 4 och 5 var det andra hydrolysissteget, Fe(OH)₂⁺, dominerande. I R-2 och R-8 där pH låg runt 3 förekom Fe(OH)₂⁺ i ungefär lika stor uträkning som i den första läckagegruppen, medan Fe(OH)₂⁺ enbart stod för ca 7 % av den totala koncentrationen. Detta visar att vätejoner avges i större omfattning vid högre pH men att hydrolysispecies förekommer även vid de lägre pH-värdena, vilket är oundvikligt i en vattenlösning (Lindsay, 1979). I den läckagegrupp där pH var lägre än 4 var järnsulfatkomplex dominerande.

I de två läckagegrupperna uppmättes en högre sulfathalt än i de två ytvattengrupperna. Detta kan vara en orsak till att sulfat i större utsträckning fungerar som komplexbildare i de förstnämnda grupperna. Vid närvaro av en ansenlig mängd sulfat kan det bildas tertiära ytkomplex av metaller och sulfat (Herbert, 1996; Kairies et al, 2005), vilket troligtvis har

skett för både järn, koppar och zink. Då sulfat är en viktig ligand kan den ha en stor betydelse för den totala lösligheten av metaller.

R-13 utgjordes av ett prov av det grundvatten som når tjärnen via myren som finns nordväst om dagbrottssjön. Normalt är torv relativt ogenomsläppligt, men kanaler i olika storlekar kan ändå påträffas varit vatten kan ledas. Det var troligen en sådan kanal som ledde ut grundvatten i kanten på tjärnen där R-13-provet togs. Detta prov uppvisade den högsta halten sulfathalten (628 mg/l), vilket kan vara en orsak till att både koppar och zink till 30 % förekom som metallsulfatkomplex. Järn uppmättes i en halt så låg som 0,25 mg/l, och specieringen i MINTEQ visade att 50 % var bundet till karboxylsyror och 50 % var bundet till fenolgrupper.

R-1 var det ytliga vattenprov som togs i dagbrottssjön. Specieringen visar på liknande mönster för både koppar och zink, nämligen att 60-70 % förekom som fri koppar (Cu^{2+}) respektive som fri zink (Zn^{2+}) och resten som metallsulfatkomplex. Ca 40 % av järnet förekom som $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, vilket skulle kunna förklaras av att pH låg på 5,15, medan ca 40 % var bundet till karboxylgrupper.

Med MINTEQ beräknades även olika mättnadsindex (SI), vilka presenteras i Tabell 4.

Tabell 4. Mättnadsindex av mineral i vattenproven.

	Cupric Ferrit	Fe(OH) 2.7Cl.3	Ferri- hydrit	Ferri- hydrit (åldrad)	Götit	Hema- tit	H- Jarosit	Lepido- corit	Mage- mit
R-1	6,38	5,952	1,345	1,855	4,423	11,174	-5,87	4,105	4,567
R-2	0,573	4,606	-0,642	-0,132	2,437	7,2	-2,852	2,119	0,594
R-3	-16,357	-4,826	-9,573	-9,063	-6,495	-10,662	-34,697	-6,813	-17,269
R-4	-13,457	-2,468	-7,204	-6,694	-4,125	-5,924	-27,752	-4,443	-12,53
R-5 ¹	-7,683	-0,498	-5,359	-4,849	-2,281	-2,234	-21,501	-2,599	-8,841
R-5 ²	-9,007	-0,952	-5,876	-5,366	-2,797	-3,267	-22,424	-3,115	-9,874
R-6	11,892	7,756	3,5	4,01	6,579	15,485	-3,977	6,261	8,878
R-7	7,815	6,997	2,113	2,623	5,192	12,711	0,255	4,874	6,104
R-8	-0,396	4,296	-0,951	-0,441	2,127	6,582	-3,986	1,81	-0,025
R-9	12,665	8,518	4,016	4,526	7,095	16,517	1,024	6,777	9,91
R-10	-19,424	-4,177	-8,648	-8,138	-5,57	-8,812	-36,238	-5,887	-15,419
R-11	-13,059	-1,994	-6,323	-5,813	-3,245	-4,162	-31,79	-3,563	-10,769
R-12	7,973	6,911	2,065	2,575	5,143	12,614	-0,568	4,826	6,007
R-13	-5,437	0,336	-4,533	-4,023	-1,455	-0,582	-18,584	-1,772	-7,189
R-14	4,704	6,233	1,171	1,681	4,25	10,827	0,664	3,932	4,22
R-15	-0,469	4,053	-1,152	-0,642	1,927	6,181	-5,231	1,609	-0,426
R-16	-0,202	4,134	-1,007	-0,497	2,071	6,47	-5,584	1,753	-0,137
R-17	-6,961	7,216	2,751	3,261	5,829	13,986	-2,727	5,512	7,379

¹ Prov taget 2006-10-02

² Prov taget 2006-10-24

Siffrorna med fetstil indikerar övermättnad och siffror med ”normalstil” indikerar undermättnad. Mättnadsindex som ligger $\pm 0,5$ logenheter från 0 (absolutvärde 1) har godtyckligt bedömts som indikatorer på en möjlig jämvikt med en fast fas. I de flesta fall visade modelleringen på värden som låg långtifrån ifrån $\pm 0,5$ logenheter. Detta betyder att lösningarna var kraftigt övermättade eller undermättade och att en jämvikt inte var sannolik. Då flera prov togs vid utflöden från vallen betyder detta att jämvikt ännu inte uppnåtts. R-2 verkar vara relativt nära jämvikt med avseende på ”cupric ferrihydrit” och magnetit. R-7 och R-14 är relativt nära jämvikt när det gäller H-jarosit. I övrigt var det inget prov som

verkade befinna sig nära jämvikt med en fast fas. XRD-analys av sedimentprover från den närbelägna Hornträskgruvan visade att röda järnutfällningar enbart bestod av amorft ferrihydrit (Gunnar Jacks, muntligt meddelande, 4 mars, 2007). Även sedimentproven vid R-7, R-9 och R-12 bestod med stor sannolikhet till största del av amorf ferrihydrit.

4.2 Metalltransport

Flödes hastigheten, Q , beräknades med hjälp av ekvation (11):

$$Q = \frac{8}{15} * \mu * t g * \left(\frac{\alpha}{2}\right) * \sqrt{2 * g * h^{\frac{5}{2}}}$$

I Tabell 5 redovisas flödes hastigheten samt ämne transporten uttryckt i kg/dygn för de olika provpunkterna. Se Bilaga 2 för beräkningar av Q och metalltransport.

Tabell 5. Flöde (Q) och metalltransport i de provpunkter där V-överfall användes.

	Q^1 [l/s]	Cu [kg/dygn]	Zn [kg/dygn]	Fe [kg/dygn]	Cd [kg/dygn]
R-2	0,5	0,3	0,9	0,06	0,003
R-3	1,5	0,3	1,2	0,03	0,003
R-5 (02.10.06)	6,4	0,5	3,2	0,2	0,005
R-5 (24.10.06)	3,8	0,4	2,2	0,1	0
Medelvärde för R-5		0,4	2,7	0,1	0,003
R-6	0,2	0	0,2	0,03	0
R-7	0,2	0,02	0,6	0,2	0
R-8	0,05	0,01	0,04	0,03	0
R-9	0,1	0	0,03	0,2	0
R-10	0,5	0	0	0,01	0
R-12	0,3	0,03	0,6	0,2	0
Läckage från vall ²		0,4	2,2	0,7	0,006

¹ Värden som beräknats m.h.a. ekv. 11 och sedan multiplicerats med 1000.

² Sammanlagd transport från R-2, R-7, R-8, R-9 och R-12.

Resultaten i Tabell 5 visar en omfattande transport av zink, följt av järn och koppar, medan kadmiumtransporten var mycket låg. Det bör noteras att vid vissa av provplatserna var vattenflödet lågt, framförallt vid R-7, R-8 och R-9. Dessa punkter definieras som läckagepunkter i vallen. Det låga vattenflödet ökar osäkerheten vid mätning med V-överfall. Då alla läckagepunkter troligtvis inte upptäcktes sker det sannolikt en ytterligare metalltransport som inte finns inräknad. Metalltransporter anges vanligen i enheten kg/år. Eftersom flödes- och haltbestämningarna endast gjordes vid en enda tidpunkt är det rimligare att här ange transporten i kg/dygn. Resultaten i Tabell 5 ger därför bara en ögonblicksbild av metalltransporten inom området.

R-5 (utloppet) är den punkt som avvattnar Rävlidmyrgruvans avrinningsområde och i stora drag kan man säga att det vatten som passerar denna punkt är det som tillförs sjön Hornträsket. Transporten var större för samtliga metaller i R-5 än vid de övriga provpunkterna, eftersom flödet av naturliga skäl var högst i utloppet från området. Som framgår av tabellen var flödet dubbelt så högt i början av oktober som i slutet av månaden. En förklaring kan vara att det regnade mycket under september och oktober månad (Figur B2 i Bilaga 1). En annan förklaring kan vara att flöden inom ett så litet avrinningsområde kan variera med upp till en faktor 10 på grund av naturlig variationer. Metalltransporten i R-5 skilde sig inte så mycket jämfört med R-2 och R-3. En nästan lika stor metalltransport vid R-2, kan förklaras av att metallhalterna var högre i R-2 än i R-5. Jämfört med R-3 var

skillnaderna inte heller så stora, vilket i sin tur kan förklaras av att R-3 var en punkt i det dike som lämnar tjärnen och denna punkt hade näst R-5 det högsta vattenflödet.

Den summerade transporten från läckagen ur vallen skilde sig inte så mycket från transporten från utloppet (Tabell 5), vilket indikerar att dessa punkter bidrar med en betydande del av det metallhaltiga vatten som lämnar gruvområdet. Eftersom dessa värden inte ger hela bilden av läckaget från gruvan är det beräknade metallflödet troligtvis underskattat (Gunnar Jacks, 2006), vilket innebär att transporten via läckage är större än det flöde som lämnar området genom utloppet. Detta borde innebära att metallhalterna minskar i vattnets väg mot utloppet (R-5). Denna minskning skulle kunna förklaras av att metallerna komplexbinds till organiskt material eller adsorberas till t.ex. utfällda järnhydroxider. Adsorption och komplexbindning borde gälla i större utsträckning för koppar än för zink, men enligt Tabell 5 var förhållandet mellan transporten från utloppet och läckaget från vallen relativt lika för dessa båda metaller. Modellering i MINTEQ (Tabell 3) visade att ca 70 % av både koppar och zink förekom i fri form i såväl utloppet som i läckagepunkterna. Dessa resultat tyder på att metallerna snarare späds ut än att de fastläggs.

Den lägre transporten av järn från utloppet än från vallen kan förklaras av att järn vid oxiderande förhållanden faller ut som t.ex. järnhydroxider och därmed fastläggs.

Det låga och diffusa flödet från läckagepunkterna gör det svårt att beräkna flödet per ytenhet. Det var dock möjligt att göra detta för utloppet genom att utgå från avrinningsområdets totala yta. Denna beräkning användes för att uppdatera metallbudgeten.

4.2.1 Jämförelse med Hornträskgruvan

Hornträskgruvan är en annan av de nedlagda gruvorna som ligger inom Hornträskets avrinningsområde (Figur 1). Denna gruva avvattnas till Hornträsket via tre källdrag, benämnda K4, K6 och ”gula källan” (GeoEnvix, 2005). K4 och K6 går samman och mynnar i Hornträsket via en bäck. Det årliga medelvärdet för kopparhalten i dessa källdrag var 37,1 (K4), 25,2 (K6) och 4,18 (”gula källan”) mg/l (GeoEnvix, 2007). För zink var motsvarande halter 59,3, 57,3 och 42,6 mg/l. Samtidigt var vattenflödet 0,23 l/s, 1,55 l/s respektive 1,54 l/s för de tre källorna. Dessa vattenflöden var alltså lägre än det medianflöde på 3,9 l/s som uppmätts vid utloppet R-5. De mycket högre metallhalterna som uppmättes i källorna som avvattnar Hornträskgruvan gör emellertid att metalltransporten blir betydligt högre från denna gruva än från Rävliedmyrgruvan. Som exempel kan nämnas en zinktransport på 7,7 kg/dygn från K6, jämfört med en zinktransport på 2,7 kg/dygn från utloppet (R-5) vid Rävliedmyrgruvan.

4.3 Metallbudget för Hornträsket

Den metallbudget som beräknades av GeoEnvix (2005) var baserad på relativt få och osäkra data. Halterna i områden som inte var påverkade av gruvverksamheten var låga men vattenmängderna var stora och varierande (GeoEnvix, 2005). Förhöjda halter av arsenik, koppar och zink i organiska bäcksediment har konstaterats av både SGU och GeoEnvix, vilket gör att dessa sediment kan antas bidra med metaller till sjön.

I Tabell 6 jämförs den uppdaterade metallbudgeten med den som beräknades av GeoEnvix (2005) samt av Eriksson (2004).

Tabell 6. Halvkvantitativ metallbudget för sjön Hornträsket.

	Zn [kg/år]		Cu [kg/år]		Zn [kg/år]	Cu [kg/år]
	2004 ¹	2006	2004 ¹	2006	2004 ⁵	2004
Utflöde till Vormbäcken	-9400	-9300 ²	-1400	-1100 ²		
Sedimentation	-1300	-1300	-200	-200		
Hornträskgruvan	+4200	+5700 ³	+1300	+850 ³	6000	1000
Rävlidmyrgruvan	+300	+850 ⁴	+70	+140 ⁴		
Läckage från mark	≈6200	≈4050	≈200	≈300		

¹ GeoEnvix, 2005.

² Data från Bolidens provtagning.

³ Jacks, 2007.

⁴ Beräknat med nya data från denna rapport.

⁵ Eriksson, 2004.

Värdena för utflödet till Vormbäcken samt för Hornträskgruvan och Rävlidmyrgruvan kunde uppdateras, eftersom det fanns nya data att tillgå. Den beräknade sedimentationen i sjön och det läckage som sker från marken inom avrinningsområdet baserades på antaganden.

Det uppdaterade utflödet till Vormbäcken, alltså det vatten som lämnar Hornträsket, baserades på medeltalet av 11 haltmätningar under perioden september 2005 till september 2006 och utgick från en medelavrinning på 400 mm/år (se Bilaga 2 för räkneexempel). Enligt Tabell 6 hade utflödet av zink minskat med 100 kg/år och var därmed i princip oförändrat med tanke på osäkerheten i mätningarna. Utfloendet av koppar var däremot ca 300 kg lägre på årsbasis.

Transporten från Hornträskgruvan är en summa av dels transporten från en bäck och dels transporten från en källa som leder nästan rakt ut i sjön Hornträsket. Den uppdaterade transporten av zink indikerade en ökning på ca 1500 kg/år jämfört med tidigare år, medan transporten av koppar föreföll att ha minskat med ca 450 kg/år. Den lägre koppartransporten kan vara en förklaring till att det skedde en motsvarande minskning i utfloendet från Vormbäcken, eftersom de största metalltransporterna sker från Hornträskgruvan. Det har visat sig att ovan nämnda bäck avvattnar ett större område än vad man tidigare trott (GeoEnvix, 2007). Flödena från bäcken representerar alltså en större areal än själva gruvområdet. Genom att avleda vatten och inte låta det passera denna bäck finns det en möjlighet att metalltransporterna från Hornträskgruvan minskar.

Transporten från Rävlidmyrgruvan beräknades med av hjälp av ett medelvärde av fem haltmätningar, ett medianvärde av fem flödesmätningar under perioden 2004 till 2006 samt utgick från en beräknad totalarea och avrinning för hela avrinningsområdet (se Bilaga 2 för räkneexempel). Transporten av både zink och koppar var nästan dubbelt så hög mot vad som presenterades i GeoEnvix:s rapport (2005). Dock är dessa resultat i samma storleksordning som de överslagsberäkningar som presenteras i Erikssons rapport (2004) som visar på en zinktransport på 400-800 kg/år och en koppartransport på 50-100 kg/år från Rävlidmyrgruvan. Till skillnad från halterna som inte varierade så mycket mellan provtagningarna så var skillnaderna i vattenflödet desto större. Detta kan bero på att Rävlidmyrgruvans avrinningsområde är relativt litet, vilket får till följd att flödena kan variera med en faktor 10 eller mer och har därför störst påverkan på variationerna i metalltransporten (Gunnar Jacks, personlig kommunikation, 12 januari, 2007).

Läckaget från marken är beräknat med hjälp av de övriga flödesposterna och då zinktransporten från de båda gruvorna hade ökat så ledde detta till att zinkläckaget från marken föreföll att minska. Då koppartransporten från Hornträskgruvan minskade föreföll i stället kopparläckaget från marken att öka något. Emellertid faller detta mönster troligen inom felgränserna.

Jämfört med Erikssons beräkningar av den sammanlagda transporten från Rävlidmyrgruvan och Hornträskgruvan så hade zinktransporten ökat medan den sammanlagda koppartransporten, på 990 kg/år, var nästan lika stor som i Erikssons beräkningar.

Som framgår av Tabell 6 så var metalltransporterna större från Hornträskgruvan än från Rävlidmyrgruvan. Framförallt för zink så utgör även läckaget från mark en betydande källa.

4.4 Sediment- och torvprov

Tabell 7 visar metallhalterna i de minerogena och organiska sediment som togs inom Rävlidmyrgruvans avrinningsområde. Då metallers förekomstformer delvis styrs av pH redovisas även de uppmätta pH-värdena för de provpunkter där dessa prov togs. För att få en uppfattning om de uppmätta metallhalterna var höga eller låga jämförs de med medelhalter i jordskorpan.

Tabell 7. Metallhalter i sediment- och torvprov (org.)

Prov	pH	Fe [g/kg TS]	Cu [mg/kg TS]	Zn [mg/kg TS]	Cd [mg/kg TS]	As [mg/kg TS]
R-2-S	2.9	98.7	77	52.5	1.45	215
R-3-S (org.)	3.59	94.7	1300	1690	5.6	245
R-8-S	2.89	283	270	219	2.5	800
R-9-S	5.41	364	124	261	2.7	545
R-12-S	4.24	348	350	200	2.9	445
R-13-S (org.)	3.98	32.5	1175	575	2.5	285
R-15-S (org.)	3.02	30.5	1285	1205	4.9	250
R-16Fe-S		199.3	380	288	2.6	805
R-16-S (org.)	3.23	49.6	370	359	1.6	185
Tjärnutl		52.5	2180	490	4.7	105
Medelhalter i jordskorpan ¹			68	79	0,15	2,1

¹ Berggren et al, 2006

Vissa av de prov som togs var minerogena sediment (R-2, R-8, R-9, R-12 och R-16 Fe-S) och vissa var organiska prov (R-3, R-13, R-15, R-16 samt Tjärnutl). Beträffande koppar, zink och kadmium uppvisade de organiska proven de högsta halterna, vilket sannolikt beror på den höga halten karboxylsyragrupper som finns i organiskt material till vilka metaller kan komplexbindas. Som framgick vid modellering förekom koppar och zink som organiska komplex då det fanns en viss TOC-halt i vattnet. Järn- och arsenikhalterna var högst i de minerogena sedimenten.

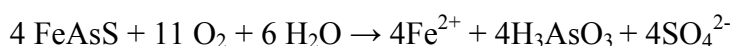
I samtliga provpunkter var de uppmätta metallhalterna högre eller mycket högre än medelhalten i jordskorpan. Detta kan delvis förklaras av att berggrunden i stor utsträckning innehåller sulfidmineral med varierande koncentrationer av tungmetaller. Överlag var metallhalterna högst i R-3 med undantag för arsenik och järn. Även R-13 och R-15 uppvisade höga metallhalter, framförallt med avseende på Cu, Zn och Cd.

I sedimentproven från R-2 och R-8 var metallhalterna, med undantag för den höga arsenikhalten i R-8, relativt sett lägst och i dessa punkter uppmättes de lägsta pH-värdena. Å

andra sidan uppvisade dessa punkter höga metallhalter i vattenproven, vilket indikerar att pH var för lågt för att metaller skulle kunna falla ut eller adsorberas (t.ex. Bhattacharya et al, 2006; Herbert, 1996).

Järn var den metall som förekom i högst halt och redovisas i g/kg medan de övriga metallerna redovisas i mg/kg. De högsta halterna förekom i läckagepunkterna norr om dagbrottssjön, nämligen R-8, R-9 och R-12. Då pH var 5,4 respektive 4,2 för R-9 och R-12, kan det antas att järnet i vattnet var i den reducerade Fe^{2+} -formen. När det sedan exponerades för syre föll järnet ut som järnhydroxider, vilket kan förklara förekomsten av de rödaktiga fällningar som observerades i fält, se Figur B1 i Bilaga 1. Även R-16 uppvisade en hög järnhalt, vilket också kan förklaras av den rödaktiga färgen på sedimenten. Beräkningarna av transporten av järn visade på en betydlig minskning mellan läckagepunkterna och utloppet. De höga halterna i sedimenten styrker påståendet att denna skillnad beror på att järn fastläggs. I R-2 var järnhalten relativt låg, vilket kan bero på att pH var för lågt för att järnhydroxider skulle kunna falla ut och järn snarare förekom i fri trevärd form. Då järn inte faller ut som järnoxider kan inte heller andra metaller adsorberas, vilket kan förklara att även övriga metallhalter var relativt låga i detta prov.

Halten **arsenik** var betydligt högre än medelvärdet i jordskorpan och halterna var högst i R-8 och R-16 Fe-S. Arsenik förekommer som en förorening i sulfidmineral som till exempel pyrit eller ingår i arsenikmineral, där arsenopyrit är det vanligaste (Welch et al, 2000). Vid oxidation av arsenopyrit frigörs arsenik till yt- och grundvatten enligt ekvation (3):



Halten arsenik i malmen vid Rävliidmyrgruvan var ca 0,1 %, vilket kan jämföras med Bolidenmalmen som innehåller 6,8 % (SGU, 2005). Den mobiliserade arseniken förekommer under oxiderande förhållanden främst som anjonen arsenat (AsO_4^{3-}), som adsorberas till järnoxider genom att bilda innersfärskomplex, vilka till stor del styr lösligheten av arsenik (Welch et al, 2000; Varsányi & Kovács, 2006). Ur Tabell 7 kan utläsas ett samband mellan höga arsenikhalter och järnhalter, främst i de minerogena sedimenten. Arsenatadsorptionen är effektiv upp till pH-värden mellan 7 och 8 (Sracek et al, 2004; Varsányi & Kovács, 2006) och som framgår av Tabell 7 var pH i samtliga punkter lägre än så. R-8 och R-16 uppvisade högst arsenikhalter och samtidigt var järnhalterna relativt höga i dessa prov. De höga halterna i sedimenten kan kopplas till de halter som har uppmätts i sjön Hornträskets vatten där halter mellan 0,16-0,8 $\mu\text{g/l}$ rapporterats (GeoEnvix, 2005; Widerlund et al, 2003) och det vatten som lämnar sjön via utloppet har rapporterats ha en halt på ca 0,75 $\mu\text{g/l}$ (Sjöblom, 2003). Dessa halter klassas som mycket låga eller låga enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder (Naturvårdsverket, 1999). Detta tyder på att arsenik fastläggs effektivt.

Kadmium (Cd) var den metall som jämfört med medelhalterna i jordskorpan uppvisade lägst halter. Detta beror troligtvis på att pH överlag var lågt eller mycket lågt och kadmiums löslighet ökar med sjunkande pH (Berggren et al, 2006). I Hornträsket har halter uppmätts som klassas som måttligt höga till höga (GeoEnvix, 2005; Naturvårdsverket, 1999; Widerlund et al, 2003). Detta visar på att kadmium fastläggs i mindre utsträckning och istället transporteras till sjön. Med undantag för R-2 uppvisade de övriga minerogena sedimenten en liknande kadmiumhalt på ca 2,5 mg/kg TS.

Zink har liknande kemiska egenskaper som kadmium (Berggren et al, 2006). En regressionsanalys där zinkhalterna i sedimentenproven avsattes mot motsvarande kadmiuhalter gav ett r^2 -värde på 0,7. Samma typ av regressionsanalys där t.ex.

kopparhalterna plottades mot zinkhalterna gav ett r^2 -värde på 0,3. Detta indikerar zinks och kadmiums likartade kemiska beteende. Den dominerande formen vid lågt pH är den fria Zn^{2+} -jonen. Först vid pH-värden som är större än 7-8 bildar zink oxider och fosfater (Gustafsson et al, 2006), vilket kan förklara den relativt låga zinkhalten i de minerogena sedimentproven. Det är dessutom så att källan till kadmium är zinkblände (ZnS), där kadmium substituerar Zn (<1%). Därför blir kadmiumhalterna alltid låga och kadmium följer zink accessoriskt i låga halter.

Kopparhalten var högst i torvproven och allra högst i det prov som togs vid utloppet från tjärnen. Detta kan förklaras av att koppar redan vid lågt pH komplexbinder till humifierade ämnen vilka är viktiga beståndsdelar i organiskt material. Halten koppar var överlag låg i de minerogena sedimentproven och lägst i R-2, vilket var den provpunkt som uppvisade högst halt i vattenprovet. Detta tyder återigen på att pH var för lågt för att järnhydroxider, till vilka koppar kan binda, skulle kunna falla ut i någon större utsträckning. I R-9 var kopparhalten låg trots den höga järnhalten, vilken i sig indikerar att järn fallit ut som järnoxider. En förklaring kan vara den låga kopparhalten i vattenprovet som är en följd av låg koppartransport till provpunkten, därför fanns det inte så mycket koppar som kunde adsorberas.

R-15 och R-16 uppvisade liknande mönster som för vattenproven, med andra ord att halterna var högre för R-15 än R-16.

Det hade varit önskvärt att även analysera arsenikhalten i vattenproven. Detta hade kunnat ge en fingervisning om det var det utflödande vattnet som var en källa till de höga halterna i sedimenten eller om de var naturligt höga halter. Dessa data hade också varit intressanta vid en diskussion om åtgärder. Det framstår som önskvärt att skapa reducerande förhållanden för att förhindra oxidation av sulfidmineral, men detta kan innebära att trevärt järn reduceras och att arsenik, främst i form av arsenit frigörs (Jacks et al, 2003).

4.5 Vattenkemi i dagbrottssjön

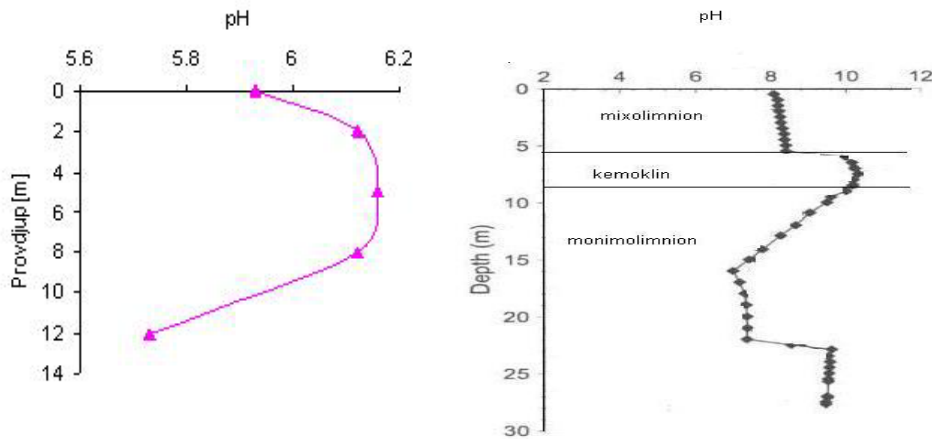
Som nämnts tidigare åtgärdades dagbrottssjön under våren och sommaren 2003 genom tillförsel av kalk och sedan av avloppsslam (sektion 1.4.1.). Analysresultaten från vattenprovtagningarna den 30 november 2006 (Tabell 8) jämfördes främst med resultaten från juni 2003. Provtagningen 2003 ägde rum en månad efter att kalkningen avslutats. Resultaten i Tabell 8 jämfördes också till viss del med resultaten från behandlingen med avloppsslam under samma år. Vid provtagningen 2006 togs prover till ett djup på 12 meter, medan 2003 togs prover ner till ca 28 meters djup.

Tabell 8. Resultat av kemisk provtagning i Rävlidmyrgruvans dagbrottssjö 2006-11-30.

Provdjup [m]	pH	EC [µS/cm]	Syre [mg/l]	Fe [mg/l]	Cu [mg/l]	Zn [mg/l]	Cd [mg/l]	SO ₄ ²⁻ -S [mg/l]	PO ₄ -P [mg/l]
0	5.93	1669	11.6	0.295	0.044	5.4	0.016	300	0
2	6.12	1986	11.6	0.289	0.044	7.15	0.02	420	0.103
5	6.16	2008	11.9	0.355	0.04	7.54	0.021	400	0.064
8	6.12	1995	11.8	0.488	<0,02	7.55	0.022	395	0.071
12	5.73	2567	0	94.5	0.051	33.8	0.084	710	1.13

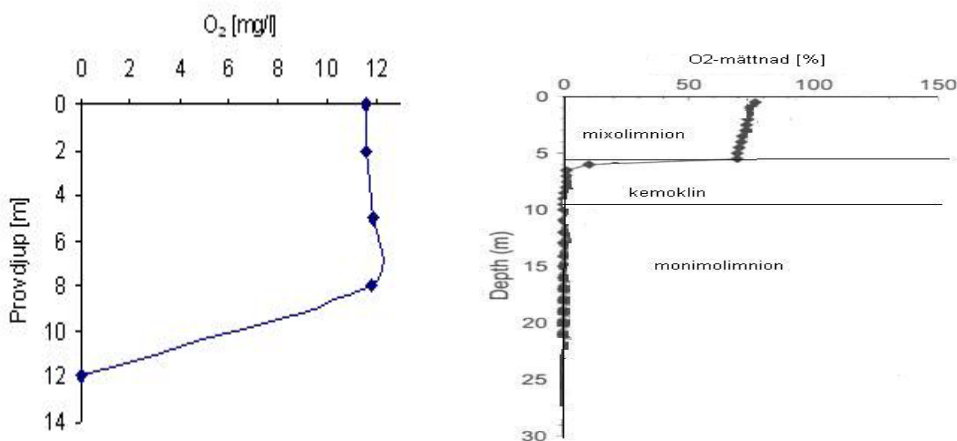
Innan kalk tillfördes uppvisade hela vattenprofilen ett mycket lågt pH (mellan 3 och 4) och pH varierade inte heller med djupet (Ming Lu, 2004). I juni 2003, efter det att kalk tillförts, var pH ca 8 i de översta 5 metrarna av vattenpelaren (mixolimnion). pH-värdet steg sedan till nära 10 från 5 till 8 meter (kemoklin) och sjönk sedan något mot djupet i monimolimnion innan det åter steg vid 23 meters djup. Den aktuella vattenprofilen från 2006 visade ett

ökande pH inom de översta 5 metrarna. pH var sedan konstant ner till 9 meter och sjönk sedan något (Tabell 8 och Figur 9). pH var generellt lägre jämfört med juni 2003 och uppvisade en mindre variation. Detta beror troligtvis på att en del av kalkens buffrande förmåga hade förbrukats. För att ett och samma pH-värde ska kunna bibehållas måste kalk tillföras upprepade gånger. Trots allt var dock pH i sjön flera enheter högre än före kalkningen, vilket indikerar att kvaliteten på sjöns vatten hade förbättrats.



Figur 9 a-b. pH-värden i aktuell vattenprofil (a) jämfört med uppmätta pH-värden efter kalkning juni 2003 (b.) (efter Ming Lu, 2004, s. 17)

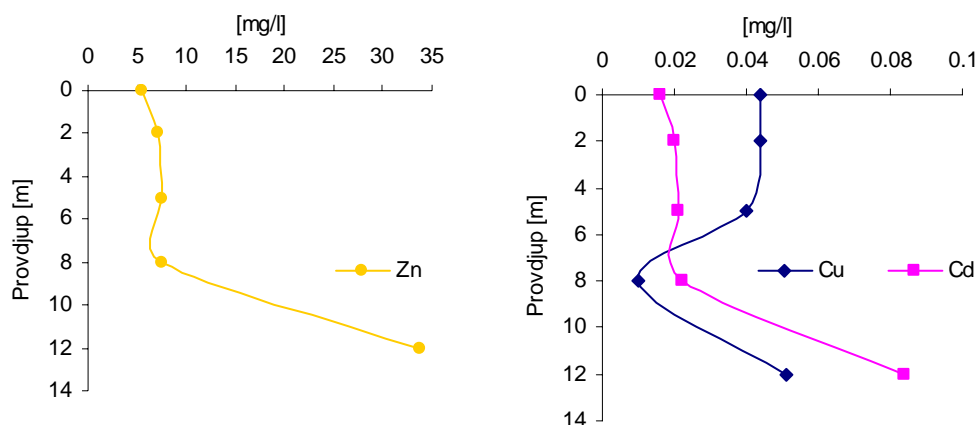
Eftersom dagbrottssjön är oligotrof regleras halten och djupfördelningen av syrgas främst av fysikaliska processer såsom syrgasdiffusion och vattnets rörelser (Taberman, 1994). Vanligtvis är syrgasmättnaden, (den faktiska mängden löst syrgas i vattnet i förhållande till den maximala mängden vid en given temperatur), nära eller lika med 100 % under hela året i en oligotrof sjö eftersom mättnaden påverkas tämligen lite av den biologiska produktionen och nedbrytningen av organiskt material. I juni 2003, efter tillförseln av kalk var den uppmätta syrgasmättnaden ca 80 % i mixolimnion och sjönk till 0 vid ca 7 meters djup (Figur 10), vilket indikerade att kalkningen inte lyckades rubba stratifieringen i sjön och att det under 10 meters djup rådde anoxiska förhållanden (Ming Lu, 2004). Vid övriga tidpunkter för provtagning sjönk syrgashalten till 0 vid ca 10 meters djup och provtagningen i november 2006 visade på liknande mönster.



Figur 10 a-b. Syrgashalt i aktuell vattenprofil (a) jämfört med syrgashalt efter kalkning juni 2003 (b) (efter Ming Lu, 2004, s. 17)

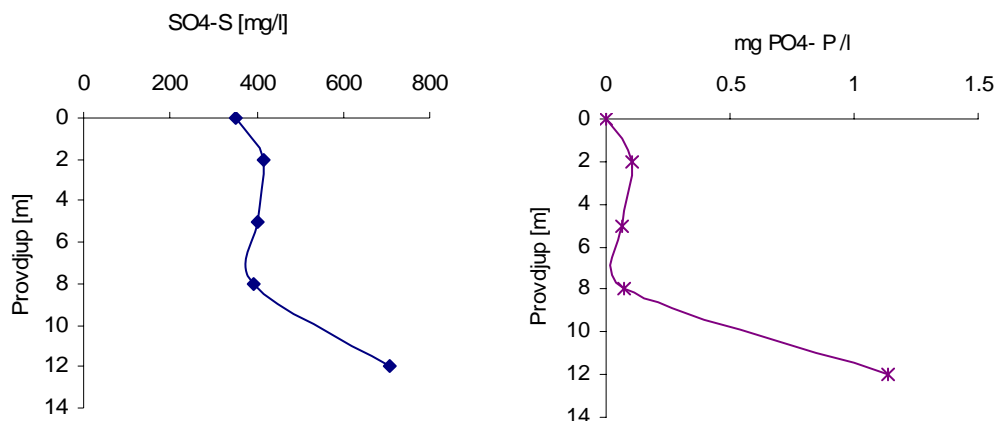
Doktorandprojektet visade att element såsom Fe och Zn avlägsnades främst i det översta vattenskiktet. Där kunde även Fe avlägsnas på grund av att syrerika förhållanden i kombination med förhöjt pH skapade gynnsamma betingelser för utfällning av mineral

såsom götit och järnhydroxider (Ming Lu, 2004). Zn avlägsnades genom utfällning av mineral såsom manganit och zinkhydroxider men också genom att adsorberas till järnhydroxider eller genom samfällning. Den senaste provtagningen i sjön visade samma mönster för Zn och Fe och övriga metaller, nämligen låga halter i det översta skiktet varpå halterna ökade vid 8 meters djup, (Figur 11 och Tabell 8). Halten av järn ökade från mindre än 0,5 mg/l ned till åtta meters djup för att sedan stiga till över 90 mg/l. Ökningen av metallhalterna skedde vid det djup där syrgashalten avtog. Orsaken till de ökande halterna mot djupet är att sjön är stratifierad med ett stagnant bottenskikt (monimolimnion) där det råder reducerande förhållanden. Detta gör att Fe och även Zn främst förekommer i löst form som tvåvärdade joner. Tillförseln av kalk visade sig ha effekt på fällningen av koppar vars halt minskade i hela profilen (Ming Lu, 2004). Provtagningen i november 2006 uppvisade låga halter i hela profilen av både koppar och kadmium (Figur 11).



Figur 11 a-b. Zink- (a), koppar- och kadmiumhalter mot djupet (b).

I likhet med metallhalterna och den elektriska konduktiviteten ökade sulfathalterna vid 8 meters djup (Figur 12). Denna ökning mot djupet var troligtvis en följd av stratifieringen i sjön och detta mönster är karakteristiskt för en dagbrottssjö (Castro & Moore, 1999). En dagbrottssjö karakteriseras av mycket höga sulfathalter och jämfört med halterna i de olika vattenproven som togs inom området var halterna i sjön extremt höga. Kvaliteten på vattnet påverkades framför allt av det tillrinnande grundvattnet och det faktum att detta vatten passerade genom en vall där det rådde oxiderande förhållanden var troligen den främsta förklaringen till de höga sulfathalterna mot djupet. Att sulfathalterna ökade mot djupet indikerade också att det inte pågick någon bakteriell sulfatreduktion eftersom sulfat då borde ha reducerats och halten istället skulle ha minskat. Det ökande värdet på EC och metaller mot djupet påverkades troligen också, förutom av stratifieringen, av det tillflödande grundvattnet som hade en hög halt av lösta joner (Ming Lu, 2004).



Figur 12a-b. Sulfat (a) – och fosfathalter mot djupet (b).

Även fosfathalten ökade med djupet (Figur 12). För beräkningar av fosfathalter vid de olika provdjupen hänvisas till Bilaga 2. Det hade varit önskvärt att kunna bevara en viss fosfathalt i den övre delen av dagbrottssjön. Detta skulle gynna produktionen av alger och döda alger skulle på sikt kunna fungera som en kolkälla för sulfatreducerande bakterier. Eftersom fosfathalten ökade först vid 12 meters djup skedde detta för djupt ned för att en algproduktion skulle kunna uppstå, eftersom instrålningen av fotosyntetiserande ljus inte var tillräcklig vid detta djup.

I december 2003, efter försöket med tillförsel av avloppsslam sjönk pH och pH-värdena var mer jämt fördelade och låg i samma storleksordning som vid de senaste mätningarna utförda 2006. EC-värdena låg i december 2003 på ca 1600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ned till ett djup på 12 meter för att sedan öka. Samma mönster kunde konstateras efter provtagningarna i november 2006 dock skedde en ökning vid 8 meters djup (Tabell 8).

4.6 Svavelisotoper

Analys av baryumsulfatfällningarna gav värden på kvoten mellan svavelisotoperna ^{34}S och ^{32}S . Förhållandet mellan dessa två isotoper anges i $\delta^{34}\text{S}$, vilket innebär en avvikelse uttryckt i ‰ relativt det förhållande som råder mellan dessa två isotoper i Canyon Diablo Trilote (CDT) (Backlund et al, 2005). I Tabell 9 jämförs analyserade värden på $\delta^{34}\text{S}$ med vad som konstaterats i pyriten i Rävliomyrans malm.

Tabell 9. Resultat från isotopanalys.

Provtagningsplats	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
Rävliomyrgruvan	
R-1	4,8
R-2	2,7
R-9	3,2
Bh 603 ¹	2,3
Bh 607 ¹	2,3
Bh 610 ¹	1,8

¹ Svavelisotopsammansättning i pyrit (Rickard et al, 1979).

Det ska påpekas att det på grund av det lilla antalet prover samt de relativt små skillnaderna mellan dessa gör att diskussion kring analysresultaten blir mycket osäker. Dessutom ska felskattningar i storleksordningen ± 1 ‰ hållas i åtanke (Sören Fröjdö, personligt meddelande, 6 mars, 2007). Detta ska jämföras med att man vanligtvis utgår från mätfel på ± 0.3 ‰ när det gäller analys av svavelisotoper (Backlund et al, 2005). Den i detta fall något

högre felmarginal gör att det utifrån resultaten i Tabell 9 inte går att slå fast om det pågår en oxidation eller reduktion av sulfatet.

De tre proven visar en något högre fraktioneringsgrad jämfört med värdena för pyritmalmen. Detta gäller framförallt för R-1, vilket möjligen kan förklaras av en sulfatreducerande process. Det kan ha skett en omblandning med vatten från djupare strata där det kan ha pågått en sulfatreduktion. Som tidigare nämnts är sjön meromiktisk med en saltgradient mot djupet som förhindrar cirkulation av sjöns vatten, men en viss omblandning kan ha skett under vår eller höst då omblandningen inte förhindras av någon temperaturgradient. Provtagningen i dagbrottssjön visade att förhållandena inte var tillräckligt gynnsamma för sulfatreducerande bakterier (sektion 4.5). Dock kan det i mikromiljöer i sjön pågå sulfatreduktion, vilket har påverkat svavelisotopsammansättningen.

R-2 visade på den lägsta avvikelser jämfört med $\delta^{34}\text{S}$ i malmen. Detta skulle kunna förklaras av att det i vallen skett en oxidation av pyrit och att sulfat istället mobiliserats. Detta överensstämmer med analysen av vattenprovet från samma punkt. Resultaten visade på en av de högsta metall- och sulfathalterna samtidigt som pH var lågt, vilket ytterligare tyder på oxidation av pyrit. Ett något högre värde på $\delta^{34}\text{S}$ i R-9 än i R-2 tyder på att det i R-9 i något större omfattning har pågått sulfatreduktion med en berikning av ^{34}S i det kvarvarande sulfatet som följd. Detta tyder på en mindre omfattning av pyritoxidation, vilket kan styrkas av att uppmätta metall- och sulfathalter överlag var lägre och pH var högre i R-9 jämfört med R-2.

Vid den närbelägna Hornträskgruvan kunde det, med hjälp av isotopanalys, påvisas att sulfatet reduceras på sin väg genom en våtmark. Det hade därför varit önskvärt om prover tagits dels vid den myrmark som finns i anslutning till den tjärn som ligger nordväst om dagbrottssjön och dels vid Rävlidmyrgruvans utlopp. Detta hade kunnat ge en bättre bild av var i området det sker sulfatreducerande respektive sulfatoxiderande processer.

5. Slutsatser

R-2, R-7, R-8, R-9, R-12 och R-14 är läckagepunkter i vallen. I dessa punkter förekom alla metaller, förutom kadmium, i höga halter och pH var lågt. De jämförelsevis högsta metallhalterna och lägsta pH-värdena kunde konstateras i läckagepunkterna i den nordvästra delen av vallen (R-2, R-8 och R-14). På flera ställen i vallen kunde erosion i den morän som täcker sidoberget observeras, vilket kan vara en orsak till det sura och metallhaltiga vattnet i de definierade läckagepunkterna. Det som kan ske är att luft tränger ned och utsätter sidoberget för oxidation samtidigt som nederbörd infiltrerar och därmed kan transportera lösta metaller och svavelsyra.

Till viss del neutraliseras det sura och metallhaltiga vattnet på väg mot utloppet eftersom kvaliteten på det vatten som lämnar området via utloppet är förhållandevis bättre. Detta kan t.ex. åskådliggöras av punkterna R-15 och R-16, där R-15 är en punkt relativt nära R-8 och R-16 är belägen närmare tjärnen. Alla parametrar uppvisade bättre värden för R-16 än för R-15, vilket indikerar att neutraliserande och fastläggande processer sker.

Sommaren 2006 var ovanligt torr och följdes av en regnig höst, se Figur B2 i Bilaga 1. Detta kan ha påverkat vattenkemin, med lägre pH och högre metallhalter som följd. Det beror i så fall på att det under den torra sommaren skedde en oxidering i marken på grund av sänkt grundvattenytta. När det sedan regnade lakades metaller ur marken genom att nederbörd infiltrerade. Den stigande grundvattenytan bidrog ytterligare till urlakning av metaller.

Med avseende på koppar, zink och kadmium uppvisade de organiska sedimentproven de högsta halterna, vilket beror på den höga halten fulvosyror som finns i organiskt material till vilka metaller kan komplexbindas. Järn- och arsenikhalterna var högst i de minerogena sedimenten, vilket beror på att arsenik adsorberar till järnoxider genom att bilda innersfärskomplex. Denna adsorption är effektiv upp till pH-värden mellan 7 och 8 och pH understeg dessa värden inom hela området.

Ökande metallhalter mot djupet i dagbrottssjön tyder på att det råder reducerande förhållanden, dock kunde inte sulfatreducerande förhållanden påvisas. Detta kan bero på den låga tillgången på organiskt material, vilken missgynnar tillväxt av sulfatreducerande bakterier.

Den uppdaterade metallbudgeten visade på endast en liten minskning av zinktransporten vid utflödet från sjön Hornträsket till Vormbäcken, medan koppartransporten hade minskat något mer. Beräkningar visade att både koppar- och zinktransporten från Rävlidmyrgruvans utlopp var betydligt större jämfört med vad den tidigare beräknade metallbudgeten visade. Detta kan troligtvis förklaras av att flödet inom ett så pass litet avrinningsområde kan variera med upp till en faktor 10. Detta i kombination med relativt lika metallhalter leder till variationer i metalltransporten. Zinktransporten från Hornträskgruvan hade ökat medan koppartransporten hade minskat. Hornträskgruvan utgör en betydligt större källa för metalltransport till sjön Hornträsket än vad Rävlidmyrgruvan gör. Framförallt för zink är även läckaget från marken en källa till de höga metallhalterna i sjön.

Antal prov för analys av svavelisotopsammansättningen var för få. Trots allt gav provet från dagbrottssjön en viss indikation på sulfatreduktion. Reduktionen berodde möjligen på att det skett en omblandning med vatten från djupare skikt där sulfatreduktion i vissa mikromiljöer kan tänkas pågå.

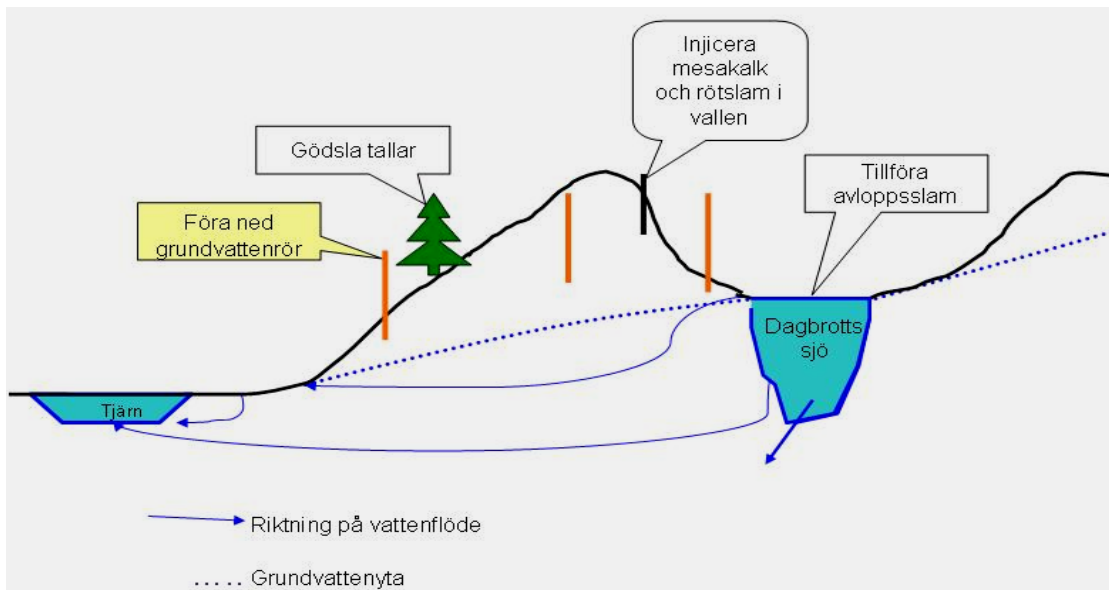
En jämförelsevis lägre grad av isotopfraktionering i provpunkten R-2, från den nordvästra delen av vallen som omger dagbrottssjön, gav en indikation på oxidation av pyrit.

En jämförelse med den något högre fraktioneringsgraden i R-9 överensstämde med de vattenkemiska resultaten som visade på en mindre omfattande pyritoxidation.

6. Förslag till åtgärder och fortsatta studier

Utifrån de slutsatser som kunde dras från erhållna analysresultat föreslås nedan några åtgärder för att förbättra vattenkvaliteten i de definierade läckagepunkterna i vallen samt i det vatten som lämnar dagbrottssjön. Dessa åtgärder illustreras i Figur 13.

I syfte att förbättra kvaliteten på vattnet i läckagepunkterna föreslås att ett antal injektionsrör förs ned i vallen i vilka en blandning av mesakalk och rötslam kan injiceras. Den reaktiva kalken kan ge en snabb pH-höjande effekt. Med hjälp av rötslammet (kolkälla) kan en reducerande miljö uppstå. Dessa åtgärder kan leda till att tungmetaller bevaras i fast fas i form av monosulfidmineral. Det kan vara svårt att bestämma vattenflödet i vallen eftersom vattnet transporteras i kanalströmningar, men 4-5 rör placerade ovanför slutningen kan antas påverka vattenkemin på bästa sätt. Då mesakalk, är en avfallsprodukt från pappersindustrin, och rötslammet köps in från Stockholm Vatten kan detta sägas vara en relativt kostnadseffektiv åtgärd.



Figur 13. Förslag till åtgärder samt rekommendation för fortsatta studier (markerat med gult).

Till dagbrottssjön kan avloppsslam, av samma typ som används för injektion i vallen, tillföras. Detta skulle kunna bidra till en ökad algproduktion och vid nedbrytning av dessa alger kan reducerande förhållanden skapas, vilket gynnar sulfatreducerande bakterier. Genom detta minskar sulfat- och metallhalten och pH höjs i dagbrottssjöns vatten och kvaliteten på det dränerande vattnet som lämnar sjön förbättras.

Ett tredje förslag till åtgärd är att gödsla de tallar som växer på den moräntäckta vallen. Ökad tillväxt ger en ökad rotbiomassa. Rötterna stabiliserar jorden och erosionen minskar.

Då detta examensarbete var begränsat i tid så fanns det inte utrymme för att göra alla fältundersökningar som är önskvärda för att få en heltäckande bild. För övrigt blev det vinter i Västerbotten ganska tidigt efter det att arbetet startat, vilket förhindrade vidare undersökningar. På grund av detta och baserat på de slutsatser som dragits, föreslås följande för fortsatta studier:

En hypotes, som inte kunde testas inom ramen för detta examensarbete, var att aciditeten, i de vattenprov som togs i dammvallen, bildas på vägen genom vallen, se Figur 5. För att kunna verifiera eller förkasta denna hypotes föreslås att ett antal grundvattenrör drivs ned i vallen. Det första röret bör placeras någon meter efter kanten på dagbrottssjön, det andra någonstans i mitten på vallen och den tredje i nedre delen av slutningen, Figur 13. Därefter bör prover tas vid ett antal tillfällen för att se om kvaliteten på vattnet skiljer sig mellan grundvattenröret närmast dagbrottssjön och det rör som är placerat i nedre delen av slutningen.

Ett annat förslag för vidare undersökning är att det tas några prover för att få en uppfattning om kvaliteten på det vatten som flödar in i dagbrottssjön.

För att få en bättre uppfattning om de förhållanden som råder i dagbrottssjön föreslås en utökad provtagning inkluderande:

- Provtagning av sediment och vattenprov på ett större djup än vad som provtogs vid detta arbete samt mätning av redoxpotentialen. Detta ger en upplysning om huruvida miljön är tillräckligt reducerande för att sulfatreducerande bakterier ska kunna vara aktiva.

- Analys av katjoner som t.ex. Ca^{2+} för att få en uppfattning om den buffrande förmågan i omgivande jordar.

Då antalet prover som togs för analys av isotopsammansättning var få, rekommenderas det att flera sådana prover tas. Det vore därför önskvärt om prover togs vid den myrmark som finns i anslutning till den tjärn som ligger nordväst om dagbrottssjön (Figur 13). På så vis fås en uppfattning om det sker sulfatreduktion. För övrigt bör även prov tas vid utloppet (R-5). Resultaten från dessa punkter kan då jämföras med resultaten från provpunkter närmare gruvan. Detta skulle ge en bättre uppfattning om vad som sker med sulfatet från det att det kommer fram med vattnet i vallen till dess att det lämnar Rävlidmyrgruvans område.

Slutligen föreslås det att det sker en fortsatt provtagning av vattenprov samt att avrinningen mäts i utloppet. Genom detta blir det möjligt att över tid se om det sker en ökande eller minskade metalltransport. Dessutom får man ett underlag för att uppdatera den halvkvalitativa metallbudgeten för sjön Hornträsket.

Erkännanden

Jag vill först och främst tacka mina handledare Gunnar Jacks från KTH och Ingvar Nilsson. Tack för hjälpen under arbetets gång med att besvara alla mina frågor samt stödet jag har fått under rapportskrivandet.

Ett tack riktas också till Ola Löfgren på GeoEnvix för att du bistått mig med material för arbete i GIS samt varit till hjälp när jag kört fast. Även Göran Adelsköld på Institutionen för Tillämpad Miljöanalys tackas för all hjälp i mitt arbete med GIS.

Jag vill även tacka på personal på Västerbottens länsstyrelse samt Umeå universitet som bistått med för rapporten viktigt material.

Dessutom vill jag tacka personal Stockholms universitet, SLU samt Åbo akademi som har utfört viktigt laborationsarbete.

Jag vill även tacka Magnus Simonsson på SLU för att du tagit dig för mig med alla mina stora och små frågor.

Slutligen vill jag tacka Christoffer och övrig familj och vänner för allt stöd ni gett mig under den tid som skrivandet av det här examensarbetet har pågått.

Källförteckning

- Backlund, K., Boman, A., Fröjdö, S. & Åström, M. (2005) An analytical procedure for determination of sulphur species and isotopes in boreal acid sulphate soils and sediments. *Agricultural and Food Sciences*, 14, 70-82
- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R-T., Iversen, E.R. & Banks, S.B. (1997) Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*, 32, 157-174
- Bhattacharya, A., Routh, J., Jacks, G., Bhattacharya, P. & Mörth, M. (2006) Environmental assessment of abandoned mine tailings in Adak, Västerbotten district (northern Sweden). *Applied Geochemistry*, 21, 1760-1780
- Berggren Kleja, B., Elert, M., Gustaffson, J-P., Jarvis, N. & Norrström, A-C. (2006) *Metallers mobilitet i mark*. Rapport 5536. [Elektronisk]. Tillgänglig på Internet: <http://www.naturvardsverket.se/>. [Hämtad 07.01.21]
- Brånin, B. (1979) *Vattenfysikalisk-kemiska och bottenfaunaförhållanden i ett norrländskt vattendrag påverkat av utsläpp från sulfidmalm och anrikning*. Umeå: Inst för hälso – och miljövård Umeå universitet.
- Carlsson, E., Öhlander, B. & Ho, mström, H. (2003) Geochemistry of the infiltrating water in the vadose zone of a remediated mine tailings impoundment, Kristinebergs mine, northern Sweden. *Applied Geochemistry*, 18, 659-674
- Castro, J.M. & Moore, J.N. (2000) Pit lakes: their characteristics and the potential for their remediation. *Environmental Geology*, 39, 1254-1260
- Costa, M.C. & Duarte, J.C. (2005) Bioremediation of acid mine drainage using acidic soil and organic wastes for promoting sulphate-reducing bacteria activity on a column reactor. *Water, Air and Soil Pollution*, 165, 325-345
- Evangelou, V.P. (1995) *Pyrite oxidation and its control*. Boca Raton: CRC Press.
- EPA (1999) [Elektronisk] Tillgänglig på Internet: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/id/hwirwste/pdf/risk/reports/s0536.pdf> [Hämtad: 070309]
- Fauville, A., Mayer, B., Frömmichen, R., Friese, K. & V,J. (2003) Chemical and isotopic evidence for accelerated bacterial sulphate reduction in acid mining lakes after addition of organic carbon: laboratory batch experiments. *Chemical Geology*, 204, 325-344
- fos.su (senast uppdaterad 2007-02-21) [Elektronisk] Tillgänglig på Internet: http://www.fos.su.se/~lerik/oorganisk_kemi_i_naturen/Vatten.pdf [Hämtad: 07.03.04]
- Fröberg, G., & Höglund, L-O. (2004) *MiMi Light – en populärvetenskaplig sammanfattning av av MiMi-programmets forskning kring efterbehandling av gruvavfall*. MiMi Rapport 2004:8 [Elektronisk version]. Tillgänglig på Internet: <http://www.mistra.org> [Hämtad 06.12.08]
- GeoEnvix (2005) *Miljöteknisk undersökning av Hornträsket, Lycksele kommun*. Rapport 2005-02-25 till Boliden mineral AB. 66 s. + bilagor. Umeå: GeoEnvix AB.
- GeoEnvix (2006a) *Saneringsåtgärder och förslag till kompletterande åtgärder vid Hornträskgruvan, Lycksele kommun*. Rapport 2006-02-01 till Boliden mineral AB. 23 s. + bilagor. Umeå: GeoEnvix AB.
- GeoEnvix (2006b) *Resultat av saneringsåtgärder under 2006 och förslag till kompletterande åtgärder vid Hornträskgruvan, Lycksele kommun*. Rapport 2006-12-04 till Boliden Mineral AB. 10 s. + bilagor. Umeå: GeoEnvix AB.
- GeoEnvix (2007) *Resultat av saneringsåtgärder under 2006 och förslag till kompletterande åtgärder vid Hornträskgruvan, Lyscksele kommun*. Rapport 2007-01-26 till Boliden Mineral AB. 16 s. + bilagor. Umeå: GeoEnvix AB.
- Gustasson, J-P., Jacks, G., Simonsson, M., Nilsson, I. (2006) *Mark – och vattenkemi Teori*. Stockholm: Institutionen för mark – och vattenteknik.

- Herbert, R.B Jr. (1999) *MiMi – Sulfide oxidation in mine waste deposits (A review with emphasis on dysoxic weathering)*. MiMi 1999:1. Stockholm: MiMi Print.
- Herbert, R.B Jr. (1996) Metal retention by iron oxide precipitation from acidic ground water in Dalarna, Sweden. *Applied Geochemistry*, 11, 229-235
- Hrebar, M.J. & Toy, T.J. (1997) Mining methods. I: I: Marcus, J.J. (red.) *Mining environmental handbook-effects of mining on the environment and American environmental controls on mining* (s.190). Singapore: Imperial College Press.
- Höglund, L-O. & Herbert, R. (red:er) (2004) *MiMi - Assessment main report*. MiMi 2003:3 [Elektronisk version]. Tillgänglig på Internet: <http://www.mistra.org> [Hämtad 06.12.08]
- Jacks, G., Bhattacharya, P., Routh, J. & Martin, M.T. (2003) Arsenic cycling in a covered mine tailings deposit, northern Sweden. I: Schulz, H., D. & Hadelor, A. (red:er) *Geochemical processes in soil and groundwater* (s. 303-307). Weinheim: WILEY-VCH.
- Jacks, G. (2006) *Akvatisk toxicitet av metaller*. Arbets sammanställning. Stockholm: KTH, Avd. Mark och vattenresurser.
- Jansson, M. (1994) Ljus klimat, värmefördelning och skiktning i sjöar. I: Broberg, A. & Jansson, M. (red:er) *Abiotiska faktorerers karaktäristika, funktion och omsättning i sötvatten*. (s.1-12) Uppsala: Limnologiska institutionen, Uppsala universitet.
- Johansson, H-E., 2001a: Länsstyrelsen Västerbotten. MIFO - Inventering av efterbehandling av Rävliedengruvan 1. 2001-01-17.
- Johansson, H-E., 2001b: Länsstyrelsen Västerbotten. MIFO - Inventering av efterbehandling av Rävliedengruvan 2. 2001-01-17.
- Johnson, K. (1997) Surface water quality – chemical effects. I: Marcus, J.J. (red.) *Mining environmental handbook-effects of mining on the environment and American environmental controls on mining* (s.149-153). Singapore: Imperial College Press.
- Kairies, C.,L., Capo, R.,C. & Watzlaf, G., R. (2005) Chemical and physical properties of iron and hydroxide precipitates associated with passively treated coal mine drainage in the Bituminous region of Pennsylvania and Maryland. *Applied geochemistry*, 20, 1445-1460
- Langmuir, D. (1997) *Aqueous environmental geochemistry*. New Jersey: Prentice Hall.
- Lindfors, L-G. (1990) Industri och miljö. I: Holmström, T. & Marklund, H. (red:er), *Miljöeffekter. Kompendium i miljövård, del 4* (s. 175-192). Jönköping: Tryckeri AB.
- Lindsay, W., L. (1979) *Chemical equilibria in soils*. New York: John Wiley & Sons Inc.
- LMNOeng (senast uppdaterad 2006-10-23) [Elektronisk]. Tillgänglig på Internet: <http://www.lmnoeng.com> [Hämtad 07.01.16]
- Ming Lu (2004) *Pit Lakes from Sulphide Ore Mining, Geochemical and Limnological Characterization before Treatment, after Liming and Sewage Sludge Treatments*. Diss. Luleå tekniska universitet. [Elektronisk version]. Tillgänglig på Internet: <http://epubl.luth.se> [Hämtad: 06.09.14]
- Naturvårdsverket (1997) *Generella riktvärden för förorenad mark - Beräkningsprinciper och vägledning för tillämpning – Efterbehandling och sanering*. Rapport 4638. [Elektronisk]. Tillgänglig på Internet: <http://www.naturvardsverket.se> [Hämtad 06.12.26]
- Naturvårdsverket (1998) *Gruvavfall – Miljöeffekter och behov av åtgärder*. Rapport 4948. Stockholm: Naturvårdsverkets reprocentral 1998/12.
- Naturvårdsverket (1999) *Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Sjöar och vattendrag*. Rapport 4913. Stockholm: Naturvårdsverkets reprocentral.
- Naturvårdsverket (Granskad 2005-03-30). *Bedömningsgrunder för förorenade områden*. [Elektronisk]. Tillgänglig på Internet: <http://www.naturvardsverket.se> [Hämtad: 06.12.10]

- Postgate, J.R. (1979) *The sulphate-reducing bacteria*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Routh, J., Bhattacharya, A., Sarawathy, A., Jacks, G. & Bhattacharya, P. Arsenic remobilization from sediments contaminated with mine tailings near the Adak mine in Västerbotten district (northern Sweden). *Journal of Geochemical Exploration*, 92, 73-54
- SGU (2005) [Elektronisk] Tillgänglig på Internet: http://www.sgu.se/dokument/service_sgu_publ/perpubl_2005-4.pdf. [Hämtad 07.01.22]
- SGU (2006) [Elektronisk] Tillgänglig på Internet: http://www.sgu.se/dokument/service_sgu_publ/perpubl_2006-2-sid1-27.pdf. [Hämtad 06.01.20]
- Sigg, L. (1987) Surface chemical aspects of the distribution and fate of metal ions in lakes. I: Stumm, W. *Aquatic surface chemistry. Chemical processes at the particle-water interface* (s.319-349). New York: John Wiley & Sons Inc.
- Sjöblom, Å. (2003) *Wetlands as a means to reduce the environmental impact of mine drainage waters*. Diss. Linköpings universitet. [Elektronisk version]. Tillgänglig på Internet: <http://www.ep.liu.se> [Hämtad 06.12.08]
- SMHI (senast uppdaterad 2005-09-14). [Elektronisk]. Tillgänglig på Internet: <http://www.smhi.se> [Hämtad 06.12.10]
- SMHI/Naturvårdsverket (1979) *Vattenföringsbestämning vid vattenundersökningar*. Jönköping: Bratts tryckeri.
- Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J-P. & von Brömssen, M. (2004) Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, 19, 169-180
- Stenvall, M. (2006) "Bedömning av neutraliseringsförmåga i sulfidhaltiga gruvavfall". Examensarbete. Åbo: Inst. för geologi och mineralogi.
- Stumm, W. & Morgan, J.,J. (1996) *Aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural waters* (3:e upplagan). New York: John Wiley & Sons Inc.
- Taberman, K. (1994) Syrgas. I: Broberg, A. & Jansson, M. (red:er) *Abiotiska faktorerers karaktäristika, funktion och omsättning i sötvatten*. (s.12-19) Uppsala: Limnologiska institutionen, Uppsala universitet.
- Taras, M.J., Greenberg, A.E., Hoak, R.D. & Rand, M.C. (1971) (red:er) *Standard methods for the examination of water and waste water*. (13:e upplagan). Washington: American Health Association
- Varsányi, I. & Kovács, L.O. (2006) Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary. *Applied Geochemistry*, 21, 949-963
- Welch, A., H., Westjohn, D.,B.,Helsel, D.,R. & Wanty, R.,B. (2000) Arsenic in groundwater of the United states: occurrence and geochemistry. *Ground Water*, 38 589-604
- Widerlund, A., Alakangas, L. & Forsberg, J. (2003) *Miljöundersökning i Hornträsket 2003 (Vatten – och sedimentgeokemi i Norrsjön och Sörsjön)*. Avdelningen för tillämpad geologi, Luleå tekniska universitet.
- Widerlund, A., Ebenå, G. & Lundin, J. Potential biogeochemical and ecological development of a flooded tailings impoundments at the Kristineberg Zn-Cu mine, northern Sweden *Science of the Total Environment*, 333, 249-266
- Yanagisawa & Sakal (1983) Thermal Decomposition of Barium Sulfate-Vanadium Pentaoxide-Silica Glass Mixtures; for Preparation of Sulfur Dioxide in Sulfur Isotope Ratio Measurements. *Analytical Chemistry*, 55, 985-987
- Åhgren, J. & Norrgren, L. (1996) *Metaller och fisk – en litteraturstudie*. Institutionen för patologi, Sveriges Lantbruksuniversitet.
- Öhlander, B., Widerlund, A., Holmström, H. & Ingri, J. (1998) *MiMi – Field studies and characterisation (State-of-the-art-report)*. MiMi 1998:3. Luleå: Mimi Print.

Bilaga 1. Områdesbeskrivning

1. Hornträsket

Sjön Hornträsket är Rävlidmyrgruvans närrecipient, belägen ca 5 km NV om Kristineberg i Västerbottens län. Sjön betraktas som Kristinebergs fritidsområde med både permanent – och fritidsbebyggelse (GeoEnvix, 2005; Widerlund et al, 2003). Inom detta område har det sedan 1940-talet bedrivits gruvverksamhet och inom Hornträskets avrinningsområde finns tre nedlagda gruvor benämnda Hornträskgruvan, Rävlidmyrgruvan samt Granlundagruvan, Figur 5 (GeoEnvix, 2005) Sjön består av två bassänger, Norrsjön och Sörsjön, mellan vilka det sker ett visst vattenutbyte. Hornträsket dräneras av ån Vormbäcken och sjöns huvudavrinningsområde är Umeälven (Johansson, 2001a, b). Rävlidmyrgruvan är belägen vid Sörsjöns södra ände ca 7 km från Hornträskets utlopp (Vormbäcken) (Eriksson, 2004; GeoEnvix, 2005).

Avrinningen i Hornträskets avrinningsområde är 400 mm (SMHI, 2005). Evapotranspiration är relativt konstant, vilket får till följd att avrinningen främst påverkas av variationer i nederbörden (GeoEnvix, 2005). Hornträsket är en källsjö, vilket innebär att den till stor del försörjs av grundvatten. Detta gör att det tillströmmande grundvattnets kvalitet påverkar utvecklingen i sjön (GeoEnvix, 2006a). För närmare beskrivning av sjöns tillstånd se stycket 1.3.3.

2. Rävlidmyrgruvan

Rävlidmyrgruvan består förutom av dagbrottssjön (Rävlidengruvan)1 av ett underjordsgruvrum (Rävlidengruvan 2), se Figur 2 i stycke 1.3. Det finns även en gruva benämnd Rävlidengruvan 3 men denna hör inte till Hornträskets avrinningsområde (GeoEnvix, 2005).

Dagbrottssjön (Rävlidengruvan 1) omges av vallar med gruvavfall som täckts med morän. Grundvattenytan i vallen följer topografin i vallen ganska väl och återfinns relativt nära markytan (Figur 5 stycke 3.1). Det antas råda reducerande förhållanden i botten på sjön. Vattnet som lämnar dagbrottssjön har ett relativt högt pH-värde (5-6). Vatten flödar också delvis i den omättade delen av vallen. Där kan syre på sina ställen diffundera ner och på så sätt skapa oxiderande förhållanden, vilket påverkar vattenkemin. Vattnet kan också flöda djupare ner i marken och passera ett myrområde innan det når tjärnen som ligger nordväst om dagbrottssjön. Till denna tjärn kan vatten också ledas via diken. Det är dock inte helt säkert hur grundvattnet från området rör sig, vilket försvårar bedömningar av spridningsrisker. Det mesta av vattnet som lämnar Rävlidmyrgruvans avrinningsområde gör det via ett utlopp eller diffust genom omgivande myrområden. Rävlidmyrgruvans avrinningsområde är också till viss del beskogat.

I dagbrottet bröts sulfidmalm. De vallar av gråberg, som nu är täckta med morän och omger dagbrottssjön, utgörs till viss del av sulfidmineral. Man har observerat erosion i dessa vallar, vilket har lett till att finmaterial på sina ställen har flutit bort (Johansson, 2001b). En blottläggning av det underliggande gråberget kan påskynda oxidationen av de sulfidmineral som eventuellt kan finnas. Vid läckagepunkterna R-7, R-9 och R-12 på vallens norra sida var jorden röd, vilket troligtvis berodde på att tvåvärt järn oxiderats och järnutfällningar bildats, Figur B1.

I R-2 och R-8 som karakteriseras av lågt pH och höga metallhalter var marken var täckt med en svart-grön mossa och död fältvegetation, Figur B1.



Figur B1 a-b. Provpunkt R-8 i nordvästra delen av vallen (a) samt röda fällningar vid R-9 (b).
Foto: Sara Frandsen

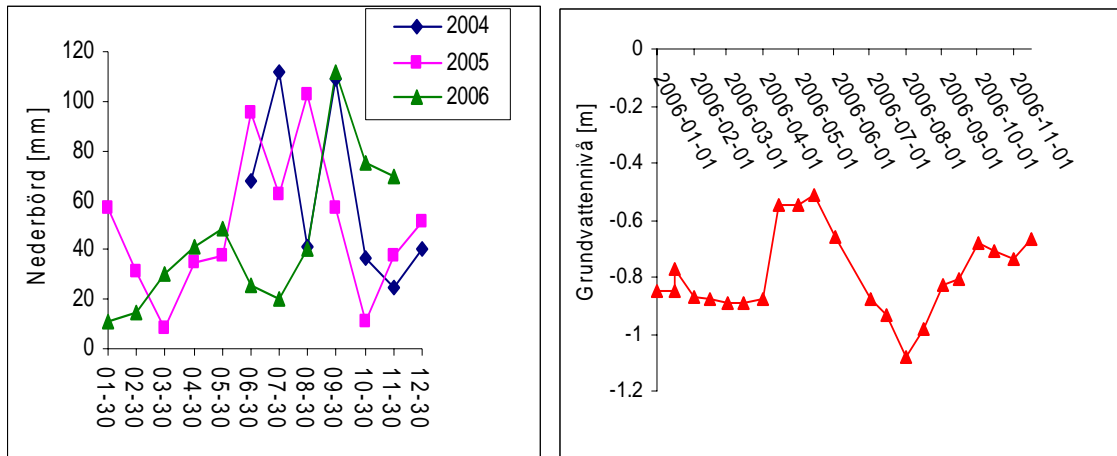
I ett försök att klargöra dräneringsmönstret gjordes en visuell observation av dikessystemet. Det visade sig att det ”dike” som enligt tidigare flygbilder har förefallit att rinna norr om dagbrottssjön och därefter flyta ihop med diket som lämnar tjärnen inte är något dike. Det som på flygbilden såg ut som ett dike visade sig i själva verket vara en gräsbevuxen bred stig. Det dike som rinner öster om dagbrottssjön verkar rinna diffust ut i myren.

Genom grafisk bearbetning i GIS kunde tidigare gränser för Rävliidmyrgruvans avrinningsområde modifieras och arean beräknades till ca 3,1 km².

3. Hydrologi och geologi

Nederbördsuppgifter för området har tagits från Kusmark, som är en av SMHI:S mätstationer och som är belägen relativt nära gruvan.

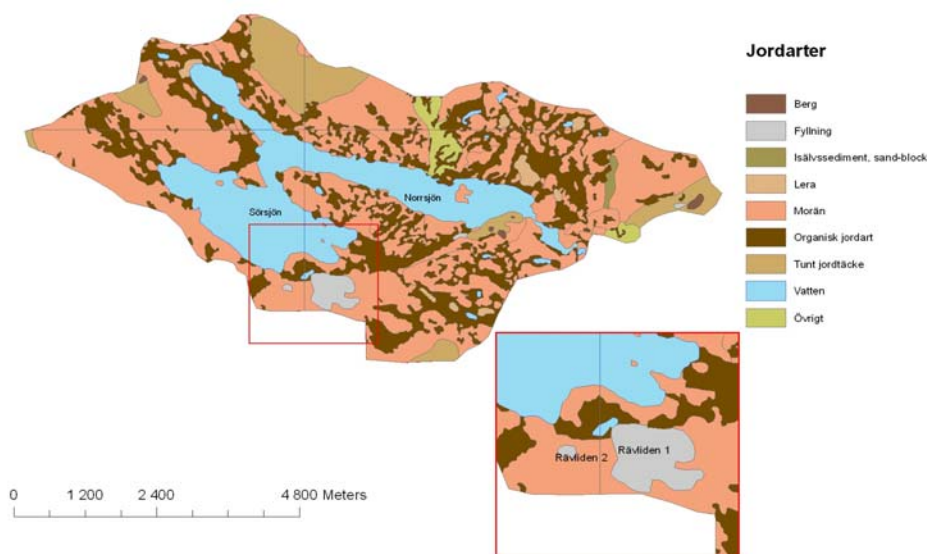
Som framgår av Figur B2 finns inga nederbördsuppgifter för det första halvåret 2004 men uppgifter finns för hela 2005 och 2006. Nederbörden var högst från juni till september, med undantag för 2006 då både vår och sommar var förhållandevis nederbördsfattiga. Denna torrperiod följdes av en relativt nederbördsrik höst med ungefär dubbelt så höga regnmängder under oktober och november som under tidigare år. Den regnfattiga sommaren ledde till låga grundvattennivåer under 2006, Figur B2. Den låga grundvattenytan ledde troligtvis till en ökad volym av den vittringsbenägna zonen. Mätningar i V-överfall i källor vid den närbelägna Hornträskgruvan visade på låga flöden under juni till augusti, vilket också visar att grundvattenytan var låg (GeoEnvix, 2007). I samband med kraftig nederbörd under september och oktober steg grundvattennivån.



Figur B2 a-b. Nederbördsuppgifter från SMHI:s mätstation i Kusmark, Västerbotten (a) samt grundvattennivåer vid SGU:s observationspunkt inom grundvattennätet vid Stensele under 2006.

Berggrunden i Rävlidmyrgruvans avrinningsområde ingår i det s.k. Skelleftefältet och består av metasediment (svart eller grå skiffer), sura metavulkaniter samt oren dolomit och kalksten (Johansson 2001a; Johansson, 2001b; GeoEnvix 2005). Dessa bergarter är mer eller mindre rika på brytvärda mineral, vilket innebär att de innehåller varierande koncentrationer av sulfidmineral med tungmetaller såsom Zn, Cu, Cd, Pb, och As (GeoEnvix, 2005). Vanliga förekommande mineral är; svavelkis (pyrit) (FeS_2), blyglans (PbS_2), arsenopyrit (FeAsS), kopparkis (CuFeS_2) och zinkblände (ZnS_2). Malmen vid Rävlidmyrgruvan är av ”ersättningstyp” och förekommer i en kalkstensmiljö (Lu, 2004). Den är pyritrik med 4,12 % Zn, 0,98 % Cu, 0,67 % Pb, 0,1 % As och 23,4 % S (Lu, 2004; SGU, 2005).

Jordarterna i området domineras av siltig morän och organiska jordar. En relativt liten andel utgörs av finkorniga siltiga jordarter och isälsavlagringar (GeoEnvix, 2005). Fördelningen mellan de olika jordarterna är ungefär 70 % morän, 25 % organiska jordar och 5 % isälsavlagringar inom Hornträskets avrinningsområde, medan Rävlidmyrgruvans avrinningsområde till största delen utgörs av morän och en viss andel organiska jordar, Figur B3.



Figur B3. Jordartskarta över Hornträskets och Rävlidmyrgruvans avrinningsområde.

De uppmätta totala koncentrationerna av Cu, Zn, Cd, Pb och As i jordar och berggrund inom Hornträskets avrinningsområde överstiger till största delen Naturvårdsverkets riktvärden för känslig markanvändning (KM) och bör därför klassas som mindre känslig markanvändning (MKM) (Naturvårdsverket, 1997). Mark som klassats till MKM kan exempelvis användas för industrier eller kontor. Vanligtvis skulle mark med motsvarande metallhalter vara föremål för saneringsåtgärder, men i detta fall rör det sig om naturliga metallförekomster i berggrunden (GeoEnvix, 2005). Dock är koncentrationerna av metallerna för låga för att det ska kunna klassas som malmmineral.

Bilaga 2. Beräkningar

1. Flöde och transporter

Tabell B1. Uppmätt höjd över skåran (h) vid mätning i V-överfall samt flödet (Q) i ett antal provpunkter.

Prov	h (cm)	h (m)	Q [m ³ /s]	Q [l/s]
R- 2	4	0,04	0,000453806	0,454
R- 3	6,5	0,065	0,001527581	1,528
R- 5	11,5	0,115	0,00636012	6,360
R- 5	9,4	0,094	0,00384185	3,842
R- 6	3	0,03	0,000221067	0,221
R- 7	2,9	0,029	0,000203103	0,203
R- 8	1,6	0,016	4,5922E-05	0,046
R- 9	2,1	0,021	9,06294E-05	0,091
R- 10	4,1	0,041	0,000482703	0,483
R- 12	3,4	0,034	0,000302286	0,302

Nedan följer ett **räkneexempel** på hur Q samt metalltransport beräknades, vilket illustreras för R-2.

I R-2 var höjden (h) över skåran 4 cm (0,04 m). Detta värde sattes in i nedanstående ekvation:

$$Q = \frac{8}{15} * 0,6 * \operatorname{tg}\left(\frac{90}{2}\right) * \sqrt{2 * 9,82} * 0,04^{\frac{5}{2}} = \underline{0,454 \text{ l/s}}$$

I R-2 var halten koppar 7,2 mg/l, detta multiplicerades med det beräknade värdet på Q:

$$7,2 \text{ mg/l} * 0,454 \text{ l/s} = 3,286 \text{ mg/s}$$
$$\rightarrow (3,286 \text{ mg/s} / 1000000) * 86400 \text{ s} = \underline{0,284 \text{ kg/dygn}}$$

2. Metallbudget

2.1 Transport vid utloppet (R-5)

Tabell B2. Flöden vid utloppet (R-5). vid ett antal tillfällen

Måttillfälle	Flöde [l/s]
2005-07	0.8
2005-10	4
2006-11	3.9
2006-10-02	6.36
2006-10-24	3.84
MEDIAN	3.9

Tabell B3. Medelvärden på halter samt transport från utloppet (R-5).

	Metallhalt [mg/l]	Transport [kg/år]
Medel Zn 2004-07 - 2006-10	6,946	861
Medel Cu 2004-07 - 2006-10	1,0948	136

Räkneexempel: Koppartransport från utloppet.

Grafiskt beräknad area av avrinningsområdet: $3,1 \text{ km}^2 = 3,1 * 10^6 \text{ m}^2$

Medianvärde av flödet: 3,9 l/s

→Avrinning = $3,9 \text{ l/s} * 3,1 * 10^6 \text{ m}^2 = 1,258 \text{ l/(s*km}^2)$

$1 \text{ l/(s*km}^2) = 31,5 \text{ mm/år}$ → Avrinning: $1,258 \text{ l/(s*km}^2) * 31,5 = 39,63 \text{ mm/år} \approx 40 \text{ mm/år}$

→ Transport: $0,04 \text{ m/år} * 1,0948 * 10^{-3} \text{ kg/m}^3 * 3,1 * 10^6 \text{ m}^2 = 136 \text{ kg/år}$

2.1.2 Övriga poster i metallbudget

Tabell B4. Medeltransport av koppar och zink från utflödet till Vormbäcken (källa: Bolidens provtagning).

	Metallhalt [mg/l]	Transport [kg/år]
Medel Zn 2004-09-2006-09	0,632429	9259
Medel Cu 2004-09-2006-09	0,075286	1102

Nedan följer ett **räkneexempel** på hur utflödet från Vormbäcken beräknades, vilket illustreras för zink.

Transport (T) beräknades med följande formel:

$$T = \text{Avr} * A * C \text{ [kg/år]}$$

$$\text{Avr} = 400 \text{ mm} = 0,4 \text{ m}$$

$$A = 36,6 \text{ km}^2 = 3,66 * 10^7 \text{ m}^2$$

$$C = 0,632 * 10^{-6} \text{ kg/l} = 0,632 * 10^{-3} \text{ kg/m}^3$$

$$\rightarrow T = 0,4 \text{ m/år} * 3,66 * 10^7 \text{ m}^2 * 0,632 * 10^{-3} \text{ kg/m}^3 = 9259 \text{ kg/år} \approx 9300 \text{ kg/år}$$

Räkneexempel: Sedimentation av zink

Medelhalt i sediment: $1000 \text{ mg/kg} = 10^{-3} \text{ kg/kg}$

Sedimentationshastighet: $1 \text{ mm/år} = 10^{-3} \text{ m/år}$

Torrsvikt/voly: $0,2 \text{ g/cm}^3 = 0,2 * 10^{-3} \text{ kg/10}^{-6} \text{ m}^3 = 0,2 * 10^{-3} \text{ kg/m}^3$

Sjöyta: $655 \text{ ha} = 6,55 * 10^6 \text{ m}^2$

$$\rightarrow 10^{-3} * 10^{-3} \text{ m/år} * (0,2 * 10^{-3} \text{ kg/10}^{-6} \text{ m}^3) * 6,55 * 10^6 \text{ m}^2 \approx \underline{1300 \text{ kg/år}}$$

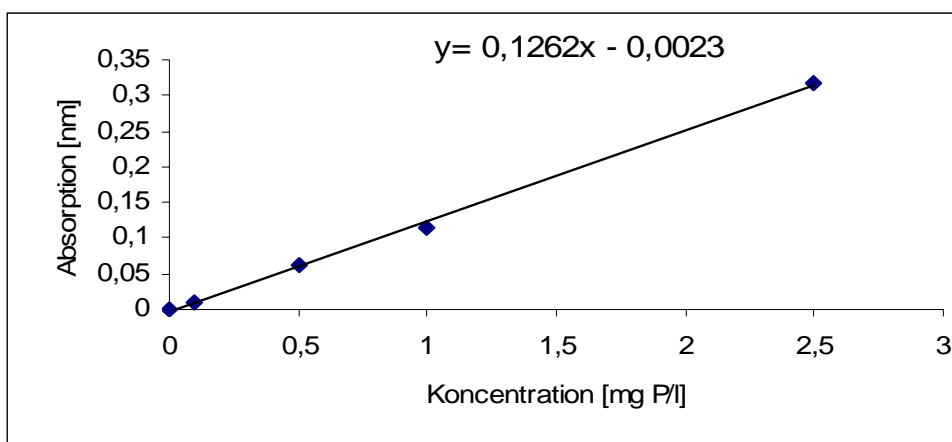
Räkneexempel: Zinkläckage från mark

$(-9400 + -1300 + 4200 + 300) \text{ kg/år} \approx \underline{6200 \text{ kg/år}}$

3. Beräkningar av fosfathalt vid de olika provdjupen i dagbrottssjön.

Tabell B5. Absorbans och beräknad koncentration PO₄-P vid de olika provdjupen.

Provdjup [m]	Abs [nm]	$\epsilon \cdot l$	Skärning	Koncentration [mg PO ₄ P/l]
0	0	0.1262	-0.0023	0
2	0.013	0.1262	-0.0023	0.103011094
5	0.008	0.1262	-0.0023	0.063391442
8	0.009	0.1262	-0.0023	0.071315372
12	0.143	0.1262	-0.0023	1.133122029



Figur B4. Kalibreringskurva.

Lambert Beer's lag lyder: $A = \epsilon \cdot l \cdot C$ där A står för absorbans och $\epsilon \cdot l$ är lutningen på kalibreringskurvan, i detta fall 0,1262. Ur denna ekvation kunde C lösas ut: $C = A / \epsilon \cdot l$, och koncentrationen PO₄-P vid de olika provdjupen kunde beräknas.