



KOMPLETTERANDE UNDERSÖKNINGAR I KÄLLOMRÅDET

Föroreningar och deras växelverkan med sedimenten i
Oskarshamns hamn

Rapport nr Oskarshamns hamn 2004:10

Oskarshamns kommun

2005-01-27

Författad av

Per Östlund¹
Studsvik RadWaste AB

¹ Projektstöd sedimentologi

Sammanfattning

Ett antal undersökningar har tidigare genomförts i hamnbassängen i Oskarshamn. Resultaten visar att sedimenten är kraftigt förorenade av i plan och djup relativt jämt fördelade metaller, samt att en spridning ut från hamnen sker med partiklar. Dessa undersökningar har inte föreslagit vilka processer som påverkar sedimentet och därmed frisättning och fastläggning av metallerna. En ny undersökning med målsättning att beskriva sammansättning och egenskaper, att visa hur föroreningarna ligger bundna i sedimenten, samt undersöka vilka processer som påverkar och styr spridning från sedimenten har därför genomförts.

Sedimentproppar insamlades från 9 stationer i eller i direkt anslutning till hamnbassängen. Den fasta fasen har undersökts och karaktäriserats med avseende på oorganiska och organiska ämnen (huvudkomponenter, spårämnen, stabila blyisotoper, alifater, aromater, PAH, metyl-Hg, tennorganiska ämnen, dioxiner och PCB). Med syftet att undersöka åldrar på olika nivåer, och därmed omblandning, analyserades sedimenten med avseende på innehåll av radioaktivt bly, radiocesium och radon. Material från den fasta fasen lakades i olika kemiska miljöer med syftet att fastställa vilka metaller som frisätts i olika situationer. Sedimentets porvatten analyserades med avseende på innehåll av huvudkomponenter och spårämnen samt stabila blyisotoper. Utifrån porvattenhalter beräknades diffusionsflöden av metaller i den lösta fasen över sedimentytan.

Resultaten visar att sedimentens sammansättning varierar stort samt innehåller mest föroreningar utanför det gamla kopparsmältverket. Dessa mest förorenade sediment (station 5 och 6) utgörs av järnoxider med stort innehåll av spårmetaller, men även dioxiner och tunga alifater påvisades (även i station 1).

Aromater visade inga halter över laboratoriets rapporteringsgränser i något prov. Specifika PAH översteg i de flesta fall inte heller laboratoriets rapporteringsgräns. Förekomsten av tennorganiska föreningar var liten, men påvisbar i två stationer, längst in respektive längst ut i hamnområdet. Högst halter bland de tennorganiska uppmättes av tributyltenn.

Beräknade diffusionsflöden föreslår att sedimenten tillförs t ex Cd, Cu, Zn och Pb i löst fas vid de flesta stationerna och frånförs Fe, Mn, och As i löst fas vid de flesta stationerna.

Resultat från lakningar av sediment från olika stationer och djup visade att olika metaller har olika benägenhet att frisättas (i reducerande miljö Cd>Zn>Ni>Co>Pb>As>Cu>Cr>Hg och i oxiderande miljö Cd>Zn>Ni>Co>Cu>Pb>Cr>As>Hg). Störst metallmängder frisätter generellt vid lakning av material från station 6.

Analyserna av radioaktivt bly och cesium i material från de flesta stationer möjliggjorde inte dateringar därför att sedimenten är mekaniskt störda.

Blyisotopanalyserna visar att blyet i den lösta fasen till stora delar inte har samma ursprung som blyet i den fasta fasen. Den fasta fasen utanför det gamla kopparsmältverket har en sammansättning som motsvarar den föreslagna källan, norska sulfidmalmer.

INNEHÅLL

SAMMANFATTNING	2
1 BAKGRUND	4
1.1 FÖRORENINGSKÄLLOR – ETT TEORETISKT PERSPEKTIV	5
2 MÅLSÄTTNING	6
3 MATERIAL OCH METODER	6
4 RESULTAT	8
4.1 SEM/EDAX-ANALYSER	8
4.2 KEMISK KARAKTÄRISERING	10
4.3 HALTER I DEN FASTA FASEN	12
4.3.1 <i>Metaller och metalloider</i>	12
4.3.2 <i>Metallorganiska ämnen – metylkvicksilver</i>	14
4.3.3 <i>Organiska ämnen</i>	15
4.4 HALTER I PORVATTEN	17
4.4.1 <i>Metaller och metalloider</i>	18
4.4.2 <i>Diffusionsflöden</i>	20
4.5 EFFEKTER AV FÖRÄNDRAD KEMISK MILJÖ - LAKNINGSEGENSKAPER.....	21
4.6 OMBLANDANDE PROCESSER – DATERING	22
4.6.1 <i>Datering av proppar från station 1, 5, 6 och 9 - resultat</i>	22
4.7 ISOTOPKVOTER – KÄLLOR	24
5 DISKUSSION OCH SLUTSATSER	28
6 REFERENSER	32

1 Bakgrund

Ett antal undersökningar har genomförts i hamnbassängen i Oskarshamn och resultaten visar att sedimenten är kraftigt förorenade av metaller. Provtagningar av sedimenten i hamnbassängen tyder på att metaller är relativt homogent fördelad i plan och djup samt att en spridning sker med partiklar.

Resultaten visar bl.a. 1) att metallerna inte är korrelerade med organiskt material, 2) att sedimenten innehåller stora mängder Fe, samt 3) att en god korrelation finns mellan Fe och många andra metaller (mycket god mellan Fe, Cr, Cu och Zn) i material insamlat i sedimentfällor i en gradient ut från hamnen (se Tabell 1). Detta föreslår att det transporterade, och därmed spridda, materialet är stabilt därför att förhållandet mellan de ingående metallerna inte förändras under transport. För övrigt ges lite information/förslag över vilka processer som påverkar sedimentet och därmed frisättning och fastläggning av metallerna.

Tabell 1. Korrelationsmatris avseende metaller i material från sedimentfällor. Data från Terratema (Oskarshams kommun -98).

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe
As	1,00									
Cd	0,17	1,00								
Co	-0,19	-0,23	1,00							
Cr	0,93	0,48	-0,24	1,00						
Cu	0,89	0,54	-0,29	0,95	1,00					
Hg	0,86	0,45	-0,30	0,89	0,95	1,00				
Ni	0,17	0,81	0,36	0,42	0,44	0,34	1,00			
Pb	0,89	0,23	0,19	0,84	0,85	0,81	0,43	1,00		
Zn	0,84	0,63	-0,30	0,93	0,99	0,95	0,51	0,81	1,00	
Fe	0,92	0,45	-0,31	0,95	0,97	0,93	0,36	0,84	0,96	1,00

En möjlig förklaring, och därmed hypotes är att det uttransporterade materialet avviker från ett naturligt sediment och kommer från i första hand en dominerande källa i området. Denna källa skulle kunna vara kopplad till det gamla kopparsmältverket i området med dess råvaror och/eller restprodukter, t ex kisbränder och lakrest ("purple ore"), se kapitel 2. Är hypotesen riktig så styrs uttransporten av metaller främst av de homogena (?) partiklarnas omsättning, dvs. omblandning av sedimenten, partiklarnas sjunkhastighet samt vattenrörelser.

Eftersom även andra källor till metaller sannolikt finns i hamnbassängen bör andra processer vara inblandade, indikativt i underordnad omfattning. Dessa processer kan vara adsorption på "naturliga" organiska eller oorganiska partiklar, samt medfällning i utfallande Fe-, Mn-, eller Al-hydroxyoxider. En förutsättning för bildning av de sistnämnda är att sedimenten omväxlande är anaeroba/aeroba (reducerande/oxiderande). I en reducerad miljö går Fe och Mn i lösning för att sedan falla ut som partiklar när miljön oxideras/blir syresatt, varvid andra lösta metaller medfälls. Generellt kan man även förvänta sig en viss omfördelning av partiklar mellan, beroende på metallernas inneboende egenskaper i ett dynamiskt sediment.

Upplösningsegenskaperna hos kisbränder och/eller purple ore är inte undersökta. Sker en upplösning bidrar denna till den rörliga pool av metaller som adsorberas på olika typer av partiklar eller medfälls, enligt ovan.

Sammanfattningsvis styrs uttransporten av metaller från hamnbassängen förslagsvis av:

- i) omblandning av partiklar bestående av kisbränder, partiklarnas sjunkhastighet, vattenrörelser, samt i viss mån av
- ii) adsorption/desorption och medfällning till andra partiklar, vilka i sin tur styrs av omblandning av sedimenten, partiklarnas sjunkhastighet samt vattenrörelser

Spridning av andra föroreningar än metaller har inte föreslagits.

Sedimentens sammansättning och egenskaper är inte beskrivna. Det finns inte underlag för att föreslå vilka processer som styr fastläggning/frisättning av metaller, om spridning endast sker via partikulära faser och/eller genom diffusion, om sedimentprocesserna påverkas av sedimentets dynamik etc. Det går heller inte att föreslå om partikelspridning sker homogent i vattenmassan.

1.1 Föroreningskällor – ett teoretiskt perspektiv

Inom ramen för projektet har Golder AB genomfört en historisk inventering av utsläppskällor vid hamnbassängen i Oskarshamns hamn (Oskarshamns hamn 2004:6). Enligt slutsatser i rapporten kan föroreningskällor och typer av föroreningar identifieras sammanfattas enligt:

- Verksamheten inom kopparverket bedöms vara den som haft störst enskild historisk betydelse för föroreningssituationen i sedimenten i Oskarshamns hamn. Från verksamheten har mellan 1918 och 1969 stora mängder fasta och lösta tungmetaller släppts ut i hamnbassängen. De fasta ämnen som släppts ut bedöms dels utgöras av tungmetaller bundna tillsammans med järn till sulfider (troligen främst grova partiklar), dels av tungmetaller bundna tillsammans med järn som oxider (både grova och fina partiklar). Betydande mängder tungmetaller och järn upplösta i surt vatten har sannolikt också tillförts hamnbassängen. De senare kan ha spridits ganska långt. Vidare har deponering av restprodukter från verksamheten skett inom Liljeholmskajen i samband med dess uppförande.
- Varvsverksamheten inom hamnområdet var under 1800-talets mitt spridd både inom södra och norra delen av hamnen. Dock lokaliserades den till den södra sidan genom bildandet av Oskarshamns varv. De restprodukter som varvsverksamheten givit upphov till var främst gjuterisand och slaggprodukter samt damm och spill från blästring och målning av fartyg. De föroreningar som varvsverksamheten främst givit upphov till är zink, bly, krom nickel och koppar bundna till partiklar.
- SAFT bedrev före 1974 enbart montering av batterier, vilket sannolikt ej givit upphov till några större föroreningsutsläpp. Efter 1974 omfattades verksamheten i Oskarshamnshamn även av batterimassatillverkning. Dock uppfördes i samband med att tillverkningsprocessen förändrades ett reningsverk inom anläggningen. Utsläppen härifrån bedöms främst ha utgjorts av kadmium och nickel i löst form samt bundna till fina partiklar. Det bör särskilt noteras att utsläpp av icke obetydliga mängder av kadmium och nickel fortfarande sker till hamnbassängen från verksamheten.

- Innan Oskarshamns avloppsreningsverk uppfördes 1970 tillfördes sannolikt stora mängder föroreningar inklusive tungmetaller via sanitärt och industriellt avloppsvatten från staden och hamnen. Även fram till 1988 då reningsverket försågs med kemisk fällning skedde sannolikt betydande utsläpp av tungmetaller till hamnbassängen. Tungmetallerna från staden bedöms till stor del vara bundna till fina organiska partiklar till skillnad från tungmetallerna från Saft Nife och Kopparverket.

2 Målsättning

- att beskriva sedimentens sammansättning och egenskaper i plan och djup,
- att visa hur föroreningarna ligger bundna i sedimenten
- att undersöka vilka processer som påverkar och styr spridning från sedimenten

3 Material och metoder

Sedimentproppar insamlades med gravitationsprovtagare av Kajak-typ ner till 30 – 40 cm djup från nio (9) stationer i eller i direkt anslutning till hamnbassängen i Oskarshamn (se figur 1). Samtliga positioner bestämdes med GPS. Stationer valdes från olika delbassänger i hamnen, företrädesvis från stort vattendjup. Från vardera station togs tre eller fler proppar vilka skivades i direkt anslutning till provtagningen i 1 cm tjocka skikt. Material från dessa skikt togs därefter ut för analys samt för extraktion av porvatten för analys. Porvattenextraktionen genomfördes i inert atmosfär (Ar) genom 0,47 µm membranfilter. Redoxpotentialer mättes med platina- och Ag/AgCl elektrod i fält från sedimentytan och nedåt i separata proppar och omräknades till Eh.

Med målsättningen att dels visuellt samt dels kemiskt beskriva sedimenten användes SEM, (svepelektronmikroskop) med möjlighet att göra elementanalyser direkt i punkter i bilden (EDAX). SEM/EDAX-undersökningarna gjordes på Geologiska institutionen, Stockholms universitet.

Den fasta fasen analyserades med avseende på spårämnen (t ex metaller) och huvudkomponenter (t ex oxid-faser) samt organiska ämnen och ämnesgrupper (alifater, aromater, PAH, metyl-Hg, tennorganiska ämnen, dioxiner och PCB). Den fasta fasen analyserades även med avseende på stabila blyisotoper ($^{204}, ^{206}, ^{207}, ^{208}\text{Pb}$) samt cesium (^{137}Cs), radium (^{226}Ra) och atmosfäriskt deponerat radioaktivt bly (^{210}Pb).

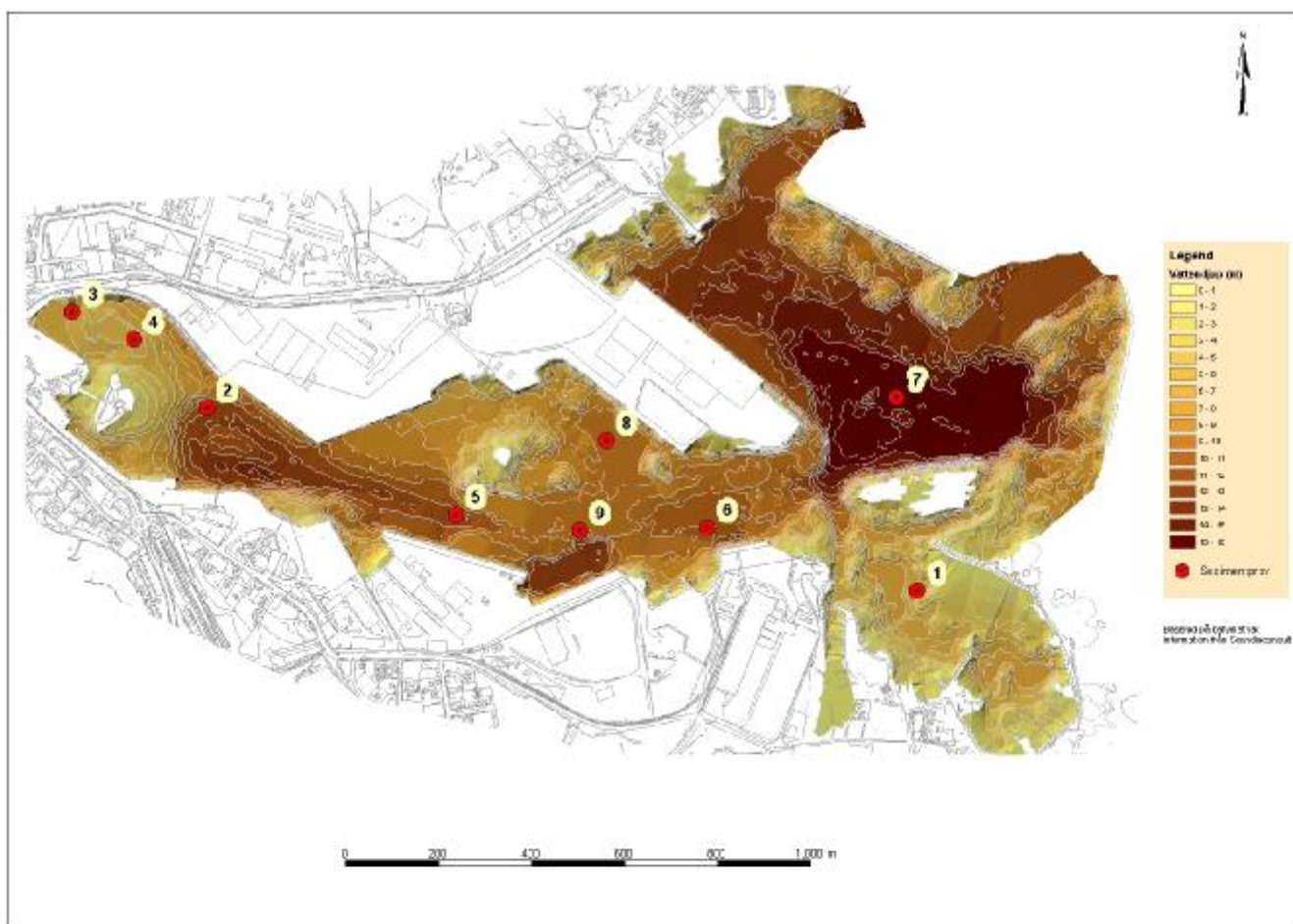
För bestämning av As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, S och Zn torkades provet vid 50°C och lakades i 7M salpetersyra i slutet teflonbehållare i mikrovågsugn. Halterna korrigerades till TS 105°C. Övriga ämnen bestämdes efter smältning med litiummetaborat följt av upplösning i utspädd salpetersyra. Slutbestämning gjordes med ICP-MS (Analytica MG-1). Även stabila blyisotoper bestämdes med ICP-MS av Analytica.

De organiska analyserna gjordes med GC-MS (alifater, aromater, PAH), atomflorescens (metyl-Hg), GC-AED/GC-FPD (tennorganiska ämnen), GC-MS (dioxiner) samt GC-ECD (PCB) – samtliga av Analytica.

Gammasönderfallet från radiocesium (^{137}Cs), radium (^{226}Ra) och atmosfäriskt deponerat radioaktivt bly (^{210}Pb) analyserades av Geografiska institutet, Köpenhamns universitet.

Material från den fasta fasen lakades i olika kemiska miljöer med syftet att fastställa vilka spårämnen som är lätt utbytbara vid en ökad jonstyrka, samt vad som frisätts i en reducerande respektive oxiderande miljö. Lakningarna gjordes av Tomas Östberg på KemiTekniskt Centrum enligt modifierad metod från Sternbeck (2003).

Sedimentets porvatten analyserades med avseende på huvudkomponenter och spårämnen (t ex metaller) samt stabila blyisotoper.



Figur 1. Batymetrisk karta över Oskarshamns hamn med provtagningsstationer, 1-9.

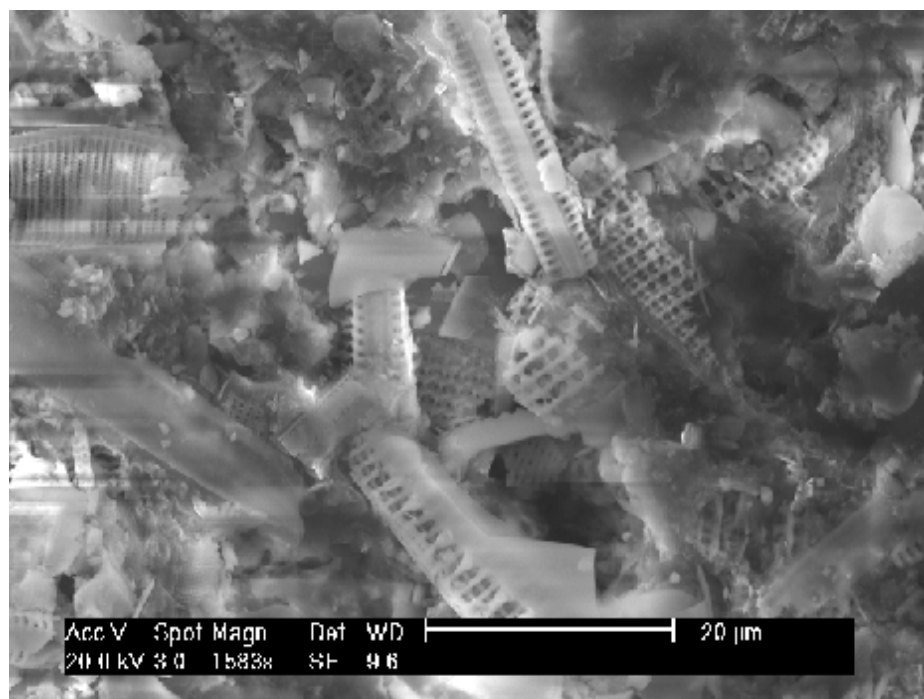
4 Resultat

4.1 SEM/EDAX-analyser

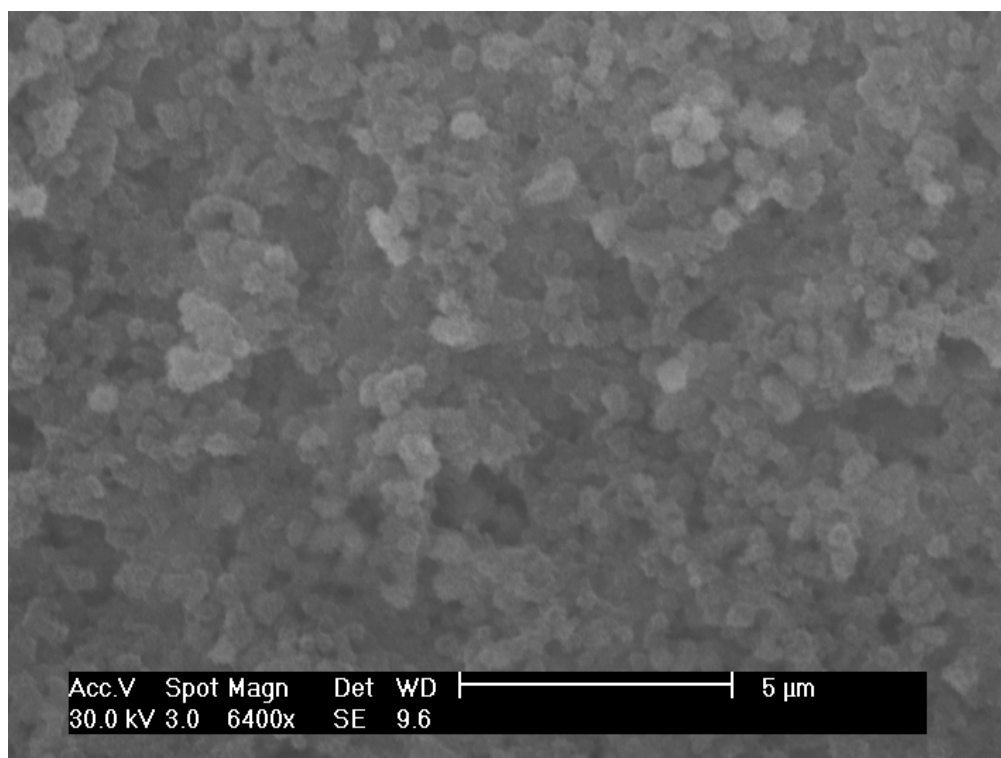
Sedimentprovernas utseende och sammansättning varierar stort mellan proverna. Till exempel, halten Fe varierar mellan <1 och 60 %, med klart störst innehåll vid station 6, se Figur 2. Det organiska innehållet, till exempel i form av skal från kiselalger (diatoméer) är avsevärt i de flesta stationer med undantag för station 6 där matrisen var tätare och med färre inslag av diatoméer, se Figur 3 och 4. Materialet domineras generellt av O, C, Si och Fe. Endast undantagsvis har spårämnen, till exempel Cu och Ti detekterats. I vissa prover kunde sekundärt utfällda svavelbollar hittas, Figur 5.

Untitled:2						
Label :						
Acquisition		Time : 11:12:22 Date : 21-Apr-2004				
kV:30.00	Tilt: 0.00	Take-off:35.06			Tc:40	
Detector Type:SUTW,		Sapphire Res:135.09		Lsec : 50		
EDAX ZAF Quantification (Standardless)						
Element Normalized						
SEC Table : User						
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	0.00	0.00	0.0000	1.0985	0.1642	1.0007
O K	33.16	61.62	0.1313	1.0828	0.3650	1.0021
SiK	2.12	2.25	0.0076	1.0442	0.3418	1.0030
S K	1.33	1.24	0.0078	1.0374	0.5608	1.0083
ClK	3.75	3.14	0.0248	0.9937	0.6596	1.0096
FeK	59.64	31.76	0.5660	0.9418	1.0077	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B		
C K	0.00	3.89	0.00	0.00		
O K	49.90	2.06	2.03	24.18		
FeL	11.09	1.19	4.45	9.32		
SiK	5.95	2.02	6.68	2.94		
S K	5.77	3.73	7.52	1.55		
ClK	17.78	4.37	3.73	4.07		
FeK	199.27	1.79	1.00	111.59		

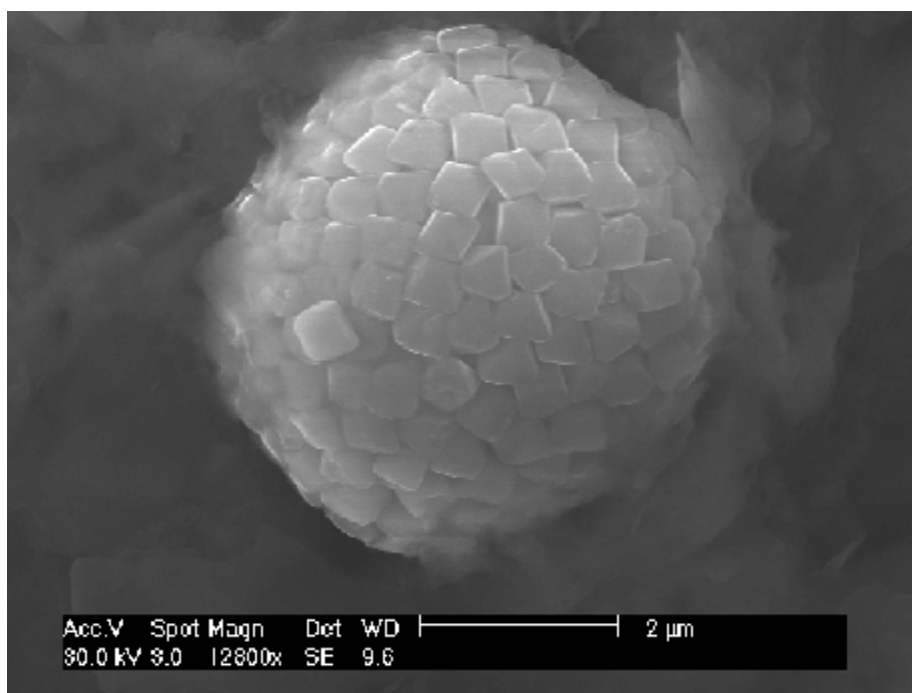
Figur 2. Exempel på EDAX-analys av sedimentprov från hamn bassängen, station 6 (se även Figur 4). Notera att prover innehåller 59,46 % (vikt) Fe och 33,16 % O, dvs., nära ren Fe_2O_3 .



Figur 3. SEM-bild. Sedimentprov från hamnbassängen med diatoméskalrester, Station 2.



Figur 4. SEM-bild av sedimentprov från hamnbassängen, Station 6 nivå 16-17 cm.



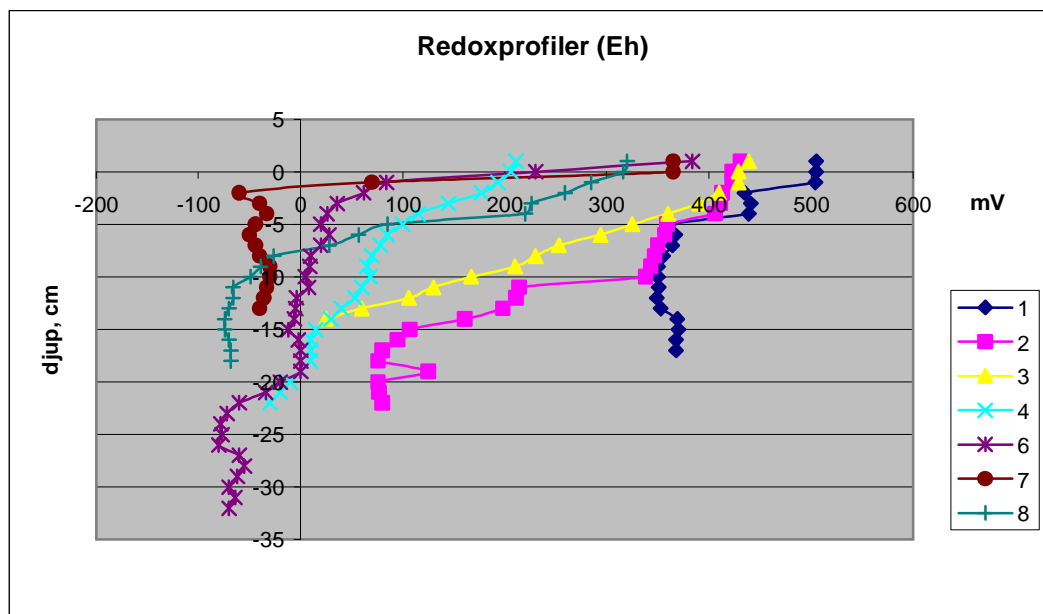
Figur 5. Svavelboll i sedimentprov, Station 1 nivå 3,5 cm.

4.2 Kemisk karaktärisering

Sedimenten gav i stort ett visuellt intryck av att vara ”normala” och representera ackumulationsbottnar i Östersjön, dvs. oxiderad övertyta, finkorniga, svarta och med inslag av ljusare band. Sedimenten på station 6 avvek visuellt med en ”tätare” textur liknande rå blodpudding. Färgen på en av tre proppar från denna station var dessutom klart orange, dvs. antydande ett innehåll av oxiderat järn ända ner till största djup (ca 30-35 cm)! Även TS-profiler visar att sedimenten vid station 6 avviker från övriga på så sett att TS-halten inte varierar med djupet.

Olika ämnen växelverkar med den kemiska miljön i deras närhet. Sedimentens innehåll av olika komponenter möjliggör olika processer, t ex mikrobiologiska. Processerna styr i sin tur tillgänglighet och sammansättning av andra komponenter och ämnen liksom förekomstformen av många ämnen. Redoxmiljön i ett sediment kan sägas spegla summan av de elektronöverföringar som pågår. Redoxprofiler uppmättes i sedimentproppar från samtliga stationer utom 5 och 9, se Figur 6. Vi har skäl att tro att kurvan från station 1 kan vara korrupt därför att en lukt av svavelväte var tydlig från ca 16 cm sedimentdjup, ett djup som enligt Eh-profilen inte tillåter förekomsten av fri HS/H₂S. Enligt Eh-värdena är samtliga ytsediment oxiderande och därmed sannolikt syresatta. Uppmätta redoxvärden på nivåer under 5-10 cm, station 4 samt 6-8, föreslår att systemet är dominerat av redoxparet Fe²⁺/Fe(OH)₃, dvs. oxidation av Fe²⁺ och reduktion av Fe(OH)₃. Orsaken till att profil 1-3 avviker är inte uppenbar.

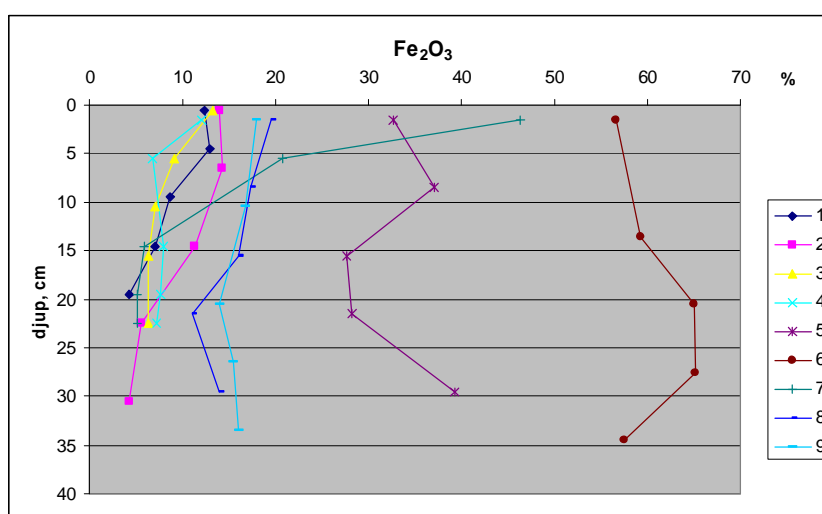
Ett annat sätt att spegla resultatet av en viss redoxmiljö är att mäta halten av redoxkänsliga komponenter. Mangan och järn, till exempel, kan sägas fungera som redoxindikatorer. Mangan reagerar snabbare än järn på redoxvariationer och höga halter i en sedimentyta kan tolkas som ett tecken på stabila oxiderande miljöer, medan järn reagerar långsammare. Följaktligen kan ett system med höga järnhalter och låga manganhalter nära ytan tyda på omväxlande men i huvudsak oxiderande miljö.



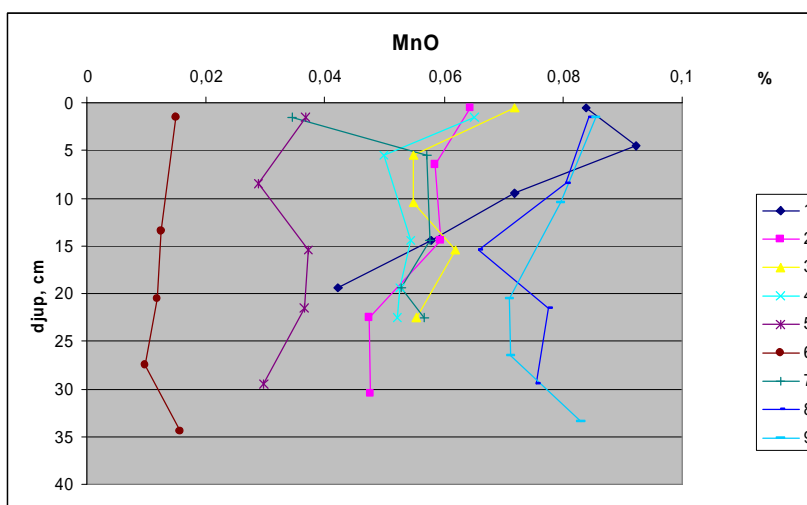
Figur 6. Uppmätta redoxprofiler i sedimentproppar från hamnområdet

I Figur 7 redovisas mängden Fe uttryckt som viktsprocentandelen Fe_2O_3 av totala TS-halten i de olika stationerna. Tre stationer avviker från övriga, inte oväntat station 6 där järninnehållet är extremt stort, station 5 med mycket stort järninnehåll samt station 7 där andelen är mycket stor vid ytan men avtar kraftigt med djupet. I ett naturligt system med tanke på sedimentens oxiderade överyta, enligt Figur 6, är förhöjda Fe-halter närmast ytan att förvänta.

Manganandelen i Figur 8 antyder, enligt tidigare resonemang, att förhållandena i punkt 7 varierar över tiden. De lägsta andelarna Mn, liksom av alla andra huvudkomponenter, återfinns i station 5 och 6 vilket är att förvänta eftersom material innehållande främst järn uppenbart har tillförts i stor mängd från en sannolikt extern källa.



Figur 7. Järninnehållet (vikt % av TS) i sedimenten på olika djup i respektive station uttryckt som Fe_2O_3 .



Figur 8. Manganinnehållet (vikt % av TS) i sedimenten på olika djup i respektive station uttryckt som MnO.

4.3 Halter i den fasta fasen

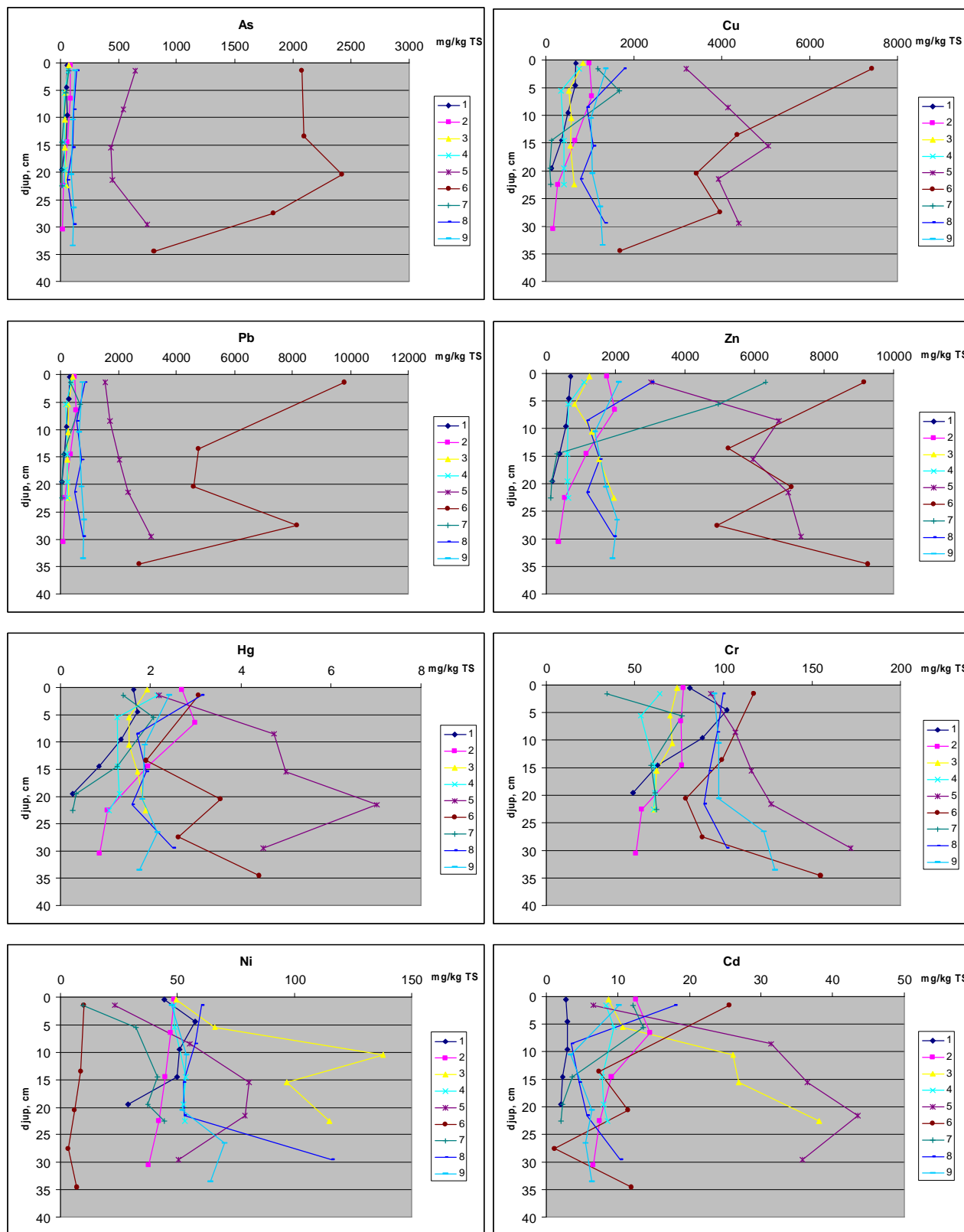
4.3.1 Metaller och metalloider

I tabell 2 sammanfattas uppmätta halter i samtliga 9 stationer. Halterna jämförs med uppskattade naturliga bakgrundshalter samt med halter i Stockholms och i Östersjöns sediment. Jämförelsen visar att sedimenten i Oskarshamns inte är förorenade av Ni och med avseende på Hg och Cr i samma grad som Stockholms sediment. Övriga metaller uppvisar mycket förhöjda halter oavsett om medel- eller medianvärden beaktas. De stora skillnaderna mellan medel- och medianhalter beträffande många av elementen tyder på ojämn fördelning mellan stationerna, på grund av föroreningar från olika källor.

Tabell 2. Metaller och metalloider, bakgrundshalter och jämförhalter

(mg/kg TS)	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Denna studie medel (n=45)	270	10,7	87,2	1399	2,07	51,9	1091	2334
Denna studie median (n=45)	90,9	7,54	88,9	1030	1,87	52,3	582	1540
NV, bakgrund	10	0,4	20	20	0,1	30	10	175
Stockholm medel ¹	8,7	4,3	90	350	3,2	43	300	870
Stockholm median ¹	6,7	2,5	70	210	1,7	40	220	640
Östersjön ytsediment ²	15	2,9	39	63	0,1	49	71	360
Average shale ³	-	0,2	83	35	-	44	-	100

¹Östlund et.al., 1998, n = 394; ²Borg & Jonsson, 1996 (medelvärde); ³Wedepohl, 1978



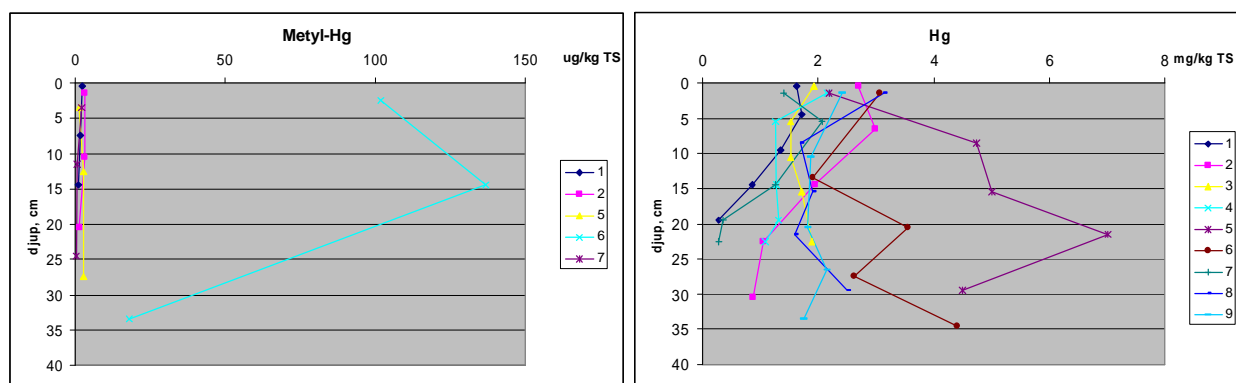
Figur 9 a-h. Metaller i vertikala profiler, station 1-9 (se Figur 1, karta).

I figur 9a-h visas halten av de olika metallerna/metalloiderna på olika djup i de olika stationerna. Olika grupperingar är uppenbara.

1. Den stationsvisa fördelningen av As liknar den av Pb
2. Den stationsvisa fördelningen av Cu liknar den av Zn
3. Den stationsvisa fördelningen av Cd liknar den av Ni
4. Endast station 3 är förorenad med avseende på Ni
5. Station 6 är generellt mest förorenad och inga trender mot ytan är uppenbara
6. Station 6 förefaller vara utarmad med avseende på Ni
7. Station 5 är näst mest förorenad, men till skillnad från station 6 avtar halterna mot ytan
8. Zinkhalterna i station 7 ökar kraftigt mot ytan

4.3.2 Metallorganiska ämnen – metylkvicksilver

I Figur 10 a visas halten metyl-Hg på 3 djup i 5 olika stationer (station 1, 2, 5, 6, 7). Som jämförelse är även total-Hg införd som Figur 10 b. Halten metyl-Hg varierar mellan 0,4 och 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS i alla stationer utom station 6 där halten varierar mellan 18 och 137 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS. Detta innebär att andelen metyl-Hg utgör ca 0,1 % av total-Hg i station 1, 2, 5 och 7 men ca 3 % i station 6.



Figur 10 a-b. Metyl-Hg och total-Hg i Oskarshamns hamn

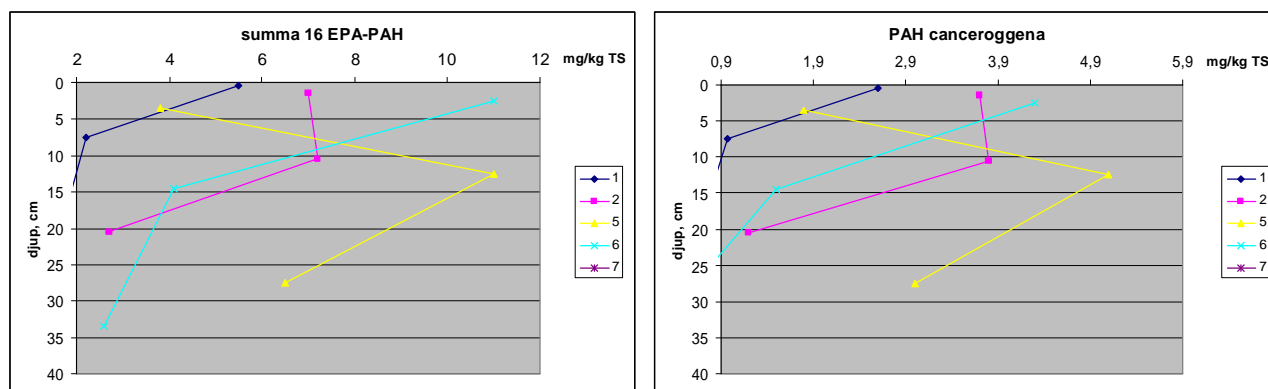
4.3.3 Organiska ämnen

Förekomsten av organiska föroreningar har inte undersökts tidigare i hamnbassängen. **Alifater**, **aromater**, och **PAH** analyserades i tre nivåer i fem stationer (station 1, 2, 5, 6, 7) och **dioxiner/furaner**, **PCB** och **tennorganiska** ämnen analyserades i två nivåer i samma fem stationer.

Alifater (>C5-C8, >C8-C10, >C10-C12) visade inga halter över laboratoriets rapporteringsgränser (5, 5 resp. 25 mg/kg TS). Alifater (>C12-C16 och >C5-C16) i halter över rapporteringsgränser (25 resp. 60 mg/kg TS) påvisades i station 5 och 6, i mot ytan ökande halter mellan 55 och 140 mg/kg TS. Alifater (>C16-C35) påvisades utöver i station 5 och 6 även i station 1 utan trender med djupet, i halter mellan 300 och 1 100 mg/kg TS.

Aromater (>C8-C10 och >C10-C35) visade inga halter över laboratoriets rapporteringsgränser (4 resp. 10 mg/kg TS) i något prov.

Specifika **PAH** översteg i de flesta fall inte laboratoriets rapporteringsgräns men uppgick i något enskilt fall upp till 1,8 mg/kg TS. I Figur 11 a-b redovisas 16 EPA-PAH samt PAH cancerogena i Oskarshamns sediment.



Figur 11 a-b. Summa 16 EPA-PAH samt PAH cancerogena i Oskarshamns sediment

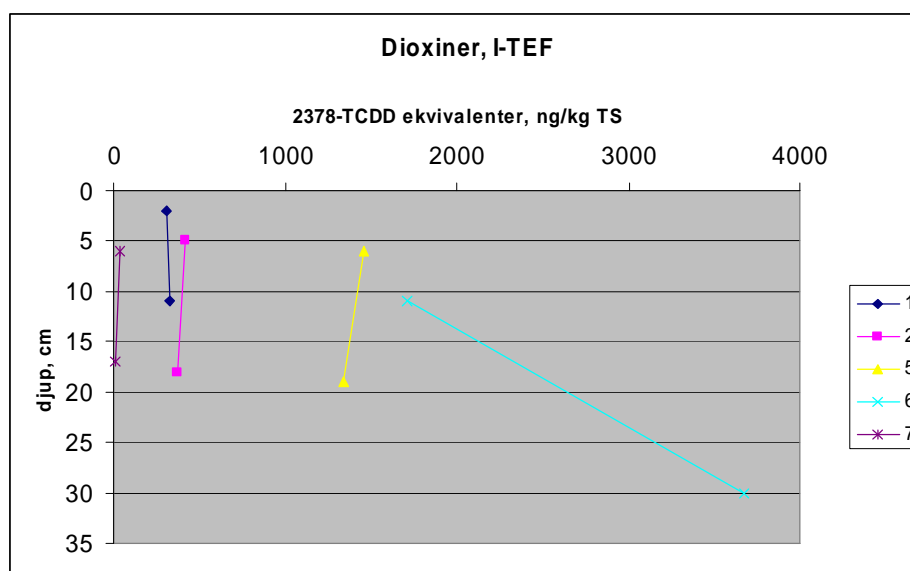
Sedimenten analyserades med avseende på ytterligare tre ämnesgrupper i station 1, 2, 5, 6 och 7 (se Figur 1, karta); tennorganiska föreningar, PCB samt dioxiner.

Tennorganiska föreningar kunde inte detekteras i station 5 eller 6, endast i enstaka nivåer i station 7, men beträffande monobutyltenn, dibutyltenn, tributyltenn, tetrabutyltenn, monofenyltenn, difenyltenn samt trifenyltenn i samtliga nivåer i station 1 och 2. Notera att station 1 och 2 ligger långt ifrån varandra, längst ut respektive längst in i hamnen. Högst halter uppmättes av tributyltenn, 200 – 700 µg/kg TS.

Dioxiner och furaner analyserades på 2 djup i sediment från 5 stationer (station 1, 2, 5, 6, 7). Halter av 7 specifika dioxinkongener och 10 specifika furankongener rapporteras av laboratoriet. Förhållandet mellan dessa antyder i viss mån ursprung. Dioxinerna och furanderna i de analyserade proverna föreslår förbränningsprocesser som källa. I Figur 12 redovisas mängden dioxiner/furaner i respektive sedimentpropp på två olika djup, i termer av toxiska ekvivalenter till 2,3,7,8-TCDD, dvs. den mest toxiska dioxinkongen, enligt omräkningsmall presenterad i Tabell 3.

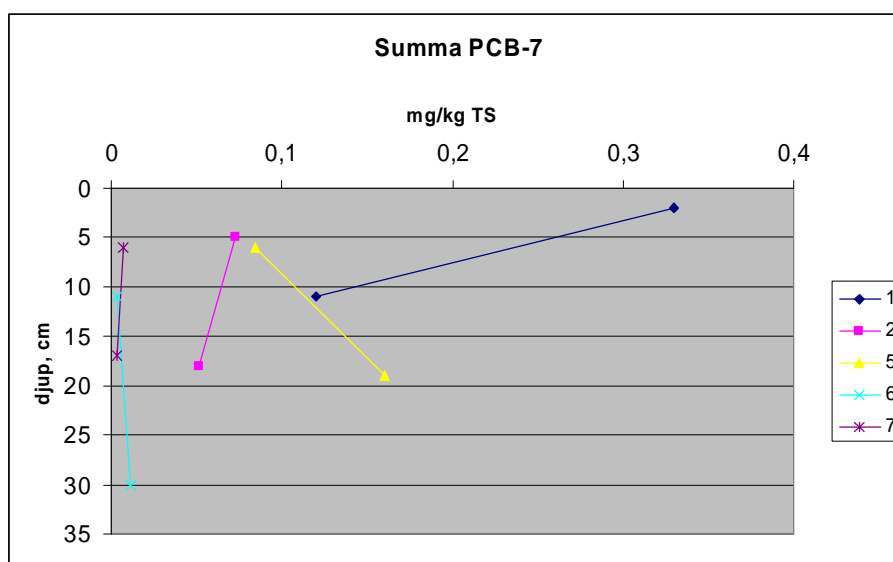
Tabell 3. Toxiska ekvivalensfaktorer för omräkning till 2,3,7,8-TCDD ekvivalenter.

	WHO-TEF	I-TEF
2378-TCDF	0.10	0.10
2378-TCDD	1.00	1.00
12378-PeCDF	0.05	0.05
23478-PeCDF	0.50	0.50
12378-PeCDD	1.00	0.50
123478-HxCDF	0.10	0.10
123678-HxCDF	0.10	0.10
123789-HxCDF	0.10	0.10
234678-HxCDF	0.10	0.10
123478-HxCDD	0.10	0.10
123678-HxCDD	0.10	0.10
123789-HxCDD	0.10	0.10
1234678-HpCDF	0.01	0.01
1234789-HpCDF	0.01	0.01
1234678-HpCDD	0.01	0.01
OCDF	0.0001	0.001
OCDD	0.0001	0.001



Figur 12. Dioxiner och furaner i Oskarshamns hamn redovisade som 2,3,7,8-TCDD ekvivalenter enligt I-TEF.

Sju specifika PCB analyserades i samma prover som dioxiner. Summan av dessa, ”Summa PCB-7”, i respektive station på respektive djup redovisas i Figur 13. De lägsta halterna är i figuren satta som laboratoriets rapporteringsgräns (0,04 mg/kg TS), dvs. överskattade. Värt att notera är att halterna av PCB i station 6 är bland de lägsta.



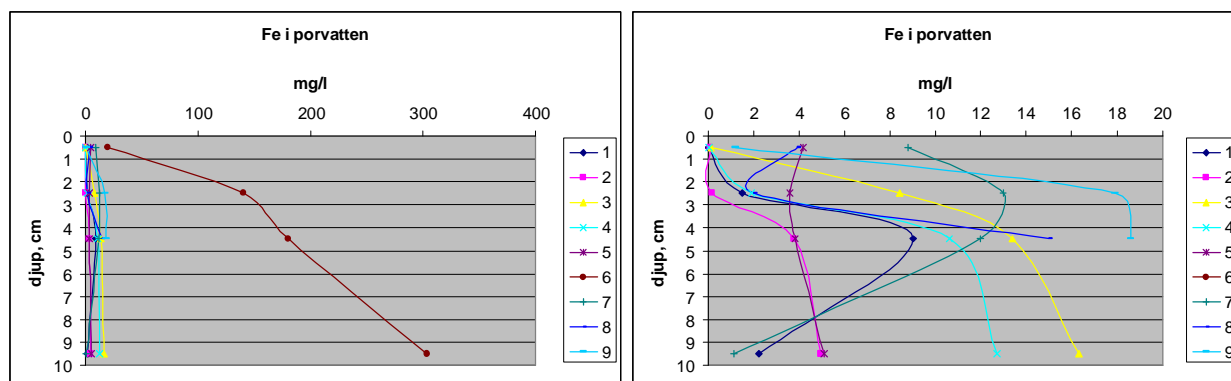
Figur 13. Summa PCB-7 i Oskarshamns hamns sediment.

4.4 Halter i porvatten

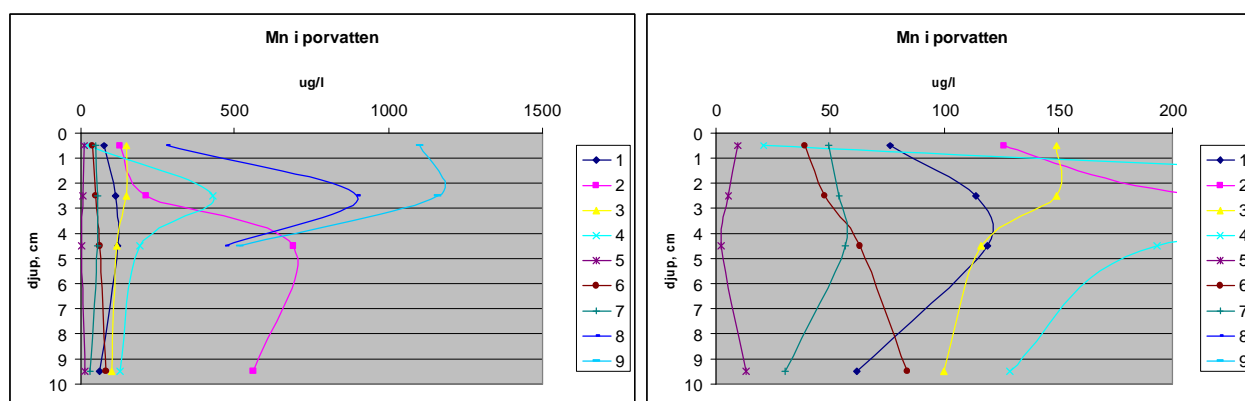
Såsom ovan diskuterats i avsnitt 5.2 fastläggs Fe i en oxiderande miljö. Det är därför att förvänta att porvattenhalterna minskar med ökande redoxpotential, dvs. från djupare sedimentlager mot sedimentytan, under förutsättning att bottenvattnet är syresatt. Annorlunda uttryckt kan man under naturliga förhållanden förvänta att mängderna i den fasta fasen ökar mot sedimentytan. I princip gäller samma sak för Mn som för Fe, enligt diskussionen ovan.

Många element kommer att styras av järnets redoxkemi, dvs frisätts när Fe frisätts och fastläggs när Fe fastläggs, dels för att deras egen redoxkemi kan likna järns eller därför att järn så mängdmässigt dominerar och fungerar som en fällningskemikalie (jämför kemisk fällning i reningsverk).

I Figur 14 redovisas uppmätta halter av Fe i porvattnet. Halterna i station 6 är 20 – 30 ggr större än halterna i de övriga stationerna. I de flesta fall överensstämmer profilernas utseende med vad som kan förväntas, dvs. med minskande halter mot sedimentytan samt mot större djup där Fe fastläggs i mindre redoxkänsliga former. I Figur 15 redovisas uppmätta halter Mn i porvatten från de olika stationerna. I stort sätt överensstämmer utseendet på Mn-kurvorna med det för Fe.



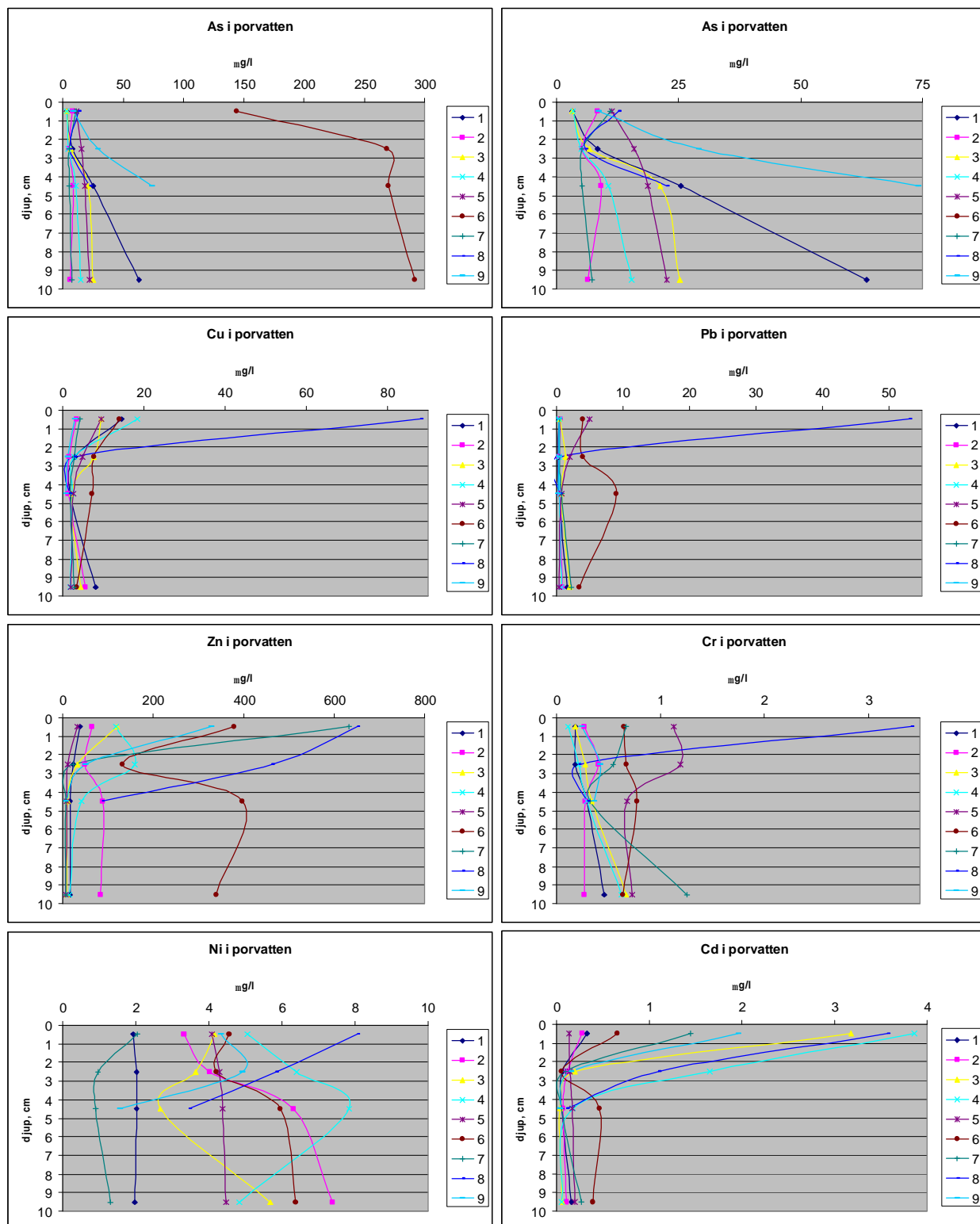
Figur 14 a och b. Fe i porvatten. Notera de olika koncentrationsskalorna i figurerna.



Figur 15 a och b. Mn i porvatten. Notera de olika koncentrationsskalorna i figurerna.

4.4.1 Metaller och metalloider

I Figur 16 redovisas uppmätta porvattenhalter av ett antal metaller i olika stationer från hamnbassängen. Uppenbart är att kurvorna för de olika metallerna uppvisar vitt skiljda utseenden, även i viss mån mellan de olika stationerna. Arsenik och aluminium uppvisar kurvor liknande de för Fe och Mn, medan Cu, Pb, Cr och Ni uppvisar avvikande men sinsemellan liknande kurvor med mindre tydligt uttalade trender medan Zn och i synnerhet Cd avviker kraftigt med ökande halter mot ytan. Station 8 avviker från de övriga med kraftigt ökande halter av Cu, Pb, Cr, Ni (samt Zn och Cd) mot ytan. Förklaringen till station 8 avvikande kurvor kan till delar ligga i det faktum att även Fe-halterna ökar närmast ytan. Redoxprofilen från station 8 ger dock ingen förklaring.



Figur 16. Metaller i porvatten på olika sedimentdjup vid olika stationer

4.4.2 Diffusionsflöden

Med syftet att uppskatta transport i löst fas över sedimentytan har diffusionsflöden beräknats för ett antal element genom att tillämpa Fick's första lag:

$$J = - D \frac{\delta C}{\delta x}$$

där J är flödet (massan över en tvärsnittsytta per tidsenhet), D är diffusionskoefficienten och $\frac{\delta C}{\delta x}$ är koncentrationsgradienten

Vissa förenklingar har dock införts. I litteraturen anges diffusionskoefficienter för specifika joner, t ex Cu^{2+} . Dessa koefficienter är, temperatur- och tryckkorrigerade, i vattenlösningar i storleksordning $3-7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. I naturliga system förekommer knappast rena joner utan metallerna transporteras sannolikt i varierande omfattning bundna till organiska eller oorganiska joner eller komplex och koefficienter för dessa till stora delar okända komplex är svåra att föreslå. Den största förenklingen som införts i detta avsnitt är därför införandet av en subjektivt vald generell diffusionskoefficient för de aktuella metallerna, $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Vid beräkning av diffusion i sediment måste även en korrektion för att diffusionssträckan inte är rak samt för sedimentets porositet införas. En tortuositet om 1,3 samt en porositet om 0,7 därför har antagits. Eftersom målsättningen varit att uppskatta flödet över sedimentytan har beräkningarna baserats på de två översta porvattenkoncentrationerna, dvs. i nivåerna 0-1 cm samt 2-3 cm. Den generella korrigerade diffusionskoefficienten blir därför

$$D_{\text{generell}} = 5 \times 10^{-6} \times 0,7/1,3^2 = 2,07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

I Tabell 4 sammanfattas resultaten från diffusionsberäkningarna. Notera att ett minustecken framför flödet innebär ett uppåtriktat flöde och tvärt om. Det innebär att sedimenten tillförs t ex Cd, Cu, Zn och Pb i löst fas vid de flesta stationerna och frångörs Fe, Mn, och As i löst fas vid de flesta stationerna. Se vidare under kapitel 6, Diskussion och slutsatser.

Tabell 4. Beräknade diffusionsflöden av metaller över sedimentytan i hamnbassängen

	Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
station	g/cm2/y	mg/cm2/y	mg/cm2/y	mg/cm2/y	mg/cm2/y	mg/cm2/y	mg/cm2/y	mg/cm2/y	mg/cm2/y
1	-0,0000491	-0,0012273	-0,0001727	0,0000087	0,0000001	0,0003783	-0,0000026	0,0000032	0,0005092
2	-0,0000040	-0,0029049	0,0001038	0,0000052	-0,0000043	0,0000630	-0,0000228	0,0000083	0,0005320
3	-0,0002710	0,0000000	-0,0001172	0,0000975	-0,0000031	0,0000555	0,0000173	-0,0000274	0,0028462
4	-0,0000617	-0,0133595	-0,0000565	0,0000725	-0,0000031	0,0005108	-0,0000441	0,0000004	-0,0013382
5	0,0000193	0,0001345	-0,0001501	-0,0000004	-0,0000020	0,0001508	-0,0000065	0,0000960	0,0006822
6	-0,0039298	-0,0002807	-0,0040800	0,0000198	-0,0000007	0,0002040	0,0000114	0,0000010	0,0080620
7	-0,0001374	-0,0001436	0,0001828	0,0000441	0,0000042	0,0000512	0,0000349	-0,0000006	0,0198972
8	0,0000623	-0,0202367	0,0002164	0,0000806	0,0001043	0,0027806	0,0000721	0,0017223	0,0061689
9	-0,0005451	-0,0019584	-0,0006717	0,0000588	-0,0000058	0,0000558	-0,0000193	0,0000015	0,0090510
medel	-0,0005463	-0,0044418	-0,0005272	0,0000430	0,0000100	0,0004722	0,0000045	0,0002005	0,0051567

4.5 Effekter av förändrad kemisk miljö - lakningsegenskaper

Lakningsförsök utfördes på sedimentprover från 6 stationer på 3 nivåer. Syftet var att simulera mekanisk och kemisk påverkan på sedimentet och studera frisättning av metaller från den fasta fasen. Olika aktiviteter kan tänkas påverka sedimentet på olika sätt: 1) Omblandning av sediment kemiskt neutral miljö, 2) kemisk reduktion av oxiderade sediment, t ex genom begravnings/pålagring och 3) exponering av djupare liggande lager från en reducerande miljö till en oxiderande dito. Dessa tre principiellt skiljda scenarier simuleras genom lakning i tre miljöer:

Neutral: Provberedning och lakning har skett utan kontakt med syre. Lakning har skett med bräckt vatten, 0,7 % NaCl under 45 min i ultraljudsbad.

Reducerbart: Provberedning och lakning har skett utan kontakt med syre. Lakning har utförts med 0,7 % NaCl och 0,1 M hydroxylamid som surgjorts med HNO₃ till pH 2 under 45 min i ultraljudsbad.

Oxiderbart: Proven har lakats i 14 dagar med kontinuerlig luftkontakt på skakbord med 0,7 % NaCl och 0,1 M acetatbuffert ställd till pH 5.

Lakning i neutral miljö frisatte 0,00 – 3,9 % av metallerna beräknat som medelvärden för respektive metall i följande ordning: Cr (minst) < Pb < Hg < As < Zn < Cu < Cd < Co < Ni (mest).

Lakning i reducerande miljö frisatte 1,24 – 43,0 % av metallerna beräknat som medelvärden för respektive metall i följande ordning: Hg (minst) < Cr < Cu < As < Pb << Co < Ni < Zn << Cd (mest).

Lakning i oxiderande miljö frisatte 0,37 – 49,3 % av metallerna beräknat som medelvärden för respektive metall i följande ordning: Hg (minst) < As < Cr < Pb < Cu << Co < Ni < Zn << Cd (mest)

Resultaten från dessa beräkningar sammanfattas i tabell 5.

Tabell 5. Andel (medelvärde av 18 prov) frisatt metall vid respektive lakning

% av total	neutral	reducerande	oxiderande
As	0,63	5,30	1,36
Cd	1,90	42,96	49,31
Co	2,19	19,68	20,13
Cr	-	1,48	2,20
Cu	0,97	2,91	3,52
Hg	0,27	1,24	0,37
Ni	3,91	25,62	22,05
Pb	0,03	6,08	2,58
Zn	0,94	29,23	24,33

Genomförande och resultat från lakningarna biläggs denna rapport som **Bilaga 1**, Oskarshamnsprojektet: Lakning av bottensediment. Av Bilaga 1 framgår att störst metallmängder frigjordes vid lakning av sediment från station 6, både vid lakning i oxiderande och vid reducerande miljö!

4.6 Omblandande processer – datering

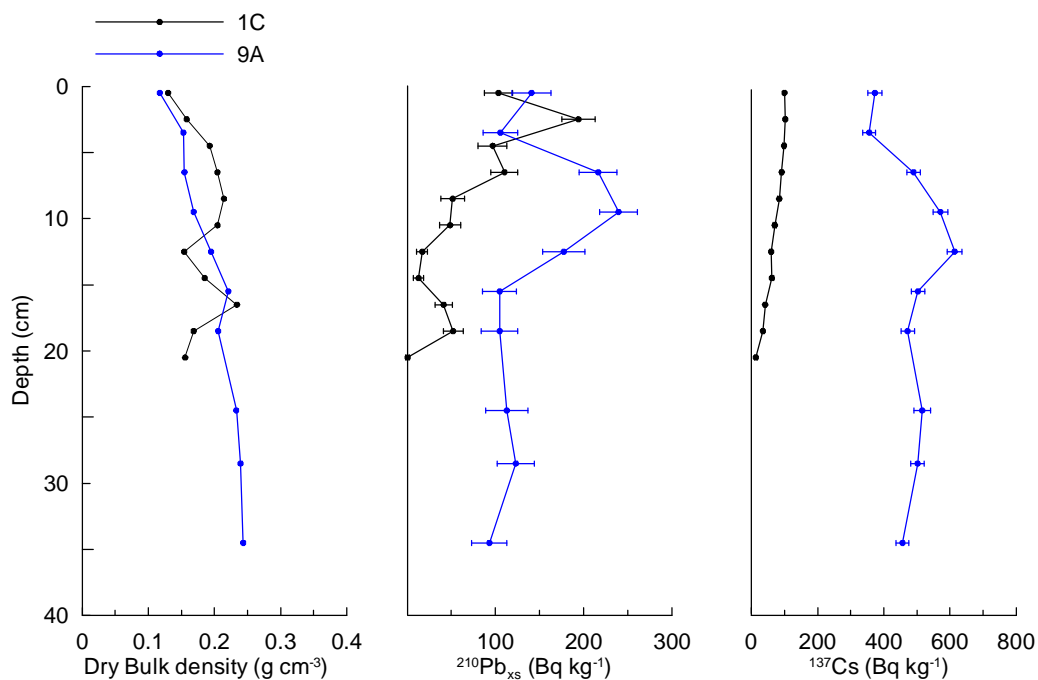
4.6.1 Datering av sediment från station 1, 5, 6 och 9

Propparna visade inte på systematiska skillnader avseende innehåll av atmosfäriskt deponerad ^{210}Pb med djupet, vilket tyder på störda sediment, förutom vid station 1 där aktiviteten avtog med djupet (Figur 17 och 18). På samma sätt minskade inte heller aktiviteten av ^{137}Cs med djupet, förutom vid station 1. Av dessa skäl kunde datering (enligt CIC) endast modelleras i station 1. Den bästa kurvanpassningen visas i Figur 19, vilket ger en uppskattad sedimentpåbyggnad om $0.18 \pm 0.12 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, vilket motsvarar ca $1,9 \text{ mm y}^{-1}$, vid station 1.

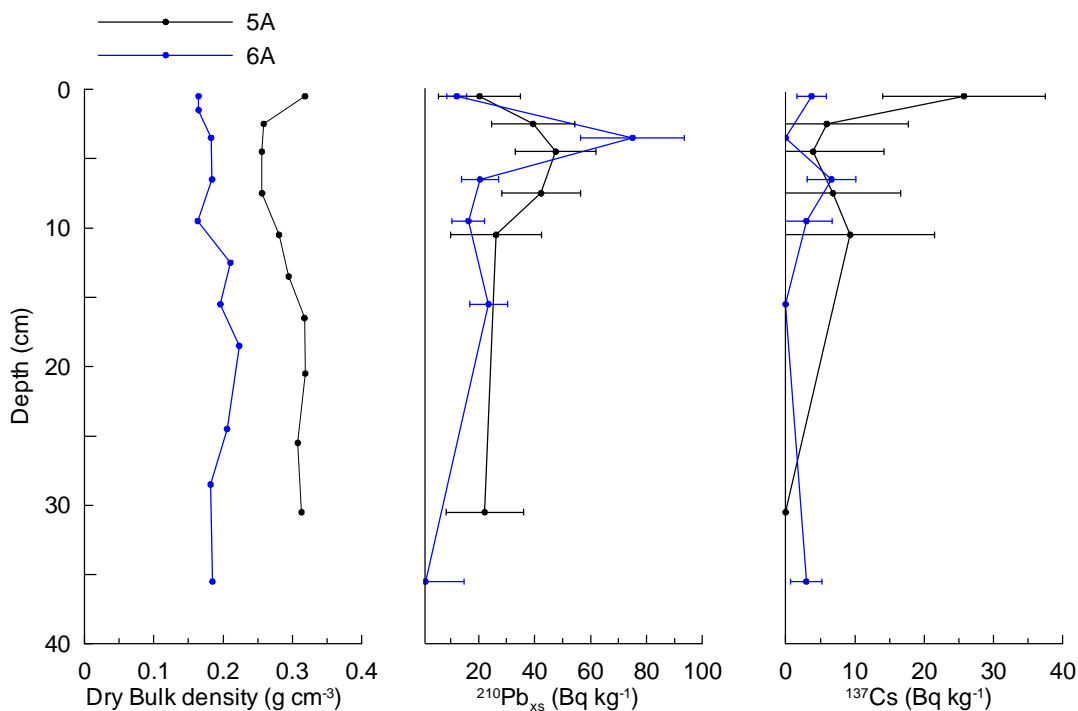
Den stora osäkerheten beror på den oregelbundna fördelningen av ^{210}Pb . Likheter i ^{210}Pb - och ^{137}Cs -kurvorna föreslår att sedimenten omblandas kontinuerligt och att den föreslagna påbyggnadshastigheten bör hanteras med försiktighet.

De stora skillnaderna beträffande innehåll av ^{210}Pb och ^{137}Cs i station 1 och 9, jämfört med i station 5 och 6, föreslår att sedimentationsförhållandena i station 5 och 6 inte är naturliga och att sedimenten späts ut av ett grövre material vilket gör propparna olämpliga för (gamma)datering.

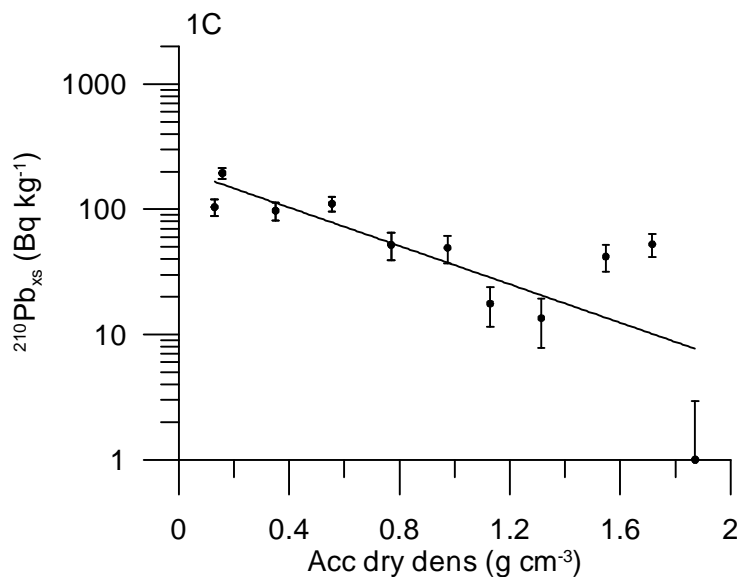
Höga aktiviteter av både ^{210}Pb och ^{137}Cs i station 9 föreslår mycket hög depositions hastighet och/eller total omblandning av sedimentet. På grund av avsaknaden av trender är datering av dessa proppar inte möjlig. De höga ^{137}Cs -aktiviteterna i station 9 föreslår antingen en lokal Cs-källa eller att allt material är yngre än från 1986 (Chernobyl-olyckan).



Figur 17. Torrsviktens densitet, ^{210}Pb och ^{137}Cs -aktiviteter i sediment från station 1 och 9. Notera aktivitetsskalan.



Figur 18. Torrvidtsdensitet, ^{210}Pb och ^{137}Cs -aktiviteter i sediment från station 5 och 6. Notera aktivitetsskalan.



Figur 18. Den bästa kurvanpassningen av ackumulerad torrvidtsdensitet och ^{210}Pb vid station 1.

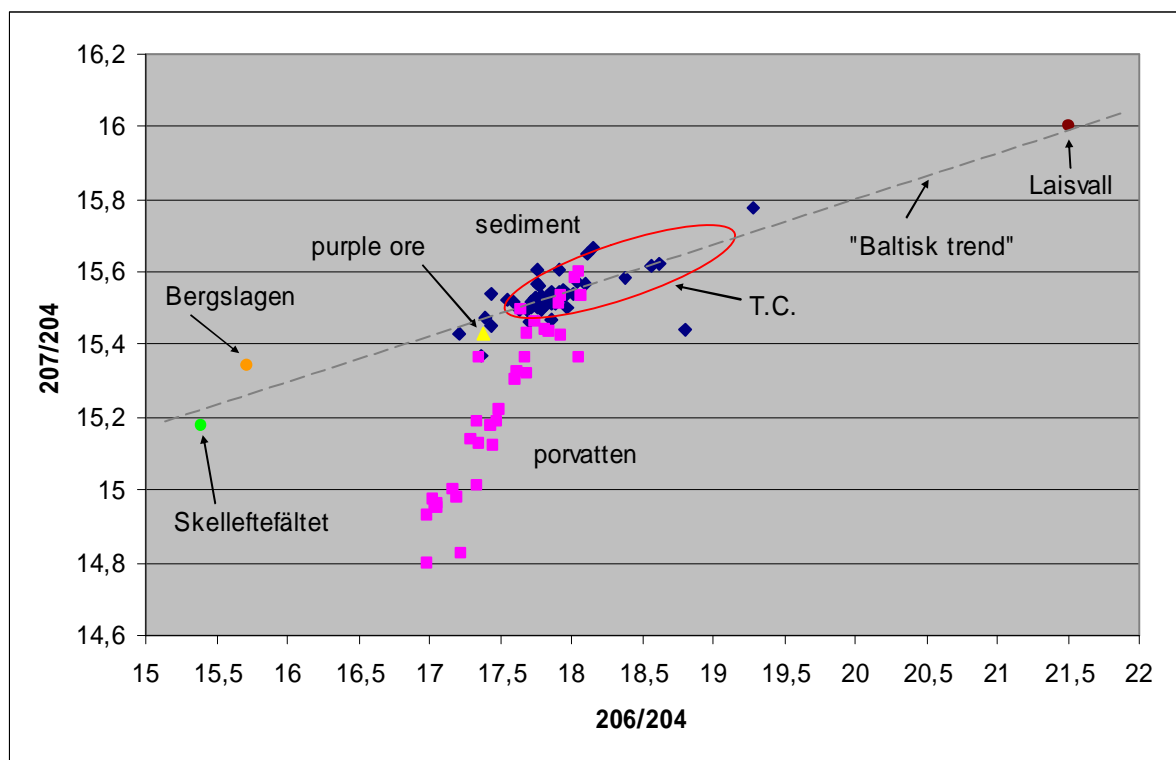
4.7 Isotopkvoter – källor

Bly förekommer naturligt i fyra olika isotopa former, ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb och ^{208}Pb . Av dessa nybildas de tre senare genom radioaktiva sönderfall. Detta innebär att kvoten mellan nybildade (radiogena) isotoper och ^{204}Pb ökar med tiden. Förhållandena mellan dessa isotoper varierar från geologiskt system till geologiskt system, och därför mellan olika blykällor (malmer). Enligt Althin (1955) har stora delar av de kiser som processats i Oskarshamn sitt ursprung i norska sulfidmalmer från Sulitelma, en del av de norska Kaledoniderna, samt under den senare delen av produktionen även finska malmer. Björlykke et al. (1993) och Bjerkegård & Björlykke (1996) har i termer av kvoter av stabila blyisotoper bestämt sammansättningen av norska kaledoniska malmer ($206/204 = 17,5 - 19,2$ samt $207/204 = 15,4 - 15,7$) vilket med mycket god överensstämmelse matchar kvoterna i den fasta fasen i Oskarshamn (blå ”diamanter”), enligt Figur 20. Tittar man på porvattnet (cerisa fyrkanter) infinner sig dock en annan bild med lägre kvoter.

Figur 20 rymmer även annan information:

- Den gula triangeln visar sammansättningen av ett prov av den lakade brända kisaskan, ”puple ore”, insamlat på land nära den gamla kajen
- Sammansättningen i fyra malmer, dels svenska sulfidmalmer från Bergslagen (orange punkt), Laisvall (brun punkt) och Skelleftefältet (grön punkt), samt dels norska sulfider från Kaledoniderna i södra Trondheimsområdet (T.C., röd ellips) (Johansson & Rickard, 1985; Rickard et al., 1981; Bjerkegård & Björlykke, 1996)
- En baltisk trend, dvs. sammansättningstrenden för blymineraliseringar från den baltiska skölden. Bly i porvattnet faller utanför denna trendlinje och förefaller därför till delar ha ett annat ursprung än det i den fasta fasen

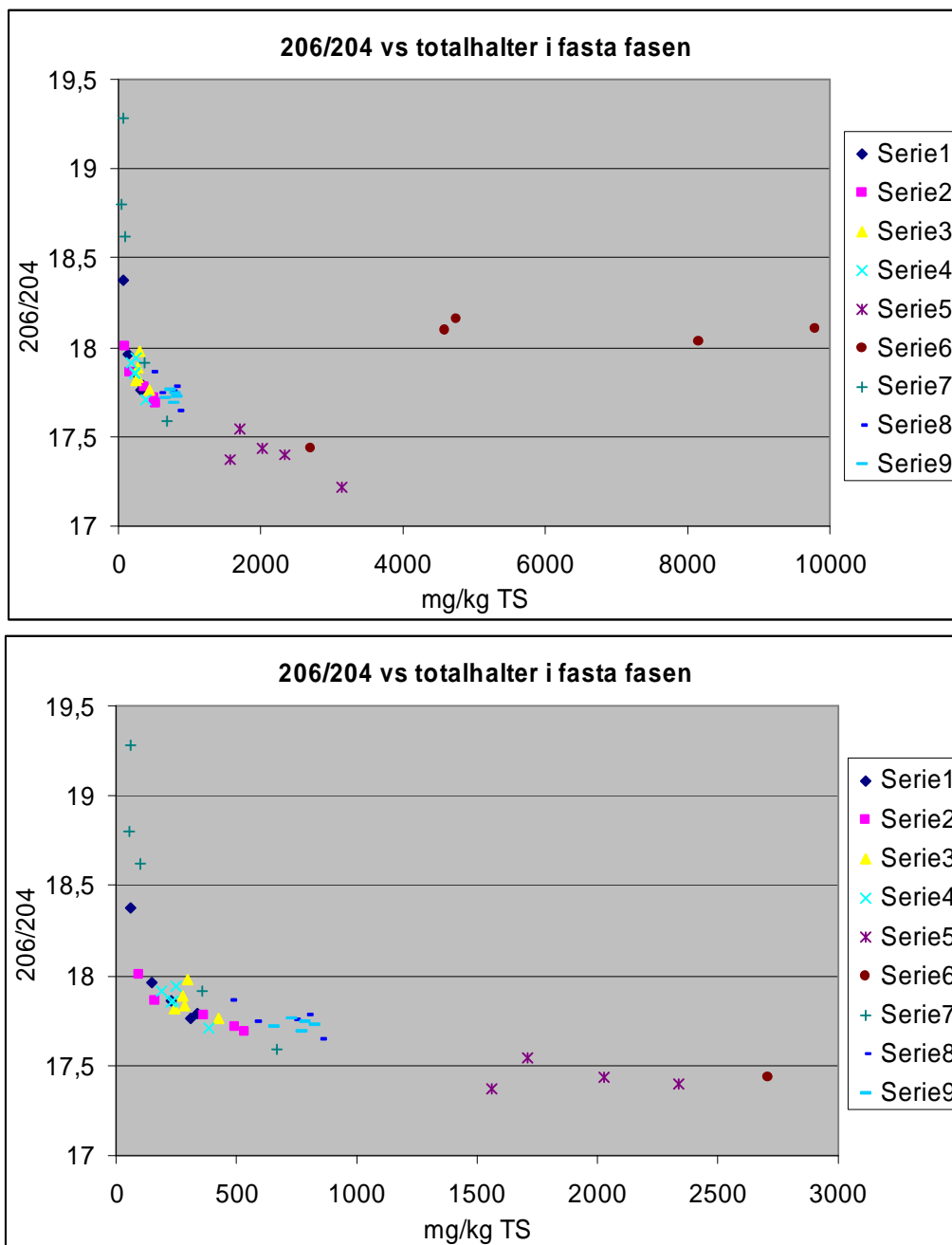
Med syftet att finna källskillnader inom hamnområdet jämförs kvoten $206/204$ med totalhalten i den fasta fasen (Figur 21 a och b) respektive i porvattnet (Figur 22 a och b) för varje station. Skillnaden mellan figur-paren är koncentrationsskalan och därmed upplösningen. Notera att fastfasanalyserna inte är gjorda på samma prover som porvattenanalyserna. Det finns därför inte underlag för att direkt jämföra halt i löst och fast fas i samma prov.



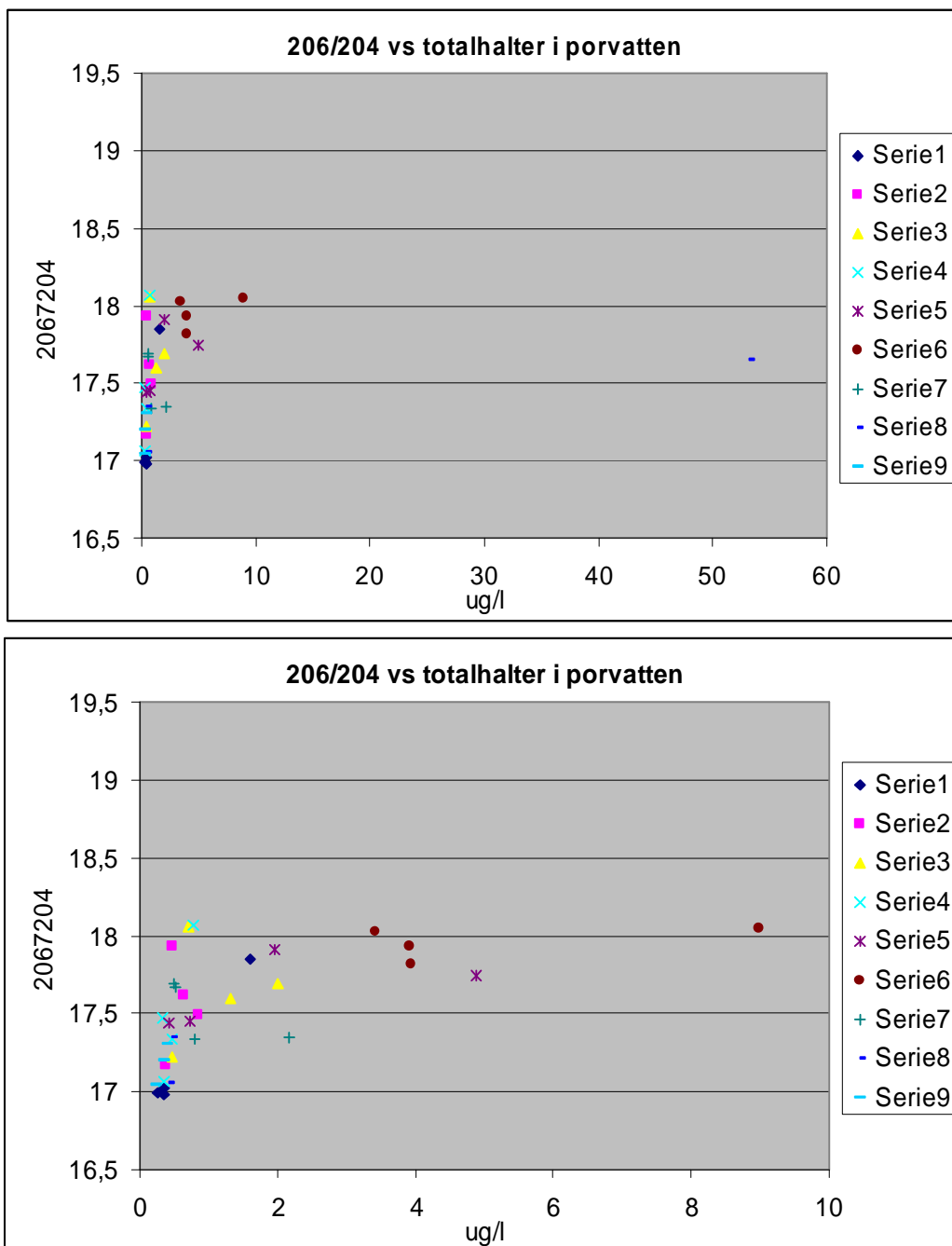
Figur 20. Kvoter mellan stabila blyisotoper i Oskarshamn, i fasta fasen "sediment" fyllda blå diamanter samt i "porvatten" cerisa fyrkanter. Se text för övriga förklaringar.

Följande trender kan noteras:

- I den fasta fasen är totalhalterna högst, i fallande ordning, i station 6, 5 och 9. Lägst är halterna i stigande ordning i station 7, 1 och 2.
- I porvattnet är totalhalterna högst, i fallande ordning, i station 6, 5 och 3. Lägst är halterna i stigande ordning i station 1, 9 och 4.
- I den fasta fasen avviker främst station 5 och 7 från övriga stationer, med högst respektive lägst 206/204-kvoter.
- I porvattnet är kvoterna generellt högst i station 6 och generellt lägst i station 1.
- I porvattnet är kvoterna generellt något lägre än i den fasta fasen. Tydligast är trenden i station 7 med klart avsevärt lägre kvoter än i den fasta fasen. Kvoterna i station 5 och 7 avviker inte från övriga stationer.
- Porvattenkvoterna varierar 1,2 enheter på skalan medan fastfaskvoterna varierar 2,3 enheter. Detta är inte helt oväntat beaktande porvattnets integrerande och gradientutjämnande effekt.
- I den fasta fasen är kvoterna högst i de stationer där halterna är lägst medan kvoterna i porvattnet är lägst där halterna är lägst.



Figur 21 a och b. Kvoten $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (206/204 i figuren) vs totalhalter i den fasta fasen för de olika 9 stationerna ("Serie" i figuren).



Figur 22 a och b. Kvoten $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (206/204 i figuren) vs totalhalter i porvatten från de 9 olika stationerna ("Serie" i figuren).

5 Diskussion och slutsatser

En mycket stor data-/resultatmängd har genererats inom projektet och helt klart kan resultaten tolkas längre än vad som gjorts i denna rapport. I de följande avsnitten diskuteras resultaten efter gjorda tolkningar. Halter i den fasta sedimentfasen utgör i första hand utgångspunkt för bedömning av totala halter och mängder, medan halter i porvatten främst utnyttjas för att bedöma flöden av lösta komponenter till och från sedimentet. Till detta kommer resultaten från ett antal kompletterande analyser syftande till att karaktärisera sedimentet, skilja på olika källor eller undersöka om föroreningar frisätts vid påverkan. Dessa kompletterande analyser omfattar SEM/EDAX, redoxprofiler, datering genom analyser av ^{210}Pb och ^{137}Cs , specifika analyser av stabila Pb-isotoper.

Sedimenten i Oskarshamns hamnområde består av material som förefaller visuellt vara naturligt till största delarna. SEM/EDAX visar att sedimentet kring station 6 kraftigt avviker från övriga stationer genom ett dominerande innehåll av ett material bestående av främst järnoxider med stora spårmängder As, Co, Cu, Pb och Zn.

I Tabell 6 sammanfattas vissa av resultaten. Uppmätta halter jämförs med Naturvårdsverkets "jämförvärden" (Rapport 4918). Av tabellen framgår att sedimenten vid station 5 och 6 är avsevärt mer förorenade än övriga.

Det är värt att notera att de undersökta sedimenten inte är påverkade av punktkälla, enligt Naturvårdsverkets klassificering, med avseende på Mo och Ni, och endast i station 5 av Co. En mycket stor påverkan av punktkälla framkommer vid station 6 (As, Cu och Pb) samt station 5 (Cu).

Tabell 6. Halter av metaller och As i hamnbassängen. Halterna är medelhalter från sedimentytan ner till 20-30 cm djup.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
station	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
1	47,3	2,6	13,7	76,6	468,4	1,2	11,8	46,4	216,9	501,2
2	55,8	10,1	15,8	66,9	623,8	1,9	6,6	44,0	331,5	1 152,0
3	50,7	22,1	17,1	67,8	631,2	1,7	u.r	93,1	305,6	1 374,4
4	41,2	8,5	13,0	60,1	465,2	1,4	u.r	51,4	258,0	718,0
5	563,2	30,7	55,4	123,0	4 142,0	4,7	20,3	57,8	2 154,0	6 002,0
6	1 848,2	11,5	119,6	107,7	4 170,0	3,1	30,2	7,1	6 004,0	7 134,0
7	32,0	6,7	49,2	58,7	632,4	1,1	7,5	33,0	248,0	2 374,4
8	107,4	8,4	32,8	95,9	1 183,0	2,2	6,8	67,9	690,8	1 778,0
9	111,0	6,4	45,8	108,4	1 196,0	2,0	7,9	57,5	754,6	1 836,0
*	<45	<3	<60	<70	<80	<1	<40	<100	<110	<360
**	45-230	3-15	60-300	70-350	80-400	1-5	40-200	100-500	110-550	360-1800
***	230-1200	15-75	300-1500	350-2000	400-2000	5-25	200-1000	500-2500	550-3000	1800-9000
****	>1200	>75	>1500	>2000	>2000	>25	>1000	>2500	>3000	>9000
u.r	under laboratoriets rapporteringsgräns									
*	Ingen eller liten påverkan av punktkälla									
**	trolig påverkan av punktkälla									
***	stor påverkan av punktkälla									
****	mycket stor påverkan av punktkälla (Naturvårdsverket Rapport 4918)									

Ett verktyg för att jämföra datamängder kan vara korrelationsanalys. Verktöget mäter relationen mellan två datamängder anpassade till en skala som gör dem oberoende av måttenhet. Syftet är att bestämma om två datamängder rör sig tillsammans, dvs. om höga värden i den ena mängden är relaterade till höga värden i den andra (positiv korrelation), om låga värden i den ena mängden är relaterade till låga värden i den andra (negativ korrelation) eller om värden i mängderna inte är relaterade (korrelation nära noll). I Tabell 7 jämförs datamängderna från respektive station samt från det sedimentfällematerial som insamlats och analyserats av Terratema i ett tidigare projektskede (Oskarshamns kommun, 1998). I tabellen redovisas korrelationer större än 0,94.

Tabell 7. Korrelationsanalyser. Metallhalter i sediment från olika stationer och sedimentfällor

stn 1	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1,00								
Cd	0,85	1,00							
Co	0,93	0,89	1,00						
Cr	0,77	0,96	0,90	1,00					
Cu	0,86	0,87	0,98	0,90	1,00				
Hg	0,87	0,91	0,99	0,94	1,00	1,00			
Ni	0,77	0,77	0,84	0,84	0,74	0,79	1,00		
Pb	0,83	0,84	0,95	0,86	0,99	0,98	0,66	1,00	
Zn	0,89	0,88	0,98	0,89	1,00	0,99	0,72	0,99	1,00
stn 2	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1,00								
Cd	0,96	1,00							
Co	1,00	0,95	1,00						
Cr	0,93	0,81	0,95	1,00					
Cu	1,00	0,96	1,00	0,93	1,00				
Hg	1,00	0,98	0,99	0,91	1,00	1,00			
Ni	0,95	0,89	0,96	0,91	0,95	0,93	1,00		
Pb	1,00	0,96	1,00	0,94	1,00	0,99	0,95	1,00	
Zn	1,00	0,98	0,99	0,90	1,00	1,00	0,93	0,99	1,00
stn 3	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1,00								
Cd	-0,32	1,00							
Co	0,68	0,45	1,00						
Cr	0,39	-0,81	-0,34	1,00					
Cu	0,99	-0,34	0,64	0,45	1,00				
Hg	0,81	0,16	0,93	-0,22	0,77	1,00			
Ni	-0,53	0,82	0,05	-0,41	-0,49	-0,31	1,00		
Pb	0,96	-0,54	0,47	0,60	0,96	0,64	-0,63	1,00	
Zn	0,14	0,88	0,81	-0,73	0,11	0,60	0,53	-0,12	1,00
stn 4	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1,00								
Cd	-0,23	1,00							
Co	0,99	-0,38	1,00						
Cr	0,69	-0,81	0,78	1,00					
Cu	1,00	-0,25	0,99	0,72	1,00				
Hg	0,98	-0,14	0,95	0,56	0,96	1,00			
Ni	-0,57	-0,58	-0,44	0,19	-0,53	-0,70	1,00		
Pb	0,99	-0,35	0,99	0,79	0,99	0,94	-0,45	1,00	
Zn	0,98	-0,05	0,94	0,55	0,98	0,98	-0,69	0,94	1,00
stn 5	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1,00								
Cd	-0,43	1,00							
Co	-0,37	0,91	1,00						
Cr	0,46	0,57	0,63	1,00					
Cu	-0,33	0,69	0,82	0,40	1,00				
Hg	-0,61	0,93	0,78	0,35	0,44	1,00			
Ni	-0,75	0,90	0,88	0,23	0,74	0,89	1,00		
Pb	0,40	0,58	0,66	0,99	0,38	0,39	0,27	1,00	
Zn	-0,13	0,93	0,78	0,70	0,61	0,79	0,68	0,68	1,00
stn 6	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1,00								
Cd	0,09	1,00							
Co	-0,66	0,66	1,00						
Cr	-0,88	0,36	0,87	1,00					
Cu	0,58	0,62	-0,07	-0,25	1,00				
Hg	-0,60	0,29	0,81	0,60	-0,48	1,00			
Ni	0,10	0,79	0,40	0,37	0,54	-0,10	1,00		
Pb	0,44	0,34	-0,15	-0,32	0,87	-0,42	0,09	1,00	
Zn	-0,44	0,81	0,96	0,73	0,08	0,77	0,51	-0,07	1,00

stn 7	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1,00								
Cd	0,92	1,00							
Co	0,98	0,97	1,00						
Cr	-0,49	-0,12	-0,32	1,00					
Cu	0,86	0,99	0,94	0,02	1,00				
Hg	0,69	0,87	0,77	0,11	0,86	1,00			
Ni	-0,93	-0,74	-0,86	0,73	-0,64	-0,45	1,00		
Pb	0,74	0,94	0,85	0,22	0,98	0,89	-0,47	1,00	
Zn	0,99	0,97	1,00	-0,36	0,93	0,75	-0,88	0,83	1,00

stn 8	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1,00								
Cd	0,63	1,00							
Co	0,68	0,73	1,00						
Cr	0,79	0,62	0,89	1,00					
Cu	0,83	0,94	0,83	0,75	1,00				
Hg	0,79	0,96	0,85	0,76	0,99	1,00			
Ni	0,19	0,27	0,78	0,72	0,32	0,38	1,00		
Pb	0,83	0,71	0,88	0,74	0,89	0,87	0,44	1,00	
Zn	0,76	0,97	0,75	0,64	0,99	0,98	0,21	0,83	1,00

stn 9	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1,00								
Cd	0,66	1,00							
Co	0,07	-0,32	1,00						
Cr	0,04	-0,19	0,47	1,00					
Cu	0,84	0,76	-0,01	0,39	1,00				
Hg	0,87	0,66	0,20	-0,28	0,58	1,00			
Ni	-0,06	-0,43	0,76	0,91	0,14	-0,24	1,00		
Pb	0,48	0,47	0,53	0,66	0,74	0,38	0,58	1,00	
Zn	0,69	0,74	0,32	0,40	0,87	0,62	0,27	0,93	1,00

Fällor	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1,00								
Cd	0,17	1,00							
Co	-0,19	-0,23	1,00						
Cr	0,93	0,48	-0,24	1,00					
Cu	0,89	0,54	-0,29	0,95	1,00				
Hg	0,86	0,45	-0,30	0,89	0,95	1,00			
Ni	0,17	0,81	0,36	0,42	0,44	0,34	1,00		
Pb	0,89	0,23	0,19	0,84	0,85	0,81	0,43	1,00	
Zn	0,84	0,63	-0,30	0,93	0,99	0,95	0,51	0,81	1,00

Korrelationsfrekvensen skiljer sig kraftigt mellan stationerna, och är tydligt minst i de mest förorenade sedimenten, vilket tolkas som att källorna är homogena och samtidigt utarmade med avseende vissa komponenter och/eller att naturliga fördelnings- och fastläggningsmekanismer inte gäller. Ett sådant mönster är att förvänta i en restprodukt från t ex en metallanrikningsprocess där metallerna selektivt anrikas ur från en råvara. Korrelationsanalyserna visar att samvariationerna mellan metallerna är störst i station 2 och minst i station 9 ($2 > 4 > 1 > 7 > 8 > 3 > 5 > 6 > 9$), vilket föreslår en diffus källa till metaller i station 2 och en homogen lakad och utarmad källa i station 5, 6 och 9. Korrelationsanalysen stärker därför bilden av att det uttransporterade materialet i första hand härrör från området där det mest förorenade materialet förekommer, dvs. utanför det gamla kopparsmältverket.

Organiska ämnen har inte undersökts tidigare i Oskarshamns hamn. Halterna alifater, aromater och PAH var låga. Tennorganiska ämnen förekom generellt i små mängder, mest dock (200- 700 µg/kg TS) av TBT (tributyltenn) längst in samt längst ut i hamnområdet (station 1 och 2). Dioxiner påträffades i relativt höga halter i sedimenten vid station 5 och 6 ($< 3\ 700$ ng 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter/kg TS). Halten vid övriga stationer var avsevärt lägre (< 400 ng 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter/kg TS). Halten PCB var även den tämligen hög ($< 0,33$ mg/kg TS) vid station 1 men som längst vid station 6. Resultaten från de organiska analyserna föreslår att källor till specifika ämnen och ämnesgrupper (TBT samt PCB) är ån till hamnområdet samt småbåtshamnen. De höga halter dioxiner i sedimenten som påträffats vid station 5 och 6 föreslår att dessa bildats i processen när den gamla fabriken var i drift.

Beräknade diffusionsflöden över sedimentytan visar att vissa metaller tillförs sedimenten i löst fas (Cd, Cu, Zn och Pb) medan andra läcker i löst fas ut från sedimenten (Fe och Mn), se Tabell 4.

Notera att beräknade diffusionsflöden avser transport av lösta faser (molekyler och komplex) över sedimentytan vid provtagningstillfället. Svårare är att sätta denna transport i relation till transport av partikulära faser till eller från ytan och därigenom beräkna en nettotransport. Dateringsförsöken visar att sedimenten blandas om och det gör även mätningarna i vattenmassan efter båtraffiken (Oskarshamns kommun 2004:15). Eftersom vi ser en belastning på systemen utanför hamnen (Oskarshamns kommun 2004:16) så måste en storskaligt nettotransport riktad från, åtminstone delar av sedimenten äga rum (om vi inte har andra hittills okända metallkällor med liknande sammansättning i systemet).

Om allt är som vid provtagningstillfället och resuspensionen av sedimenten minskar till följd av en eller annan åtgärd, t ex minskade fartygsrörelser, så minskar antagligen nettoutflödet från hamnen eftersom metallinnehållande partiklar då inte i samma omfattning kan föras ut från hamnen. Det är dock inte säkert att nettoflödet i en sådan situation minskar med den andel som den partikulära spridningen står för. I ett dynamiskt perspektiv med eller utan minskande resuspension skulle troligen diffusionen av redox-styrda element öka över tiden, som en följd av redoxeffekter, enligt avsnitt 5.2. Partiklarna i vattenmassan påverkar antagligen dessutom flödet av lösta faser upp i vattenmassan genom att dom erbjuder ytor att binda till. När väl de lösta komponenterna passerat gränsytan sediment-vatten möts dom av en ny miljö med nya förutsättningar vilket i sin tur kan innebära att de lösta ämnena adsorberas till partiklar eller fasomvandlas. Detta skulle i sin tur kunna bidra till att ett mindre antal partiklar skulle bära mer metaller, både dem som partiklarna innehåller och dem som adsorberats. Inget antyder dock att den effekten skulle bli stor.

Sedimentprover har lakats i olika kemisk miljö för att simulera effekten av fysisk påverkan. Olika metaller påverkas i olika omfattning, t ex riskerar stora delar av Cd-innehållet att frisättas medan mängden As, Hg och Pb frisätts i mycket liten omfattning. Störst mängder frigörs när sediment från station 6 påverkas.

Sedimenten påverkas kontinuerligt av vissa omblandande processer, vilka gör datering med de använda metoderna möjlig endast i station 1, småbåtshamnen. Den uppskattade påbyggnadshastigheten vid station 1 är 1,9 mm/år. Vid övriga undersökta stationer förefaller sedimenten kontinuerligt att omblandas. Denna omblandning är inte den samma som ger upphov till frisättning påvisad genom lakförsök, enligt stycket ovan.

Sammansättningen, med avseende på stabila isotoper skiljer mellan olika blymalmer (sulfidmineral), och då Pb-innehållande kopparkiser processats i Oskarshamn har förhållandet mellan olika isotoper studerats i sediment och porvattenprover. Sammansättningen i den fasta fasen motsvarar mycket väl den förmodade enligt dokumenterade källor. Sammansättningen i porvattnet avviker dock från den i den fasta fasen, varvid en annan källa till Pb i en mer mobil form förefaller att förekomma. Det är inte klarlagt vilken denna källa är.

6 Referenser

- Althin, T. 1955. Reymersholmsbolaget. Reymersholms gamla industri aktiebolag, Hälsingborg.
- Bjerkegård, T. & Björlykke, A., 1996. Sulfide Deposits in Folldal, Southern Trondheim region Caledonides, Norway: Source of Metals and Wall-Rock Alterations Related to Host Rocks. *Economic Geology* 91:676-696.
- Björlykke, A., Vokes, F.M., Birkeland, A. and Thorpe, R.I., 1993. Lead isotope systematics of strata-bound sulfide deposits in the caledonides of Norway. *Economic Geology* 88:397-417.
- Borg, H. & Jonsson, P., 1996. Large-Scale Metal Distribution in Baltic Sea Sediments. *Mar. Poll. Bull.* 32:8-21.
- Johansson, Å. & Rickard, D., 1985. Some new lead isotope determinations from the Proterozoic sulfide ores of Central Sweden. *Mineral Deposita*, 20:1-7.
- Naturvårdsverket Rapport 4918. Metodik för inventering av Förorenade områden. Naturvårdsverkets förlag 1999.
- Oskarshamns kommun. Huvudstudie hamnbassängen, spridning av föroreningar från hamnbassängen. Terratema, 1998.
- Oskarshamns kommun. Historisk inventering av utsläppskällor vid hamnbassängen. Oskarshamns hamn 2004:6.
- Oskarshamns kommun. Kompletterande undersökningar i hamnbassängen. Gotlandsfärjans påverkan på metaller i vattenmassan. Oskarshamns hamn 2004:15.
- Oskarshamns kommun. Kompletterande undersökningar i källområdet. Metaller och dioxiner i sediment från ytterområdet. Oskarshamns hamn 2004:16.
- Rickard, D., Coleman, M. & Swainbank, I., 1981. Lead and sulfur isotopic compositions of galena from the Laisvall sandstone lead-zinc deposit, Swden. *Economic Geology* 76:2042-2046.
- Wedepohl, K.H. *Handbook of Geochemistry*, vol II, Parts 1-5. Springer –Verlag, New York 1969-1978.
- Östlund, P., Sternbeck, J. & Brorström-Lunden, E., 1998. Metaller, PAH, PCB och totalkolväten i sediment runt Stockholm – flöden och halter. IVL B 1297.