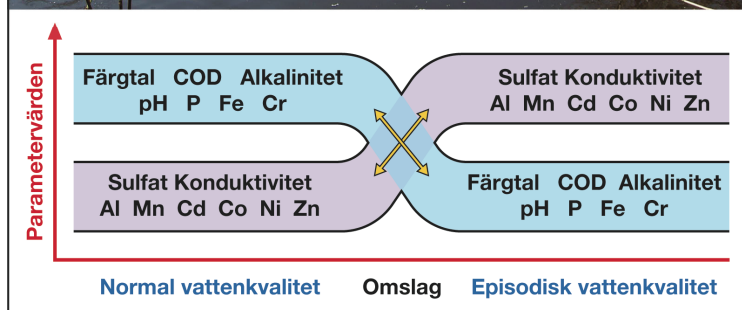


Klimatstyrda sulfidoxidationer som orsak till surhet och höga metallhalter i vattendrag i norra Sverige



Holmsundet



Peter Erixon

Klimatstyrda sulfidoxider som orsak till surhet och höga metallhalter i vattendrag i norra Sverige

Peter Erixon

Luleå tekniska universitet
Institutionen för tillämpad kemi och geovetenskap
Avdelningen för geovetenskap

I samarbete med

Länsstyrelsen i Norrbottens län



Länsstyrelsen
Norrbotten

Tryck: Universitetsstryckeriet, Luleå

ISSN: 1402-1528

ISBN 978-91-86233-24-2

Luleå 2009

WWW.LTU.SE

Förord

Det startade sommaren 2003. Då noterade många luleåbor att många av Luleås innerfjärdar var fyllda med ett mycket ovanligt vatten, det skimrade i blågrönt och var extremt klart. Många hörde av sig till Luleå kommun och till undertecknad på Luleå tekniska universitet med frågor om orsakerna till detta. Vilken typ av utsläpp kunde det handla om? Vattenprovtagningar och en mindre utredning som gjordes redan 2003 visade att sulfidoxidationer i avrinningsområdet sannolikt var orsaken till den ovanliga vattenkvaliteten. Mitt intresse var väckt och från 2004 fram till idag har jag från och till (mest från på grund av mycket undervisning och medelsbrist) ägnat studier åt detta spännande ämnesområde. Tack vare ett ekonomiskt stöd från Länsstyrelsen i Norrbottens län gavs jag under 2008 möjlighet att grota ner mig lite mer i sulfidoxidationerna och sammanställa resultaten i denna rapport.

Utredningen hade inte varit möjlig att genomföra om inte resultaten från Luleå kommuns (Tekniska förvaltningens) vattenkemiska kontrollprogram för Luleå innerfjärdar hade kunnat nyttjas. Länsstyrelsen och Miljöförvaltningen på Luleå kommun har bidragit med analyskostnader för kompletterande provtagningar i Persöfjärden och Holmsundets avrinningsområde. Jag vill därför rikta ett stort tack till följande personer Ulf Bergelin, Bo Sundström och Sara Elfvendahl på Länsstyrelsen i Norrbotten, Michael Öhman, Örjan Spansk och Mats-Åke Bygdemark på Luleå kommun.

På Luleå tekniska universitet vill jag tacka mina kollegor Johan Ingri, Anders Widerlund och Björn Öhlander för värdefulla kommentarer när det gäller vissa geokemiska spørsmål. Ett stort tack till ekologen och min vapenbroder Tommy Sörlin för uppmuntran och stöd under arbetets gång. Ett stort tack till Milan Vnuk som med sedvanlig ackuratess har fixat till ett antal figurer i rapporten.

Denna rapport har skrivits för de som redan har en viss insikt inom detta tvärvetenskapliga ämnesområde. Avsikten är att resultaten skall vara användbara för myndigheter när miljö- och vattenvårdsfrågor behandlas och miljöpolitiska ställningstaganden skall göras. Samtidigt kan de nya kunskapsbidragen som framläggs i rapporten utgöra en grund för och inspirera till framtida forskningsupplägg om klimatstyrda sulfidoxidationer.

Luleå i mars 2009

Peter Erixon

Innehåll

Förord

Sammanfattning	6
English summary	9
Kapitel 1 Bakgrund	13
Klart vatten och fiskdöd	13
Sulfidleror och sulfidoxider	13
Sulfidoxider i Finland och Sverige	14
Syften – ny kunskap om sulfidoxider	15
Undersökningsområden – Holmsundet och Persöfjärden	16
Metoder	18
Kapitel 2 Stor vattenkemisk variation mellan år	19
Vattenkemi - normalparametrar 1990-2006.....	19
Sulfidoxider framträder tydligast i juni	22
Kapitel 3 Stor vattenkemisk variation under ett år	24
COD, alkalinitet och fosfor 2003-2004	24
Färgtal, pH, fosfor och sulfat 2003-2006	25
Metaller 2003-2006	26
Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni och Zn ("zink-gruppen")	26
Fe, Cr och Pb	28
Kapitel 4 Klimatstyrda sulfidoxider	30
Förutsättningar för episodiska vattenkvaliteter i Holmsundet	30
Klimat och väder styr graden av sulfidoxider	31
Episoder i Rosån och Persöfjärden	33
Sulfidoxider – allt eller intet ?	33
Kapitel 5 Extrema halter i avrinningsområdet	35
Kapitel 6 Vattenkemi och sulfidoxider i Persöfjärden	37
Skillnader mellan Persöfjärden och Holmsundet	38
Metaller i löst eller partikulär form ?	39
Kapitel 7 Sulfidoxidernas bidrag till försurning	42
Kan försurningen bero på luftföroreningar ?	42
Kan försurningen bero på humusämnen ?	43
Kan försurningen bero på dikningar?	43
Klimatstyrda sulfidoxider och försurning	44
Sulfidoxidernas bidrag till försurning har undervärderats ?	45

Kapitel 8 Metaller till fjärdar och hav	46
Större metallflöden från små vattendrag än stora fjällälvar	46
Är fjärden en fälla eller källa för metaller ?	48
Stora skillnader mellan metallernas transportmönster i fjärdarna	51
Järn	51
Aluminium	52
Mangan	52
Kadmium, kobolt, nickel och zink	53
Sulfidoxidationernas ekotoxikologiska effekter ökar i framtiden ?	53
Kapitel 9 Det vattenkemiska omslaget vid episoderna ?	54
Humusämnen flockas ut	55
Järnets roll vid utflockningen av humusämnen.....	56
Aluminiums roll vid utflockningen av humusämnen	56
Fosfor fastläggs med humusämnen och järn	57
Sulfat, kadmium, kobolt, nickel och zink	58
Kapitel 10 Sulfidoxidationers miljöeffekter	59
Effekter på levande organismer	59
Minskad förekomst av plankton	59
Ökad förekomst av undervattensvegetation	60
Fiskdöd och minskad reproduktion	60
Tar fisken upp metaller ?	61
Orsaker till höga halter av kadmium i Bottenvikens fisk	61
Påverkas fågelfaunan ?	62
Metaller i enskilda brunnar	62
Kapitel 11 Sulfidoxidationer och miljöövervakning	63
Bedömningsgrunder för miljö kvalitet	63
Antropogena källor	65
Sulfidoxidationer, Vattendirektivet och god ekologisk status	66
Bottenfauna och surhetsindex	66
Sulfidoxidationer och de svenska miljömålen	67
Sammanfattning sulfidoxidationer oc miljöövervakning	67
Referenser	69

Sammanfattning

Kunskapen om och i vilken utsträckning sulfidoxideringar äger rum i norra Norrlands kustland är låg. Det finns inga studier som visar de vattenkemiska förändringar med avseende på normalparametrar och metaller som vattendrag och sjöar genomgår som ett resultat av sulfidoxideringar. Denna undersökning om förekomst, orsaker och effekter av oxideringar i sulfidrika sediment i Norrbottens kustland vilar på ett unikt vattenkemiskt provtagningsprogram omfattande 8 normalparametrar (pH, alkalinitet, färgtal, COD, sulfat, totalfosfor, totalkväve och konduktivitet) under åren 1990-2007 kompletterat med metaller under 2003-2007.

Rapportens huvudsakliga syften är att öka kunskaperna om sulfidoxideringar genom att lämna värdefulla bidrag till svaren på följande forskningsfrågor:

- Vad karakteriserar den totala vattenkemin (normalparametrar och metaller) i vattendrag som avvattnar områden där sulfidoxideringar äger rum?
- Vilka förhållanden styr den stora vattenkemiska variationen i vattendragen? Vad är orsaken till försurningsepisoder?
- Under vilken tid på sommaren kan graden av sulfidoxideringar i avrinningsområdet bäst avläsas vattenkemiskt i vattendragen?
- Vilka kemiska mekanismer ligger bakom den förändrade vattenkemin med bland annat ett klarare vatten i samband med sulfidoxideringsepisoder?
- Hur stort är sulfidoxideringarnas bidrag till surhet och höga metallhalter i vattendragen relativt andra potentiella källor?
- Hur stora mängder metaller (i ton) transporteras ut i Bottenvikens fjärder från små kustnära vattendrag jämfört med stora fjällälvar?
- Var tar de uttransporterade metallerna vägen när de når fjärden? Hur ser transportmönstret ut för olika metaller?
- Vilka ekotoxikologiska effekter har sulfidoxideringar i norra Norrlands kustland? Har den pågående landhöjningen och förekomsten av sulfidoxideringar några framtida ekotoxikologiska effekter?
- Vilka konsekvenser har förekomsten av sulfidoxideringar för miljöövervakning, recipientkontroll och arbetet med EU:s vattendirektiv?

Resultat och slutsatser från undersökningen kan sammanfattas:

- En stor vattenkemisk variation uppträder i vattendragen mellan och inom år, där existensen av sulfidoxideringar i avrinningsområdet är orsaken till den stora vattenkemiska variationen.
- Undersökningsområdets klimat är, med sin över tiden oregelbundna variation i nederbördsmängder, ansvarig för grundvattennivåns fluktuationer och därmed för graden av sulfidoxideringar som kan äga rum i avrinningsområdets sulfidbärande marklager vilket i sin tur orsakar en stor vattenkemisk variation i vattendragen ("klimatsyrda sulfidoxideringar").

- I de avrinnande vattendragen uppträder som ett resultat av de klimatstyrda sulfidoxidationerna episoder med en total och genomgripande förändring av vattenkemin. Detta "vattenkemiska omslag" kännetecknas av att tidigare höga värden för parametergruppen (A) pH, alkalinitet, färgtal, COD, fosfor, järn och krom sjunker dramatiskt samtidigt som halterna för parametergruppen (B) sulfat, konduktivitet, aluminium, kadmium, kobolt, mangan, nickel och zink stiger markant. Genomgående visar alla resultat i hela undersökningen på en positiv samvariation mellan parametrarna inom samma grupp (A resp B) och en negativ samvariation för parametrar mellan grupperna. Under perioden 1990-2007 kan tre större sulfidoxidationsepisoder urskiljas som kännetecknas av mycket klart vatten och med ovan beskrivna vattenkemiska förändring
- Trots den stora skillnaden i vattenkemi mellan identifierade episoder och tiden däremellan (interepisoder) visar de relativt höga grundhalterna av vissa metaller under interepisoderna att avrinnande ytvatten ständigt är mer eller mindre påverkat av avrinningsområdets sulfidleror och oxidationer i dessa.
- Graden av sulfidoxidationer i avrinningsområdet under olika år visar sig vattenkemiskt tydligare i juni jämfört med maj eller juli. En förklaringsmodell för orsakerna till detta presenteras.
- Sulfidoxidationer är den huvudsakliga orsaken till låga pH och höga metallhalter i de undersökta vattendragen. Bidragen från naturligt förekommande organiska syror (humusämnen) eller från luftdeponerade försurande föroreningar är endast marginella.
- Den totala metalltransporten från Persöfjärden kan under ett år överstiga eller vara i nivå med hela Kalix älv med ett ca 100 gånger större årsflöde. Metalltransporten från Holmsundet och Persöfjärden indikerar att det stora antalet små och kustnära avrinningsområden i norra Sverige kan utgöra en betydande men hittills okänd källa för metaller till Bottenviken och Östersjön.
- En metallretentionsstudie visar att de metaller som frigörs i samband med sulfidoxidationer och strömmar ut i en studerad fjärd transporteras olika långt. Fjärden fungerar som en tydlig fälla för Al och Fe. Metallerna Co, Ni, Cd och Zn transporteras i stor utsträckning vidare genom fjärden. För Mn fungerar fjärden som en källa det vill säga mer Mn lämnar fjärden än vad som kommer in. Kemiska mekanismer för sedimentation, fastläggning och läckage av de olika metallerna relaterat till fjärdens nuvarande successionstadie med avseende på landhöjningen behandlas.
- De kemiska mekanismer som orsakar det vattenkvalitativa omslaget vid episoderna behandlas. Utklarningen av vattnet (sjunkande värden för färgtal och COD) är ett uttryck för att organiskt material (humusämnen) i kolloidal form genom flockningsreaktioner blir mindre lösligt och sedimenterar. Flera olika hypoteser för hur utflockningen går till, där Al och Fe sannolikt spelar en huvudroll, framläggs. Hypoteserna överensstämmer med resultaten att järn genomgående uppvisar en mycket hög positiv korrelation med färgtal/COD samtidigt som aluminium har en negativ korrelation med färgtal/COD.

- De genomgående mycket höga positiva korrelationerna mellan fosfor och färgtal/COD respektive järn tyder på att de kraftigt sjunkande fosforhalterna vid episoderna beror på att fosfor har lämnat vattenmassan med utflockande organiskt material och/eller medfällts med järn.
- Några observerade effekter som mycket sannolikt är ett resultat av sulfidoxiderations-episoderna är (1) fiskdöd, mest sannolikt orsakad av de höga aluminiumhalterna kombinerat med ett lågt pH och ett klart vatten fritt från organiskt material, (2) ökad utbredning och numerär av vissa arter av vattenväxter (makrofyter), (3) minskat antal av vissa arter sjöfåglar och (4) frånvaro av störande algutvecklingar 1990-2007.
- En förklaringsmodell presenteras där klimatstyrda sulfidoxiderationer görs ansvarig för de fortsatt höga halterna av kadmium i lever från fisk i Bottenviken. Den stora spridning och mellanårsvariation som kadmiumhalterna i fisk uppvisat under åren kan vara ett resultat av den stora mellanårsvariation i uttransporterat kadmium som de klimatstyrda sulfidoxiderationerna skapar i kustnära vattendrag i norra Sverige och Finland.
- Närvaron av klimatstyrda sulfidoxiderationer påverkar på ett genomgripande sätt huvuddelen av de vattenkemiska och biologiska parametrar och områden som rutinmässigt mäts vid miljöövervakning och recipientkontroll. För att i sulfidjordsland kunna särskilja antropogena metall- och/eller försurande utsläpp från de som naturliga sulfidoxiderationer kan åstadkomma ställs det speciella krav på utformningen och tolkningen av vattenkemiska kontrollprogram. De klimatstyrda sulfidoxiderationerna har en tydlig påverkan på sju av Sveriges 16 nationella miljömål.

English Summary

This study about existence, causes and effects of oxidations in sulphide-bearing sediments in the coastland of northern Sweden is based upon an unique waterchemical sample program during 1990-2007 including the following parameters: pH, alkalinity, colournumber (mg Pt/l), COD (Chemical Oxygen Demand), sulphate, totalphosphorus, totalnitrogen and conductivity. For the years 2003-2007 the program was supplemented with metals. This investigation focus on the waterchemistry in surface water in lakes, watercourses and estuaries

The main objectives of this study is to give valuable contribution to the answers of the following research questions:

- What characterize the total waterchemistry in surface water where sulphide oxidations occur in the catchment areas?
- What conditions are responsible for and determine the large waterchemical variation in the watercourses? What conditions regulate the episodes of acidification?
- What period in summer show the most pronounced impact from sulphide oxidation on surface water chemistry?
- What chemical reactions and mechanisms are responsible for the changing waterquality connected with episodes of acidification?
- How large are the contribution from sulphide oxidation to acidity and high metal concentrations in watercourses relatively other potential sources?
- In what amounts are metals transported out in the estuaries in the Bothnian Bay from small coastal watercourses compared to big mountain rivers?
- Have the metals different distribution patterns in the estuary?
- What is the environmental and ecotoxicological effects of sulphide oxidations in coastal areas of the Bothnian Bay nowadays and in the future?
- What consequences have the existence of sulphide oxidations for environmental monitoring and management and for the implementation of the EU Water Frame Work Directive?

Results and conclusions from the investigations can be summarized:

An extreme waterchemical variation occur in the watercourses within and between years. The existence of sulphide oxidations in the catchment areas are responsible for the extreme variation.

The climate in the investigation areas with its over time variable precipitation causes large variations in the groundwater table which have an impact on and regulate the size of oxidations occurring in the catchments sulphide-bearing sediments and this in turn produces a large waterchemical variation in the watercourses (= "Climate-induced sulphide oxidations")

Episodes, with a total and radical change of the waterchemistry, occur in the watercourses as a result of climate-induced sulphide oxidations. This "waterchemical reversal" is distinguished by the fact that previous high values for the parameters (group A): pH, alkalinity, COD, colour, P, Fe and Cr will decrease considerable

simultaneously as the concentrations for the parameters (group B:) sulphate, conductivity, Al, Cd, Co, Mn, Ni and Zn make a pronounced increase. All the results throughout this study show positive correlations between parameters in the same group (A or B) and negative correlations between the groups. During 1990-2007 there were at least three large climate-induced episodes of acidification with the waterchemical reversal here described.

Despite the huge waterchemical differences between identified episodes and more regular interepisodes, the relatively high concentration of metals and sulphur during the interepisodes confirms that oxidations in the catchments sulphide sediments constantly have an impact more or less on the waterquality of the surface water.

The size of sulphide oxidations in the catchment during different years are in the studied watercourse waterchemically more pronounced in June compared to May or July. An explanation for those circumstances is presented.

Sulphide oxidations are the main cause to acidity and high metal concentrations in the investigated watercourses. The contribution to the pH-decline from factors such as increase in natural organic (humic) acidity or antropogenic acid deposition are of minor significance.

The total metal transport from Persöfjärden is of the same magnitude (Ni, Zn) or exceeds that in Kalix River (Al, Co, Mn) with a catchment approximately 100 times larger. The results from the studied watercourses indicate that the large number of small catchments in coastal areas in northern Sweden could be a significant and so far unknown metal source for the Bothnian bay/Baltic Sea.

A metal-retention study shows that the metals transported in a stream have different distribution pattern in the estuary. The estuary acts like a significant trap for Al and Fe and like a source for Mn. For Co, Cd, Ni and Zn have more or less the same amounts that entered the estuary passed it. Mechanisms for the metals deposition to and leakage from the sediments are discussed.

To explain the chemical reactions and mechanisms responsible for the "waterchemical reversal" with a significant decline of humic substances some hypothetical explanations are presented where Fe and Al are playing an important role in the flocculation of organic substances. The hypothesis support the consistently results that Fe have a high positive correlation and Al a negative correlation with organic substances (COD/ colour).

The significant positive correlations between phosphorous and COD/colour respectively iron indicate that the large decline in the concentrations of phosphorous during the episodes is due to the fact that phosphorous is removed from the water together with (1) flocculated organic substances and/or (2) precipitated iron.

Some observed ecotoxicological effects of the climate-induced sulphide oxidations are death of fish, increased distribution of some macrophytes, temporary disappearance of some "sea-birds" and absence of algae-blooming 1990-2007.

The unexpected high concentrations of cadmium found in liver from fish in the Bothnian Bay and the large variation between years could be the result of the variable outflush of cadmium that natural climate-induced sulphide oxidations produce in coastal watercourses in northern Sweden and Finland.

The occurrence of climate-induced sulphide oxidations have a radical impact on the waterchemical and biological parameters that are measured by routine in environmental monitoring. For that reason, for one thing to make it possible to discriminate anthropogenic sources of acidity and high metal concentrations from natural sulphide oxidations, it is necessary to put special demand for the design and interpretation of monitoring programs in sulphide-bearing areas. The climate induced sulphide oxidations have a significant impact on seven of Sweden's 16 Environmental Objectives.

1 Bakgrund

Klart vatten och fiskdöd

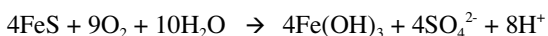
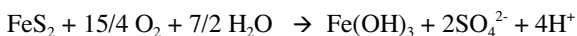
Under sommaren 2003 hade Luleå innerfjärdar betydligt klarare vatten än normalt. En mindre utredning av orsakerna till detta fenomen utförd av Luleå tekniska universitet (Erixon 2005-A) visade att utklarningen av vattnet var kopplat till tydligt försurat vatten (pH 4,7) och höga metallhalter som i sin tur med stor sannolikhet var en direkt effekt av oxidationer i sulfidlorer som ligger i anslutning till vattenområdena. Metallhalterna var så höga och pH-värdena så låga att risken för biologiska/ekologiska effekter bedömdes vara mycket sannolika.

Under sommaren 2004 var utklarningen av vattnet med låga pH-värden och höga metallhalter ännu mer märkbar. Det var inte endast i Luleå innerfjärdar effekterna kunde märkas och mätas utan även i Persöfjärdens vattensystem cirka 20 km norr om innerfjärdarna. Det kom även in rapporter om andra kustnära vattendrag i Norrbotten som hade ovanligt klart och något blågrönskimrande vatten påminnande om fjällsjöars. Förutom allmänhetens rapporter om det ovanligt klara vattnet kom det även in observationer om förekomst av död fisk, sämre fiskfångster, mindre antal sjöfågel, snabbt korroderade mjärdar m m (Byrsten och Sandberg 2005)

Denna undersökning om orsaker och effekter av oxidationer i sulfidrika sediment i Norrbottens kustland vilar på ett unikt vattenkemiskt kontrollprogram som pågått i Luleå innerfjärdars vattensystem sedan 1990. Kontrollprogrammet har regelmässigt omfattat 8 normalparametrar för hela perioden 1990-2007 som för perioden 2003-2007 även utökades till att omfatta metallanalyser.

Sulfidlorer och sulfidoxidationer

I landområden längs Östersjön utgör finkorniga havssediment ett relativt vanligt jordartsinslag. Många av dessa sediment, som alla ligger under högsta kustlinjen, har under tidigare perioder då vattenmättade och syrefria förhållanden rådde utvecklats till sulfidlorer som ofta innehåller järnsulfiderna FeS och FeS₂ (pyrit). Sulfidlorer i Norr- och Västerbotten är vanligen svarta till färgen (svartmocka) och innehåller främst järn som järnmonosulfid (FeS) medan lerorna i syd- och mellansverige har ett större inslag av Pyrit (FeS₂) och gråare färg (Sohlenius och Öborn 2003). Så länge sulfidlorerna är fuktighetsmättade uppstår inga problem utan järn och andra metaller är bundna till svavel som svårlösliga sulfider. När sulfidlorerna torkar och kommer i kontakt med syre oxiderar de och svavelsyra bildas och pH sjunker. Möjliga reaktionsformler kan vara:



De sulfidhaltiga sedimenten har omvandlats till sura sulfatjordar (Acid sulphate soils). I avrinnande diken och vattendrag från dessa jordar kan förutom ett lågt pH ofta klart

förhöjda halter av många metaller registreras såsom Al, Co, Cu, Ni, Mn och Zn (Roos och Åström 2005). Orsakerna till de ökade mängderna av lösliga metaller kan dels vara att de finns bundna som sulfider i lerorna och frigörs vid själva sulfidoxidationen men det kan även vara metaller i markens mineraler som genom vittringsprocesser mobiliseras av den uppkomna pH-sänkningen.

Det finns många orsaker till att sulfidleror oxiderar och bildar sura sulfatjordar. Den pågående landhöjningen (9 mm/år) ger utrymme för att sulfidleror över åren kontinuerligt syresätts och utsätts för oxidering. Utdikning av landområden med sulfidrika postglaciala sediment som idag ofta tjänstgör som jordbruksmark påskyndar denna process genom att sänka grundvattennivån. Klimat och väder påverkar graden av sulfidoxidationer och effekterna förefaller ha varit mer märkbara efter torra nederbördsfattiga perioder.

Sulfidoxidationer i Finland och i Sverige

Sulfidleror finns förutom i Sverige och Finland på många andra håll i världen. Den totala arealen har uppskattats till 24 miljoner hektar (Ritsema et al 2000). En stor del av dessa ligger i tropiska områden i Sydostasien och Afrika. I Australien finns ca 400 000 hektar sulfidleror i kustnära områden där de på liknande sätt som i Finland och Sverige ger upphov till negativa miljöeffekter med försurning och mobilisering av metaller (Macdonald 2004).

I Finland, som har stora arealer sura sulfatjordar, har under de senaste decennierna många undersökningar gjorts för att öka kunskaperna om sulfidoxidationer och dess effekter. Undersökningresultaten har bl. a. visat att:

- Halterna av exempelvis Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, och Zn är anmärkningsvärt högre i vattendrag som avvattnar sura sulfatjordar än annan typ av mark (Åström och Spiro 2000).
- Det diffusa läckaget av metaller (ex ovanstående element) till vattendrag som avvattnar jordbruksmarker på sura sulfatjordar överstiger mångfalt utsläppen från hela Finlands sammanlagda industri (Sundström et al 2002).
- Den stora metallbelastningen till vattendragen orsakas till stor del av de omfattande dikningar som har gjorts i västra Finlands jordbruksmarker. Orsakerna kan därför till stora delar betraktas som antropogena. (Sundström et al 2002)
- De högsta halterna och största mängderna av metaller i vattendragen har främst registrerats under hösten vid nederbördsframkallade höglödesperioder och på våren i samband med snösmältningen (Roos och Åström 2005-B).
- I sura sulfatjordar får den förändrade vattenkemin i ytvattnet ekologiska konsekvenser med bl a försvårad fiskvandring, reproduktionssvårigheter och fiskdöd (Hudd et al 1986, Urho et al 1990, Hudd och Kjellman 2002)

I Sverige har den totala arealen uppodlade sulfatjordar uppskattats till ca 140 km² men är troligen större (Öborn 1994). Sammanställningar i From (1965) och Händel (1996) över alla konstaterade förekomster av sulfidhaltiga sediment i Norr- och Västerbotten verkar tyda på en relativt utbredd förekomst i ett cirka 50 km brett bälte från nuvarande kustlinje och inåt land.

Inriktningen på många undersökningar i Sverige med avseende på sulfidleror har varit att med olika geotekniska metoder kartera förekomster av sulfidjordar (Sohlenius et al 2004) samt att geokemiskt karakterisera sulfidhaltiga jordar efter egenskaper och kemiskt innehåll (Sohlenius och Öborn 2003, Pousette 2007). Det finns många svenska studier som har behandlat försurningsproblematik i vattendrag och bland annat försökt kartlägga och beräkna andelen naturlig resp depositionsbetingad surhet (Laudon et al 2000). Organiska humusämnen har bedömts vara den vanligaste naturliga orsaken till de episodiska försurningar, surstötter, som uppträder i de undersökta vattendragen vid dessa studier (Laudon och Bishop 2002).

I Sverige finns det många iakttagelser och noteringar om troliga sulfidoxidationseffekter. Högbom (1921) ger en mycket träffsäker beskrivning av sulfidoxidationers effekter i kustnära vattendrag i Lövångertrakten i Västerbotten 1915-1918:

”Efter den torra och varma sommaren 1914 iaktog man på åtskilliga ställen i mellersta Sverige, att vattnet uti insjöar och vattendrag förlorade sin vanliga av humusämnen betingade brunaktiga färg och blev färglöst såsom rent källvatten eller antog en skiftning i grönt. I samband med denna färgförändring märktes i flera fall rubbningar i fiskfaunan, i det att fisken dog eller visade tydliga symtom av sjukdom och nedsatt vitalitet, i en del fall också tog till flykten ut genom sjöarnas avlopp.”

Vid Persöfjärden i Norrbotten, ett område studerat i föreliggande rapport, har i gångna tider befolkningen iakttagit att fjärden ibland hade ett ”klart och fint vatten” vilket senare har tolkats som en indikation på ”kraftiga surstötter” orsakade av sulfidleror i avrinningsområdet. (Nauwerck 1981).

Trots att ovan beskrivna fenomen har varit kända finns det i Sverige endast ett fåtal studier (Jansson och Ivarsson 1994, Manngård 1997) där man har undersökt och visat den påverkan som sura sulfatjordar har på vattenkemin i vattendrag och sjöar. Det finns inga studier som visar de vattenkemiska förändringar med avseende på normalparametrar och metaller som ytvatten i Sverige genomgår vid sulfidoxidationsepisoder av detta slag.

Syften – ny kunskap om sulfidoxidationer

Rapportens syften är att öka kunskaperna om sulfidoxidationers påverkan på vattendragen i norra Norrlands kustland genom att lämna värdefulla bidrag till svaren på bland annat följande frågor:

- Vad karakteriserar den totala vattenkemin (normalparametrar och metaller) i vattendrag som avvattnar områden där sulfidoxidationer äger rum?
- Vilka förhållanden styr den stora vattenkemiska variationen i vattendragen? Vad är orsaken till försurningsepisoder?
- Under vilken tid på sommaren kan graden av sulfidoxidationer i avrinningsområdet bäst avläsas vattenkemiskt i vattendragen?
- Vilka kemiska mekanismer ligger bakom den förändrade vattenkemin med bland annat ett klarare vatten i samband med sulfidoxidationsepisoderna?

- Hur stort är sulfidoxidationernas bidrag till surhet och höga metallhalter i vattendragen relativt andra potentiella källor?
- Hur stora mängder metaller (i ton) transporteras ut i Bottenvikens fjärdar från små kustnära vattendrag jämfört med stora fjällälvar?
- Var tar de uttransporterade metallerna vägen när de når fjärden? Hur ser transportmönstret ut för olika metaller?
- Vilka ekotoxikologiska effekter har sulfidoxidationerna i norra Norrlands kustland? Har den pågående landhöjningen och förekomsten av sulfidoxidationer några framtida ekotoxikologiska effekter?
- Vilka konsekvenser har förekomsten av sulfidoxidationer för miljöövervakning, recipientkontroll och arbetet med EU:s Vattendirektiv?

Undersökningsområden – Holmsundet och Persöfjärden

Holmsundets vattensystem

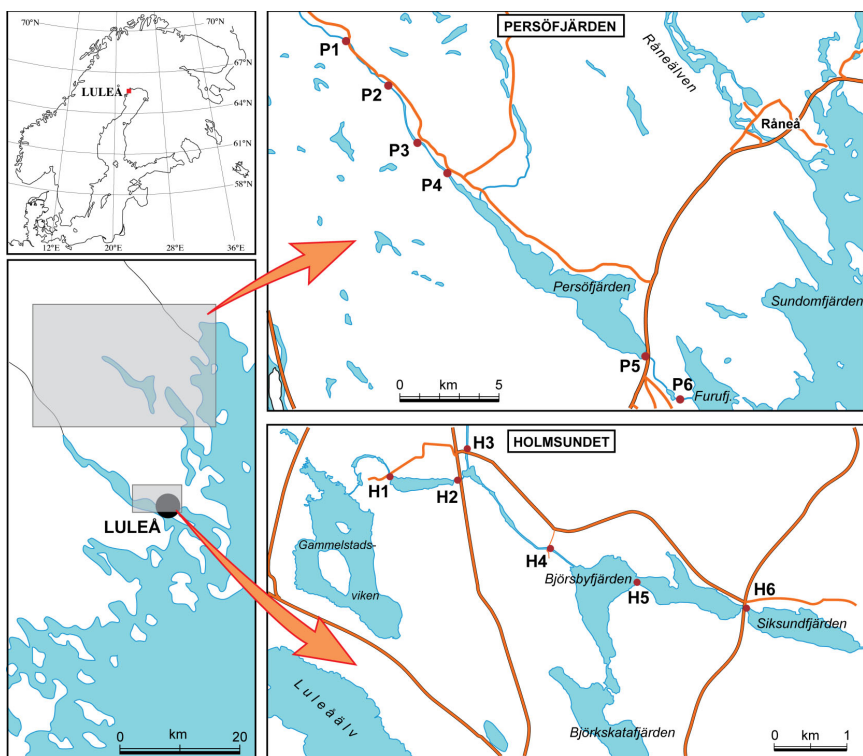
Norr om Luleå stad ligger ett fjärdsystem som går under benämningen Luleå innerfjärdar (fig 1). Dagens innerfjärdar var för 500 år sedan en öppen havsvik. Idag ligger samma område på grund av landhöjningen som ett pärlband av mer eller mindre avsnörda bassänger med Gammelstadsviken längst in. Via smala och trånga sund är innerfjärdarna förbundna med havet. Gammelstadsviken är numera helt avsnörd från havet och bör inte längre betraktas som en fjärd utan som en grund relativt igenväxt sjö. Det huvudsakliga inflödet till innerfjärdarna sker genom Holmsundet (H4) in i Björsbyfjärden som via Björsbykanalen (H5) och Sinksundet (H6) fortsätter vidare via ytterligare några fjärdar ut mot ett öppnare hav. Björsbyfjärdens vattenutbyte med utanförliggande hav är mycket begränsat, endast vid höga havsvattenstånd i havet, som framför allt inträffat under senhösten och vintern, kan en brackvattenpåverkan noteras (Erixon 1996).

Holmsundet avvattnar ett cirka 6000 ha stort område (Hübinette 1998). Cirka 1,5 km uppströms provpunkten (H4) i Holmsundet delar sig vattendraget upp i två huvudgrenar som avvattnar avrinningsområdet. Den västra grenen står via Sellingsundet (H2) i förbindelse (H1) med Gammelstadsviken. Båda dessa från havet för länge sedan avsnörda fjärdar utgör en stor del av den västra grenens avrinningsområde. Den östra delen (H3) som avvattnar en betydligt större areal saknar idag sjöliknande system. Vargfjärden i detta system är idag en igenväxande våtmark med en kanaliserad vattenfåra i mitten. Cirka 70 % av Holmsundets vattenflöde kommer från den östra delen via Vargfjärden och resterande 30 % från den västra delen (Hübinette 1998). Vid mitten av juni har Holmsundets vattenflöde under genomsnittliga år sjunkit från flöden på 6-12 m³/s i samband med vårfloden i maj ner till ca 1-3 m³/s (Andreasson 1996). Minimiflödet har beräknats till 0,25 m³/s

Holmsundets avrinningsområde består till cirka 50 % av havs- och sjösediment, huvudsakligen mjäla och finmo. Resten består av morän med i huvudsak osvallat ytskikt (SGU 1992). Markslagen fördelar sig så att ca 65 % är barr- och lövskog, 20 % uppodlad mark, 10% vattenyta och myrmark och resterande ca 5 % tätbebyggelse och hårdgjord yta (Hübinette 1998). Den uppodlade marken liksom lövskogsområdena vilar med stor sannolikhet på finkorniga sulfidsediment medan barrskogarna vilar på podsol i morän.

Persöfjärdens vattensystem

Ungefär 20 km norr om Luleå ligger Persöfjärden (fig 1) som numera är en stor ca 15 km lång insjö tydligt avsnörd från Bottenviken. Det finns två utlopp från Persöfjärden till havet. Huvudutloppet (P5-P6) Metsundet (eller Norra kanalen) ligger norr om Persön och leder via Furufjärden och Brändöfjärden mot öppnare hav. Det andra utloppet, Altersundet ett par kilometer söder om Metsundet mynnar också i Brändöfjärden.



Figur 1. Undersökningsområdet. Holmsundets vattensystem med provpunkterna H1-H6 och Persöfjärdens vattensystem med provpunkterna P1-P6. Närmare beskrining av provpunkternas läge i texten.

Altersundet som är sjöns ursprungliga utlopp svarar idag endast för cirka 15 % av den totala avrinningen från Persöfjärden (Länstyrelsen Nb 1980). Tillflöden till Persöfjärden finns framför allt i de nordliga delarna. Huvudtillflödet är Skogsån-Brobyån (P1-P4). Ett annat relativt stort inflöde sker via Kvarnån ca 2 km sydost punkten P4

Det totala avrinningsområdet, Sveriges huvudavrinningsområde nr 8, har en yta på 402 km² varav ca 20 % utgörs av havs och sjösediment med finmo och lera. De övriga

jordarterna är främst morän som dominerar klart samt torvmark. I en stor del av områden med havssediment runt Persöfjärden och längs Skogså-Brobybäcken dalgång finns idag uppodlad mark.

Metodik

I Holmsundets vattensystem har sex provpunkter nyttjats. Under sommarhalvåret har det i Holmsundets punkter H4, H5 och H6 (fig 1) årligen under perioden 1990-2007 tagits prover 5-6 gånger. Åren 1993, då ett mycket begränsat antal parametrar mättes, och 1999, då inga provtagningar gjordes, saknas helt i resultatredovisningarna. Vattenproverna i juni har tagits mellan 10-20 juni, förutom år 1998 då juniprovtagning saknas och istället ett medelvärde för mättillfällena 25 maj och 2 juli har använts. Provpunkterna H1-H3 provtogs vid tre tillfällen under 2004 och vid två tillfällen under 2006. I Persöfjärdens vattensystem har det i punkterna P1-P7 tagits prover under 2004 (tre tillfällen) och 2006 (fyra tillfällen).

De normalparametrar som analyserats är pH, alkalinitet, konduktivitet, sulfat, färgtal, COD (Chemical Oxygen Demand), totalfosfor och totalkväve. De metaller som analyserats och som redovisas i denna rapport är aluminium (Al), mangan (Mn), järn (Fe), kadmium (Cd), kobolt (Co), nickel (Ni), zink (Zn), koppar (Cu), krom (Cr) och bly (Pb). De redovisade metallhalterna är om inget annat anges totalhalter dvs proverna har ej filterats. Vid en provtagningsomgång i Persöfjärden är både filterade (0,45 μ) och ofiltrerade prover analyserade. Vattenproverna har tagits i för analyser rena kärl som tillhandahållits av de certifierade laboratorier som sedan enligt standardiserade metoder analyserat proverna. Proverna har tagits på 0,5 meters djup. Analyser av metallerna har skett enligt EPA-metoder (ICP-AES och ICP-SFMS) och normalparametrarna enligt aktuella metoder i svensk standard (SS).

Redovisade korrelationskoefficienter (r_s) är beräknade enligt Spearman rangkorrelation utmärkta med * och ** för $p < 0,050$ respektive $p < 0,010$.

2 Stor vattenkemisk variation mellan olika år

Under perioden 1990-2006 uppvisade vattenkvaliteten i Luleå innerfjärdar en mycket stor variation mellan olika år för många vanliga parametrar (Fig 2.1). Här redovisas resultaten av junimätningarna från stationen Holmsundet som svarar för det huvudsakliga inflödet till innerfjärdarna. Att junimätningarna har valts och inte medelvärden för säsongernas alla provtagningstillfällen beror på att det förekommer en betydande vattenkvalitativ inomårsvariation i undersökningsområdets vattensystem (se Kap 3) och här är syftet främst att undersöka variationen mellan år.

Vattenkemi – normalparametrar 1990-2006

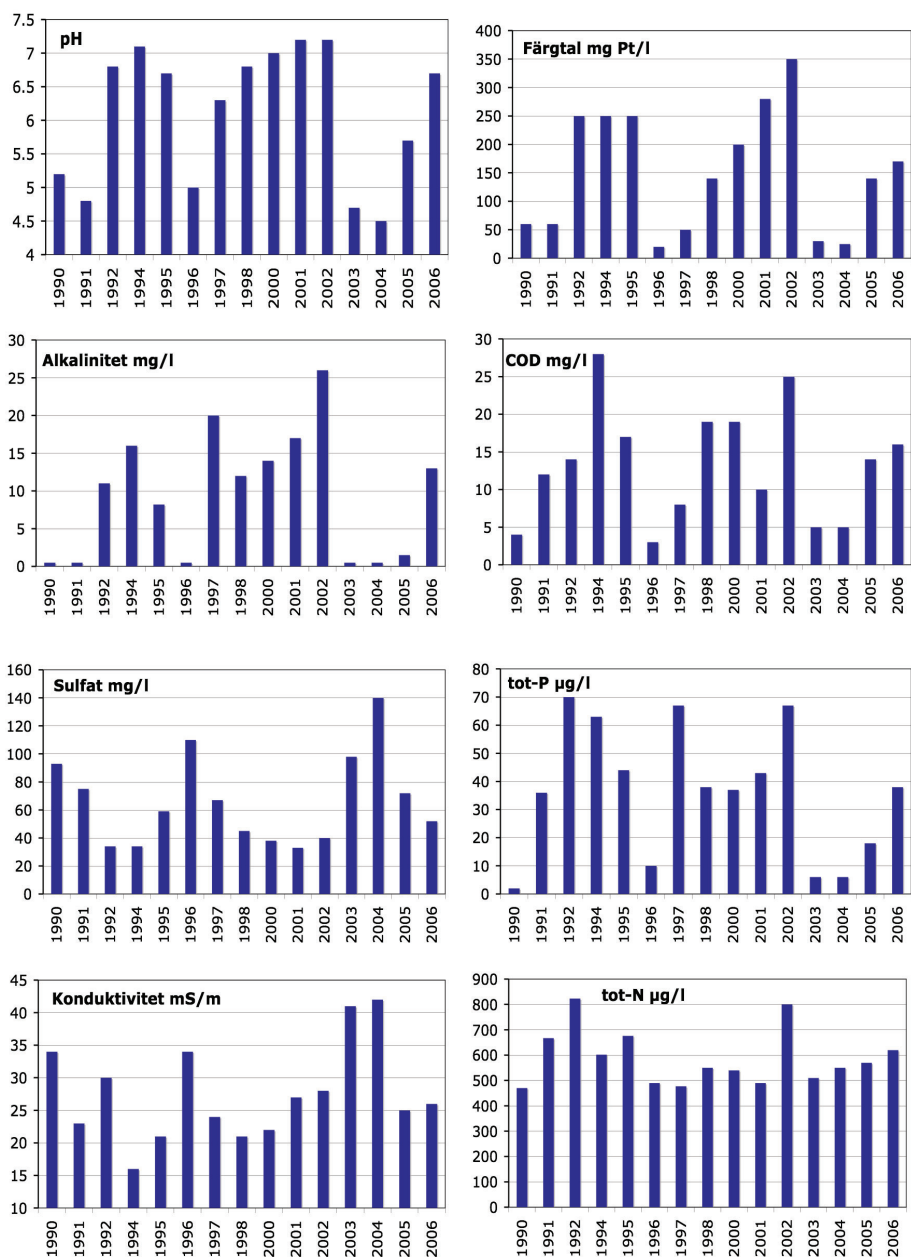
Den vattenkemiska variationen mellan år var större i juni jämfört med andra mättillfällen (maj, juli, augusti eller september). Det var också i början av sommaren juni-juli som det ovanligt klara vattnet med fiskdöd noterades 2004. Vid mitten av juni har Holmsundets vattenflöde under genomsnittliga år sjunkit från flöden på 6-12 m³/s i samband med vårfloden i maj ner till ca 1-3 m³/s (Andreasson 1996). Variationsbredden för de undersökta parametrarna för junimätningarna under perioden 1990-2006 är genomgående stora: pH: 4.5-7.2, alkalinitet : 0.5-26 mg/l, färgtal: 20-350 mg Pt/l, COD: 3-28 mg/l, sulfat 33-140 mg/l, konduktivitet: 16-42 mS/m, totalfosfor: 2-70 µg/l och totalkväve 470-823 µg/l.

Resultaten (Fig 2-1) bekräftar de iakttagelser som är gjorda att innerfjärdarnas vatten var ovanligt klart 2003-2004. Ett klart färglöst vatten borde nämligen karakteriseras av:

1. små mängder löst och suspenderat organiskt material, främst humusämnen
2. låg bioproduktion och därmed små mängder alger och plankton
3. små mängder suspenderat oorganiskt material

Parametern *färgtal* mäter främst humusämnen men är även ett grovt mått på den summerade förekomsten av alla tre ovanstående fraktioner. *COD* är ett mått på syretärande ämnen (organiskt material) i vattnet det vill säga fraktionerna 1 och 2 ovan. *Totalfosfor* mäter mängden fosfor som dels ingår i biota (alger, plankton) och organiskt material (humusämnen) men även löst som fosfat (PO_4^{3-}) i vattenmassan. I innerfjärdarnas vattensystem är fosfor regelmässigt det tillväxtbegränsande ämnet (Erixon 1996, 2005) och styr därmed direkt algbiomassans storlek. Därmed borde totalfosfor också vara ett indirekt mått på fraktionerna 1 och 2 ovan. Låga parametervärden på färgtal, COD och totalfosfor är därför en bra verifikation på ett klart vatten eller omvänt ett mycket klart vatten i detta vattensystem indikerar förmodligen låga parametervärden på färgtal, COD och totalfosfor.

Resultaten (Fig 2-1) visar att parametrarna färgtal, COD och totalfosfor visar en tydlig positiv samvariation för hela perioden och att de lägsta värdena uppträdde 2003-04. Förutom att vattnet var ovanligt klart 2003-2004 verkar det även ha varit det åren 1996 och i viss mån 1990-91.

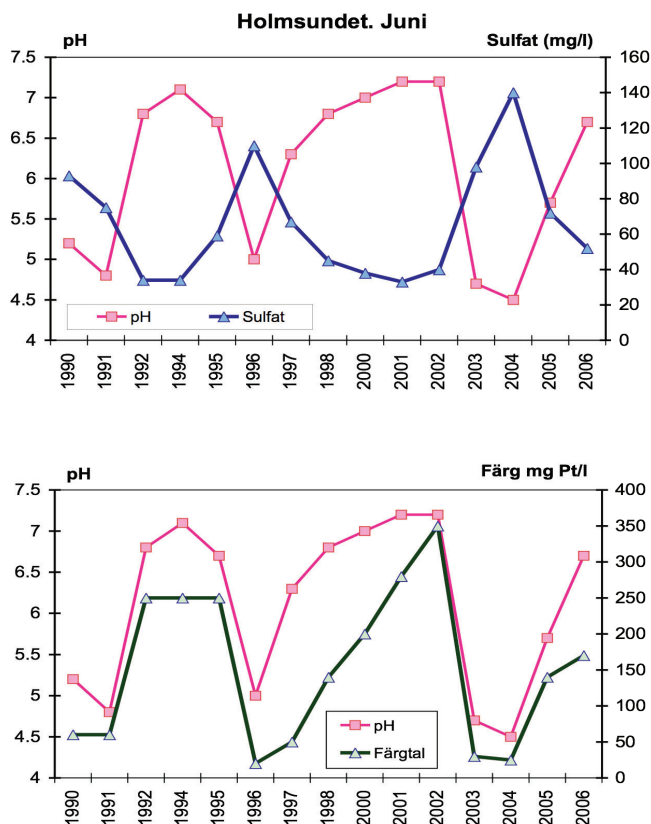


Figur 2-1. Vattenkemi i Holmsundet (H4) 1990-2006 baserat på junimätningar. Åren 1993 och 1999 har ingen provtagning ägt rum.

Halterna av *totalkväve* uppvisade inte en lika stor variationsbredd som totalfosfor och visade inte heller lika tydliga minima som totalfosfor för de år då Holmsundet hade klart vatten (2003-04, 19996, 1990-91).

Sulfathalterna och *konduktiviteten* (ett mått på hur mycket lösta joner det finns i vattnet), varierar tydligt negativt med pH och de övriga presenterade parametrarna, dvs de hade sitt maximum de år vattnet i Holmsundet var klarast.

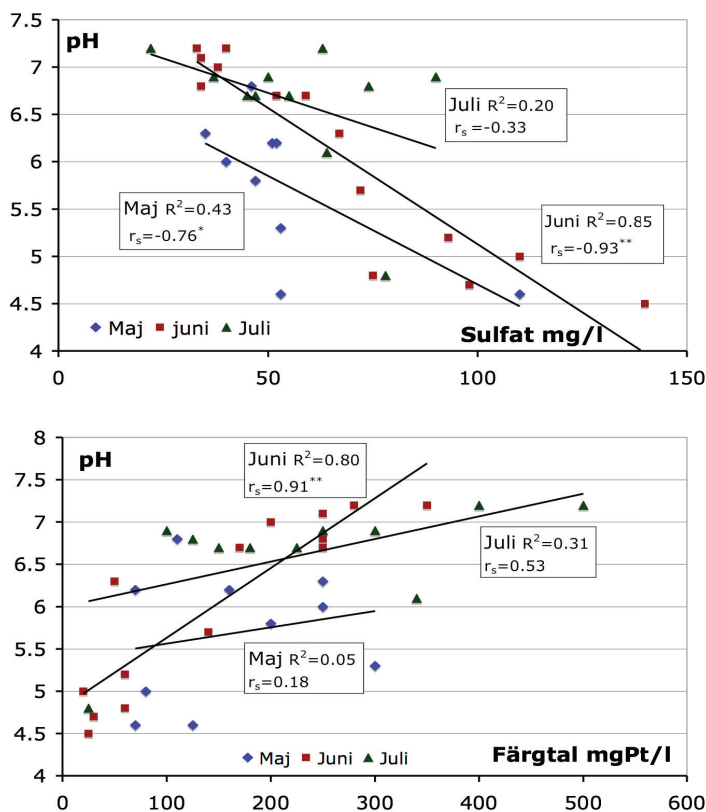
I figur 2-2 framgår tydligt den starka negativa samvariationen mellan pH och sulfat. Färgtalet korrelerar istället positivt med pH. Detta är en stark indikation på att det inte är humusämnen och organiskt material som styr pH utan protoner ursprungligen associerade till sulfat i form av svavelsyra. Vad som reglerar pH i systemet behandlas utförligare i kapitel 7 men de presenterade resultaten antyder redan nu att det är sulfidoxidationer som har svarat för de sura episoderna. I kapitel 9 behandlas orsakerna, de kemiska mekanismerna, till att vattnet är klart vissa år.



Figur 2-2. Sulfat, pH och färgtal i Holmsundet (H4) 1990-2006 baserat på junimätningar. $r_s(\text{pH-sulfat}) = -0.93^{**}$, $r_s(\text{pH-färgtal}) = +0.91^{**}$

Sulfidoxidationerna framträder tydligast i juni

Styrkan på korrelationerna mellan pH, sulfat och färgtal varierar under de olika månaderna maj, juni och juli. Den negativa samvariationen mellan pH och sulfat är högst under juni, lägre under maj och lägst under juli (Fig 2-3). En orsak till detta förhållande är sannolikt att de vattenkemiska sulfidoxidationseffekterna får störst genomslag i juni, i avtagande flöden i slutet av vårfloden. Flödet i maj utgörs förmodligen till en stor del av smältande snö och en ytlig avrinning från avrinningsområdet. Detta ytliga vatten har endast i begränsad omfattning varit i kontakt med djupare liggande sulfidleror som under olika år har utsatts för olika grad av oxidering. Däremot kan det vatten som flödar i Holmsundet i juni ha sitt ursprung i djupare och äldre markvatten, vatten som har penetrerat lager med sulfidleror. De år det förekommit en högre grad av sulfidoxidationer i avrinningsområdet kommer därför junivattnet att hålla totalt högre halter av sulfat, vätejoner och metaller än i maj.



Figur 2-3. Korrelationer och trendlinjer för pH-sulfat och pH-färgtal i Holmsundet under maj ($n=10$), juni ($n=14$) och juli ($n=11$) 1990-2006. Alla mätvärden medtagna. Spearman rangkorrelationskoefficient = r_s .

I juli är tillförseln av nytt vatten i Holmsundet liten och vattenomsättningen vanligen låg. Det vatten som då passerar innehåller lägre halter sulfidoxideringsprodukter förmodligen på grund av att det mesta redan är ursköjlt från avrinningsområdets sulfidbärande marklager och därför redan har passerat Holmsundet. Vattnets längre uppehållstid i juli ger också utrymme för en ökad bioproduktion och att olika typer av kemiska interaktioner mellan komponenter i vattnet inträffar vilket påverkar den ursprungliga vattenkvaliteten. Därför indikerar vattenkvaliteten i juli inte graden av sulfidoxideringar som ägt rum i Holmsundets avrinningsområde lika bra som vattenkvaliteten i juni.

Den positiva samvariationen som råder mellan pH och färgtal (Fig 2-3) är också klart högst under juni, låg under juli och saknas helt under maj. Orsaken till detta förhållande är med stor sannolikhet att det från sulfidoxiderade leror ursköjda vattnet som uppträder i juni, med lågt pH, höga sulfat- och metallhalter, ger upphov till de vattenkemiska förändringar i ytvattnet som ger en utklarning av vattnet, dvs minskade halter humusämnen och organiskt material. Vilka mekanismer som svarar för att vattnet blir klart kommer att behandlas senare (Kap 9).

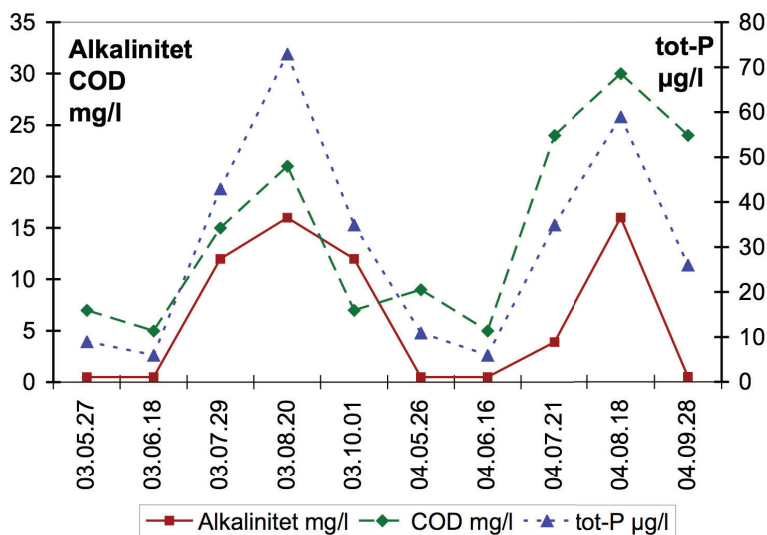
Sammanfattningsvis kan konstateras att den vattenkemiska mellanårsvariationen är mycket stor. Parametergruppen pH, alkalinitet, färgtal, COD, totalfosfor och i viss mån totalkväve samvarierar positivt med varandra men negativt mot sulfat och konduktivitet. De år vattnet har varit klarare än normalt har det kännetecknats av de lägsta värdena på pH, färgtal, COD och totalfosfor samtidigt som sulfathalterna har varit högst. Skillnader i graden av sulfidoxideringar i avrinningsområdet mellan olika år framträder tydligast som vattenkemiska skillnader i Holmsundet i juni månad, jämfört med maj och juli.

3 Stor vattenkemisk variation under ett år

I förra kapitlet konstaterades att Holmsundets vatten var ovanligt klart i juni 2003 och 2004 jämfört med mer normala år under perioden 1990-2006. I detta kapitel redovisas med högre upplösning resultaten från 10 provtagningstillfällen åren 2003-2004 i Holmsundet, därefter för perioden 2003-2006 från 19 tillfällen då även metaller analyserades.

COD, alkalinitet och fosfor 2003-2004

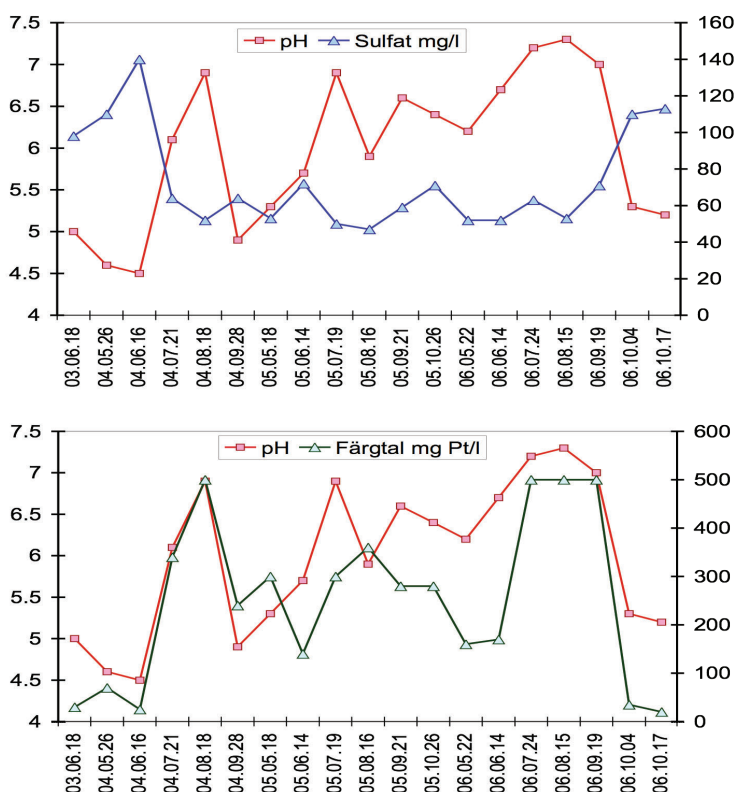
Provtagningar för pH, färgtal och sulfat finns inte tillgängliga för alla 10 mättillfällen under episoden 2003-04. Däremot är parametrarna alkalinitet, COD och totalfosfor provtagna vid alla tillfällen. Alkalinitet och COD är fullgoda ersättare för pH och färgtal eftersom korrelationen mellan pH och alkalinitet ($r_s=0,93^{**}$) och färgtal och COD ($0,94^{**}$) är mycket höga. I figur 3-1 redovisas sambanden mellan parametrarna alkalinitet, COD och totalfosfor. Den positiva samvariation som vi finner här överensstämmer med den som fanns för junimätningarna under hela perioden 1990-2006 (Fig 2-1)



Figur 3-1. Alkalinitet, COD och totalfosfor i Holmsundet (H4) 2003-2004.

Under de båda åren 2003 och 2004 genomgick vattnet under sommaren en liknande vattenkemisk förändring (Fig 3-1). Under maj och juni var Holmsundets vatten klart (lågt COD) och försurad (låg-ingen alkalinitet). Under juli förändrades kvaliteten i utströmmande vatten vid Holmsundet genom att det blev mer färgat och fick ett högre pH. Eftersom flödena i maj var höga, från 6-12 m³/s sjunkande till ca 2 m³/s, fylldes

en stor del av innerfjärdarna med ett surt och klart vatten. Den avtagande tillrinningen från Holmsundet under juni och juli medförde att det ovanligt klara vattnet låg kvar i fjärbassängerna under en stor del av sommaren, vilket kunde noteras av många luleåbor. Under den senare delen av sommaren fylldes fjärdarna långsamt med ett färgat vatten med högre pH (se även Fig 8-4). I Björnsbyfjärden kunde i augusti 2004 den relativt tydliga övergången mellan de skilda vattenkvaliteterna registreras på en sträcka av cirka 600 meter (Fig 11-2). I slutet av sommaren, under de båda åren, i månadsskiftet september-oktober skedde återigen en förändring av vattenkvaliteten vid Holmsundet. Halterna av alkalinitet, COD och tot-P sjönk, mer eller mindre mycket för de olika parametrarna.



Figur 3-2. Sulfat, pH och färgtal i Holmsundet (H4) 2003-2006.

Färgtal, pH, fosfor och sulfat 2003-2006

Under perioden 2003-2006, alla mättillfällen maj-oktober, samvarierar halterna för pH, färgtal och sulfat (Fig 3-2) på ett liknande sätt som för junimätningarna under hela perioden 1990-2006 (Fig 2-2). Det vill säga det finns en negativ korrelation mellan pH och sulfat ($r_s = -0,62^{**}$) och starka positiva korrelationer mellan pH och färgtal ($r_s = 0,77^{**}$) respektive totalfosfor ($r_s = 0,94^{**}$). I början av perioden (2003-04)

och i slutet (okt 2006) var pH och färgtal låga och sulfathalter höga. En hög korrelation mellan färgtal och COD ($r_s=0,94^{**}$) visar att vattnets färg i huvudsak orsakas av organiskt material.

Metaller 2003-2006

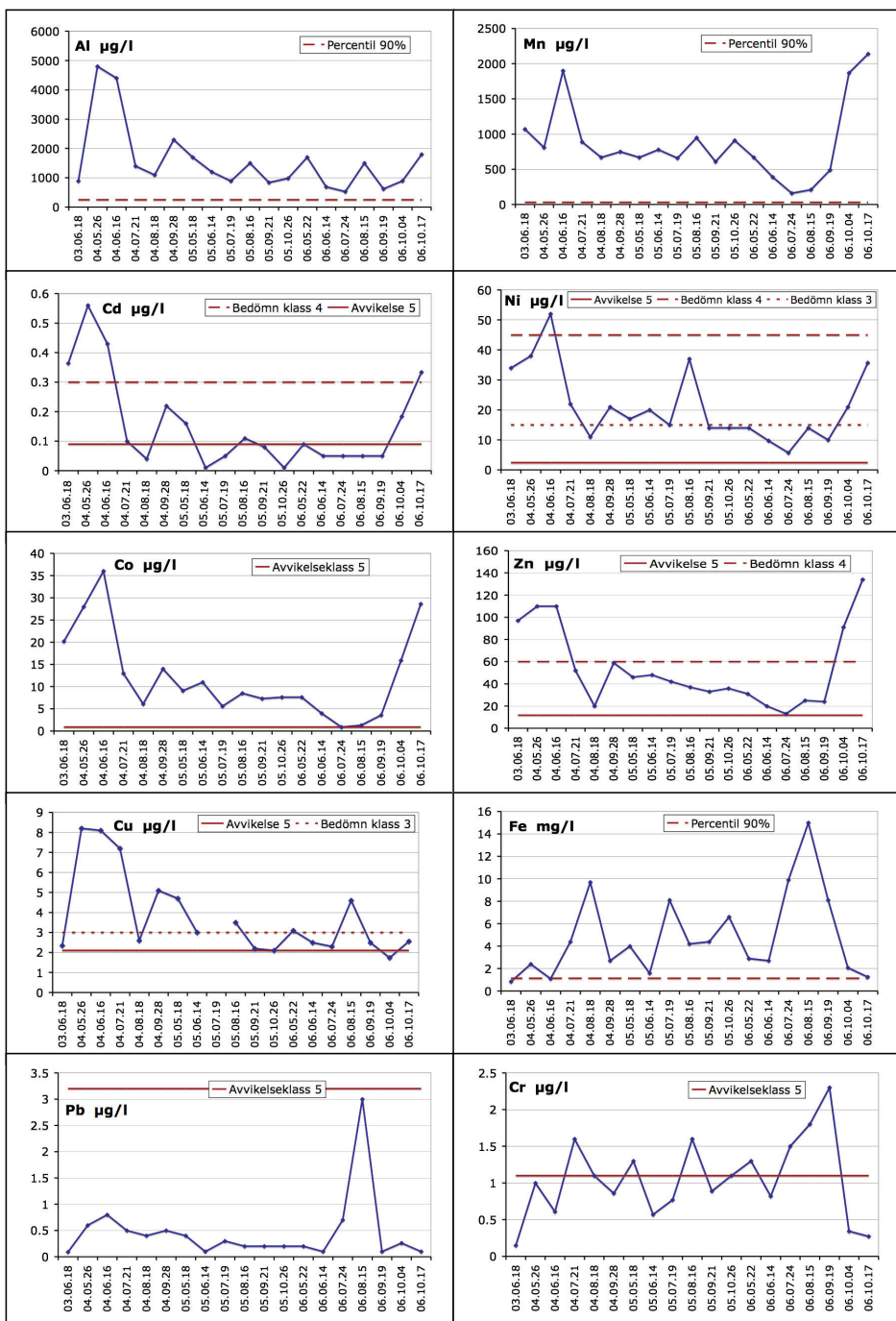
För perioden 2003-2006 har metallanalyser på vattenprover gjorts vid totalt 19 tillfällen. År 2006 lades två extra provtagningar in i oktober för att fånga upp eventuella effekter av den nederbördsfattiga och torra sommaren 2006. Resultaten för 10 olika metaller redovisas i Fig 3-3. I diagrammen finns en eller flera referenshalter angivna för att underlätta bedömningen av metallhalternas storlek. Helt enligt Naturvårdverket (2000) har en avvikelseklassificering gjorts. Den grundar sig på en beräknad avvikelse från de ursprungliga naturliga halterna. Klass 5, den största avvikelsern, anger en "tydlig påverkan av lokala källor". För de metaller där en avvikelseklassificering ej finns framtagna har istället den 90:e percentilen använts (källa: SLU 2003-b) vilket innebär att linjen i diagrammet anger en halt som 90 % av alla vattendrag ej når upp till. Bedömningen är baserad på koncentrationer av metaller i vattendrag i Västerbottens län där värdet för 90:e percentilen ofta ligger betydligt högre än i Norrbottens. Anledningen till att referensvärdena för Norrbotten är så låga och inte nyttjas här är att dessa förmodligen huvudsakligen grundar sig på vattendrag över högsta kustlinjen. De i diagrammen visade bedömningsklasserna anger risken för biologiska och ekologiska effekter, där klass 3 anger en nivå där risker för effekter på känsliga organismer föreligger. Ekotoxikologiska effekter behandlas i kapitel 10.

Zink-gruppen - Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn

Metallhalterna i denna grupp var genomgående mycket höga under den studerade perioden. De flesta metallerna låg klart över avvikelseklass 5 eller 90:e percentilen. En jämförelse av de uppmätta metallhalterna från Holmsundet med Kalix älv visar att Holmsundets halter var ca 10-400 gånger högre (Tab 8-1). Den största avvikelsern uppvisade koncentrationerna för Ni och Co med medelhalter som var 400 resp 300 ggr högre än i Kalix älv. För Mn, Zn, Cu och Al var motsvarande tal cirka 90, 60, 40 och 25 gånger.

För denna grupp av metaller, här kallat "zink-gruppen", uppträdde de högsta halterna i början av perioden (juni-2003 och maj och juni 2004) dvs under den tid då pH och färgtal uppnådde sina lägsta och sulfathalterna sina högsta värden (Fig 3-3). Även i slutet av perioden (november-06) har alla metaller i denna grupp utom Al förhöjda halter och även vid detta tillfälle var pH och färgtal låga och sulfathalten hög. Dessa resultat stämmer väl med erfarenheter från Finland, där metallerna i denna grupp har klart förhöjda halter i vattendrag som avvattnar sura sulfatjordar jämfört med annan typ av mark (Åström och Spiro 2000).

Alla metaller i denna grupp (Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni och Zn) hade relativt höga negativa korrelationer med pH ($r_s = -0,66^{**}$, $-0,81^{**}$, $-0,96^{**}$, $-0,47$, $-0,80^{**}$, $-0,85^{**}$ och $-0,89^{**}$ respektive) det vill säga de högsta halterna fanns i det suraste vattnet. Korrelationskoefficienterna mellan metallhalterna och sulfat var positiva och styrkan



Figur 3-3. Totalhalter av metaller i Holmsundet (H4) 2003-2006. Alla mättilfällen. Angående bedömningsklasser, avvikelseklasser och percentil 90% se texten.

varierade något ($r_s = 0.26, 0.71^{**}, 0.94^{**}, 0.35, 0.60^{**}, 0.50^*$ och 0.80^{**} respektive). Korrelationskoefficienterna mellan metallhalter och färgtal var negativa ($r_s = -0.45, -0.57^*, -0.78^{**}, -0.22, -0.64^{**}, -0.59^*$ och -0.74^{**}). Korrelationskoefficienterna för metallerna och COD skilde sig endast marginellt från de till färgtal. Totalhalterna av metallerna i denna grupp var alltså högre när vattnet innehöll lägre halter av humusämnen och annat organiskt material. Av metallerna i denna grupp skilde sig aluminium och koppar från de övriga genom att i inte visa någon tydlig samvariation med sulfat och färgtal. Koppar hade också en svag korrelation med pH.

Vi kan konstatera att Holmsundet har för svenska förhållanden extremt höga halter av metaller. Episoderna med de högsta halterna av metaller är associerade till höga sulfathalter och att en utklarning av vattnet har ägt rum. Det vattenkvalitativa omslag som sker vid dessa episoder, som ej tidigare vattenkemiskt dokumenterats från Sverige, är en följd av sulfidoxidationer i avrinningsområdet. Det försurade vattnet vid episoderna, 2003-2004 och okt 2006, kan inte vara orsakade av humusämnen/humussyror eftersom dessa i det närmaste saknas vid dessa tillfällen. Orsakerna till det vattenkemiska omslaget och att vattnet blev klart behandlas närmare kapitel 9.

Fe och Cr

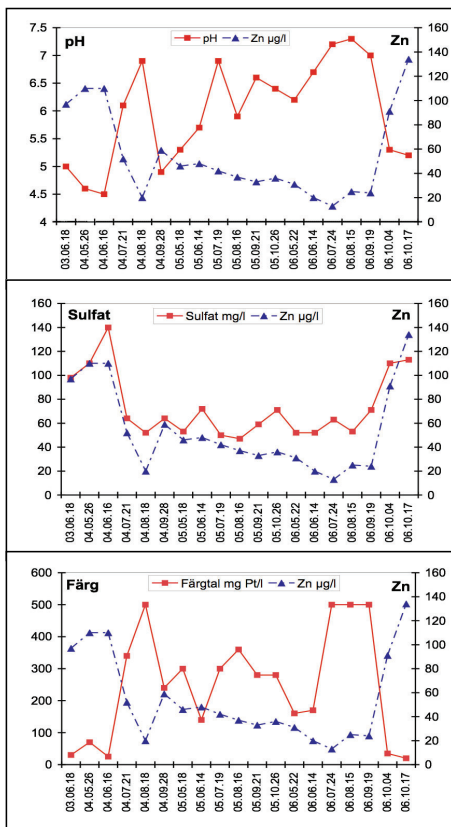
Till skillnad från zink-gruppens metaller skiljer sig järn (Fe) markant genom att visa en positiv samvariation med pH ($r_s = 0.67^{**}$), en svagare negativ med sulfat ($r_s = -0.56^*$) och en stark positiv med färgtal ($r_s = 0.92^{**}$). Skillnaderna framgår tydligt i figur 3-4 där en jämförelse görs mellan järn och zinks samvariation med pH, sulfat och färgtal. Oxidationer i sulfidlorer borde primärt medföra ett frisläppande av sulfat och järnjoner. Därför kan det förefalla konstigt att järnhalterna minskar kraftigt i samband med episoderna samtidigt som pH går ner och sulfathalterna upp. Studier i Finland (Nordmyr et al 2007) har visat att läckaget av järn (och även krom) inte är större från aktiva sulfatjordar jämfört med andra typer av jordar resultat som verkar stämma överens med förhållandena under de norrbottniska episoderna där halterna av järn är måttligt höga. Däremot förefaller de interepisodiska halterna av järn vara extremt höga (5-15 mg/l) i Holmsundet jämfört med halter uppmätta på den Finska sidan av Bottenhavet. Möjliga kemiska mekanismer för järnets uppträdande behandlas i kapitel 8 och 9.

Relaterat till avvikelseklassificeringen var halterna av krom (Fig 3-3) förhållandevis låga jämfört med zink-gruppens metaller och koncentrationernas variation mellan måttillfällena var större än för många av zink-gruppens metaller. Kromets samvariationen med pH ($r = 0.58^{**}$), sulfat (-0.50^*) och färgtal (0.81^{**}) påminner mycket om järnets.

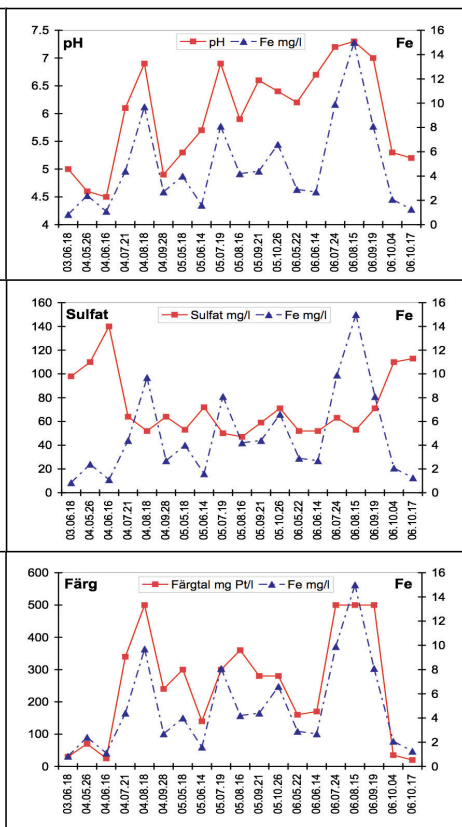
Pb

Halterna av bly är genomgående mycket låga och varierar inte heller speciellt mycket. Det är endast vid ett tillfälle (060815) som ett avvikande hög halt uppträder. Vid detta tillfälle är pH ovanligt högt (7,3). Blyhalterna samvarierar varken med pH ($r_s = 0.26$), sulfat ($r_s = 0.08$) eller färgtal ($r_s = 0.10$).

Zink



Järn



Figur 3-4. Vattenkemi i Holmsundet (H4) 2003-2006. En jämförelse mellan zink (Zn) och järn (Fe), hur de båda metallerna samvarierar med pH, sulfat och färgtal.

4 Klimatstyrda sulfidoxider

I tidigare kapitel har konstaterats att den vattenkemiska variationen mellan och inom år är mycket stor i Holmsundet. Vid några tillfällen under perioden 1990-2006 har vattenkvaliteten avvikit mycket från vad som har varit mer normalt. Vid dessa episoder har vattenkemin kännetecknats av lågt pH, ingen buffertkapacitet (alkalinitet), låga färgtal, COD och totalfosforhalter samt höga sulfathalter.

De vattenkemiska förändringar som vattnet har genomgått vid episoderna måste vara resultatet av sulfidoxider i Holmsundets avrinningsområde. Att de högsta halterna av ”zinkgruppens” metaller (Kap 3) uppträder vid dessa tillfällen styrker denna slutsats ytterligare.

Förutsättningar för episodiska vattenkvaliteter i Holmsundet

Episoderna har inträffat åren 1990-91, 1996 och 2003-2004. Med lite högre tidsupplösning under perioden 2003-2006 kunde konstateras att den för episoderna karakteristiska vattenkemin var mest accentuerad under maj-juni de båda åren 2003 och 2004 samt under november 2006.

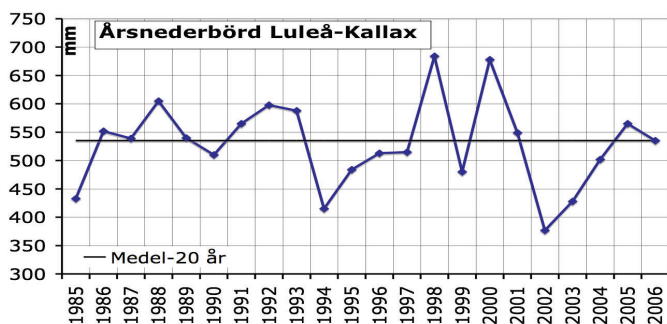
Om den förändrade vattenkvaliteten som uppträtt under ovanstående episoder är en följd av sulfidoxider måste följande förutsättningar finnas:

- Större eller mindre delar av avrinningsområdet utgörs av potenta sulfidjordar (aktiva sura sulfatjordar).
- Sulfidjorderna har under kortare eller längre tidsperioder utsatts för oxidering.
- Sulfidoxideringsprodukterna (väte-, sulfat- och metalljoner) har genom markvattentransport tillförts Holmsundets vattensystem.

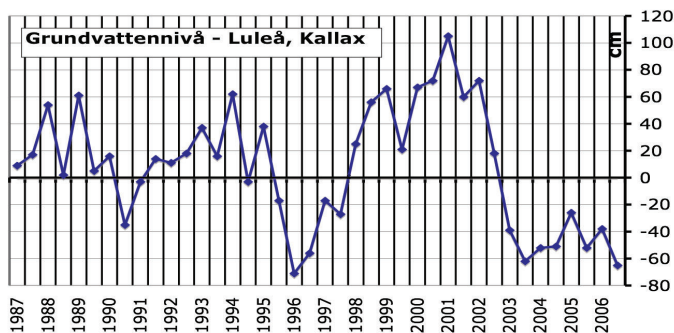
I det aktuella avrinningsområdet utgör havs- och sjösediment ca 50 % av arealen (Hübinette 1998). På dessa ligger idag främst uppodlad eller igenväxande kulturmark, lövskogar och myrmarker. Med stor sannolikhet har många av dessa finkorniga sediment, huvudsakligen mjåla och finmo, utvecklats till sulfidjordar. Det aktuella undersökningsområdet har sedan den senaste landisen drog sig tillbaka utsatts för en landhöjning. Idag är denna ca 9 mm/år. Det är därför rimligt att anta att de här aktuella kustnära sulfidjorderna kontinuerligt utsätts för en viss oxidering. De redovisade vattenkemiska resultaten visar att graden av sulfidoxidering varierar mycket mellan olika år och även inom ett och samma år. Detta talar emot att en kontinuerlig landhöjningsprocess ensam är ansvarig för sulfidoxideringens episodiska uppträdande. Det är inte heller möjligt att relatera sulfidoxiderings-episoderna till några i tiden kopplade diknings- eller muddringsföretag i avrinningsområdet som periodvis skulle ha kunnat sänka grundvattennivån och därigenom förorsakat episoderna av sulfidoxidering. Ytterligare några möjliga orsaker till försurning och försurningsepisoder behandlas i kapitel 7.

Klimat och väder styr graden av sulfidoxidationer

Den enda orsak som återstår för att förklara sulfidoxidationsepisoderna och den stora vattenkvalitativa variationen mellan år är undersökningsområdets varierande klimat. Årsnederbörden i Luleå har under de senaste 60 åren varierat mellan 321-684 mm (Väderstation F21). Årsnederbörden (Fig 4-1) har under den aktuella undersökningsperioden 1987-2006 har varierat från 375 mm (år 2002) till 684 mm (år 1998). Variationer i nederbördsmängd är den främsta orsaken till grundvattennivåns fluktuationer. Under perioden 1968-2006 har nivån i ett grundvattenrör på Kallax i Luleå (SGU) varierat från en högsta nivå på 561 cm (juli 2001) till en lägsta nivå på 758 cm under markytan (april 2004). Grundvattennivåns variation under 1987-2006 visas i figur 4-2.



Figur 4-1. Årsnederbörd i Kallax, Luleå. Uppgifter från F 21:s väderstation.

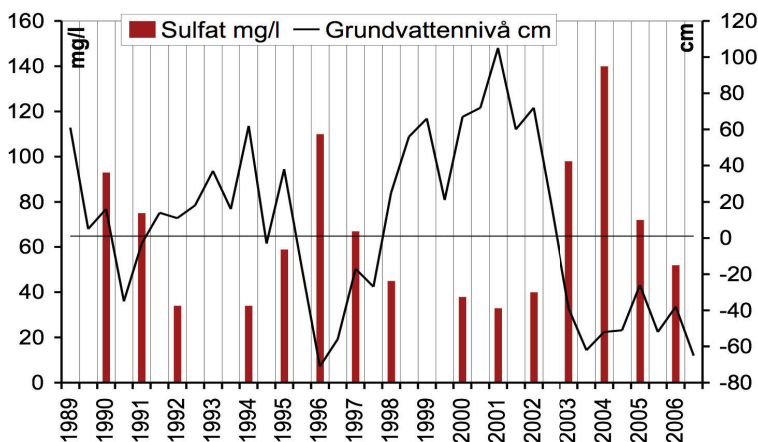


Figur 4-2. Grundvattennivåer 1987-2006 uppmätta i grundvattenrör vid Kallax, Luleå (Uppgifter från SGU). I diagrammet är två nivåer angivna per år, sommar (juni/juli) och vinter (dec/jan). Sommarnivån anges direkt mot årtalen på X-axeln.

Som väntat påverkar nederbörds mängdernas storlek med en fördröjning grundvattennivåerna. Observera dock att den fördröjning på 1-2 år som grovt kan uppskattas ur figurer 4-1 och 4-2 gäller Kallax-området och de mark- och grundvattenförhållanden som råder där. Andra förhållanden kan råda i Holmsundets avrinningsområde vilket medför andra icke här studerade fördröjningstider.

Det är uppenbart att de tidigare vattenkemiskt identifierade episoderna 1990-91, 1996 och 2003-04 kan kopplas till låga eller fallande grundvattennivåer. Den huvudsakliga orsaken till den förändrade vattenkemin under de studerade episoderna måste vara sulfidoxideringar orsakade av sänkta grundvattennivåer. Sambandet mellan sulfathalterna och grundvattennivåernas variation är tydlig (Fig 4-3). För perioden 2003-2006 har tidigare visats att högre sulfathalter är kopplat till högre halter av "zinkgruppens" metaller (Fig 3-4). Förutom de förhöjda sulfat- och metallhalter vid episoderna har dessa kännetecknats av låga värden på pH, alkalinitet, färgtal, COD och totalfosfor. Denna koppling mellan låga grundvattennivåer och nämnda låga parametervärden blir tydlig vid en jämförelse av figur 4-3 med 2-1.

Sambandet mellan låga grundvattennivåer och den förändrade vattenkemin var inte lika tydlig för episoden 1990-91 som för de senare 1996 och 2003-2004. Vid de senare tillfällena har stora grundvattensänkningar på en meter eller mer föregått registreringen av den sulfidoxideringspåverkade vattenkemin i Holmsundet. För 1990-91 var grundvattensänkningen måttligare vilket kan vara orsaken till att det vattenkemiska omslaget från normala till episodiska kvaliteter inte var lika accentuerat vid detta tillfälle. Halter av COD och totalfosfor blev inte lika låga och sulfathalter inte lika höga som vid de senare episoderna.



Figur 4-3. Sulfat och grundvattennivåer 1989-2006. Sommar- och vinternivåer angivna för grundvattnet. Sulfathalten uppmätta i juni i Holmsundet och grundvattennivåer vid Kallax, Luleå. Mätresultat saknas för åren 1989, 1993 och 1999.

Episoder i Rosån och Persöfjärden

Ytterligare förhållanden som styrker slutsatsen att det är klimatstyrda grundvattennivåer som styr graden av sulfidoxidationer är att i den närliggande Rosån och i Persöfjärdens vattensystem har vattenkvaliteten genomgått liknande dokumenterade förändringar som Holmsundet under episodåren 1996 och 2003-04.

I Rosåns dalgång, 20 km söder om Luleå, är finkorniga sjö och havssediment ett vanligt jordartsinslag. Härifrån rapporterades 1996 ”att i början av juli försvann fisken helt. Vattnet är klart och man ser död fisk på botten upp till 4 m djup” (Piteå kommun 1996). Provtagningar och analyser visar låga pH-värden på 3,7-4,5 vid flera mättillfällen på många provpunkter under sommaren 1996. Under åren 1999-2002 visade dock alla mätningar att pH var 7,4-6,4, färgtal 200-250 mg Pt/l och COD 11-26 mg/l, vilket man kan förmoda är en för detta vattendrag mer normal vattenkvalitet. År 2003, samma år som sulfidoxidationerna uppmärksammades i Luleå innerfjärdar, var däremot pH 5,2, färgtal 5 och COD 1 mg/l (Piteå kommun 2003), en vattenkemi som överensstämmer med episoderna från Holmsundet. Ovanstående analyser i Rosån utfördes av ackrediterade laboratorier.

I Persöfjärdens avrinningsområde är finkorniga (lera, mjäla och finmo) havs- och sjösediment mycket vanliga. Under 2004 kom många rapporter om att fjärden hade ett extremt klart vatten och iakttagelser om fiskdöd gjordes bland annat vid inloppet till och utloppet från Furuöfjärden. Den vattenkemiska provtagning som föranleddes av dessa iakttagelser bekräftar att det även i detta vattensystem måste vara klimatstyrda sulfid-oxidationer som var orsaken till den ovanliga vattenkvaliteten. Några resultat från Persöfjärden behandlas utförligare i kapitel 6.

Sulfidoxidationsepisoder – allt eller intet?

De här påvisade klimatinducerade sulfidoxidationerna ger upphov till en kraftigt förändrad vattenkvalitet under de tidsmässigt identifierade episoderna. En intressant fråga är om sulfidoxidationer endast äger rum episodvis och därför endast påverkar vattenkemin i avrinnande vattendrag vid dessa tillfällen eller om oxidationer äger rum mer eller mindre kontinuerligt.

Eftersom det inte finns några registreringar av metallhalter i Holmsundet före 2003 är det svårt att fastställa vad som är normala, regelmässigt förekommande halter av exempelvis zinkgruppens metaller. De förhållandevis höga metallhalterna (relaterat till avvikelseklassificeringar och 90%-iga percentiler) även mellan episoderna under 2003-2006 tyder på att vattenkemin i Holmsundet ständigt påverkas av avrinningsområdets sulfidbärande leror, att det kontinuerligt sker ett utläckage av metaller. För att fastställa att så är fallet skulle ytterligare provtagningar behöva utföras för att klargöra vilken effekt längre perioder med normala eller höga grundvattennivåer har på metallhalterna i vattendrag i sulfidjordsland.

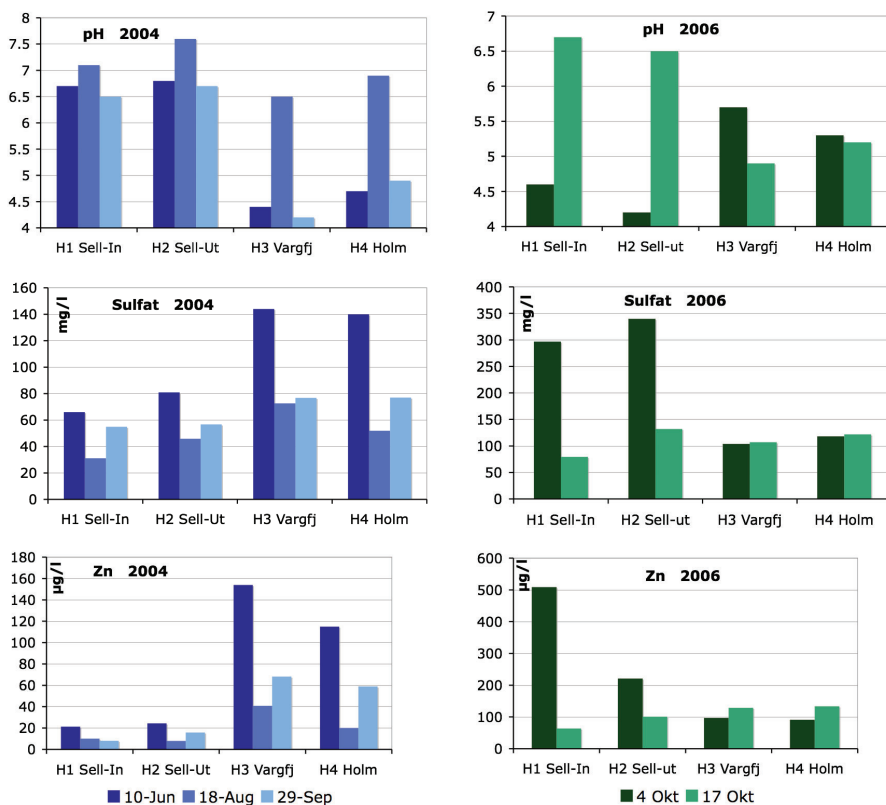
Det i denna rapport införda begreppet ”klimatstyrda sulfidoxider” omfattar följande betydelse:

Undersökningsområdets klimat är med sin över tiden oregelbundna variation i nederbörds mängder ansvarig för grundvattennivåns fluktuationer och därmed för graden av sulfidoxider som kan äga rum i avrinningsområdets sulfidbärande marklager vilket i sin tur orsakar en stor vattenkemisk variation i avrinnande vattendrag mellan och inom år.

5 Extrema halter i avrinningsområdet

I Holmsundets avrinningsområde gjordes 2004 och 2006 begränsade studier av vattenkvaliteten. Under episodsommar 2004 togs vattenprover vid tre tillfällen och säsongen 2006 vid två tillfällen i oktober vid punkterna H1 till H4. Syftet med dessa extra provtagningar var främst att se om de två vattenvägarnas bidrag till det sulfidoxideringspåverkade vattnet i Holmsundet var olika stort. Resultaten, där endast några parametrar visas i figur 5-1, kan sammanfattas:

(1) Samvariationen mellan vattenkemiska parametrar överensstämde väl med den som presenterats i de tidigare kapitlen.



Figur 5-1. Vattenkemi i Holmsundets avrinningsområde 2004 och 2006. Angående provpunkter se figur 1.

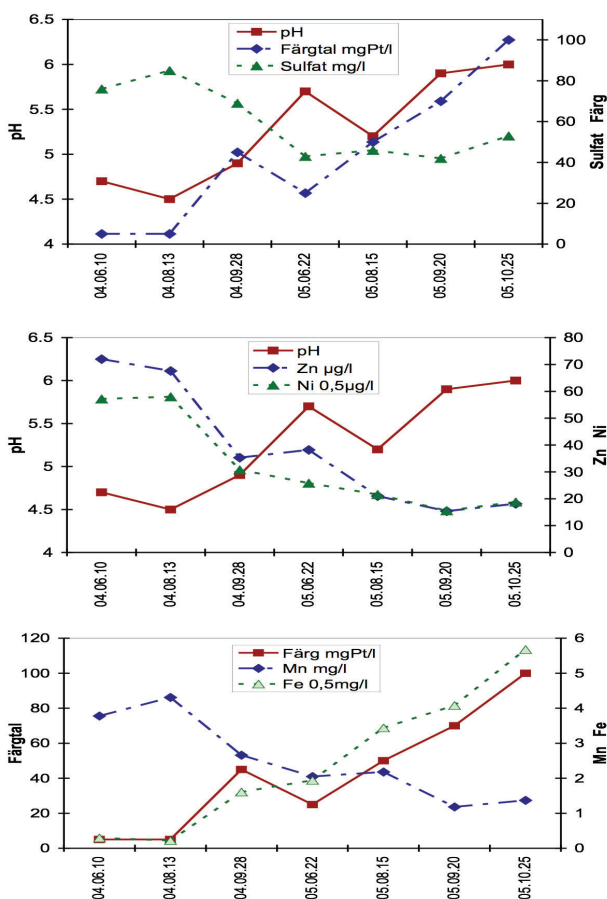
(2) Många av de parametrar som indikerar sulfidoxideringar uppnådde här betydligt högre/lägre värden än vad som har kunnat noteras från Holmsundet. Några extremt höga halter var exempelvis följande från Sellingsundet (H1-H2) i oktober 2006:

Sulfat 340 mg/l, Al 7,2 mg/l, Mn 13,8 mg/l, Ni 125 µg/l, Cd 1,1 µg/l, Co 113 µg/l och Zn 509 µg/l. Övanstående värden var kopplade till följande lägsta halter: pH 4,2, färgtal 20 mg Pt/l, COD 4 mg/l. Orsaken till de extrema halterna var med stor sannolikhet den torra och regnfattiga sommaren 2006 med oxideringar i sulfidbärande marklager följt av ökade nederbörds mängder och flöden i början av oktober vilket resulterade i en utflöde av kraftigt sulfidoxideringspåverkat ytvatten. Orsaken till att en påverkan från sulfidoxideringar på vattenkemin blev kraftigare i Sellingsundet än i Holmsundet är förmodligen att den förra ligger mycket närmare de sulfidbärande sedimenten. Här ger sulfidoxideringarna ett snabbt och tydligt utslag i ytvattnet. När vattnet har nått Holmsundet har det bland annat hunnit utsättas för utspädning av buffrande vattenkvaliter samt olika typer av sedimentationsprocesser (behandlas i kapitel 9).

(3) Vattensystemets två huvudgrenar har vid samma tidpunkt stora vattenkemiska skillnader. Under 2004 förefaller vattnet från Vargfjärden (H3) ha varit betydligt mer påverkat av sulfidoxideringar än vattnet från Sellingsundet (H1-H2). Vid oktobermätningarna 2006 var det istället Sellingsundet som visade en mycket starkare påverkan av sulfidoxideringar jämfört med Vargfjärden (Fig 5-1). Resultaten antyder klart att båda två vattenvägar i Holmsundets avrinningsområde hyser sura sulfatjordar vilka dock manifesterar sig som en förändrad vattenkemi vid punkterna H2 och H3 vid olika tidpunkter. Denna skillnad beror antagligen på skillnader i de olika markslagens geografiska placering i de två vattendragens avrinningsområden och därmed hur lång tid det tar för vatten påverkat av sulfidoxideringar att nå provpunkten.

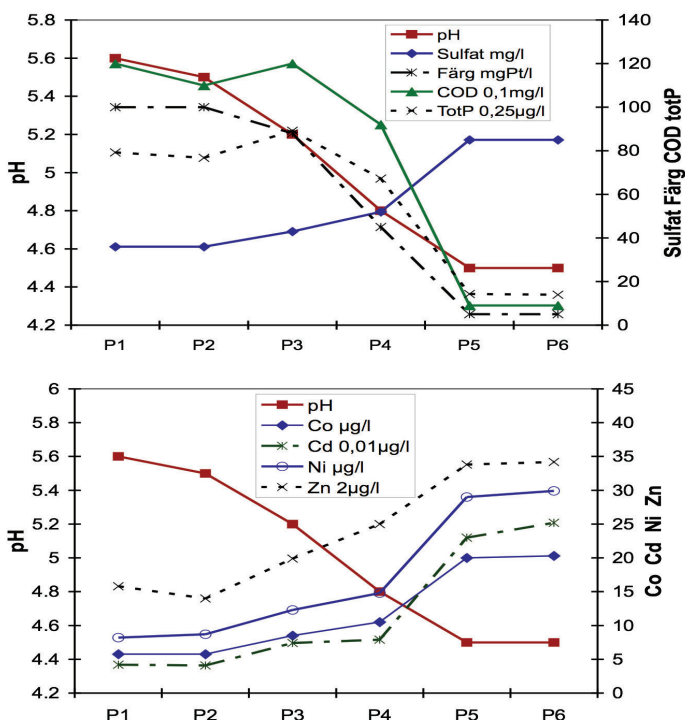
6 Vattenkemi och sulfidoxidationer i Persöfjärden

Efter rapporter om extremt klart vatten, fiskdöd och dåliga fiskfångster (Byrsten och Sandberg 2005) i Persöfjärdens vattensystem (Fig 1-1) under sommaren 2004 initierades ett mindre provtagningsprogram under 2004-2005. Några vattenkemiska resultat från Persöfjärdens utlopp (P5) vid totalt sju tillfällen visas i figur 6-1. Resultaten visar stora likheter med Holmsundets för åren 2004-2005 (Fig 3-2, 3-3). Under juni-augusti är vattnet mycket klart och har liknande vattenkemiska egenskaper som vid episoderna i Holmsundet det vill säga låga parametervärden för pH, färgtal, COD och totalfosfor samtidigt som koncentrationen för sulfat och "zinkgruppens" metaller är höga. På samma sätt som i Holmsundet sker en förändring av vattenkvaliteten från episodiska till förmodligen mer normala kvaliteter senare på sommaren 2004. Under 2005 "normaliseras" vattenkvaliteten ytterligare.



Figur 6-1 Vattenkemi vid Persöfjärdens utlopp (P5) 2004-2005. Enheterna för Ni och Fe anpassade för att underlätta jämförelse mellan parametrar.

Detta framgår även av figur 6-2. Vid detta tillfälle (augusti 2004) var Persöfjärdens uttrinnande vatten (P5, P6) liksom en stor del av Persöfjärdens vattenvolym klart, surt (lågt pH) och rikt på zink-gruppens metaller. Vid samma tidpunkt hade fjärdens nordvästra del börjat fyllas på med inströmmande vatten (P1-P4) som hade högre färgtal och pH och samtidigt lägre halter metaller.



Figur 6-2. Vattenkemi i Persöfjärdens vattensystem 13 augusti 2004 i provunkterna P1-P6 (enligt figur 1). Enheterna anpassade för att underlätta jämförelse mellan parametrar.

Skillnader mellan Persöfjärden och Holmsundet

Det finns några skillnader mellan Persöfjärden och Holmsundet när det gäller det "vattenkemiska omslaget" under 2004-2005 (Fig 6-1). En skillnad är att omslaget från klart till färgat vatten under sommaren 2004 kom betydligt tidigare i Holmsundet (Fig 3-2, 3-3) jämfört med Persöfjärden. En trolig orsak till detta är att provpunkt P5 ligger i Persöfjärdens utlopp och på grund av Persöfjärdens stora volym tar det relativt lång tid innan vattenkvalitetsförändringar orsakade av ändrade hydrogeokemiska förhållanden uppströms Persöfjärden får genomslag här vid dess utlopp. Det vattenkemiska omslaget var också mycket kraftigare och distinktare i Holmsundet än i Persöfjärden (P5) med större förändringar av parametervärden. Det är sannolikt att

ovanstående skillnader mellan vattensystemen skulle ha minskat om en jämförelse istället hade kunnat göras mellan Holmsundet (H4) och Provpunkt P4 i Persöfjärdens vattensystem. Tyvärr har denna punkt endast provtagits vid ett par tillfällen.

En skillnad som kan noteras mellan Persöfjärden och Holmsundet är att halterna av de flesta undersökta metaller genomgående var lägre i Persöfjärden (P5) än i Holmsundet (Tab 8-1). Endast halten av mangan var betydligt högre i Persöfjärden jämfört med Holmsundet. Vid utloppet av Furufjärden var den 13 juli 2004 halten Mn 6120 µg/l. Ett exempel på den extrema vattenkvaliteten beskriver följande berättelse från verkligheten:

I början juni 2004 pumpar en kvinna upp vatten från Furufjärden till familjens badpool vid sitt hus. Hon är glad, aldrig tidigare har hon kunnat fylla sin pool med "ett så klart och rent vatten". Tidigare "normala" år har vattnet varit tydligt brunfärgat. På samma sätt som hon har gjort en följd av år tillsätter hon två klortabletter till vattnet för att desinficera detta. Hon täcker över polen för natten. Nästa morgon när hon tar bort övertäckningen blir hon mycket förvånad, vattnet består av en "brun sörja". Denna "mystiska" omvandling som det klara vattnet genomgått beror med största sannolikhet på att det tillsatta klore har oxiderat löst mangan till svårslösliga Mn(IV)oxider och oxihydroxiföreningar.

Metaller i löst eller partikulär form ?

Genomgående i denna undersökning har metaller endast analyserats på totalhalter vilket inte ger någon information om i vilken form metallerna finns i den fria vattenmassan. Metallerna kan vara lösta som joner och/eller vara i mer eller mindre partikulär form som svårslösliga föreningar eller bundna till organiska och/eller oorganiska partiklar av olika storlek.

Vid ett tillfälle i Persöfjärden gjordes dock en enkel speciering av metallerna. De prover som togs i augusti på stationerna vid Persöfjärden är filtrerade (0,45µ). För huvuddelen av de analyserade metallerna kunde inte någon skillnad mellan filtrerat och icke filtrerat prov påvisas. För de fyra elementen aluminium, järn, krom och fosfor fanns dock en tydlig skillnad mellan halterna i filtrerat och ofiltrerat prov (Fig 6-3). Vid detta provtagningstillfälle (2004.08.13) beskriver provpunkterna från P1 till P5 en fallande pH-gradient från 5,6 till 4,5 och samtidigt sjunker färgtalet från 100 till 5 mgPt/l och COD från 12 till mindre än 1 mg/l.

I kapitel 3 visades att järn i sulfidoxidationspåverkade ytvatten samvarierade på ett diametralt motsatt sätt som "zinkgruppens" metaller dit aluminium hör. Det vill säga när vattnet blev klart (dvs låga värden på färgtal, COD, tot-P), surt (låga värden på pH, alkalinitet) och sulfatrikt steg halterna av aluminium medan järnhalterna sjönk. Samma förhållande är tydligt även i Persöfjärdens vattensystem (Fig 6-3). Här är det också möjligt att se i vilken form de båda metallerna uppträder.

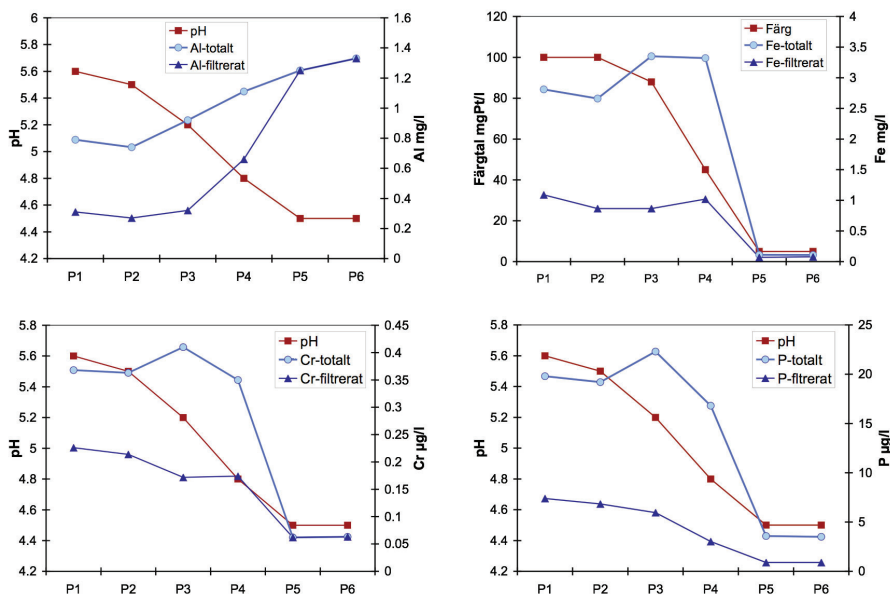
Aluminium (Al)

För aluminium fanns vid stationerna P1-P4 mer än hälften av metallen i någon partikulär avfilterbar form. När pH sjönk steg både totalhalterna och den filterbara delen. Vid punkterna 5 och 6, i det äldre klara vattnet, var allt Al löst och inget fanns i

partikulär form. Det aluminium som var avfilterbart vid stationerna med högre pH (>4,6) utgörs mest sannolikt av antingen av aluminium bundet till organiskt material (humus) eller av aluminiumhydroxid (se kapitel 9)

Järn (Fe)

Järnhalterna var vid punkterna P1-P4 relativt höga och ca 30% var i löst form och resterande 70% i partikulär avfilterbar form. Vid provpunkten 5 och pH 4,5 saknas järn nästan helt. Eftersom vattnet vid punkten 5 samtidigt är befriat från organiskt material (humusämnen) är en möjlig hypotes till utklaringen och järnets försvinnande från vattenmassan att järn och humusämnen komplexbundna tillsammans har sedimenterat uppströms provpunkterna P5-P6.



Figur 6-3. Vattenkemi i Persöfjärdens vattensystem 13 augusti 2004. Filtrerade prover (0,45µ). Provpunkter P1-P6 enligt figur 1.

Krom (Cr)

Kromhalternas fördelning över pH gradienten i provpunkterna 1-6 (Fig 6-3) är nästan identisk med järnets. Även här kan både en lös och en partikulär fraktion påvisas vid högre pH. Stora likheter mellan järn och krom har tidigare konstaterats från Holmsundets sulfidoxideringspåverkade vatten (Fig 3-3).

Fosfor (P)

Av totalfosforhaltarna vid stationerna P1-P4 är huvuddelen i partikulär form. Vid stationerna 5-6 har totalhaltarna sjunkit mycket men det finns en liten andel

partikulärt bunden fosfor kvar i vattenmassan. Den icke filtrerbara delen av fosfor utgörs förmodligen till stor del av fosfatjoner (PO_4^{3-}). I den partikulära fraktionen kan fosfor sitta bundet i organiskt material (ex humus) och/eller alger och plankton och/eller i oorganiska föreningar. I syrerika sediment påträffas ofta järn och fosfor bundet tillsammans. Eftersom överensstämmelsen mellan både fosfor och järn och mellan fosfor och humusämnen/COD (Fig 6-2, 6-3) är mycket god kan dessa resultat inte bringa klarhet i vilken form den partikulära fosfor finns som sedimenterar vid lägre pH. Någon av dessa möjligheter verkar sannolik: (1) Fosfor som ingår i organiskt material och humusämnen förloras ur vattenmassan när humusämnena lämnar vattenmassan och/eller (2) Fritt fosfor medfälls tillsammans med järn och/eller järn-humus komplex.

7 Sulfidoxidationernas bidrag till försurning

Kan det finnas andra orsaker än sulfidoxidationer till de episodiska försurningar som studerats i denna rapport med bland annat extremt höga metallhalter i vattendragen? Det är väl dokumenterat att det finns ett tydligt negativt samband mellan pH och många metallhalter i både yt- och grundvatten. Genom vittringsprocesser mobiliserar ett surare vatten i högre grad i marken mer eller mindre fastlagda metaller. I naturvatten med lägre pH finns det därför också mer lösta metaller. Detta gäller främst ”zink-gruppens” metaller (Kap 3). Därför skulle i princip en annan källa till försurningen än sulfidoxidationer kunna ge upphov till en vattenkemi liknande den i Holmsundet med bland annat förhöjda metallhalter.

Här följer en sammanställning av möjliga orsaker till försurning och därmed även förhöjda metallhalter i vattendrag och sjöar:

1. Malm-metallindustriell verksamhet
2. Deposition av luftföroreningar främst SO_2 (H_2SO_4) men även NO_x (HNO_3)
3. Skogsavverkning och bortförsel av biomassa
4. Humusämnen (humussyror) från främst myr- och barrskogsområden
5. Byggnad i sulfidjord – utgrävningar, upplag och muddringar
6. Dikning och dränering i sulfidjordsmark, idag ofta jordbruksmark
7. Landhöjningsrelaterad sulfidoxidation
8. Klimatstyrda sulfidoxidationer

I princip skulle alla dessa faktorer kunna samverka på olika sätt för att sänka pH i ett vattendrag, ingen orsak utesluter en annan. För de i denna rapport studerade vattendragen kan inte ovanstående punkt 1 vara aktuell. En viss efterforskning har också visat att inte heller punkterna 3 och 5 kan ha varit aktuella i området åtminstone inte i någon större påverkbar utsträckning.

Kan försurningen bero på luftföroreningar ?

Depositionen av luftburet svavel i det aktuella undersökningsområdet uppgår för närvarande till cirka 2,5 kg per hektar och år (SMHI 2004). I Holmsundets 6000 ha stora avrinningsområde skulle därmed 15 ton svavel deponeras per år. En enkel grov massbalans visar att den mängd svavel som transporterades ut i Holmsundet under åren 2004, 2005 och 2006 var cirka 900, 540 respektive 540 ton*. Det vill säga det antropogena nedfallet skulle under denna treårs period på sin höjd kunna bidra med cirka 2% av svavelutflödet genom Holmsundet. De stora mängderna svavel i Holmsundet kan knappast heller till någon större andel orsakas av tidigare luftdeponerat svavel som fastlagts och ”hydrologiskt fördröjts” (Laudon et al 2000) och nu åter blivit mobilt. Den huvudsakliga källan till svavlet (sulfationer i vattenmassan) och försurningen måste vara en annan än luftdeponerat svavel.

* Massbalansberäkning för 2004: Årsflödet: $0,3 \times 10^8 \text{ m}^3$, varav 2/3 i april-juni och 1/3 resten av året. Medelhalter sulfat april-juni 104 mg/l (= 35 mg S); juli-resten av året 62 mg/l (20,7 mg S)

Försurning skulle åtminstone teoretiskt kunna orsakas av salpetersyra med ett ursprung i luftdeponerade kväveoxider (NO_x , NO_3^-) och/eller kvävegödsling med ammoniumkväve (NH_4^+). I båda fallen borde förhöjda halter av nitrat och/eller totalkväve kunna registreras i samband med episoder med sänkta pH. För nitrat saknas reliabla provtagningar och analyser men för totalkväve (Fig 2-1) förefaller halterna snarast minska under åren med försurningsepisoder vilket gör det mindre sannolikt att kväveföreningar till någon större del har bidragit till en pH-sänkning.

Kan försurningen bero på humusämnen?

I många vattendrag och sjöar i Sverige har humusämnen en betydande pH-reglerande roll. Humusämnen, som utgörs av nedbrytningsprodukter från dött växtmaterial från främst skogs- och myrmark, tjänstgör som svaga syror (humussyror) och bidrar därför till en pH sänkning. Undersökningar har visat att organiska syror (humussyror) i de flesta fall svarar för de största bidragen till surstötarna på våren i norrländska vattendrag (Laudon et al 2000) och även har en betydande pH-reglerande roll i många finska vattendrag (Åström och Spiro 2005 och 2000). Eftersom både Holmsundet och Persöfjärden till vissa delar avvattnar myr och barrskogsområden och ofta även har höga halter av humusämnen (färgtal, COD) skulle man vänta sig att de har en tydlig pH-sänkande roll i de båda vattensystemen. Men de redovisade resultaten (Fig 2-2, 2-3, 3-1, 3-2, 6-1 och 6-2) visar samstämmigt att så inte är fallet. Färgtal och COD uppvisar en tydlig positiv korrelation med med pH och alkalinitet. Med högre färgtal stiger pH! Organiska humusämnen förefaller därmed närmast ha en viss buffrande och pH-höjande roll.

Det finns ett måttillfälle som talar emot ovanstående slutsats. I Holmsundet i september 2004 var halter av COD (26 mg/l), färg (240 mg Pt/l) och totalfosfor (26 µg/l) relativt höga trots ett lågt pH(4,9) och avsaknad av buffertkapacitet. Sulfathalten var vid detta tillfälle 69 mg/l. När liknande försurade tillstånd har rått under våren/försommaren 1990, 1996, 2003 och 2004 har motsvarande värden varit COD <8 mg/l, färgtal <50 mg Pt/l, totalfosfor <8µg/l och sulfathalter > 90 mg/l. Här i september skulle det kunna vara så att humusämnenas bidrag till de låga pH-värdena är större än tidigare på sommaren.

Det genomgående starka positiva sambandet mellan sulfat och pH antyder dock att det vanligtvis inte är svaga organiska syror utan den betydligt starkare svavelsyran som orsakar försurningsepisoderna i de undersökta vattendragen. Av de tidigare redovisade möjliga orsakerna till försurningen återstår punkterna 6, 7 och 8.

Kan försurningen bero på dikningar i jordbrukslandskapet?

Många finska undersökningar har visat att dikningar, främst övergången till djupare täckdikningar i jordbrukslandskapet, kraftigt har påverkat graden av sulfidoxidationer och dess effekter i avrinnande vattendrag (Boman et al. 2008, Åström och Spiro 2005). Sulfidoxidationseffekterna har orsakats av dikningarnas grundvattensänkande verkan. Dikningarnas påverkan på sulfidoxidationer och vattendragens kemi anses vara störst en tid efter dikningen för att sedan avta med tiden (Österholm och Åström 2004). Både Holmsundet och Persöfjärden avvattnar till en viss del jordbruksmark

som på brukligt sätt till största delen är täckdikad men det förefaller inte ha förekommit några nya dikningsföretag i de aktuella områdena som tidsmässigt föregått de registrerade försurningsepisoderna. Därför är inte dikningar ansvariga för de försurningsepisoder eller den stora vattenkemiska variation som redovisats för de här undersökta vattendragen. Däremot har dikningarna med stor sannolikhet medfört att den genomsnittliga försurningen och det totala metallläckaget har ökat under en viss tidsperiod.

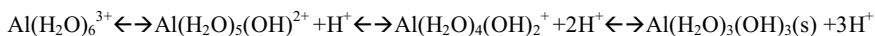
Klimatstyrda sulfidoxidationer och försurning

Den enda orsak som återstår till försurningen och det stora bidraget av svavel är de sulfidbärande jordarna i avrinningsområdet och de klimatstyrda sulfidoxidationer som äger rum i dessa. I ett längre perspektiv kan följande förhållanden sägas vara huvudansvariga för de sulfidoxidationer som äger rum idag:

- *Landhöjningen.* Utan denna hade inte dagens kustnära landområden utgjorts av gammal havsbotten där stora arealer utgörs av sulfidrika sediment. Den idag pågående landhöjningen skapar förutsättningar för att nya områden torrläggas på naturlig väg eller påskyndas genom dikningsföretag och därmed utsätts för oxidationer.
- *Klimatet.* Klimatet på våra breddgrader kännetecknas av mycket varierande väder och nederbördsförhållanden vilket medför att grundvattennivåerna varierar mycket inom och mellan år. Vid en långsiktigt jämn grundvattennivå hade förmodligen sulfidoxidationseffekterna relativt snabbt avtagit för att så småningom helt utebli.

De skillnader i hydrogeokemiska förutsättningar för sulfidoxidationer som nederbörd och grundvattennivåer skapar mellan olika år kan belysas med en jämförelse mellan året 1994 då grundvattennivåerna var relativt höga (Fig 4-2) och episodåret 2004 i Holmsundet. 1994 (april – augusti) är det år då Holmsundet har haft de lägsta halterna av sulfat och samtidigt ett högt medel-pH = 7 (Fig 11-1). En grov massbalansberäkning för detta år visar att cirka 300 ton S strömmade ut genom Holmsundet det vill säga endast en tredjedel av svavelmängden under episodåret 2004 men samtidigt 20 gånger så mycket som den årliga depositionen av svavel i avrinningsområdet.

Ytterligare en bidragande orsak till sjunkande pH vid episoderna kan vara att de metalljoner (Al^{3+} Fe^{3+}) som mobiliseras vid sulfidoxidationerna förekommer i hydratiserad och därmed protongivande form :



Hur stort bidrag de hydratiserade metalljonerna utgör i episodernas låga pH är inte känt eller studerat i denna rapport.

Sulfidoxidationernas bidrag till försurning har undervärderats?

De försurningsepisoder som främst har beskrivits från Norrländska vattendrag (Laudon et al 2000) har inträffat i samband med högflödesperioder på våren och hösten. Vid dessa tillfällen har luftföroreningar endast bidragit till en mindre del av pH-sänkningen. De största bidragen anses ha kommit från naturliga källor främst i form av organiska syror samt från den utspädning som följt på de höga flödena vilket därmed sänkt buffertkapaciteten (Laudon et al 2000). I Holmsundet har det mest försurade vattnet dock inte förekommit under de högsta flödena i maj utan i relativt måttliga flöden i juni (Kap 2). I de undersökta vattendragen har bidraget till försurningen varit marginellt från luftföroreningar, organiska syror samt utspädning. Det finns anledning att tro att i kustnära vattendrag och sjöar i Norr- och Västerbotten har bidraget från sulfidoxidationer undervärderats när försurningsproblematik har behandlats. Förhoppningsvis kan föreliggande rapport bidra till att förändra detta.

8 Metaller till fjärdar och hav

Det finns många uppgifter om att mindre vattendrag efter Norr- och Västerbottenskusten under 1900-talet har haft mer eller mindre uppmärksamade episoder av synbara vattenkvalitetsförändringar där främst en utklarning av vattnet har skett, ibland kombinerat med fiskdöd. Det finns få undersökningar (referenser) som visar på vattnets kemiska status vid dessa tillfällen exempelvis vilka koncentrationer av olika metaller som förekommit. Tidigare kapitel har visat att metallhalterna i Holmsundet och Persöfjärden under perioden 2003-2006 har varit mycket höga relativt olika bedömnings- och referensnivåer (Fig 3-3). De större älvarnas vattenkemi är sedan tidigare bättre undersökta (Ingri 1996). En vattenkemisk sammanställning av koncentrationer för några parametrar från Holmsundet, Persöfjärden och Kalix älv visas i tabell 8-1. De uppmätta halterna av olika metaller i Holmsundet och Persöfjärden är cirka 10 – 400 gånger högre än i Kalix älv.

Tabell 8-1 Vattenkemi i Holmsundet, Persöfjärden och Kalix älv

	Holms¹ 2003-06 medelv	Holms² 2004-05 min-max	Persöfj³ 2004-05 min-max	Vatten- drag⁴ Norrbott	Kalix älv⁵ 1991-92
SO ₄ ²⁻ mg l ⁻¹	74	47-140	42-85	24	4,8
pH	5,7	4,5-6,9	4,5-6,0	6,79	6,5-7,3
COD mg l ⁻¹	18,8	5-30	1-6,8	4,3 ⁶	4,3 ⁶
Färg mg Pt ⁻¹	250	25-500	5-100	-	-
Al mg l ⁻¹	1,57	0,54-4,8	0,24-1,3	0,024	0,066
Cd µg l ⁻¹	0,15	0,05-0,56	0,06-0,31	0,004	-
Co µg l ⁻¹	12,0	6-36	3,1-21	0,030	0,04
Cr µg l ⁻¹	1,05	0,5-1,6	0,06-0,84	0,18	-
Cu µg l ⁻¹	3,80	2,1-8,2	0,9-1,6	0,30	0,09
Fe mg l ⁻¹	4,13	1,1-9,7	0,11-2,84	0,072	0,033
Mn mg l ⁻¹	0,87	0,61-1,9	1,18-4,31	0,003	0,010
Ni µg l ⁻¹	21,3	11-52	7,8-29	0,20	0,05
Pb µg l ⁻¹	0,46	0,1-0,8	0,06-0,54	0,05	-
Zn µg l ⁻¹	53,1	20-110	15-72	0,5	0,86

¹ Holmsundet från 19 prov totalhalter. ² Holmsundet från 12 prov totalhalter.

³ Persöfjärdens utlopp från 7 prov totalhalter.

⁴ Percentil 50 (Riksinventering 2000 b). ⁵ Flödesviktade totalhalter vid Kamlunge (Ingri 1996). ⁶ TOC mg/l.

Större metallflöden från små vattendrag än från stora fjällälvar

För Kalix älv har det varit möjligt att beräkna hur stora mängder metaller (i ton) som transporteras ut till Bottenviken (Ingri 1996). Det skulle vara av stort intresse att kunna uppskatta bidraget av metaller från de mindre kustnära vattendragen i Norr- och Västerbotten och ställa detta i relation till bidraget från de stora älvorna.

En grov uppskattning av metalltransporten från Holmsundet, Persöfjärden och Kalix älv visas i tabell 8-2. Trots att det totala årsflödet från de kustnära vattendragen är litet jämfört med Kalix älv kan metalltransporten från Persöfjärden vara av samma storlek (Ni, Zn) eller överstiga (Co, Mn) den i Kalix älv. Det betyder att metalltransporten från små avrinningsområden med sura sulfatjordar kan vara lika stor som från fjällälvar med mer än 100 gånger så stort avrinningsområde. Uppgifter om kadmiumhalter i Kalix älv saknas.

Tabell 8-2. Metalltransport (ton/år) i Holmsundet, Persöfjärden och Kalix älv

Vattendrag	Flöden m ³ /år	Al	Co	Mn	Ni	Zn
Holmsundet*	0.3 x 10 ⁸	105	0.71	36	1.1	2.7
Persöfjärden*	1 x 10 ⁸	109	1.7	360	2.4	5.8
Kalix älv**	100 x 10 ⁸	852	0.60	194	3.2	8.5

Alla värden som totala massan i ton/år (ej filtrerade prov)

*För år 2004.

** För perioden september 1991-september 92, data från Ingri (1996).

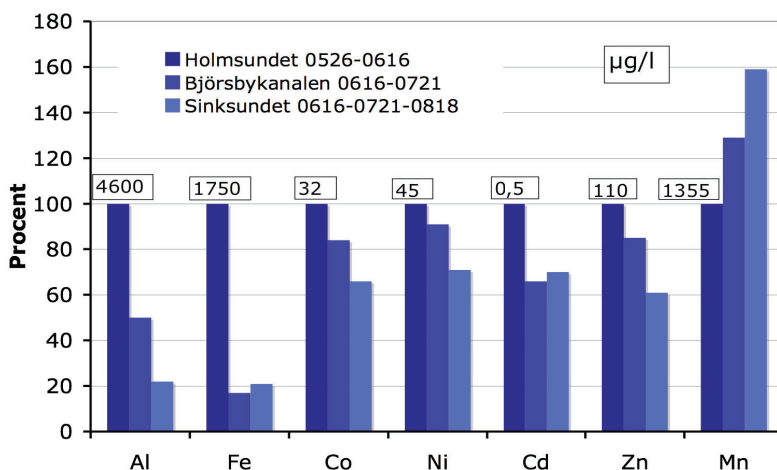
Årsflödet för Holmsundet beräknat från Andreasson 1996 och Hübnette 1998 och för Persöfjärden från Länsstyrelsen Nb 1980. Beräkningar av metallernas totalmängder i ton är grova uppskattningar. För Holmsundet har en enkel flödesviktning gjorts som grundar sig på att under normala förhållanden kommer cirka 75% av flödet under april-juli (3 prov) och 25% under resterande månader (3 prov). För Persöfjärden har medelvärdet för tre tillgängliga prov för 2004 (juni, august och september) nyttjats.

I Norr- och Västerbotten finns 32 huvudavrinningsområden (>200 km²). Av dessa är 9 älvar av liknande typ som Kalixälven med avrinningsområdets större än 2000 km². Dessa stora älvar avvattnar huvudsakligen moränjordar över högsta kustlinjen (HK) där avsaknaden av sulfidjordar leder till ytvatten med låga metallhalter. Åtta mindre älvar (avrinningsområden 500-2000 km²) har en stor del av sitt avrinningsområde under HK och skulle därför kunna ha ett förhöjt metallflöde. 14 mindre vattendrag (200-500 km²) är av samma typ och storlek som Persöfjärden och kan därför ha metallflöden i paritet med denna. Hela kustremsan kantas av ett stort antal mindre avrinningsområden (< 200 km²) av liknande typ som Holmsundet.

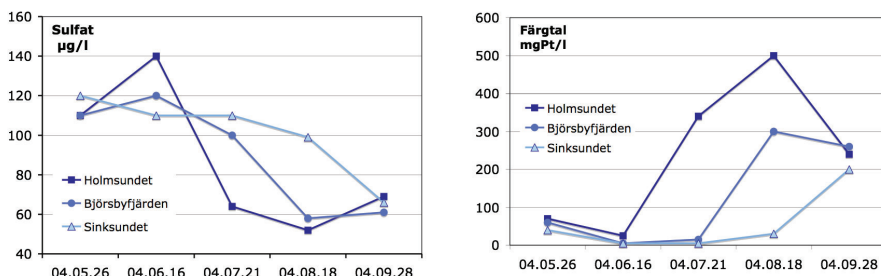
I en sammanställning och jämförelse (Roos och Åström 2006) mellan finska och svenska vattendrag som mynnar i Bottenhavet och Bottenviken är medelhalterna av Cd, Ni och Zn mångfalt högre i de finska. Men i denna undersökningen representeras Norr- och Västerbotten av nio större vattendrag med avrinningsområden större än 1600 km². Trots att den areella fördelningen av sura sulfatjordar inte är känd i detalj i Norr- och Västerbotten indikerar resultaten i föreliggande studie att det stora antalet kustnära avrinningsområden i norra Sverige totalt kan utgöra en betydande men hittills okänd källa för metaller till Bottenviken och Östersjön.

Var tar metallerna vägen? Är fjärden en fälla eller källa för metaller?

Stora mängder metaller transporterades ut genom Holmsundet 2004. Var tog dessa metaller vägen? Transporteras olika metaller olika långt? I ett försök att besvara dessa frågor har en undersökning för att beräkna metallretentionen av de metaller som transporterades ut i Björnsbyfjärden 2004 gjorts. Resultaten visas i figur 8-3. Här har den vattenkropp som transporterades ut genom Holmsundet (H4) i slutet av maj till mitten av juni följts till två stationer Björnsbykanalen (H5) och Sinksundet (H6) ca 1,2 km respektive 3 km från Holmsundet. Eftersom vattenpaketet expanderar och späds ut på sin väg genom fjärden har medelvärden av flera mätillfällen på varje station nyttjats. En viss kunskap om hur vattenomsättningen har ägt rum har erhållits från bland annat variationer i sulfathalter och färgtal på de tre stationerna (Fig 8-4). Här är det möjligt att grovt följa det sulfatrika och klara vattnets väg som strömmar ut i fjärden från Holmsundet i början av sommaren. Eftersom alla metaller har behandlats provtagningsmässigt och metodiskt lika är skillnaderna mellan metallerna reella och intressanta. En jämförelse mellan metallerna (Fig 8-3) visar på tydliga skillnader.



Figur 8-3. Metallretention i Björnsbyfjärden 2004. Björnsbykanalen-H5 ligger 1,2 km och Sinksundet-H6 3 km utströms Holmsundet-H4. Medelvärden av halterna 26 maj och 16 juni i Holmsundet har för alla metaller normaliserats till 100 %. Björnsbykanalens och Sinksundets värden grundar sig på medelvärden för två respektive tre mätillfällen.



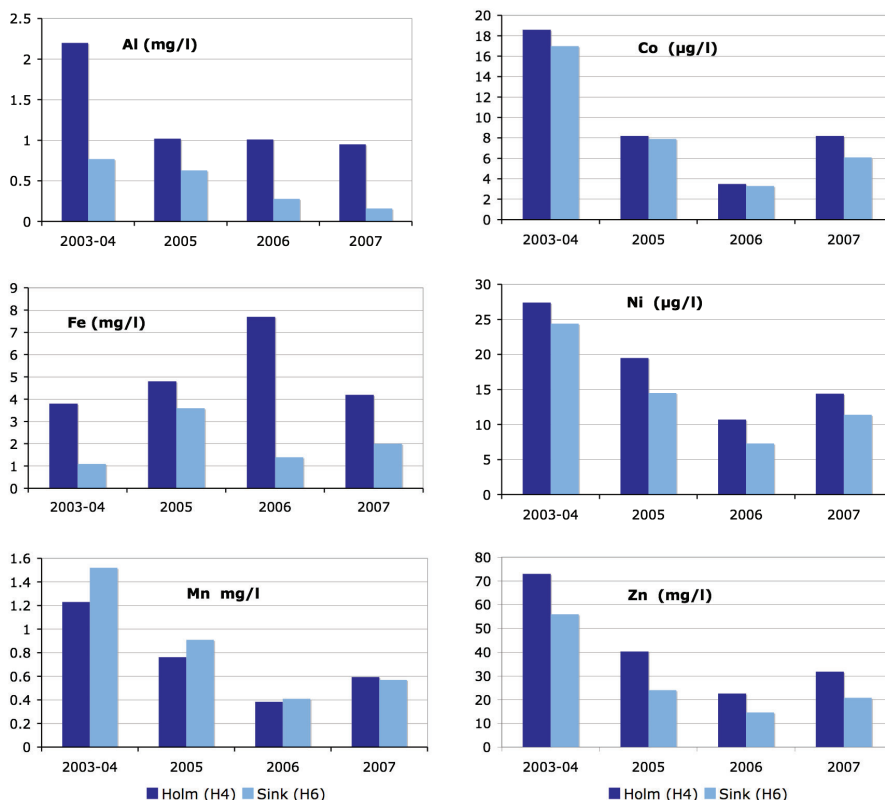
Figur 8-4 Vattenkemi i Björnsbyfjärden 2004. Halter av sulfat och färgtal vid de tre provpunkterna Holmsundet (H4), Björnsbyfjärden (H5) och Sinksundet (H6).

På sin väg genom Björnsbyfjärden har Al och Fe försvunnit från den fria vattenmassan i betydligt högre grad än Co, Ni, Cd och Zn. Mangan har däremot tillkommit. En rimlig tolkning av resultaten är att fjärdens sediment under denna period tjänstgör som en tydlig fälla för Al och Fe och som en mindre tydlig fälla för Co, Ni, Cd och Zn. Samtidigt skulle fjärdens sediment fungera som en källa för Mn. Resultaten får inte övertolkas. Sedimentationsprocesser behöver inte vara den enda orsaken till att metallhalter minskar på sin väg genom systemet. En annan orsak är att när det metallhaltiga vattnet från Holmsundet flödar ut i fjärbassängernas äldre vatten kommer det att spädas ut mer eller mindre mycket. Vid det låga pH som rådde vid stationerna vid detta tillfälle är det sannolikt att Co, Ni, Cd och Zn befinner sig i en icke partikulär form (se kap 5) som lösta katjoner och därför endast har sedimenterat i låg utsträckning eller inte alls. Om vi antar att ingen sedimentation av Co, Ni, Cd och Zn har skett betyder det att utspäningseffekter skulle svara för ca 30 % av haltminskningen för dessa metaller (Fig 8-3). Det betyder i så fall att för Al och Fe har cirka 50 % hunnit sedimentera fram till Sinksundet. Samtidigt innebär antagandet att mängden mangan som fanns i vattenmassan från Holmsundet har fördubblats på sin väg genom Björnsbyfjärden genom ett tillskott av mangan från sedimenten.

Resultaten stämmer väl överens med en studie av sedimenten i samma vattensystem som utfördes under vårvintern 2006 (Ottoson och Ström 2007) som visade att Fe och Al (tillsammans med Cr och Pb) sedimenterar i högre utsträckningen än andra metaller. Anledningen antogs vara att dessa metaller kommer in via Holmsundet i partikulär form och därför sedimenterar lätt. Resultaten för Mn avvek mycket från Fe och Al. En mycket grov uppskattning visade att metallmängderna i sedimentens översta centimeter av Al, Fe och Mn motsvarade respektive ca 47, 28 och 2,6 års inflöde från Holmsundet. Observera att "antal år", som är beräknat från metallernas halter i Holmsundet 2005, inte är ett realistiskt tidsmått på sedimentationen utan är infört för att jämföra storleksskillnader mellan de olika metallernas sedimentation. Motsvarande resultat för Co, Ni, Cd och Zn var 7, 5, 8 och 7 års inflöde. Resultaten från sedimentanalyserna visar med andra ord en mycket god överensstämmelse med de i föreliggande studie funna metallretentionerna.

En årsvis sammanställning av metallhalterna vid Björnsbyfjärdens "inlopp" (H4) och "utlopp" (H6) för perioden 2003-2007 visas i figur 8-5. I denna studie har inga försök

gjorts att följa och provta samma vattenmassa på dess väg genom fjärden. Alla metaller har dock provtagits vid samma tillfällen varför eventuella skillnader mellan metallerna ger intressant kunskap. Även dessa resultat styrker hypotesen att Björnsbyfjärden tjänstgör som en fälla för aluminium och järn, en mindre tydlig fälla för kobolt, nickel och zink medan fjärden snarast utgör en källa för mangan.



Figur 8-5. Metallhalter i Björnsbyfjärden 2003-2007. Holmsundet (H4) svarar för det huvudsakliga inflödet till Björnsbyfjärden. Sinksundet (H6) som ligger 3 km nedströms Holmsundet utgör Björnsbyfjärdens utlopp till Sinkfjärden. Varje stapel motsvara ett medelvärde för 7 (2003-04), 6 (2005), 5 (2006) och 5 (2007) stycken prover. Den sena oktober-provtagningen 2006 är utelämnad.

Sammanställningen visar också att de klart högsta halterna av alla metaller utom järn passerade i fjärden under episodåren 2003-2004. För Mn, Co, Ni och Zn avtog sedan successivt halterna under 2005-2006 för att åter bli något högre halter under 2007. Orsaken till haltökningen under 2007 skulle kunna vara ett resultat av den nederbördsfattiga sommaren 2006 och därmed sulfidoxidationer i avrinningsområdet som också gav sig till känna redan under oktober samma år (Figurer 3-3, 3-4) men även den påföljande våren och sommaren 2007. Observera att i figur 8-5 inkluderas

inte oktobermätningarna i medelhalterna för 2006 på grund av att oktobermätningar saknas för de andra åren.

Järn skiljer sig tydligt från de andra metallerna. De lägsta halterna passerade under episodåren 2003-2004 och de högsta 2006 när de andra metallernas halter var lägst. Resultaten stämmer väl med tidigare funna resultat (kap 3, fig 3-4) att järnhalterna stiger med högre pH, färgtal och COD.

Stora skillnader mellan metallernas transportmönster i fjärdarna.

Här följer en diskussion över de olika metallernas omsättning och transportmönster i Björsbyfjärden men även mer generellt i landhöjningspåverkade kustnära skärgårdsområden vid norra norrlandskusten.

Järn fastläggs hårt och länge

Resultaten visar att Björsbyfjärden tillförs vatten från Holmsundet med höga halter av järn. Halterna är högre mellan episoder då vattnet har högre pH, COD, färgtal och fosforhalter. Det vill säga mer järn transporteras ut i estuariet under normala förhållanden med avseende på väder, nederbörd, grundvattennivåer och vattenkvalitet än under episoder. Huvuddelen av järnet fastläggs i Björsbyfjärden där förhållandevis höga halter också är funna i sedimenten (Ottosson och Ström 2007). Detta strider mot resultat från Finland där mycket små mängder järn kan hittas i sedimenten i en fjärd som mottar vatten sura sulfatjordar (Nordmyr et al 2007). Orsaken till detta skulle vara att järnet redan är hårt fastlagt i sulfatjordarna som järnoxidhydroxider och därför inte kommer ut i någon större utsträckning i vattendragen (Åström och Spiro 2000). Resultaten från Holmsundet och Persöfjärden tyder dock på att relativt stora mängder järn utlakas från sulfidlerorna främst vid normala nederbördsförhållanden, grundvattennivåer och pH värden ($\text{pH} > 6$). De starka positiva korrelationerna mellan järn och färgtal ($r_s = 0,92^{**}$) och COD ($r_s = 0,68^{**}$) visar att järnet med stor sannolikhet transporteras komplexbundet tillsammans med organiskt humusmaterial. En annan möjlighet är att järn åtminstone delvis transporteras som järnoxidhydroxider.

Då järn fastläggs/fälls i Björsbyfjärden sker det förmodligen som olika Fe-humuskomplex och/eller järnoxidhydroxiföreningar. När järnet fälls och sedimenterar är det sannolikt att även fosfor medfälls samtidigt. Så länge sedimenten är aeroba kommer fosfor att ligga i sedimenten komplexbundet till järn. Under de stundtals anaeroba förhållanden som råder i Björsbyfjärden (Erixon 1996, Ottosson och Ström 2007) bildas järnsulfider som binder fast järnet i sedimenten för längre perioder. Även järn som fastläggs i ytliga sediment under aeroba förhållanden kommer med tiden att mer eller mindre konstant bindas till sulfider när sedimentytan stiger på grund av pålagring av nytt material. I samband med sulfidbildningen återförs lösligt fosfat till vattenmassan vilket kan bidra till ökad bioproduktion och öka risken för anaeroba förhållanden i samband med biomassans mineralisering vilket i sin tur ytterligare ökar förutsättningarna för att järn fastläggs som sulfider. Med nuvarande landhöjningstakt kommer järnet i många fall att låsas fast i sedimenten i 100-tals år. I en framtid när bottensedimenten på grund av landhöjningen övergår till landliggande sulfidrika sediment (svartmocka) som kommer att utsättas för oxidation mobiliseras åter järnet och kan via vattendragen transporteras ytterligare en kortare eller längre sträcka mot havet innan det åter deponeras.

Aluminium fastläggs, men hur?

Resultaten visar att Björnsbyfjärden tillförs vatten med relativt höga halter aluminium från Holmsundet. Halterna var högst under episoden 2003-04 då pH, COD och färgtal var lägst. Huvuddelen av Al förefaller att fastläggas redan i Björnsbyfjärden där höga halter också ligger i sedimenten (Ottosson och Ström 2007). Under episodåret med ett klart vatten med lågt pH (< 4,6) har Al förmodligen transporterats i någon löslig kationform (ex Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$) vilket överensstämmer med Åström och Corin (2000). I vilken form Al har fastlagts i Björnsbyfjärden är dock osäkert. En förklaring, enligt Nordmyr et al 2007 skulle kunna vara att lösligt aluminium (Al^{3+}) i fjärden bildar komplex med organiska humusämnen som flockar ut och sedimenterar. Att det är humusämnen som "fäller" aluminium styrktes i den undersökningen av att Al var starkt kopplade till organiskt material i fjärdsedimenten. Ovanstående förklaring överensstämmer dock inte helt med resultaten i denna undersökning. Aluminiums negativa och mycket svaga korrelationer med färgtal ($r_s = -0,45$) och COD ($r_s = -0,26$) kan tolkas som att aluminium i mycket låg grad bildar komplex med organiskt material. Fastläggningen skulle därför kunna bero på att när löst aluminium når Björnsbyfjärdens något högre pH (>5) bildas $\text{Al}(\text{OH})_3$ som sedimenterar, en process som samtidigt gynnas av fjärdens lugnare vattenrörelser. Aluminiums transport- och sedimentationsmönster behandlas ytterligare i kapitel 9.

Mangan växlar mellan att fastläggas och mobiliseras

Resultaten visar att Björnsbyfjärden tillförs vatten med relativt höga halter mangan från Holmsundet. Halterna stiger under episoderna och därmed med lägre pH, COD och färgtal. Björnsbyfjärden tjänstgör som en källa för mangan under den undersökta perioden dvs större mängder lämnar fjärden än vad som tillförs via Holmsundet.

Eftersom den totala uttransporten av Mn från en fjärd för en lång tidsperiod inte kan vara större än totala inflödet och vad som finns tillgängligt i sedimenten antyder resultaten att fjärdens sediment har växlat från att vara en källa till att nu vara en fälla. Bara för hundra år sedan hade den idag nästan avsnörda Björnsbyfjärden en betydligt öppnare kontakt med utanförliggande hav (Bottenviken). Under detta skede och de goda syreförhållanden som då rådde i fjärden kan den ha varit en fälla för Mn. Från Holmsundets vattensystem tillfördes då liksom idag mangan till fjärden som Mn^{2+} och mangan(IV)oxider som sedimenterade och fastlades som manganoxider och/eller manganoxyhydroxider. Ett manganförråd byggdes upp i sedimenten. Inga resultat i denna undersökning tyder på att mangan samvarierar positivt med organiskt material och därför har fällt till sedimenten som Mn-humuskomplex. Åström och Corin (2000) konstaterar också att Mn inte binds till organiskt material. Idag har den nästan helt avsnörda Björnsbyfjärden tappat havets ventilerande effekt (Erixon 1996) och erhållit näringsrikare vatten med en hög bioproduktion och stundtals anaeroba bottensediment. (Erixon 1996, Ottosson och Ström 2007). I de anoxiska sedimenten kommer nu en del mangan att gå i lösning som Mn^{2+} och transporteras längre ut i vattensystemet. Landhöjningen har medfört att fjärden har övergått från att vara en fälla till att bli en källa för mangan.

I det successionsstadie som Björnsbyfjärden befinner sig idag kan mangan under perioder med aeroba förhållanden fastläggas mer eller mindre tillfälligt som mangan (IV)oxid. Under andra tider på året med anaeroba bottenförhållanden efter hög

bioproduktion och mineralisering och/eller isläggning med stagnanta vattenmassor reduceras mangan och sedimenten läcker Mn^{2+} . Eventuellt kan även det låga pH som episoder av sulfidoxidationer skapar i fjärdens vatten leda till att reducera och frisläppa Mn^{2+} från sedimenten.

Mangans transport och fastläggning genom fjärdsystemet skiljer sig mycket från järnets. När reducerande förhållanden blir vanligare i sedimenten, som i fjärder som håller på att förlora kontakten med havet, ökar sannolikheten att järnet blir permanent fast för långa perioder medan mangan istället lämnar sedimenten går i lösning och transporteras vidare.

En intressant jämförelse mellan de två kustnära vattendragen, Holmsundet (H4) och Persöfjärden (P5) är transporten av Al och Mn (Tab 8-2). Medan Al-transporten är av samma storlek är transporten av Mn tio gånger större för Persöfjärden än för Holmsundet. En sannolik orsak till detta, enligt ovanstående resonemang, kan vara att Persöfjärdens sediment i fjärdens nuvarande successionsstadium med avseende på landhöjningen, utgör en källa för mangan.

Kadmium, kobolt, nickel och zink transporteras långt

Resultaten visar att Björnsbyfjärden tillförs vatten med relativt höga halter Cd, Co, Ni och Zn från Holmsundet. Halterna stiger under episoderna och därmed med lägre pH, COD och färgtal. Huvuddelen av metallinnehållet passerar igenom Björnsbyfjärden utan att fastläggas. Genomgående i hela denna rapport visar dessa fyra metaller ingen association/korrelation med humusämnen och organiskt material och har därför antagligen transporterats i katjonform genom fjärden. Överensstämmelsen är god med resultat från Åström och Corin (2000) och Nordmyr et al (2007) som också visar att dessa metaller transporteras betydligt längre än järn och aluminium och eventuellt medfaller tillsammans med mangan.

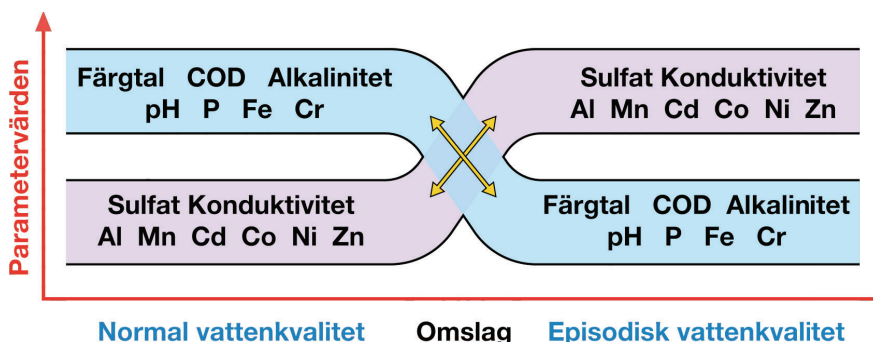
Sulfidoxidationernas ekotoxikologiska effekter ökar i framtiden?

Om ovanstående förklaringar/hypoteser gäller innebär det att de i detta kapitel behandlade metallerna, på grund av landhöjningen och de hydrobiogeokemiska förändringar den skapar, med tiden kommer att transporteras allt längre ut mot Bottenviken. Transporthastigheten varierar mellan olika metaller. Det är inte osannolikt att de beskrivna landhöjningsstyrda cykliska utlaknings- och fastläggningsprocesserna innebär att en anrikning av metaller på sikt sker så att allt högre halter av metaller kommer att finnas i framtiden i de kustnära vattendragens och havsområdenas sediment och vattenmassor. Ett förhållande som gör att de ekotoxikologiska effekterna av sulfidoxidationer kan komma att öka med tiden. En hypotes och uppgift väl värd att ta sig an för framtida forskning.

9 Det vattenkemiska omslaget vid episoderna.

I detta avsnitt kommer de underliggande kemiska orsakerna till den stora vattenkemiska variation som har kunnat registreras i Holmsundet, exempelvis den snabba utklaringen av vattnet som har skett vid episoderna, att behandlas.

Den långa mätserien visar att Holmsundet vanligtvis har ett mer eller mindre välbuffrat, näringsrikt och humusfärgat vatten. Vid vissa tillfällen i samband med låga grundvattennivåer och därmed sulfidoxidationer i avrinningsområdet har den "normala" vattenkvaliteten bytts ut mot ett försurat, näringsfattigare och extremt klart vatten. Det "vattenkemiska omslaget" och de förändringar i parametervärden som skett vid dessa episoder åskådliggörs schematiskt i fig 9-1. Observera att även den "normala" vattenkvaliteten med sina jämförelsevis höga halter av metaller och svavel (Kap 4 och 7) visar att Holmsundets vatten även under interepisoder är klart påverkat av avrinningsområdet sulfidleror. Figuren skall inte tolkas som att vattenkvaliteten antingen är normal eller episodisk, intermediära kvaliteter förekommer.



Figur 9-1 Det vattenkemiska omslaget. En schematisk framställning av de vattenkemiska förändringar som uppstår och de parametersamband som finns vid episoder orsakade av klimatstyrda sulfidoxidationer.

En faktor, förutom meteorologiska och hydrologiska, som bestämmer Holmsundets vattenkvalitet vid H4 är den areella fördelningen av olika marktyper som ligger uppströms provpunkten. I Holmsundets avrinningsområde är ca 20 % uppodlad åkermark, 65 % barr- och lövskog och 10 % vattenyta och myrmark (Hübinette 1998). Den uppodlade marken liksom lövskogsområdena vilar på finkorniga sulfidsediment medan barrskogarnas mark utgörs av podsoljordar på morän och grövre jordarter. Olika vattenkvaliteter strömmar sannolikt ut från dessa marker vid olika tidpunkter. I denna undersökning har ingen vattenprovtagning gjorts i avrinningsområdet som skulle kunna klarlägga vilka olika vattenkvaliteter det handlar om för de olika marktyperna. I ytvattnet kommer olika vattenkvaliteter att mötas och

blandas på sin väg mot Holmsundet (H4). Den vattenkvalitet som uppträder i Holmsundet är sannolikt inte en direkt avspeglning och summering av vattenkvaliteten i de olika marktypernas utströmningsområden. Kemiska reaktioner och interaktioner, som redoxprocesser, löslighetsförändringar och komplexbildningar, kan ske mellan komponenterna i vattenfasen vilket medför att dessa kan fällas, flockas ut och sedimentera. Samtidigt kan vattenmassan få nya tillskott av ämnen från sedimenten eller avrinning från land. Trots dessa komplexa och svårtolkade vattenkemiska förhållanden görs här ett försök att skissa några förklaringsmodeller till det vattenkemiska omslag som äger rum vid episoderna samt de olika ämnenas involvering i denna process.

Humusämnen flockas ut

Det är främst organiska humusämnen som bidrar till att naturvatten erhåller en rödbrun färg. Graden av färg och därmed mängden humusämnen i vattnet kan mätas med parametern färgtal. Det är rimligt att anta att de höga halter humusämnen/organiskt material som i normalfallet finns i Holmsundet främst har sitt ursprung från avrinningsområdets barrskogar och myrmarker. Årstid, nederbörd och flöden påverkar halterna av dessa ämnen men torra grundvattensänkande perioder har förmodligen inte alls samma stora effekt på vattenkemin i vattendrag från barrskogsmark som från sulfidjordsmark. Barrskogens podsolmarker är väl genomluftad och saknar sulfider vilket medför att inga pH-sänkande reaktioner kan ske här. Det är mycket möjligt att mängden frisläppta humusämnen ökar under nederbördsrika perioder genom utlakningsprocesser i podsolmarken men här har antagits att ungefär lika stora mängder humusämnen tillförs vattendragen de olika åren. Antagandet innebär att utklarningen av vattnet vid episoderna måste ha ägt rum i vattenmassan på dess väg från utströmningsområdena till Holmsundet (H4).

Vilka mekanismer är det då som renar vattnet från organiskt material (humusämnen) på dess väg från utströmningsområdena till Holmsundet? Orsaken till det episodiska vattenkemiska omslaget i Holmsundet, med bland annat en utklarning av vattnet som följd, måste vara ett resultat av den vattenkvalitet som det utströmmande vattnet har från de sulfidrika jordarna i avrinningsområdet efter kraftigare/långvarigare sulfidoxidationer i dessa. Det utströmmande vattnet har då kraftigt förhöjda halter av protoner (lågt pH), sulfat och metallerna Al, Cd, Co, Mn, Ni och Zn. I vilken utsträckning järn frisläpps vid dessa tillfällen råder det stor osäkerhet om, vilket kommer att behandlas senare.

Utklarningen av vattnet är ett uttryck för att organiskt material (humusämnen) i löst eller kolloidal form genom fällnings- eller flockningsreaktioner blir mindre lösligt och sjunker mot botten i vattensystemet. I reningsverk utnyttjas flockningsprocesser för att rena råvatten från exempelvis humusämnen genom tillsats av främst aluminium- och järnsalter (Hanaeus 1995). Fenomenet, där humusämnena flockas samman till större oftast synbara millimeterstora lösa partiklar (flockar), kan också uppträda i naturvatten. I undersökningsområdet bland annat vid Persöfjärden station P4 observerades tydliga flockningsfenomen 13 augusti 2004. Liknande iakttagelser finns beskrivna hos Åström och Spiro (2000 och 2005)) som anger trevalensiga metalljoner av Al, Fe och Mn från sura sulfatjordar som den främsta orsaken till flockningsprocesser.

Järnets roll vid utflockningen av humusämnen

I Holmsundet går halterna av järn tydligt ner vid episoderna vilket skulle kunna vara ett tecken på att halterna av Fe även sjunker i utströmningsområdena vid episoderna. Det kan också vara så att järn som är en direkt reaktionsprodukt vid sulfidoxidationen frisläpps som lösligt järn, Fe(II-III), och ökar halterna/mängderna av järn. Om det senare är fallet så måste en stor del av vattnets järninnehåll förloras på sin väg mot Holmsundet. Liknande kemiska mekanismer som orsakade att vattnets kvalitet förändrades på sin väg genom Björnsbyfjärden (Kap 8) kan vara ansvariga för att vattnets kvalitet förändras från utströmningsområdena till Holmsundet.

Alla resultat i denna rapport visar en mycket stark och positiv samvariation mellan färgtal/COD och totaljärn (Fig 3-4) vilket tyder på en stark affinitet mellan järn och organiskt material. Mycket talar för att järn i någon form har transporterats och sedimenterat komplexbundet till organiskt material. Halterna av järn och organiskt material har stigit med högre pH. Detta tyder på att järn-humuskomplexen vid högre pH verkar som en stabil kolloid och därför håller sig lösliga i vattenmassan. Vid $\text{pH} < 5$ har parametrarna färgtal, COD och järn nått sina lägsta värden. Detta tyder på att kolloiden har instabiliserats vid lägre pH och en utflockning har skett, vilket inneburit att järnhumuskomplexen kommit att sedimentera mot botten och en utklarning av vattnet har skett. Detta är rimligen mer märkbart i vattensystemets lugnflytande delar med ringa vattenrörelser. I strömmande vattensystem eller under perioder med höga vattenflöden kan förmodligen trots ett lågt pH de utflockade järnhumuskomplexen hållas suspenderade, transporteras vidare och avsätts i lugnare vatten. Om pH åter stiger ($>6,5$) kommer järnhumusflockarna upplösas och stabilare och lättlösligare järnhumuskolloider bildas som kan transporteras längre. Detta skulle kunna vara en bidragande orsak till det tydliga vattenkemiska omslaget från klart till färgat vatten sommaren 2004 i Holmsundet och Björnsbyfjärden (Fig 11-2)

Aluminiums roll vid utflockningen av humusämnen

Aluminium har genomgående i denna undersökning mycket svaga korrelationer med färgtal ($r_s = -0,45$) och COD ($r_s = -0,26$) vilket står i stark motsats till järn där motsvarande korrelationer var ($+0,92^{**}$) resp ($+0,68^{**}$). I motsats till järn förefaller inte aluminium ha någon större affinitet till humusämnen/organiskt material. De högsta halterna av aluminium har påträffats vid $\text{pH} < 5$ då samtidigt järnhalterna har varit de lägsta. Möjliga förklaringar/hypoteser till det svaga sambandet mellan aluminium och organiskt material kan vara:

Hypotes 1

Aluminium förekommer inte associerat/complexbundet till organiskt material. Orsaken till att aluminium förekommer i lägre halter vid högre pH kan vara att aluminium då finns i form av aluminiumhydroxid som är svårslösligt och i viss utsträckning fälls ut och sedimenterar. Vid de låga pH (<5) som råder vid episoderna är totalhalterna av aluminium högst och förekomsten är sannolikt som Al^{3+} . De höga halterna lösligt Al^{3+} orsakas av (1) att större mängder aluminium utlakas än normalt på grund av sulfidoxidationer från utströmningsområdena och (2) att aluminiumhydroxider bundna i de ytliga sedimenten löses upp av lågt pH och Al^{3+} frigörs till vattenmassan. Hypotesen innebär att andra förhållanden/ämnen är ansvarig

för utflockningen av humusämnen exempelvis höga jonstyrkor, protonstyrkor och/eller järnhalter.

Hypotes 2

Aluminiums affinitet till organiskt material är pH-beroende. Vid högre pH förekommer en viss grad av koppling/komplexbildning mellan aluminium och organiskt material. På grund av att Al-humuskomplexen till viss del flockar ut är totalhalterna av aluminium lägre vid högre pH. Med $\text{pH} < 5$ upphör kopplingen mellan aluminium och humusämnen och aluminium finns endast som lösligt Al^{3+} . Eftersom vattnet samtidigt blir klart måste något annat i vattnet svara för att humusämnena lämnar vattenmassan. Det skulle kunna vara kvarvarande järnjoner i vattnet som fångar upp och flockar ut humusämnena. (se järn ovan) eller att en högre jon- och/eller protonstyrka isoelektriskt fäller humusämnena.

Hypotes 3

Vid episodernas kraftiga sulfidoxidationer i utströmningsområdena sjunker pH mycket och frisläpper extremt stora mängder Al^{3+} . En del av det trivalenta aluminiumet flockar ut humusämnen/organiskt material som lämnar vattenfasen och avfärgar vattnet. Den del av Al^{3+} -mängderna som inte deltar i flockningsreaktionerna bidrar till de mycket höga halterna av aluminium. Denna hypotes förklarar förmodligen bäst den mycket låga samvariationen mellan aluminium och färgtal/COD eftersom en direkt proportionallitet mellan Al och färgtal ej kan förväntas under de förutsättningar som gäller för hypotes 3. Graden av utklarning bestäms sannolikt av proportionen av tillgängliga mängder av humus och aluminium. Hypotesen överensstämmer samtidigt bäst med beprövad erfarenhet vid våra reningsverk där aluminiumsalter tillsätts för att rena vattnet från humusämnena. Att det är humusämnena som "fäller" aluminium styrks av Nordmyr et al (2007) som visar att Al var starkt kopplade till organiskt material i fjärdsedimenten.

Det kan dock inte uteslutas att de olika hypotesernas utklarningsmekanismer på olika sätt kan kombineras och verka parallellt. Alla tre hypoteser stämmer väl med resultaten från Persöfjärden (Fig-6-3) där en avfilterbar aluminiumfraktion fanns vid högre pH.

Ytterligare ett förhållande som inte är studerat i denna undersökning och som kan snabba på flockningshastigheten är att suspenderade partiklar i vattnet kan tjänstgöra som "flockningskärnor". Ett förhållande som inte är studerat i denna rapport.

Fosfor fastläggs med humusämnena och järn

Fosforhalterna i Holmsundet är normalt höga. Källorna till fosfor kan vara många. Förutom att områdets finsedimentära jordartsförhållanden ger utrymme för naturligt förhöjda fosforhalter är det antropogena bidraget stort från bl a bebyggelse och gödselhantering (Erixon 1996). Ett rimligt antagande är därför att avrinningsområdets marker släpper iväg ungefär lika stora fosformängder till ytvattnet varje år. Då skulle de mycket låga halterna i Holmsundet under episoderna vara ett resultat av att fosfor på sin väg har förlorats från vattenmassan och fastlagts i sedimenten.

Fosfor mäts i denna undersökning enbart som totalfosfor, en parameter som inkluderar lösligt fosfatfosfor, fosfor bundet i organiskt material (humusämnen, alger etc) samt i suspenderat partikulärt material. Den starka korrelationen mellan totalfosfor och COD ($r_s = 0,80^{**}$) och färgtal ($r_s = 0,83^{**}$) antyder att en stor del av fosformängderna är bundna i organiskt material/humusämnen. Därför är det troligt att de låga halterna av fosfor vid episoderna beror på att en stor del av fosfor lämnat vattenmassan tillsammans med humusämnena. Ytterligare ett förhållande som kan ha bidragit till att fosfor sedimenterat vid episoderna är att det har medfällts med järn.

Sulfat, kadmium, kobolt, nickel och zink

De extremt höga halterna i Holmsundet av sulfat och metallerna kadmium, kobolt, nickel och zink är en direkt följd av vattenkvaliteten i det utströmmande vattnet från utströmningsområden med oxiderade sulfidleror. Alla dessa element förefaller att passera vattensystemet utan att delta märkbart i olika reaktioner. De bedöms inte ha någon större betydelse för utflockningen av organiskt material. De enda förluster av sulfat som kan ske på vägen är dels att det faller med bariumjoner, vilket är mindre sannolikt på grund av de oproportionerligt låga bariumhalterna (5-20 µg/l) eller att sulfat reduceras i kontakt med anaeroba botten sediment och bildar sulfider vilket sannolikt inte kan ha någon större mätbar betydelse.

10 Sulfidoxidationers miljöeffekter

Den förändrade vattenkvaliteten i vattendragen i samband med sulfidoxidationer kan ha stora ekotoxikologiska effekter. En anledning till att föreliggande studie initierades var den fiskdöd som uppmärksammades i flera vattendrag vid Norrbottens kustland under säsongerna 2003-04. Här är dock inga studier direkt gjorda i samband med försurningsepisoderna för att undersöka hur de har påverkat vattenlevande och vattenberoende organismer. I detta kapitel följer en kort sammanställning och diskussion av några observerade samt några möjliga ekologiska effekter som en följd av den förändrade vattenkvaliteten vid episoderna. Några potentiella hälsoeffekter för människan berörs.

Effekter på organismer/organismsamhället

De största ekologiska effekterna av den episodiska vattenkvaliteten orsakas av lågt pH och förhöjda metallhalter. Många av de metaller som frisläpps vid sulfidoxidationerna är potenta miljögifter. Det gäller främst tungmetallerna Cd, Co, Ni, Cu, Mn, Fe, Zn. Trots att aluminium inte är en tungmetall är den sannolikt den främsta orsaken till fiskdöd.

Halterna för metallerna Cd, Cu, Ni, Zn som är möjliga att klassificera enligt Naturvårdverkets bedömningsgrunder når alla klass 3 vilket innebär att "biologiska effekter kan förekomma". Kadmium, nickel och zink når dessutom upp till klass 4 som innebär "ökande risker för biologiska effekter". Risker bedöms generellt vara störst i mjuka närings- och humusfattiga vatten samt i vatten med lågt pH. Det vill säga exakt sådana förhållanden som existerade under episoderna i Holmsundet och Persöfjärden. De biologiska effekter som främst avses är en påverkan på arter eller artgruppers reproduktion eller överlevnad i tidigare livsstadier, vilket ofta yttrar sig som en minskning av arternas individantal. Minskat individantal kan medföra återverkningar på vattnets organismsamhällen och på hela ekosystemets struktur. Skador av metaller vid måttligt förhöjda halter uppträder främst på organismer i nedre delen av näringskedjan som växt och djurplankton (Naturvårdsverket 2000).

Minskad förekomst av plankton

Det extremt klara vatten som uppträdde under episoderna i Holmsundet och Persöfjärden var ett resultat av att vattnet innehöll mycket låga halter humusämnen och att vattnet i stort saknade fritt svävande växtplankton. Orsakerna till att växtplanktonproduktionen minskade under episoderna kan vara många. Den förändrade vattenkemin innebar en tillfällig oligotrofiering av vattensystemet, där den låga fosforhalten kan ha varit begränsande för produktionen. Lågt pH och/eller de höga metallhalterna kan vara andra orsaker som har hämmat algproduktionen. Erfarenheter från antropogent försurade sjöar i Sverige visar att antalet arter av alger minskar kraftigt redan när pH sjunker i intervallet 5-6. Därunder finns endast ett mindre antal arter kvar och fritt svävande kiselalger och blågröna alger saknas helt. Vid dessa tillfällen har man bedömt att orsakerna till att planktonarterer slås ut när

vattnet blir surare är förutom den högre vätejonstyrkan även de högre halterna av aluminium och vissa tungmetaller (Naturvårdsverket 1991).

I Erixon (1996) diskuteras orsakerna till att Luleå innerfjärdar, där Björnsbyfjärden ingår, var befriade från störande algutvecklingar under åren 1992-1994 trots att man av de höga fosforhalterna (Fig 11-1) skulle förvänta sig att detta snarare var regel än undantag. En av de hypotetiska orsaker som framfördes var att algsammansättningen i innerfjärdarna kunde sakna de mest potenta arterna för att kunna bilda störande massförekomster av alger. Vid den tiden saknades kunskap om att en sulfidoxideringspåverkan existerade i innerfjärdarna. Med föreliggande rapport kan hypotesen få kraftigt stöd, de för algbloomingar potenta algarterna kan mycket väl slås ut helt eller delvis under episodår av den extrema vattenkvalitet som råder då. Under perioden 1990-2008 har det författaren ej veterligt förekommit några störande algutvecklingar i Luleå innerfjärdar.

Antalet djurplankton minskar på ungefär samma sätt som för växtplankton med sjunkande pH. Orsakerna är förmodligen främst en förändrad och försämrad födotillgång av växtplankton men även de förhöjda metallhalterna och det lägre pH-värdet kan verka begränsande (Naturvårdsverket 1991).

Ökad förekomst av undervattensvegetation

I innerfjärdarna kunde under 2004 en klart ökad förekomst av vissa typer av vattenväxter märkas (Erixon 2005-B). Det var ettåriga undervattensväxter av typen lånkar (*Callitriche*), slamkrypor (*Elatine*) och slingväxter (*Myriophyllum*) som bredde ut sig ymnigare och på större djup än tidigare. Orsaken till detta var mycket sannolikt det förbättrade ljusklimatet i vattnet under episodåret. Under normala år med humusfärgat vatten begränsas utbredningen av denna typ av undervattensvegetation till strandnära och grunda områden.

Fiskdöd och minskad reproduktion

Redan i november 2003 iaktogs mycket död fisk under den tunna nylagda isen i fjärden utanför Sinksundet. Under sommaren 2004 kom det in många observationer om död fisk i Luleå innerfjärdar, Persöfjärden och Furufjärden (Byrsten och Sandberg 2005). De fiskarter som främst hade dött var id, braxen och aborre. Det kom även in rapporter om betydligt mindre fångstmängder av aborre i mjärdar.

Den mest troliga orsaken till fiskdöden vid dessa tillfällen är en kombination av de höga aluminiumhalterna och det försurade vattnet. Vid detta låga pH (< 4,8) förekommer aluminium som lösta oorganiska joner vilka har visat sig ha en stor toxisk effekt för fiskar. Problemet för fiskarna är att aluminiumjonerna sätter sig på gälarna och bildar en fällning (aluminiumhydroxid) som försvårar andningen och fisken dör. Om fisken inte dör av den ogynnsamma vattenkvaliteten kan reproduktionen störas. Redan vid pH < 5,6 får mörtan störd fortplantning och under 5,0 får även gädda och aborre det (Naturvårdsverket 1991). I sjöar och vattendrag med höga humushalter har inte aluminium samma toxiska effekter på grund av att det till stor del är bundet till organiskt material.

De episodiska vattenkvalitetsförändringarna kan även medföra att fisken om den har möjlighet vandrar ut ur vattensystemet för att nå bättre vattenkvaliteter. Man kan även förmoda att under vissa år kan en normal årstidsbunden uppvandring av vissa fiskarter i samband med lek kraftigt störas eller hindras av episodiska vattenkvaliteter.

En stor del av de organismer som fisken nyttjar som föda påverkas negativt av den förändrade vattenkvaliteten. Hit hör exempelvis vissa artgrupper av kräftdjur, snäckor och vattenlevande insekter. Bottenfaunadiversiteten minskar tydligt med lägre pH vilket kommer att behandlas i kapitel 11 i samband med begreppet surhetsindex. De vattenlevande insekter som är känsligast mot förurning är främst olika typer av sländlarver exempelvis från gruppen dagsländor. Det finns dock vissa arter som på grund av konkurrensfördelar kan öka sin numerär i sura vatten hit hör bland annat fjädermygglarver, trollsländelarver och vissa rovlevande vatteninsekter (Naturvårdsverket 1991).

Tar fisken upp metaller?

En mindre provfiskning (Byrsten och Sandberg 2005) gjordes i Persöfjärden i september 2004 för att fastställa om fisken tog upp och ackumulerade några metaller i muskler eller lever. Av de analyserade abborrarna (5 st) hade ingen anmärkningsvärt högre halter i muskler av någon metall jämfört med referensfiskar från bl a Rånefjärden. Slutsatsen som drogs var att fisken i Persöfjärden vid detta tillfälle med stor sannolikhet inte skulle kunna ha några negativa hälsoeffekter vid konsumtion. Däremot var kadmiumhalterna i lever relativt höga och klassificerades enligt naturvårdsverkets bedömningsgrunder (Naturvårdsverket 1999) i avvikelseklass 5 vilket tyder på att här har det skett en betydande upplagring av kadmium jämfört med ett stort referensmaterial från Östersjön.

Orsaker till höga halter av kadmium i Bottenvikens fisk

Analysen av metallhalter i fisk från Östersjön från 1980-talets början visar att kadmiumhalterna, i lever från strömming och abborre, inte har minskat på liknande sätt som för övriga metaller (Naturvårdsverket 2008). Detta trots att många utsläpps begränsande förbud och åtgärder för användningen av kadmium har tillkommit. Idag ligger kadmiumhalterna kvar på samma eller något högre nivå än i början av 1980-talet hos fisk både i Bottenviken och Östersjön. Mest anmärkningsvärt är att halterna i Bottenviken och Bottenhavet inte har gått ner mer. I dessa havsområden är nämligen Sverige och Finland ensamma om eventuella landbaserade utsläpp till havet. Utsläppen av kadmium till egentliga Östersjön, som bidrar till de höga halterna i fisklever i dessa havsområden, kan däremot komma från många andra länder runt Östersjön.

En orsak till att halterna speciellt i Bottenviken och Bottenhavet inte har sjunkit i den takt som man skulle förvänta sig efter den antropogena utsläppsreduktion som har ägt rum är att vi här har ett naturligt kadmiumkälla. En sannolik sådan kan vara de klimatstyrda sulfidoxidationer som föreliggande rapport handlar om. Stora mängder kadmium transporteras ut till skärgårds- och havsområdena inte bara från

norra Norrlands kustnära vattendrag utan även från finländska vattendrag (Roos och Åström 2006). Den stora spridning och mellanårsvariation som kadmiumhalterna i fisklever uppvisat under åren (Biggnert et al 2007, Länsstyrelsen 2007) skulle kunna få sin förklaring i den stora mellanårsvariation i mobiliserat lösligt kadmium som de klimatstyrda sulfidoxidationerna åstadkommer. De förhöjda halterna av lever i abborre från Persöfjärden (Byrsten och Sandberg 2005) stöder denna hypotes, en hypotes som bör vara en viktig uppgift för framtida forskning att verifiera eller falsifiera.

Påverkas fågelfaunan?

Under sommaren 2004 rapporterade boende runt Furufjärden att antalet "sjöfågel" hade minskat betydligt jämfört med tidigare somrar. Eftersom fjärden uppenbarligen hade drabbats av en betydande fiskdöd är det mycket möjligt att vissa fågelarter med fisk som basföda minskade sin numerär under episodsommaren. De fågelarter som främst skulle kunna drabbas är de i kustområdet vanliga arterna tillhörande grupperna måsar, tärnor, skrakar och lommar. Även hos små insektsätande fåglar i fjärdens närhet kan förmodligen kullarnas storlek och reproduktion minska på grund av minskad födotillgång då de vattenlevande insektstadierna reduceras och därmed förekomsten av flygande insekter som mygg och sländor minskar i antal.

Metaller i enskilda brunnar?

Ett grundvatten med lågt pH och låg buffertkapacitet (alkalinitet) som nyttjas som dricksvatten kan utgöra ett hälsoproblem. Ett vatten som är försurat innehåller alltid högre halter av många metaller och det försurade vattnet kan även lösgöra metaller i vattenledningssystemet på sin väg till konsumenten

Den främsta källan som har beaktats vid förorening av grundvatten har varit den antropogena depositionen av luftburet svavel. Förmodligen kan i vissa områden som vilar på gammal havsbotten en betydligt större källa till försurat grundvatten vara förekomsten av sulfidoxidationer. I områden med sulfidleror kommer grundvattnets halt av vätejoner och metaller på grund av klimatstyrda sulfidoxidationer att uppvisa en stor mellanårsvariation. Under episodår finns det anledning att ur hälsosynpunkt undersöka vattenkvaliteten i enskilda brunnar som ligger i sulfidjordsland.

11 Sulfidoxidationer och miljöövervakning

Tidigare kapitel har visat att närvaron av klimatstyrda sulfidoxidationer på ett genomgripande sätt påverkar vattenkemin i de undersökta vattendragen. Detta kapitel behandlar hur den stora vattenkemiska variationen påverkar bedömningar av vattenkvalitet och miljötillstånd som görs i olika miljöövervakningssammanhang

Bedömningsgrunder för miljökvalitet

I Sverige har Naturvårdsverket tagit fram ”Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag” (Naturvårdsverket 2000) som skall användas för att utvärdera resultat från miljöövervakning och andra undersökningar av miljötillståndet i ytvatten. De parametrar som ingår i denna har bedömts vara de viktigaste måtten på vattenkvalitet i vid mening. De kemiska parametrarna indikerar miljöhot som eutrofiering, förorening och förekomst av metaller. De parametrar/områden som ingår i ”Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag” är:

- Vattenkemi
 - Näringsämnen/eutrofiering
 - Syretillstånd och syretärande ämnen
 - Ljushöjdhållanden
 - Surhet/förorening
 - Metaller
- Planktiska alger i sjöar
- Vattenväxter i sjöar
- Påväxt – kiselalger i vattendrag
- Bottenfauna
- Fisk

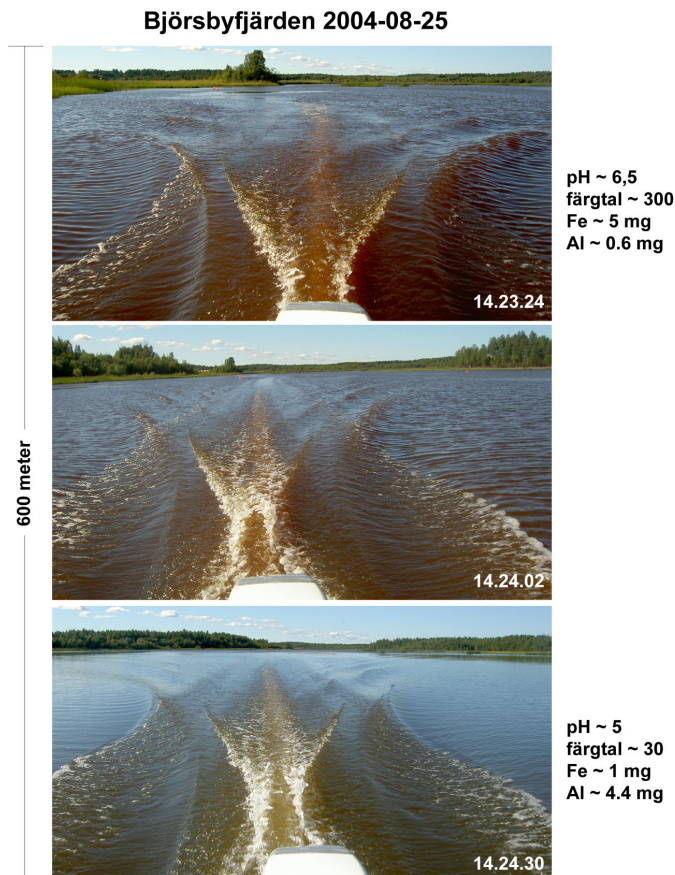
Observera att alla dessa parametrar blir tydligt påverkade av närvaron av sulfidoxidationer i vattensystemets avrinningsområde. Resultaten från en bedömning av vattenkvaliteten i Holmsundet och Sinksundet perioden 1990-2006 enligt Naturvårdsverkets anvisningar (2000) visas i figur 11-1. Den klassindelning som används i bedömningsgrunderna för parametrarna pH, COD och totalfosfor bör vila på säsongsmedelvärden (maj-oktober). I provtagningsserien från Holmsundet-Sinksundet uppfylls detta krav nästan fullständigt, men under några år saknas oktobermätningar. Sammanställningen visar att en bedömning och klassificering av vattensystemet Holmsundet-Sinksundet inte låter sig göras så lätt. Vattensystemets vattenkvalitet uppvisar en extrem variation mellan år, för surhet/förorening (pH) och syretärande ämnen (COD) från klass 1 till klass 5 och för eutrofiering (tot-P) från klass 1 till klass 4. Tidigare är visat (kap 3 och 4) att metallhalter varierar mycket som en följd av sulfidoxidationer. Detta innebär att det från ett par säsongers täta provtagningar av vattendrag i sulfidjordsland kan vara svårt att dra några långtgående säkra slutsatser om vattendragens vattenkemi och miljötillstånd.

År	pH säsongsmedelvärde		COD mg/l säsongsmedelvärde		Tot-P µg/l säsongsmedelvärde	
	Holms.	Sinks.	Holms.	Sinks.	Holms.	Sinks.
1990	5,9	6,1	8,8	4,2	25	35
1991	6,0	6,0	16,7	5,7	44	45
1992	6,3	6,5	14,8	8,8	94	41
1993	5,9	6,6	29,0	17,0	90	53
1994	7,0	7,0	31,5	15,4	65	46
1995	6,7	6,5	16,0	9,0	46	26
1996	6,3	6,0	8,0	5,3	19	26
1997	6,7	6,0	17,2	9,0	50	44
1998	6,8	6,8	22,0	17,7	39	35
2000-2002	7,1	7,1	22,3	14,2	55	41
2003	4,9*	5,4*	11,0	4,0	33	16
2004	5,4	5,2	18,4	6,0	27	11
2005	6,1	6,3	21	13,0	32	25
2006	6,4	6,8	31	10,0	54	24

> 6.8	1	≤ 4	1	≤ 12.5	1
6.5-6.8	2	4-8	2	12.5-25	2
6.2-6.5	3	8-12	3	25-50	3
5.6-6.2	4	12-16	4	50-100	4
≤ 5.6	5	> 16	5	> 100	5

Figur 11-1 Årsvisa bedömningar av vattenkvaliteten i Holmsundet och Sinksundet 1990-2006. Bedömningen och klassificeringen är gjord enligt Bedömningsgrunder för miljö kvalitet (Naturvårdsverket 2000). För 1999 saknas provtagningsresultat. Åren 2000-2002 har slagits samman på grund av att de enskilda åren endast har 2-3 mätillfällen.

Ytterligare en komplikation som uppträder vid provtagning i vattendrag som avvattnar sulfidjordar är den stora vattenkemiska variationen inom olika år. Eftersom vattenkemiska kontrollprogram inklusive analyser är förhållandevis kostsamma kan detta lätt medföra att antalet provpunkter och mätillfällen begränsas. I sulfidjordsland, där vattenkvaliteten snabbt kan förändras, (fig 11-2) medför det att det blir extra svårt att erhålla för vattendragen representativa prover. Det finns en risk att mer eller mindre slumpmässiga förhållanden styr kvaliteten på infångade data och därmed tolkningen av resultaten. Det innebär att det kan vara svårt att dra korrekta och långtgående slutsatser av mångåriga miljöövervakningsprogram med enstaka årliga provtagningar.



Figur 11-2 Vattenkemiskt omslag. Den 600 meter långa båt färden den 25 augusti 2004 går i riktning från H5 till H6 i Björnsbyfjärden från "nyare" vatten (genom Holmsundet kring 040721, jfr fig 8-4) till äldre vatten (genom Holmsundet kring 040616). Notera den förändrade vattenfärgen. Halterna av de flesta parametrar behandlade i denna rapport förändras dramatiskt på denna 600 meter långa sträcka.

Antropogena källor

Om Naturvårdsverkets avvikelseklassificering tillämpas på metallhalterna (fig 3-3) i Holmsundet och Persöfjärden kommer Cd, Co, Ni, Cu och Zn alla att tillhöra klass 5, "en tydlig påverkan av lokala källor". Det vill säga utan vetskap om existensen av sulfidoxidationer i områdets avrinningsområden kan metallhalter av denna storlek lätt tolkas som att vi här har att göra med antropogena utsläpp av metaller.

Det är viktigt att i miljökontrollsammanhang kunna skilja på de förhöjda metallhalter som orsakas av naturliga klimatstyrda sulfidoxidationer och de som orsakas av mänsklig verksamhet. Några antropogena källor som skulle kunna orsaka förhöjda metallhalter är malm-metallindustriell verksamhet, tätortsgenererade dagvattenutsläpp, gamla läckande industrideponier och industriellt förorenad mark. Hit hör även olika typer av sulfidjordshanterande projekt exempelvis där uppgrävda sulfidmassor, klassade som miljöfarligt avfall, deponeras på ett ur miljösynpunkt optimalt sätt. I alla typer av undersökningar och recipientkontroller där syftet är att kunna mäta och uppskatta utsläpp/läckage av metaller från antropogena källor av ovanstående typ måste man i sulfidjordsland eller misstänkt sådant ha kontroll över bidraget från naturliga sulfidoxidationer. Detta ställer speciella krav på utformningen av det vattenkemiska kontrollprogrammet. Det ställer även stora krav på analys och tolkning av programmets vattenkemiska resultat.

Sulfidoxidationer, Vattendirektivet och god ekologisk status

Målet med EU:s nya ramdirektiv för vatten är att alla ytvatten skall ha god ekologisk och kemisk status. För att erhålla god ekologisk status får inte ytvattnets växt och djurliv och de kemiska-fysikaliska förhållandena i vattnet uppvisa mer än små avvikelser från referenstillståndet. Referenstillståndet skall vara de förhållanden som betraktas som naturliga för vattendraget det vill säga utan antropogen påverkan. Resultaten från föreliggande rapport visar att fastställandet av vad som utgör referensnivån, vattenkemiskt och ekologiskt, i de sulfidjordspåverkade vattendragen är komplicerat.

En intention i vattendirektivet är att den ekologiska statusen främst skall bestämmas av biologiska kvalitetsfaktorer. För att kunna tolka och ge rätt status till biologiska data måste dessa först ”kalibreras” mot exempelvis vattenkemiska förhållanden. Kalibreringen innebär ett klagörande av sambanden: ”detta organismsamhälle är resultatet av denna vattenkemi som är resultatet av dessa naturliga och/eller antropogena förhållanden”. Föreliggande rapport visar att det ställs extra stora krav på det vattenkemiska provtagningsprogram som skall ligga till grund för kalibreringen av biologiska data (organismsamhällen) i kustnära vattendrag i Norr- och Västerbotten. Ett belysande exempel på detta när det gäller bottenfauna redovisas under följande rubrik.

Bottenfauna och surhetsindex

Problem kan uppstå i sulfidjordsland vid tolkning av monitorprogram som nyttjar biologiska indikatorer som plankton, makrofytter, bottenfauna och fisk. Vid riksinventeringen 2000 (SLU 2003-a) gjordes förmodligen en felaktig tolkning av resultaten från beräkningar av surhetsindex vid Norr- och Västerbottens kust. Surhetsindexberäkningen vilar på bottenorganismers olika känslighet mot försurning. I den femgradiga klassificeringen motsvarar tillståndsklass 5: ”mycket stora effekter av störning”, vilket normalt indikerar ett så lågt pH att endast de mest surhetstoleranta arterna kan överleva. SLU skriver: ”Utmed Norr- och Västerbottens kust fanns flera objekt med mycket låga surhetsindex”, 32 vattendrag var i tillståndsklass 5, endast

sex av dessa hade pH lägre än 6 och endast åtta hade buffertkapacitet lägre än 0,05 mekv/l. SLU:s slutsats: Här finns flera ”falska positiva resultat” det vill säga ”indexvärdena tyder på en påverkan trots att en sådan påverkan i verkligheten inte finns.” Slutsatsen att en försurningspåverkan inte fanns drogs förmodligen efter pH-mätningar, i samband med provtagningen av bottenfaunan, som då visade relativt höga mer normala värden.

En mycket rimligare tolkning av resultaten, i skenet av föreliggande rapport, är att en påverkan faktiskt fanns i verkligheten i form av försurningsepisoder orsakade av klimatstyrda sulfidoxidationer som med mycket lågt pH i vattenmassan slog ut delar av den surhetskänsliga bottenfaunan. En sådan utslagning ett episodår eller en episodmånad har förmodligen effekter på bottenfaunans sammansättning åtskilliga år framöver. Om kraftiga sulfidoxidationsepisoder dessutom uppträder med en oregelbunden frekvens med 5-10 års mellanrum, vilket föreliggande undersökning grovt antyder, finns det med stor sannolikhet inga möjligheter att uppnå någon ”förväntad” bottenfaunadiversitet i många kustnära vattendragen i Norr och Västerbotten. Slutsatser om den bottenfauna man skall förvänta sig måste ta hänsyn till och inkludera de effekter som klimatinducerade sulfidoxidationer kan åstadkomma.

Sulfidoxidationer och de svenska miljömålen

År 1999 antog Sveriges riksdag 15 övergripande nationella miljömål. Målen beskriver de egenskaper som vi anser att vår natur- och kulturmiljö måste ha för att vår samhällsutveckling skall vara ekologiskt hållbar. Idag har antalet miljömål utökats till 16 efter det att målet ”ett rikt växt och djurliv” har tillkommit. De nationella miljömålen, med tidplaner för när de skall vara uppnådda, har senare regionaliserats på länsnivå för att anpassas och svara upp mot de specifika naturmiljöer och hot som olika delar i Sverige har.

Med den genomgripande förändring som de klimatstyrda sulfidoxidationerna har på vattenkemi och ekologi i kustnära vattenområden i Norr- och Västerbotten har de en tydlig påverkan på minst sju miljömål:

- Bara naturlig försurning
- Giftfri miljö
- Ingen övergödning
- Levande sjöar och vattendrag
- Grundvatten av god kvalitet
- Hav i balans och levande kust och skärgård
- Ett rikt växt och djurliv

I det regionala miljömålsarbetet i Norr- och Västerbotten måste därför kunskap finnas om och hänsyn tas till de effekter som mer eller mindre naturliga sulfidoxidationer kan åstadkomma i kustnära områden.

Sammanfattning – sulfidoxider och miljöövervakning

Närvaron av klimatstyrda sulfidoxider påverkar på ett genomgripande sätt huvuddelen av de vattenkemiska parametrar som rutinmässigt mäts vid miljökontrollprogram för sötvatten. Detta medför att i sulfidjordsland är vattensystemets miljötillstånd, ekologiska status och referensnivå mycket svåra att bedöma och fastställa. Det kan exempelvis vara svårt:

- Att efter endast ett par säsongers tät provtagning i ett vattendrag dra några säkra slutsatser om vattendragets normala vattenkvalitet
- Att ur ett monitoringprogram med en provtagningsfrekvens på endast enstaka provtagningstillfällen per år dra några slutsatser om långsiktiga trender med avseende på vattenkemi och miljötillstånd.
- Att i miljökontrollprogram särskilja antropogena utsläpp från vad naturliga sulfidoxider kan åstadkomma

Det ställs därför speciella krav på utformning och tolkning av vattenkemiska och biologiska kontrollprogram i vattendrag som ligger i sulfidjordsland.

Referenser

- Bignert A, Nyberg E, Asplund L, Eriksson U, Wilander A, Haglund P. 2007. Comments concerning the national Swedish cotaminant monitoring programme in marine biota, 2007. Sakrapport till naturvårdsverket 2007-10-22. 108 sid.
- Byrsten S, Sandberg A. 2005. Metaller och fisk i Persöfjärden. Avd för kvalitets & miljöledning. Luleå tekniska universitet. Examensarbete 2005: HIP
- Boman A, Åström M, Fröjdö S. 2008. Sulphur dynamics in boreal sulfate soils rich in metastable iron sulfide – The role of artificial drainage. Chemical geology 255 (2008) 68-77
- Eden P, Weppling K, Jokela S. 1999. Natural and landuse induced load of acidity, metals, humus and suspended matter in Lesti joki, a river Boreal Environment Research 4: 31-43
- Erixon P. 1999. Luleå innerfjärder Rapport A – Vattenkvalitet, bottenkvalitet och vegetation. Avd för ekologi och miljövärd. Högskolan i Luleå (Luleå tekniska universitet). Forskningsrapport 1999:11.
- Erixon P. 2005-A. Vattenkvalitet i Luleå innerfjärder 1990-2004. Avd för tillämpad geologi, Luleå tekniska universitet. Teknisk rapport 2005:2.
- Erixon P. 2005-B. Igenväxning och vegetationsutbredning i Luleå innerfjärder 1995-2004. Avd för tillämpad geologi, Luleå tekniska universitet. Forskningsrapport 2005:17.
- From E. 1965. Beskrivning till jordartskarta över Norrbottens län. Sveriges geologiska undersökning. Avhandling och Uppsatser Nr 39. 235 sidor. Stockholm 1965
- Hanaeus J. 1995. Kompendium i Dricksvattenbehandling. Avd för VA-teknik. Högskolan i Luleå 1995.
- Hudd R, Hilden M, Urho L. 1986. The effects of anthropogenic acidification on the stocks and fisheries of burbot in the sea area influenced by the river Kyrönjoki in the Gulf of Bothnia. Publications of the Water Research Institute, National Board of water, Finland 68, 134-138.
- Hudd R, Kjellman J 2002. Bad matching between hatching and acidification: a pitfall for the Burbot, Lota Lota, off the river Kyrönjoki, Baltic Sea. Fisheries Research 55, 153-160.s
- Hübinette H. 1998. Närsaltsläckage från Björnsbyfjärdens avrinningsområde. Avd Ekologi och miljövärd, Luleå tekniska universitet. Examensarbete 1998:002 CIV

- Händel, Å. 1996. Sulfidhaltiga jordar i Norrbotten och Västerbotten – förekomst och egenskaper. Institutionen för markvetenskap. Avdelningen för marklära och ekokemi. Examens och seminariearbeten Nr 28.
- Högbom A G. 1921. Om vitriolbildning i naturen såsom orsak till massdöd av fisk i våra insjöar. Sv Fiskeritidskrift, Häft 2:41-51.
- Ingri J. 1996. Kalixälvens hydrogeokemi. Tekniska Högskolan i Luleå Avd för tillämpad geologi och Länsstyrelsen i Norrbottens Län, rapportserie nr 2/1996.
- Laudon H, Westling O, Poleo A B S, Vøllestad L A. 2000. Naturligt sura och försurade vatten i Norrland. Naturvårdsverket, rapport 5144.
- Laudon H, Bishop K. 2002. Episodic stream water pH decline during autumn storms following a summer drought in northern Sweden. Hydrol. Process. 16 1725-1733 (2002)
- Manngård B. 1997. Sulfidhaltiga lerors inverkan på på vattenkemin i två tillflöden till Sörfjärden, Mälaren. Institutionen för markvetenskap, Avdelningen för marklära och ekonomi. Examens- och seminariearbeten Nr 28.
- Macdonald B C, Smith J, Keene AF, Tunks M, Kinsela A, White I. 2004. Impacts of runoff from sulfuric soils on sediment chemistry in an eustaurine lake. Science of the Total Environment 329 (2004) 115-130.
- Naturvårdsverket 1991. Försurning och kalkning av svenska vatten. Monitor 12.
- Naturvårdsverket 1999. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, Kust och hav. Rapport 4914.
- Naturvårdsverket 2000. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, Sjöar och vattendrag. Rapport 4913.
- Naturvårdsverket 2008. Effekter av miljögifter på däggdjur, fåglar och fiskar i akvatiska miljöer. Rapport 5810.
- Nauwerck A. 1981. Surhetsförhållanden i ytvattnen i Norrbottens län. Länsstyrelsen i Norrbottens län, Planeringsavdelningens rapportserie: 1981:7.
- Nordmyr L, Åström M, Peltola P. 2007. Metal pollution of estuarine sediments caused by leaching of acid sulphate soils. Estuarine Coastal and Shelf Science 76 (2008) 141-152.
- Lax K. 2005. Stream plant chemistry as indicator of acid sulphate soils in Sweden Agricultural and Food Science, vol 14 (2005): 83-97.
- Länsstyrelsen i Norrbottens län, 1980. Persöfjärdens vattenkvalitet. Planeringsavdelningens rapportserie 1980:4

- Länsstyrelsen i Norrbottens län, 2007. Metaller i sediment längs Norrbottenskusten. Rapportserie 8/2007
- Ottosson L, Ström O. 2007. Vattenkvalitetsmätningar och sedimentprovtagningar i Luleå innerfjärder under vinterförhållanden. Avd Tillämpad geologi. Luleå tekniska universitet. Examensarbete 2007:04 HIP
- Pettersson U, Strömberg U. 2007. Metaller i sediment längs Norrbottenskusten. Rapportserie nr 8/2007. Länsstyrelsen i Norrbottens län.
- Piteå Kommun 1996. Miljö och Byggnadskontoret.
- Pousette K. 2007. Råd och rekommendationer för hantering av sulfidjordsmassor. Avd för geoteknologi, Luleå tekniska universitet. Teknisk rapport 2007:13.
- Ritsemä C J, Mensvoort M E F, Dent D L, Tan Y, van der Bosch H, van Wijk A L M. 2000. Acid sulfate soils. Sumner M E (ed). Handbook of soils science, CRC Press. pp 121-154.
- Roos M, Åström M. 2005. Hydrochemistry of rivers in acid sulphate soil hotspot area in western Finland. Agricultural and Food Science, Vol 14 (2005): 24-33.
- Roos M, Åström M. 2005-B. Seasonal and spatial variation in major and trace elements in a regulated boreal river (Esse river) affected by acid sulphate soils. River Research and Applications. 21: 351-361 (2005).
- Roos M, Åström M. 2006. Gulf of Bothnia receives high concentrations of potentially toxic metals from acid sulphate soils. Boreal Environment Research 11: 383-388.
- SGU. 1992. Jordartskartor 24-25L. Sveriges Geologiska Undersökning, LM-kartor.
- Sohlenius G, Öborn I. 2003. Geokemisk karakterisering av sulfidhaltiga jordar. Slutrapport för projekt finansierat av SGUs stöd till Geovetenskaplig forskning 2000-2001. SLU, Uppsala.
- Sohlenius G, Persson L, Lax K, Andersson L, Daniels J. 2004. Förekomsten av sulfidhaltiga postglaciala sediment. Sveriges geologiska undersökningar. SGU-rapport 2004:9
- SLU. 2003(a). Riksinventering 2000. En synoptisk studie av vattenkemi och bottenfauna i svenska sjöar och vattendrag. Rapport 2003:3. Institutionen för miljöanalys, SLU. Uppsala.
- SLU. 2003(b). Riksinventering 2000. Manual för riksinventering i sjöar och vattendrag 2000. Institutionen för miljöanalys. SLU. Uppsala.
- Sundström R, Åström M, Österholm P. 2002. Comparison of the metal content in acid sulfate soil runoff and industrial effluents in Finland. Environmental Science and Technology 36, 4269-4272.

Urho L, Hilden M, Hudd R 1990. Fish reproduction and the impact of acidification in the Kyrönjoki River estuary in the Baltic Sea. *Environmental Biology of Fishes* 27: 273-283, 1990.

Väderstation F21, Kallax Luleå.

Åström M, Corin N. 2000. Abundance, Sources and Speciations of Trace Elements i Humus-Rich Streams Affected by Acid Sulphate Soils. *Aquatic Geochemistry* 6:367-383.

Åström M, Spiro B. 2000. Impact of isostatic uplift and ditching of sulfidic sediments on the hydrochemistry of major and trace elements and sulfur isotope ratios in streams , western Finland. *Environmental Science and Technology* 34, 1182-1188.

Åström M, Spiro B. 2005. Sources of acidity and metals in a stream draining acid sulphate soil, till and peat, western Finland, revealed by a hydrochemical and sulphur isotope study . *Agricultural and Food Science* Vol 14 (2005) 34-43.

Öborn I. 1994. Morphology, Chemistry, Mineralogy and Fertility of Some Acid Sulphate Soils in Sweden. Department of Soil Sciences, Reports and Dissertations 18, Sveriges Lantbruksuniversitet.

Österholm P, Åström M. 2005. Quantification of current and future leaching of sulfur and metals from Boreal acid sulfate soils, western Finland. *Australian Journal of Soil Research*, 2004, 42. 547-551.

