



UPPSALA
UNIVERSITET



UPTEC W14005

Examensarbete 30 hp
Mars 2014

Löslighet och transport av sällsynta jordartsmetaller i Källfallsfältets gruvsandsmagasin

Solubility and transport of rare earth elements
in the mine tailings of Källfallsfältet

Hugo de Campos Pereira

REFERAT

Löslighet och transport av sällsynta jordartsmetaller i Källfallsfältets gruvandsmagasin

Hugo de Campos Pereira

Syftet med detta arbete har varit att kartlägga vilka mekanismer som styr lösligheten av sällsynta jordartsmetaller (eng. rare earth elements, REE) i sulfidhaltig anrikningssand vid den föredetta gruvan Källfallsfältet i Västmanland. För syftet har markvatten- och grundvattenprovtagning utförts, tillsammans med lakteter och geokemisk modellering med Visual MINTEQ ver. 3.0.

Resultaten visade att sulfidvittring är den främsta processen som styr pH i anrikningssanden, och därmed också indirekt REEs löslighet. Däremot är sulfidvittring ingen källa till REE i sig då ämnena inte föreligger sulfidbundna, något som oxiderat tillgänglighetstest NT ENVIR 006 visade. Istället går REE ut i lösning i anrikningssanden genom vittring av lättvittrade silikatmineral. Vanligtvis betraktas metall bunden i silikatform inte som geokemiskt aktiv.

Jämförelser mellan lakteter med olika jämviktstid visade att en kinetisk (tidsberoende) faktor föreligger, kopplad till nämnda silikatvittring, som påverkar pH och således också metallöslighet vid lakteter på anrikningssanden. Vid jämförelse mellan lakteter och halter i anrikningssandens mark- och grundvatten bör denna därmed vägas in. Det pH-statiska laktestet SIS-CEN/TS 14997 visade begränsad möjlighet att undersöka kinetik med anledning av att det utförs under förhållandevis kort tid, 48 timmar. REE- och Cu-halter vid syratitrering (de behandlingar med lägst syratillsatser) och enstegslakning (SIS-CEN ISO/TS 21268-2:2010) visade god, respektive förhållandevis god, överensstämmelse med uppmätta markvattenhalter. Detta visade att syratitrering och enstegslakning är lakteter som är tillämpbara, respektive förhållandevis väl tillämpbara, för att uppskatta markvattenhalter i anrikningssanden.

Specieringsmodellering med Visual MINTEQ ver. 3.0 visade att pH och DOC är de viktigaste parametrarna som styr REEs speciering i anrikningssandens mark-, grund och ytvatten. Samtliga REE bildar starka komplex med löst organiskt material, men koncentrationerna av DOC var generellt sett låga. I sura sulfatrika mark-, grund och ytvatten domineras specieringen av lösta sulfatkomplex, huvudsakligen $(REE)SO_4^+$, följt av fria hydratiserade joner som näst vanligaste förekomstform. Dessa resultat överensstämmer väl med tidigare modelleringsstudier av REEs speciering i sura sulfatrika vatten resulterande från gruvavfall. Med bakgrund av detta och av att REEs ekotoxicitet verkar överensstämma med den fria jon-modellen (eng. free ion model) förväntas REE uppvisa högre toxicitet vid låga pH-värden.

Nyckelord: sällsynta jordartsmetaller, REE, gruvavfall, anrikningssand, markvatten, grundvatten, lakteter, Visual MINTEQ, geokemisk modellering, miljöriskbedömning, ekotoxicitet

Institutionen för mark och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet

Lennart Hjelmns väg 9

Box 7014

SE-750 07 Uppsala

ABSTRACT

Solubility and transport of rare earth elements in the mine tailings of Källfallsfältet

Hugo de Campos Pereira

The mechanisms which govern the solubility of rare earth elements (REEs) in sulfide-containing tailings at the former mine site of Källfallsfältet (Västmanland, Sweden) were studied by the means of soil water and ground water sampling, leaching tests and geochemical modeling using Visual MINTEQ ver. 3.0.

The results showed that weathering of sulfides is the primary process governing pH in the tailings, and thus also REE solubility. However, weathering of sulfides is no source for REE in itself since the elements are not bound in sulfides, which the oxidized availability test NT ENVIR 006 showed. Instead REE are released into solution by weathering of easily weathered silicates. Usually, metal bound in silicates is not considered geochemically active.

A kinetic (time dependent) factor, associated with the weathering of silicates, was found to affect pH and thus also metal solubility in leaching tests performed on the tailings. The standardized pH static leaching test (SIS-CEN/TS 14997) showed limitations in observing kinetic effects because of its relatively short equilibration time (48 h). Thus, in future studies with similar materials, leaching test kinetics should be taken into account when comparing leached concentrations with field measured concentrations. Acid titration and one step batch test (SIS-CEN ISO/TS 21268-2:2010) proved to be applicable and relatively well applicable to the tailings, respectively, in order to estimate soil solution concentrations.

Speciation calculations using Visual MINTEQ ver. 3.0 showed that pH and DOC concentration are the most important factors which affect REE speciation in soil solution, ground water and surface water associated with the tailings. In acid sulfate rich solutions, low in DOC, speciation is dominated by sulfate complexes, mainly $(\text{REE})\text{SO}_4^+$, followed by free dissolved ions as the second most common form. These results are in accordance with previous modeling studies of REE speciation in acid sulfate rich waters resulting from tailings. This, together with previous results showing that REE ecotoxicity seems to follow the free ion model, implies that the toxicity of the elements is expected to increase with decreasing pH value.

Keywords: rare earth elements, REE, mine waste, tailings, soil water, ground water, leaching tests, Visual MINTEQ, geochemical modeling, environmental risk assessment, ecotoxicity

Department of Soil and Environment, Swedish University of Agricultural Sciences

Lennart Hjelms väg 9

Box 7014

SE-750 07 Uppsala

ISSN 1401-5765

Förord

Detta examensarbete som omfattar 30 hp utgör den sista delen av min utbildning till civilingenjör i miljö- och vattenteknik vid Uppsala Universitet och Sveriges Lantbruksuniversitet (SLU). Arbetet utfördes vid SLU i nära samarbete med Statens geotekniska institut (SGI). Handledare har varit Maria Carling, miljögeotekniker vid SGI, och ämnesgranskare Dan Berggren Kleja, professor i markemi vid SLU samt miljökemist vid SGI. Examinator var Allan Rodhe, professor vid institutionen för geovetenskaper, luft-, vatten- och landskapslära vid Uppsala universitet.

Jag vill rikta ett stort tack till Dan Berggren Kleja och Maria Carling för mycket värdefulla bidrag i form av kunskap, råd och stor tillgänglighet. Tack även till Märta Ländell och Cecilia Toomväli vid SGI för värdefull hjälp. Jag vill vidare tacka Charlotta Tiberg, Ann-Kristin Eriksson och laboratoriepersonal vid laboratoriet för mark och miljö, Sveriges Lantbruksuniversitet (Ultuna), för bidrag och tips avseende det laborativa arbetet.

Till familj och vänner, för kärlek och stöd.

Uppsala, februari 2014
Hugo de Campos Pereira

Copyright © Hugo de Campos Pereira, Institutionen för mark och miljö vid Sveriges
lantbruksuniversitet
UPTEC W14005, ISSN 1401-5765
Publicerad digitalt vid Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet

Copyright © Hugo de Campos Pereira, Department of Soil and Environment at the Swedish University
of Agricultural Sciences
UPTEC W14005, ISSN 1401-5765
Digitally published at the Department of Earth Sciences, Uppsala University

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Löslighet och transport av sällsynta jordartsmetaller i Källfallsfältets gruvandsmagasin

Hugo de Campos Pereira

Den före detta gruvan vid Källfallsfältet i Västmanland har deponerat miljoner ton gruvavfall (anrikningssand) i den närliggande sjön Lien som därmed har fått sin strandlinje kraftigt ändrad. Två tidigare undersökningar har kommit fram till att föroreningssituationen är allvarlig och har klassat området i den näst högsta riskklassen enligt den metodik som används för förorenade områden. Gruvavfallet är av typen anrikningssand vilket är krossat gråberg som man separerat metallfyndigheterna ifrån, i det här fallet järn. Men fortfarande finns stora mängder metall kvar i anrikningssanden, något som gör att avfallet kan vara en potentiell miljörisk för sjön Lien och även den skyddsvärda Forsån som ligger nedströms sjön. Forsån har en stor variation i biologiska levnadsmiljöer och rymmer därför ovanliga arter som flodpärlmussla och flodkräfta. Brunnar i direkt anknäytning till sjön Lien fungerar som dricksvattenkälla för de närliggande samhällena Ridderhyttan och Skinnskatteberg och sjön används även som badsjö under somrarna. Förutom att anrikningssanden har ett stort metallinnehåll innehåller den även svavelföreningar (sulfider) som vid eventuell reaktion med luftens syre kan skapa försurningseffekter på och nedströms området. Förutom de negativa miljöeffekter som försurning i sig orsakar kan lösligheten och utlakningen av metaller öka på grund av detta.

I den dumpade anrikningssanden finns bland annat höga halter av en grupp metaller, de så kallade sällsynta jordartsmetallerna, vilket speglar att de förekommer i den brutna malmen. De är inte så sällsynta som namnet antyder men förekommer sällan i så höga koncentrationer som de gör i detta område i Bergslagen. De används flitigt av människan i högteknologiska produkter och på grund av detta förväntas de spridas i miljön alltmer, i takt med att ny teknik utvecklas. Samtliga ämnen i ämnesgruppen sprids också i miljön vid användning av konstgödsel.

Syftet med examensarbetet har varit att genom provtagning, laboratoriearbete och modellering kartlägga mekanismerna som styr hur lösliga de sällsynta jordartsmetallerna är i anrikningssanden. Löslighet är en viktig faktor för miljöföroreningar eftersom det påverkar hur giftiga de är för de organismer som exponeras. Lösligheten för metallerna i anrikningssanden påverkar också hur stor del av dem som riskerar att transporteras med grundvattnet till sjön Lien och till Forsån. Med detta som bakgrund har syftet också varit att uppskatta hur stora mängder av anrikningssandens metaller som grundvattnet och bäckvattnet transporterar varje år till sjön.

Resultaten visade att omfattningen av sulfidvittring är den främsta faktor som bestämmer anrikningssandens surhetsgrad (pH-värde). På grund av detta kontrollerar sulfidvittring också indirekt hur lösliga metallerna i avfallet är. De sällsynta jordartsmetallerna sitter dock själva inte bundna i sulfiderna utan frigörs istället från vittring av silikater i anrikningssanden.

Modellering av i vilka kemiska former de sällsynta jordartsmetallerna förekommer när de är i lösning i Källfallsfältets mark-, grund- och ytvatten genomfördes också. Resultaten visade att de sitter bundna till lösta organiska molekyler vid normala pH, om dessa förekommer i nämnvärd omfattning. Detta är generellt sett den mindre giftiga förekomstformen gällande både människors och andra organismers

känslighet. När pH sjunker och sulfatsvavel från gruvavfallet finns närvarande förekommer metallerna dock i mer giftiga former som sulfatkomplex eller som fria lösta joner.

Beräkningar av hur mycket metaller som årligen transporteras till sjön Lien visade på ungefärliga mängder, på grund av vissa osäkerheter i underlagsdata. Transporterade mängder av metaller såsom kobolt, molybden, zink, koppar och strontium spände mellan ca 6 kg/år (kobolt) och 27 kg/år (strontium) i beräkningarnas medelscenario. Trots att beräkningarna till viss del är osäkra visar de tydligt på att det före detta gruvområdet bidrar med oproportionerligt mycket metaller till sjöns totala metalltillförsel.

En samlad bedömning av studier på de aktuella metallernas ekotoxicitet och den genomförda modelleringen för att bestämma metallernas kemiska former i lösning ledde till slutsatsen att någon risk inte föreligger för det biologiska livet i sjön Liens ytvatten. Däremot är det troligt att bottenlevande organismer påverkas negativt av de höga halterna som förekommer i sjöns sediment. Dessutom är det troligt att mikroorganismer och växter i anrikningssanden på land påverkas på ett negativt sätt av de höga halterna av sällsynta jordartsmetaller. Tänkbara konsekvenser kan till exempel vara minskad andning (respiration) hos mikroorganismer, förändring av mikroorganismssamhället, minskad rottillväxt hos växter eller rubbning av näringsämnen i växternas löv.

Innehållsförteckning

1. Inledning	1
1.1 Syfte.....	2
2. Områdesbeskrivning och bakgrund.....	2
2.1 Lokalisering.....	2
2.2 Historik.....	4
2.3 Geologi.....	4
2.4 Hydrologi.....	7
2.5 Den deponerade anrikningssandens utbredning och volym	9
2.6 Riksintressen och skyddsobjekt.....	10
3. Tidigare och pågående undersökningar av Källfallsfältet.....	10
3.1 Utredning av Länsstyrelsen i Västmanlands län enligt MIFO fas 1	11
3.2 Utredning av Envipro Miljöteknik AB enligt MIFO fas 2	11
3.3 Pågående huvudstudie	12
4. De sällsynta jordartsmetallernas egenskaper och kemi	13
4.1 De sällsynta jordartsmetallerna (REE) och lantaniderna (Ln).....	13
4.2 REEs miljökemi.....	15
4.2.1 Kemi i mark och anrikningssand.....	15
4.2.2 Kemi i ytvatten.....	16
4.2.3 Översikt av REEs ekotoxicitet	17
5. Metod och material	18
5.1 Markprovtagning.....	18
5.2 Provtagning av markvattnet.....	19
5.2.1 Lysimeterinstallation.....	19
5.2.2 Provtagning	21
5.3 Analyser på jordprov	22
5.3.1 Bestämning av totalhalter och halt organiskt kol	22
5.3.2 Extraktion av geokemiskt aktiv fraktion	22
5.4 Lakteter	24
5.4.1 Syratitrering.....	24
5.4.2 pH-statisk lakttest (SIS-CEN/TS 14997)	27
5.4.3 Enstegslakning (SIS-CEN ISO/TS 21268-2:2010)	27
5.4.4 Oxiderat tillgänglighetstest (NT ENVIR 006)	27
5.5 Geokemisk modellering.....	27

5.5.1	Modellering av syratitreringsförsök	27
5.5.2	Modellerad speciering i mark-, grund- och ytvatten	28
5.6	Uppskattning av metalltransport till sjön Lien	28
5.6.1	Använda bäck- och grundvattenprov i transportberäkningar	28
5.6.2	Uppskattning av grundvattentransport	29
5.6.3	Uppskattning av bäckvattentransport	29
5.6.4	Metallbelastning från Källfallsfältet relativt total metallbelastning på sjön Lien	30
6.	Resultat	30
6.1	Metall- och kolhalter i anrikningssanden	30
6.2	Halter i mark- och grundvatten	31
6.3	Laktester	35
6.4	REEs löslighet – jämförelse mellan halter i laktester, mark- och grundvatten	40
6.5	Modellerad löslighet och speciering av REE	44
6.6	Platsspecifika K_d -värden för REE	46
6.7	Uppskattad metalltransport till sjön Lien	47
7.	Diskussion	48
7.1	Metallhalter i anrikningssanden	48
7.2	Halt organiskt kol och karbonatkol samt glödförlust	48
7.3	Halter och processer i mark- och grundvatten	49
7.4	Laktester och jämförelse med halter i mark- och grundvatten	50
7.4.1	Laktestens kinetik avseende pH och metallöslighet	50
7.4.2	pH-statiskt lakttest och syratitrering	50
7.4.3	Oxiderat tillgänglighetstest	50
7.4.4	Jämförelse mellan halter i laktester, mark- och grundvatten	51
7.5	Modellerad löslighet och speciering av REE	51
7.6	Platsspecifika K_d -värden för REE	52
7.7	Uppskattning av metalltransport till sjön Lien	53
7.8	Översiktlig miljöriskbedömning	54
7.8.1	Markmiljö	54
7.8.2	Sjön Liens ytvattenbiota	55
7.8.3	Bottenfauna och sedimentmiljö i sjön Lien	56
7.8.4	En framåtblick	57
8.	Slutsatser	58
9.	Referenser	59
	Appendix	69
	Bilaga A. Litteraturgenomgång av REEs ekotoxicitet i sötvatten- och markmiljö	69

1.1	Metod.....	69
1.2	Mönster i lantanidernas sötvattentoxicitet.....	69
1.3	Kända verkningsmekanismer	71
1.4	Ekotoxikologiska grunddata.....	72
1.4.1	Toxikologiska data för sötvattenlevande organismer.....	72
1.4.2	Toxikologiska data för marklevande organismer.....	76
1.5	Potential till bioackumulering, biomagnifikation och sekundärförgiftning.....	76
	Bilaga Aa. Ytterligare ekotoxikologiska data och effekter	78
	Bilaga Ab. Generella riktvärden för REE i sötvatten, sötvattensediment och mark	86
	Bilaga Ac. Biokoncentrationsfaktorer för aktuella REE	88
	Bilaga B. Fördelningskoefficienter (K_d) för REE i mark	92
	Bilaga C. Fördelningskoefficienter (K_d) för fördelning mellan suspenderat material och ytvatten	93
	Bilaga D. Fördelningskoefficienter (K_d) för fördelning mellan sediment och porvatten/ytvatten	94
	Bilaga E. Bilder på provgropar	95
	Bilaga F. Metod för oxalatextraktion.....	98
	Bilaga G. Analysresultat för jordprov.....	99
	Bilaga H. Halter i mark- och grundvatten	100
	Bilaga I. Laktester	102
	Bilaga J. Löslighet vid syratitrering jämfört med halter i mark- och grundvatten	106
	Bilaga K. Modellerad löslighet av REE och Cu	107
	Bilaga L. Parametervärden vid respektive scenario för metalltransport till sjön Lien	110
	Bilaga M. Uppmätta totalhalter av La i sjön Liens sediment	112

1. Inledning

Som den största järnmalmproducenten inom EU (SGU, 2013) har Sverige en stor och betydande gruvnäring. Landet är även en av de största malm- och metallproducenterna generellt sett inom EU och sysselsättningen uppgick 2011 till 5 600 personer (SGU, 2012). 12 gruvor fanns i drift 2012, med en produktion av 30,8 miljoner ton järnmalm samt 36,9 miljoner ton icke-järnmalm (SGU, 2012). Den samhälleliga vinsten med den omfattande gruvnäringen är alltså stor, men så kan även den miljömässiga baksidan av näringen sägas vara. Den svenska gruvindustrins produktion av gruvavfall uppgick 2010 till ca 89 miljoner ton, vilket är 76 % av den totala mängd avfall som svenska hushåll och företag gav upphov till samma år (Naturvårdsverket, 2013). Det är vidare troligt att mängden avfall från gruvnäringen kommer att öka de närmsta åren eftersom industrin är inne i en expansiv fas. Det metallhaltiga avfallet utgör en potentiell risk gentemot miljö och människor. Om avfallet dessutom är sulfidhaltigt, vilket ofta är fallet när det kommer till brytning av järnmalm, produceras surt lakvatten då sulfiderna kommer i kontakt med syre. Detta riskerar att skapa försurning i och nedströms det deponerade gruvavfallet. Förutom de negativa miljöeffekter som försurningen i sig kan orsaka kan lösligheten och utlakningen av metaller förväntas öka. Mycket uppmärksamhet och arbete har ägnats åt problematiken med sulfidhaltigt gruvavfall, se bland annat Alpers och Blowes (1994), Banks m.fl., (1997), Evangelou och Zhang (1995), Evangelou (1995), Gray (1996), Jambor och Blowes (1994), Jambor och Blowes (1998), Keith och Vaughan (2000), Nordstrom och Alpers (1999) och Salomons (1995).

Vid Källfallsfältet i Skinnskattebergs kommun, Västmanland, har det tidigare deponerats stora mängder gruvavfall i form av sulfidhaltig anrikningssand från området brytning av järnmalm. Området har klassats som riskklass 2 enligt en tidigare undersökning motsvarande MIFO fas 2 (Envipro, 2006). Anrikningssanden är deponerad både på land och i den intilliggande sjön Liens nordöstra del, vars strandlinje därmed har ändrats. Sanden innehåller förhöjda halter av många metaller jämfört med ostörd morän i området. Tidigare undersökningar pekar på att det framförallt är halterna av koppar, molybden, lantan, cerium och i viss mån kobolt som är förhöjda (Envipro, 2006). Läckaget av metall från undersökningsområdet till sjön Lien uppskattades i samma studie stå för mellan 4 till 11 % av sjöns totala metallbelastning gällande koppar, kobolt, molybden och zink (Envipro, 2006). Denna belastning kan relateras till att undersökningsområdets yta endast utgör 0,2 % av hela sjöns tillrinningsområde. Sjön Lien är att betrakta som ett skyddsobjekt eftersom samhällena Riddarhyttan och Skinnskatteberg har sitt dricksvattenuttag från två brunnar i direkt anslutning till sjön. Även den utmynnande Forsån, som har status som naturreservat på grund av biologiskt skyddsvärde, riskerar att beröras av Källfallsfältets föroreningsituation. Sjön används vidare som badsjö och en camping ligger belägen vid sjöns sydöstra sida.

Anrikningssanden vid Källfallsfältet har ett stort innehåll av sällsynta jordsartsmetaller (eng. rare earth elements, REE) vilket speglar förekomsten av dessa i områdets malm. Ämnenas geokemi är inte kartlagd fullt ut och kunskapsläget är oklart gällande REEs toxicitet gentemot miljö och människor. Naturvårdsverkets generella riktvärden för jord omfattar inte REE. Samtidigt har många av metallerna inom ämnesgruppen stor användning i en rad högteknologiska produkter vilket gör att de är vitt spridda i dagens samhälle. Ämnenas antropogena spridning till miljön förväntas därmed bli allt större i takt med att ny teknik utvecklas (Bau och Kulaksiz, 2011). Av de utsläppskällor som hittills kvantifierats är bilkatalysatorer (Helmers, 1996; Ballach, 1997; Rauch m.fl., 2000) samt tillverkning och distribuering av konstgödsel för jordbruk (Drabaek m.fl., 1987; Volokh m.fl., 1990; Gorbunov m.fl., 1992; Todorovsky m.fl., 1997) de två största enligt Weltje (2003). Ämnenas vida användning och ökade antropogena spridning motiverar ett ökat kunskapsbehov kring deras geokemi och toxicitet.

Mot bakgrund av föroreningsituationen vid Källfallsfältet beviljades Länsstyrelsen i Västmanlands län medel av Naturvårdsverket för att utföra en huvudstudie med tillhörande riskbedömning av området. Statens geotekniska institut (SGI) fick i uppdrag av Länsstyrelsen att undersöka områdets anrikningssand, markvatten, grundvatten, ytvatten och sediment. Vidare ingick i uppdraget att genomföra en litteraturstudie avseende human- och ekotoxicitet för de sällsynta jordartsmetallerna cerium (Ce), lantan (La), neodym (Nd), praseodym (Pr) och yttrium (Y).

1.1 Syfte

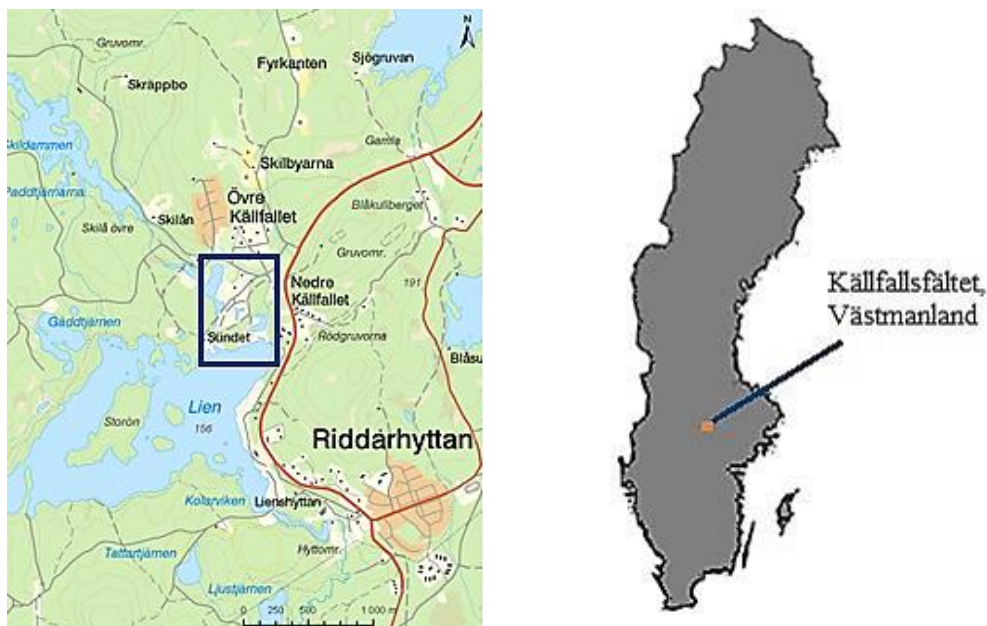
Examensarbetets övergripande syfte var att få ökade kunskaper om sällsynta jordartsmetallers (REEs) platsspecifika geokemi i den deponerade anrikningssanden vid Källfallsfältet, samt att bedöma vilken miljörisk ämnena utgör för området. För att uppnå det övergripande syftet formulerades följande specifika syften.

- Att bestämma koncentrationerna av Ce, La, Nd, Pr och Y i mark- och grundvatten i anrikningssanden, samt grovt beräkna flödet av metaller till närliggande sjö.
- Att kartlägga de mekanismer som styr lösligheten av nämnda sällsynta jordartsmetaller i anrikningssanden genom olika typer av lakteter kombinerat med geokemisk modellering.

2. Områdesbeskrivning och bakgrund

2.1 Lokalisering

Källfallsfältet (long. 15°31'26"Ö, lat. 59°49'16"N) ligger i direkt anslutning till sjön Liens nordöstra del och ca 2,5 km nordväst om Riddarhyttan i Skinnskattebergs kommun, Västmanland (figur 1). Riddarhyttan har 400-500 innevånare (SCB, 2012) och en lång tradition av gruvverksamhet liksom många andra orter i Bergslagen. Samhället ligger ca 9 km väst om tätorten Skinnskatteberg och ca 6 mil nordväst om Västerås.



Figur 1. Till vänster: översikt över Källfallsfältet (undersökningsområdet markerat med blå ruta), sjön Lien och läge i förhållande till Riddarhyttan. Till höger: Källfallsfältets läge i förhållande till resten av Sverige.

Källfallsfältet och den deponerade anrikningssanden ligger på fastigheterna Riddarhyttan 1:119 samt Skilån 3:5 och 3:6. Bostadshus för både permanentboende och fritidsboende finns direkt intill området. Den vegetation som finns på undersökningsområdet samt den omgivande naturen består av blandad barr- och lövskog. Till området går en bilväg, som dock har en bom. Den fritidsverksamhet som förekommer på området är ridning och crossmotorkörning. Figur 2 och 3 visar ridhagen med sjön Lien i bakgrunden respektive en del av det västra delområdet med dess vattensamling. Vid vattensamlingens kant syns tecken på vad som troligen är järnoxidutfällningar.



Figur 2. Ridhagen på undersökningsområdet. I bakgrunden syns sjön Lien.

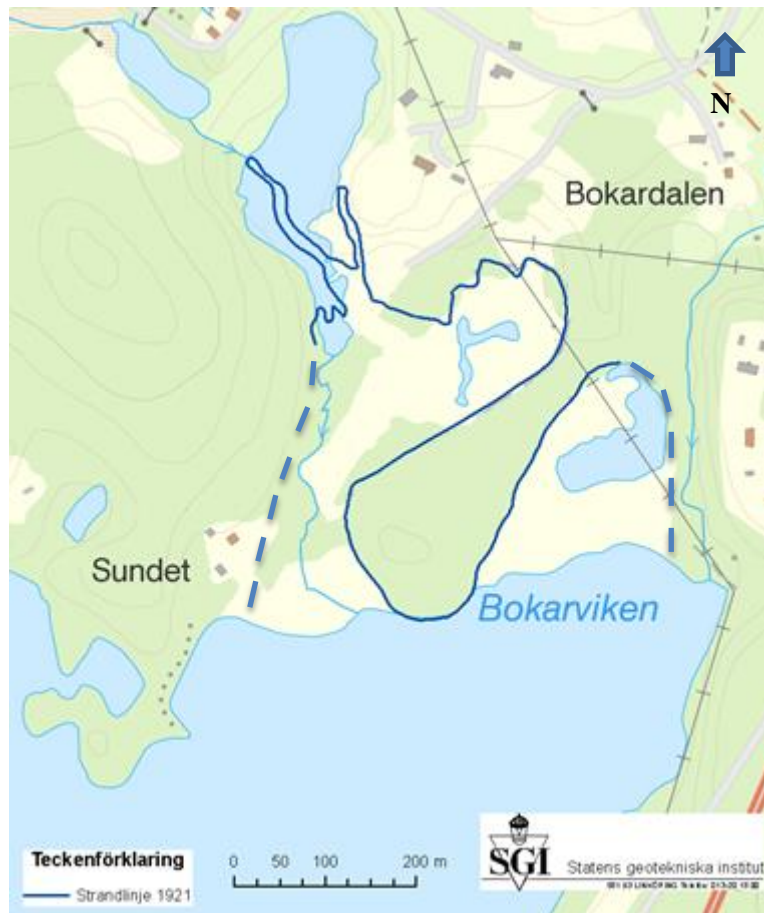


Figur 3. En del av det västra undersökningsområdet och dess vattensamling. Vid vattensamlingens kant ses tecken på vad som troligen är järnoxidutfällningar.

2.2 Historik

Västmanland är tillsammans med Dalarna det område i Sverige som totalt rymmer flest gruvor, nedlagda eller pågående. Gruvdriften i området går tillbaka mer än 800 år och flera tusen gruvrelaterade platser finns idag listade i SGUs databas. Den numera nedlagda Källfallsgruvan producerade järnmalm mellan åren 1897 och 1967 (Envipro, 2006). 5,74 Mton järnmalm bröts totalt, med en genomsnittlig järnhalt på 48 % (Geological Survey of Finland, 2012).

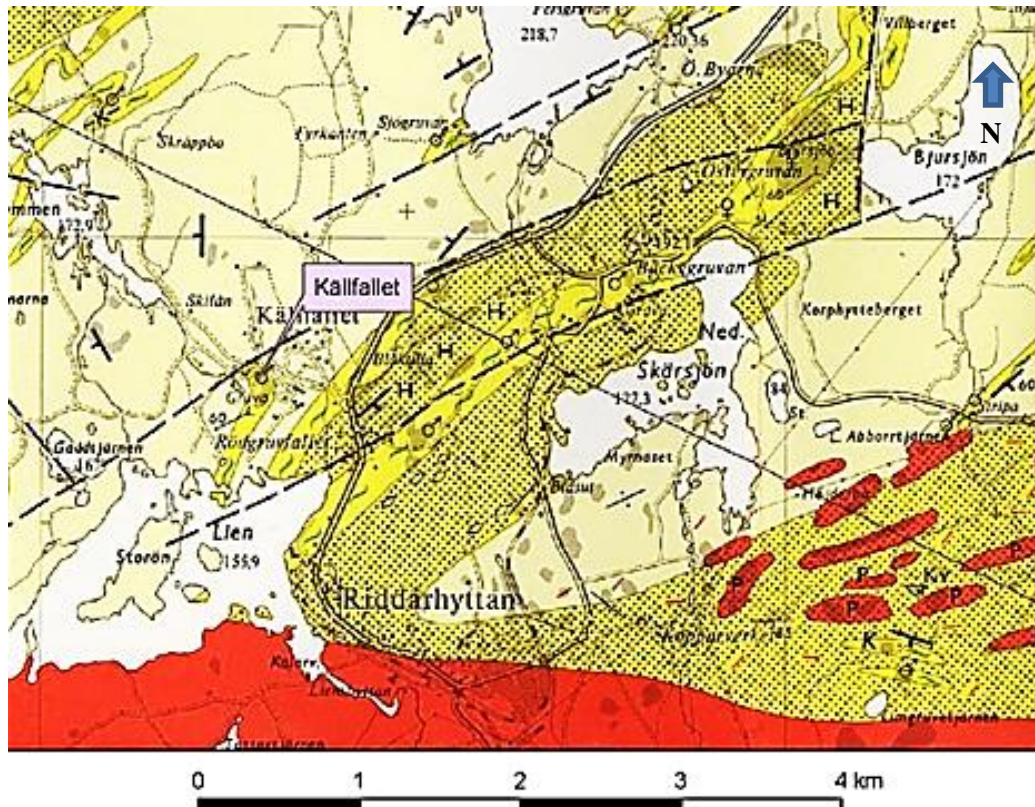
Utifrån flygfoton har Liens strandlinje kunnat identifieras såsom den såg ut år 1921 (Envipro, 2006), innan den ändrades med anledning av anrikningssandens deponering (figur 4).



Figur 4. Strandlinje för sjön Lien år 1921 markerad med blå heldragen linje. Där inga uppgifter hittats är antagen föredetta strandlinje markerad med streckad linje. ©Statens geotekniska institut.

2.3 Geologi

Källfallsfältets geologi speglas av att området har sin plats i Bergslagen, ett område som geologiskt sett består av bälten med sedimentära och vulkaniska ytbergarter med omkringliggande intrusiva djupbergarter (SGU, 1983). Källfallsmalmen finns i sträckningar av skiktade, skarniga vulkaniska bergarter som ligger fastlagda i glimmerkvartsit (Ambros, 1983), se figur 5 nedan. Att malmen är associerad med glimmermineral (primära skiktsilikater, Eriksson m.fl., 2005) gör det troligt att även anrikningssanden innehåller sådana mineral. Vid fältbesök observerades stor förekomst av glimrande partiklar i sanden vilka kan tros vara glimmermineral, se figur 6 i bildens förgrund och bakgrund.



Figur 5. Karta över berggrundtyper vid Källfallet och omgivande område. Gula fält med rastreering visar vulkaniska bergarter, röda fält representerar granit eller pegmatit och järnmalmsförande berg visas med gula fält med gröna överlinjer. Från berggrundskartan 11F Lindesberg NO 1983. SGU serie Af 141. © Sveriges Geologiska Undersökning (SGU).



Figur 6. Glimrande partiklar i anrikningssanden vid Källfallsfältet i bildens förgrund och bakgrund. Uppgifter om malmens geologi gör för troligt att det rör sig om förekomst av glimmermineral, en typ av primära skikt-silikater.

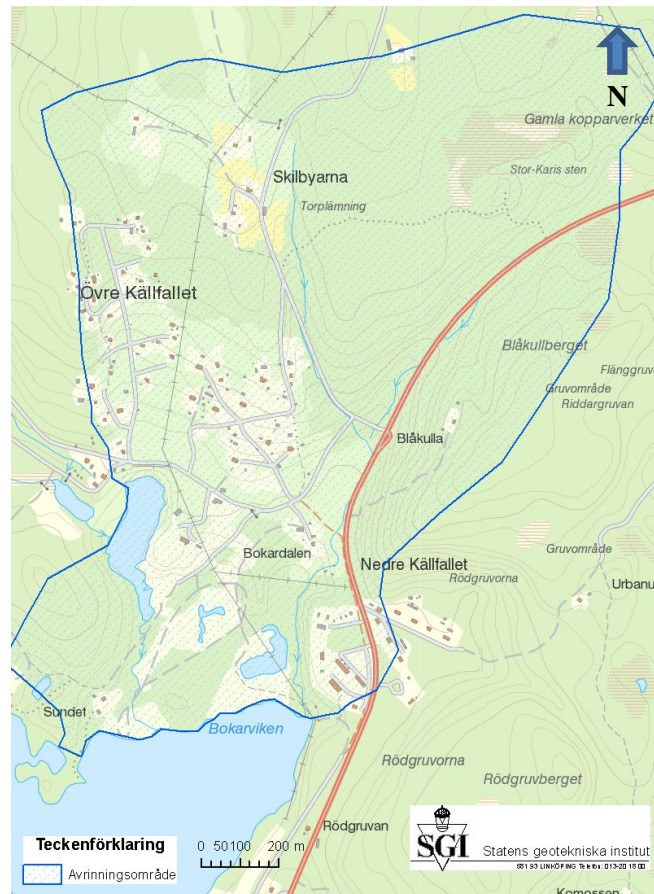
Enligt de enda uppgifter som har publicerats om områdets kvartärgeologi (Karlsson, 1873) har hela gruvområdet vid Källfallet en täckning av isälvs sediment. Typiskt för dessa sediment är att de är skiktade och väl sorterade. Lera underlagrar isälvs sedimenten (Geijer, 1923). Morän täcker det högre område som ligger norr om gruvan.

Källfallsmalmen är en skarnjärnmalm med magnetit, $(\text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}_4)$, som huvudbeståndsdel samt med innehåll av magnesiumsilikater. Silikaterna utgörs till största delen av antofyllit men även cordierit och lättvittrad biotit förekommer (Geijer, 1923). Det anrikningsrågods som producerades hade en sulfidhalt på 0,2 % svavel (Envipro, 2006). Metaller såsom molybden, järn och koppar har rapporterats ingå bland de metaller som förekommer sulfidbundna i anrikningssanden (Envipro, 2006). Inga bergarter eller mineral innehållande kalk fanns i skarnjärnmalmen som bröts, till skillnad vad som annars är vanligt i denna malmtyp (Magnusson, 1970). Då screeninganalyser av anrikningssanden visat på förhöjt innehåll av REE (Envipro, 2006) måste även REE-bärande mineral ha ingått som en del av malmen vid Källfallet, liksom de gör vid det närliggande Bastnäs fältet. Vid den lokalen är det huvudsakligen allanit, $(\text{Ce,La})\text{CaFeAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$, och cerit, $(\text{Ce,La,Nd,Ca})_9(\text{Mg,Fe})(\text{Si}_7\text{O}_{24})(\text{O,OH,F})_7$, som håller REE (Envipro, 2006).

Kornstorleksmässigt ligger anrikningssand generellt sett i intervallet från fin sand till silt eller ler. Utifrån observationer i fält bedöms det aktuella avfallet vid Källfallsfältet kornstorleksmässigt ligga mellan fin sand och någon siltig kornstorleksfraktion. Geologiskt sett är sanden gråberg som krossats, finfördelats och separerats från den brytbara fraktionen järn.

2.4 Hydrologi

Det aktuella avrinningsområdet, i vilket undersökningsområdet utgör den nedre delen, är ca 2,53 km² stort (ungefärlig avgränsning i figur 7). Grundvatten och ytvatten i form av två mindre bäckar avrinner söderut mot sjön Lien. Undersökningsområdets topografi är flack och endast en svag lutning föreligger i den generella sydliga flödesriktningen mot sjön Lien. Källfältets omgivning är annars ganska kuperad.



Figur 7. Källfältets avrinningsområde dräneras söderut mot recipienten Lien i figurens nedre vänstra del. Avrinningsområdets avgränsning i figur 7 är ungefärlig. ©Statens geotekniska institut.

Årsmedelnederbörden uppmättes till 723 mm under åren 1961–1990 (SMHI, 1991) enligt SMHI:s mätstation nummer 9549 vid Riddarhyttan. Månadsvis har juli störst medelnederbörd, 83 mm, enligt samma mätserie. Avrinningen uppgår i medeltal till 300–400 mm/år enligt SMHI:s karta över normal årsavrinning avseende perioden 1961–1990 (SMHI, 1994). Årsmedelavdunstningen för samma tidsperiod, 320–420 mm, kan bestämmas som differensen mellan årsmedelnederbörd och årsmedelavrinning. Årsmedeltemperaturen uppmättes 1961–1990 till 4,7 °C (SMHI, 1991). Juli är vanligtvis den varmaste månaden med en medeltemperatur på 15,7 °C. Medeltemperaturen ligger under 0 °C från november till mars (SMHI, 1991).

2.5 Den deponerade anrikningssandens utbredning och volym

Utifrån kartmaterial och observationer i fält uppskattades den yta som anrikningssanden upptar till ca $9,2 \cdot 10^4 \text{ m}^2$ (mätning med Google Earth, 2013, figur 8). När Envipro Miljöteknik AB år 2006 undersökte området enligt MIFO fas 2 uppskattades den totala volymen hos sanden till $7,7 \cdot 10^5 \text{ m}^3$, bestämt utifrån skruvborring och fältobservationer. Envipro (2006) uppgav en sandvolym av $4,4 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ för det östra delområdet och $3,3 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ för det västra. Förutom den synliga deponeringen på land är det också konstaterat att anrikningssand även finns i sediment på botten av sjön Lien. En noggrannare avgränsning av sandens utbredning på sjöbotten har dock inte gjorts.



Figur 8. Satellitbild över undersökningsområdet vid Källfallsfältet. Anrikningssandens uppskattade avgränsning är markerad med blåa linjer. Bild modifierad från Google Earth. ©2013 Google, ©2013 Lantmäteriet/Metria.

2.6 Riksintressen och skyddsobjekt

Grund- och ytvatten i Sverige är generellt av god kvalitet och betraktas som principiellt skyddsvärda naturresurser (Naturvårdsverket, 2009). Således bör grundvattnet vid Källfallsfältet och sjön Lien betraktas som skyddsobjekt. Från två brunnar i anslutning till sjön sker dricksvattenuttag för Riddarhyttan och Skinnskatteberg (figur 9). Brunnarna har direkt kontakt med sjöns vatten och ligger 10 m från sjökanten (SWECO VIAK, 2005). Vid Liens sydöstra del är även en camping och badplats belägen.



Figur 9. Riddarhyttans och Skinnskattebergs dricksvattenuttag sker från brunnar vid sjön Liens sydvästra del. Uttaget är markerat med en cirkel till vänster i figuren. Den skyddsvärda Forsån är markerad med cirkel till höger i figuren. Undersökningsområdets läge är markerat med en ruta.

©Statens geotekniska institut.

Det riksintresse i området som främst kan riskera att beröras av Källfallsfältets föroreningsituation är Forsån, som utgör riksintresse för naturvård. Ån rinner från Liens sydöstra del (se figur 9) och är klassad som naturreservat. Åns variation i biologiska levnadsmiljöer gör att den rymmer hotade arter som flodpärlmussla och flodkräfta. Forsån är därmed också att betrakta som skyddsobjekt.

3. Tidigare och pågående undersökningar av Källfallsfältet

Två tidigare undersökningar av Källfallsfältets föroreningsituation har gjorts, förutom den huvudstudie som pågår i skrivande stund (avsnitt 3.3). Länsstyrelsen i Västmanland utredde 2004 området enligt MIFO fas 1 (Länsstyrelsen i Västmanlands Län, 2004). Då togs också fem prov med

hjälp av spade på olika delar av området. År 2006 undersökte Envipro Miljöteknik AB området (Envipro, 2006) på uppdrag av Länsstyrelsen, i omfattning av MIFO fas 2.

3.1 Utredning av Länsstyrelsen i Västmanlands län enligt MIFO fas 1

Utredningen placerade området i riskklass 1 enligt MIFO-metodiken. Detta motiverades med

- att spridningsförutsättningarna bedömdes vara mycket stora på grund av de geologiska förhållandena (morän, stora mängder anrikningssand, den direkta närheten till sjön Lien),
- föroreningarnas höga farlighet,
- att föroreningsnivån bedömdes som extremt hög då avfallet från gruvverksamheten använts som fyllnadsmaterial och
- att exponeringen sågs som mycket allvarlig då människor ibland vistas på området. Det bedömdes också att spridning med vind och vatten kan förekomma då området har många obevuxna ytor.

I de fem prover som togs i samband med denna utredning uppmättes höga halter av främst kobolt. Även arsenik och bly visade delvis förhöjda halter.

Länsstyrelsen lyfte vidare fram riksintressena, främst gällande naturvård, som är kopplade till området. Med dessa i åtanke bedömdes området vara känsligt för påverkan av föroreningar.

3.2 Utredning av Envipro Miljöteknik AB enligt MIFO fas 2

Undersökning gjordes av mark, anrikningssand och annat avfall, ytvatten och grundvatten. 31 markprover samt två referensprover togs genom skruvborrning. Nio hål borrades för markproverna samt ett referenshål. 71 ämnen analyserades vid screening av markproverna samt 10 huvudelement och 22 spårämnen vid de mer kvantitativa analyserna. Skakförsök utfördes på två prov av anrikningssand och syra-basräkning på 4 prov. Nio grundvattenrör sattes i samma punkter som skruvborrningarna utfördes vid, och grundvattenprovtagning genomfördes vid två tillfällen. Ytvattenprover togs i dagbrottet, i den bäck som avvattnar dagbrottet, i de två vattensamlingarna på området samt i sjön Lien. Även sediment- och bottenvattenprover togs i Lien, i samma punkter där prov på ytvatten togs.

Anrikningssanden har enligt analyserna ett stort innehåll av metaller, främst uppmättes förhöjda halter av koppar, molybden, lantan, cerium samt delvis kobolt. Grundvattnet visade höga halter av bland annat molybden och kobolt. Ytvattenprov i den ena vattensamlingen visade även förhöjda halter av koppar, cerium och lantan. Detta pekar enligt rapporten på att dessa ämnen går i lösning genom vittring av anrikningssanden. Den västra vattensamlingen visade ett lågt pH-värde (5,2) vilket tyder på en syraproduktion i den närliggande anrikningssanden enligt rapporten. Enligt de syra-basräkningar som utförts kan även anrikningssand i andra delar av området producera syra.

De sedimentprover som togs i Lien visade på innehåll av anrikningssand. Förhöjda halter av ämnen som koppar, molybden och lantan observerades i dessa prover. Proverna är enligt rapportens karta tagna 80-100 m utanför Liens strandlinje. Varken Liens ytliga vatten eller dess bottenvatten har enligt analyserna förhöjda metallhalter.

Förslag till platsspecifika riktvärden för ett urval metaller togs fram utifrån en remissversion av Naturvårdsverkets riktvärdesmodell. Vid intag av grönsaker som odlats i anrikningssanden bedömdes det att humantoxikologisk risk föreligger avseende molybden. De ekotoxikologiska riskerna som bedöms finnas anses i rapporten större än de humantoxikologiska riskerna. Utifrån rapportens riskbedömning anses Källfallsfältet falla inom riskklass 2 enligt MIFO-metodiken. Motiveringen till detta var främst

- att mängden förorening är stor,
- att det inte går att bortse från det beräknade läckaget av främst kobolt och koppar till Lien och
- risk för ökad sulfidvittring i framtiden, vilket i så fall skulle medföra ökad försurning och ökad utlakning av metaller.

Gällande den sista punkten ovan nämner dock rapporten samtidigt att risk för ökad sulfidvittring inte bedöms som särskilt stor. Detta grundas på att anrikningssanden legat deponerad förhållandevis lång tid (40-50 år) och att de geokemiska förhållandena därmed bör ha nått ett relativt stationärt tillstånd.

Rapporten påpekar att osäkerheterna gällande bedömning av nuvarande samt framtida metalläckage till sjön är relativt stora. Denna osäkerhet grundas främst på att inga hydrogeologiska undersökningar i syfte att uppskatta grundvattenflödet var gjorda vid tillfället. Rapporten beskriver vidare kunskapsläget gällande bland annat ceriums och lantans toxicitet som oklart och noterar att inga generella riktvärden för dessa ämnen finns framtagna av Naturvårdsverket.

3.3 Pågående huvudstudie

Den huvudstudie som i skrivande stund är under publicering, ”Fördjupade undersökningar av Källfallsfältet och sjön Lien” (SGI, 2013), har omfattat följande provtagningar och undersökningar.

- provtagning av sjön Liens sediment (se karta avseende halter La i bilaga M)
- jordprovtagning, dels skruvborring med geoteknisk borrhandsvagn och dels provgroppsgrävning med grävmaskin (se avsnitt 5.1 och 6.1)
- mark- och grundvattenprovtagning (se avsnitt 5.2 och 6.2)
- bestämning av anrikningssandens hydrauliska konduktivitet genom så kallade enhålstester
- ytvattenprovtagning, inkluderande sjön Lien samt vattensamlingar och bäckvatten på undersökningsområdet. Passiva provtagare och prov direkt i provflaska användes för ändamålet
- lakförsök i form av enstegslakning, oxiderat tillgänglighetstest och pH-statisk lakttest (se avsnitt 5.4 och 6.3)
- litteraturgenomgång av de sällsynta jordartsmetallernas eko- och humantoxicitet (för litteraturgenomgång av ekotoxicitet, se avsnitt 4.2.3 och bilaga A)
- ekotoxicitetsförsök i form av Microtox®-test

Länsstyrelsen i Västmanlands Län har även låtit göra bottenfaunaundersökningar av sjön Lien under år 2013 (LIMNODATA HB, 2013), se avsnitt 7.8.3.112

4. De sällsynta jordartsmetallernas egenskaper och kemi

4.1 De sällsynta jordartsmetallerna (REE) och lantaniderna (Ln)

Benämningen sällsynta jordartsmetaller (REE) används för att beskriva grundämnena i grupp 3 i periodiska systemet (figur 10). Gruppen omfattar alltså skandium ($Z = 21$), yttrium ($Z = 39$), lantan ($Z = 57$) samt de fjorton lantaniderna ($Z = 58-71$). Alla lantanider har lika många elektroner i det yttre skalet och det är istället antalet elektroner i inre skal som skiljer deras elektronkonfiguration åt. REE är kemiskt närbesläktade, vilket blir tydligt när man betraktar till exempel atomradier, jonradier och elektronegativitet (tabell 1). På grund av liknande jonradier och i de flesta fall samma oxidationstal (+III) är laddningsdensiteten också snarlik för ämnena i gruppen. Dessa kemiska likheter gör att ämnena följs åt i naturen och rör sig tillsammans som just en grupp. På grund av likheterna kan REE substituera varandra och förekomma samtidigt i ett och samma mineral.

REE delas ibland upp ytterligare beroende på atomnummer, där ämnena med $Z = 65-71$ samt 39 kallas HREE (eng. heavy rare earth elements) medan ämnena med $Z = 57-64$ kallas LREE (eng. light rare earth elements). Lantan, cerium, praseodym och neodym räknas således till LREE. Yttrium räknas till HREE trots ämnets i jämförelse låga atomnummer. Anledningen är att yttrium visar större kemisk likhet med resterande HREE än med den andra gruppen.

En utmärkande egenskap för lantaniderna är den så kallade lantanidkontraktionen. Med detta menas att jonradien minskar med ökande atomnummer i gruppen, se figur 11. Denna systematiska minskning i jonradie betyder även en systematisk ökning i laddningsdensitet för lantaniderna. Därmed ökar även värdet för första hydrolyskonstanten ($\log_{\text{OH}} \beta_1$) med ökande atomnummer inom gruppen (tabell 1).

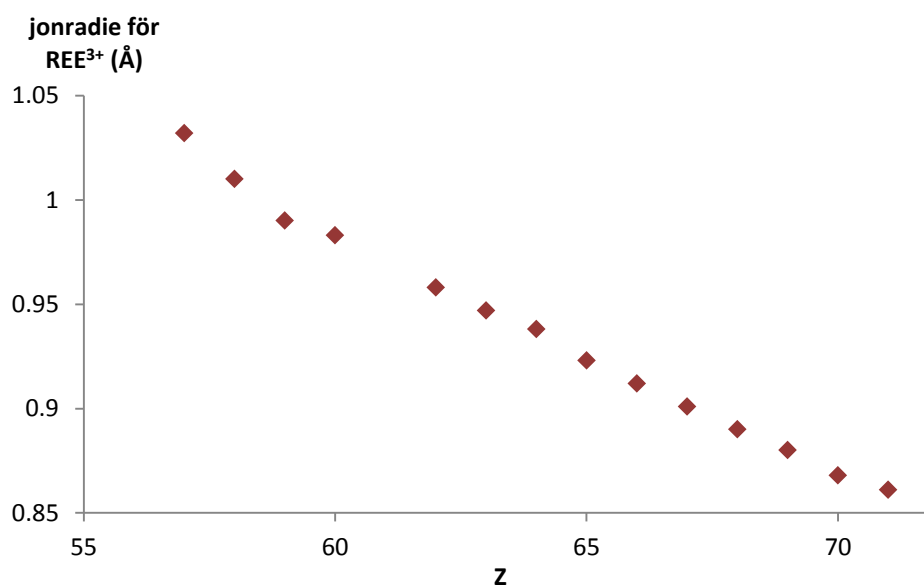
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La ¹	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac ²	104 Rf	105 Db	106 Sg												
¹ Lantaniderna 4f		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
² Aktiniderna 5f		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Figur 10. REEs placering i det periodiska systemet. Modifierad efter Weltje (2003).

Tabell 1. Några fysikaliska och kemiska egenskaper för de REE som är aktuella i Källfallsfältets anrikningssand. Data hämtad från Nationalencyklopedin (2013) där inget annat anges.

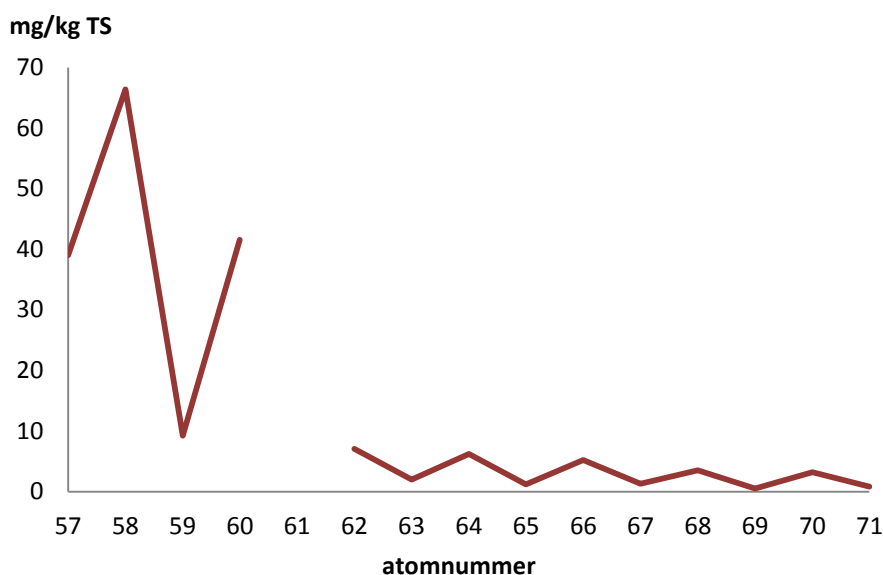
element	Z	atomvikt (u)	elektron-konfiguration i grundtillstånd	atomradie (pm)	vanligast oxidationstal	jonradie för Ln ³⁺ (pm)	första hydrolyskonstanten ^b , log _{OH} β ₁	elektronegativitet (Pauling)
yttrium	39	88,90	[Kr]4d ¹ 5s ²	181	+III	106	-7,8	1,22
lantano	57	138,90	[Xe]5d ¹ 6s ²	187,7	+III	122	-8,81	1,10
cerium	58	140,11	[Xe]4f ² 6s ²	182,5	+III (+IV)	107	-8,34	1,12
praseodym	59	140,90	[Xe]4f ³ 6s ²	182,8	+III (+IV)	99	-8,32	1,13
neodym	60	144,24	[Xe]4f ⁴ 6s ²	182,1	+III	98,3	-8,18	1,14

^b Data från Klungness och Byrne (1999), hämtad från databas i Visual MINTEQ ver 3.0. Konstanterna gäller för reaktionen Ln³⁺ + H₂O ↔ LnOH²⁺ + H⁺ med högerledet som konstantkvotens täljare.



Figur 11. De trevärdade REE-jonernas radier (Å) minskar med ökande atomnummer Z. Data från Shannon (1976). Jonradien för Pm (Z = 61) är exkluderad ur diagrammet då ämnet inte har några stabila eller långlivade isotoper.

Gruppens namn, "sällsynta jordartsmetaller", är egentligen felaktigt då ämnena inte är så ovanliga som man först trodde. Inte heller förekommer metallerna enbart som "jordarter", det vill säga oxider. Undantaget prometium är alla ämnen vanligare än till exempel silver och guld (Nationalencyklopedin, 2013). Cerium är till exempel det 25:e vanligaste grundämnet i jordskorpan. Ämnet är därmed lika vanligt förekommande som koppar samt ca 5 gånger vanligare än bly, för att göra en jämförelse med "vanliga" metaller. Lantano, ceriums granne i periodiska systemet, är ca 2,7 gånger vanligare än bly. Lantanidernas förekomst i naturen följer Oddo-Harkins regel. Med andra ord, ämnena med ett jämnt atomnummer är vanligare än deras närmsta grannar med udda atomnummer, vilket har att göra med energetisk stabilitet vid ämnenas bildande. Ämnena blir generellt sett också ovanligare att påträffa med ökande atomnummer, se medelhalter i jordskorpan i figur 12.



Figur 12. Lantanidernas medelhalter i jordskorpan, efter data från Lide (1994). Som ses följer förekomsten av REE i mark ett fallande sicksack-mönster med ökande atomnummer (Odda-Harkins regel). Diskontinuiteten i diagrammet beror på prometium inte har några stabila eller långlivade isotoper och därmed inte någon naturlig bakgrundsnivå.

Avseende svenska bakgrundshalter av REE i mark uppgav Naturvårdsverkets rapport 5306 (2003) medelhalter av Ce, La, Nd, Pr och Y i svenska mårklager (tabell 2). Uppmätta halter bedöms härröra från aktuell jordart och berggrund, det vill säga inte från vegetationsutsöndring eller långtransporterad luftförorening.

Tabell 2. Medelhalter av Ce, La, Nd, Pr och Y i mår i södra och norra Sverige. Data från Naturvårdsverkets rapport 5306 (2003).

	söder	norr	söder	norr
	totalhalt (mg/kg TS)		tillgänglig halt vid lakning med 7 M HNO ₃ (mg/kg TS)	
Ce	7,8	16	5,3	8,6
La	3,9	8,2	2,7	4,8
Nd	3,0	7,0	2,1	4,1
Pr	0,85	1,9	0,56	1,1
Y	2,6	4,5	1,1	1,4

4.2 REEs miljö kemi

4.2.1 Kemi i mark och anrikningssand

REE förekommer huvudsakligen med oxidationstal +III under vanliga redoxförhållanden. Undantag är Ce och Pr även kan hittas som +IV (Nationalencyklopedin, 2013). REE är elektropositiva och har således affinitet för så kallade hårda ligander, vilket gör dem till typiska så kallade klass A-metaller (Weltje, 2003). De visar på detta sätt kemiska likheter med de alkaliska jordartsmetallerna (Hägg, 1979; Das m.fl., 1988). Metallerna är således kemiskt reaktiva och förekommer därmed inte i fri fas i naturen. Liksom för andra metallkationer sker fastläggning av REE till organiskt material och

lermineral (Van Wezel m.fl., 1997). Det har även rapporterats att amorfa Fe-oxyhydroxider/Mn-oxider (ett viktigt exempel är ferrihydrit) samt kristallina Fe-oxider adsorberar REE (Ingri m.fl., 1999). Oxidernas betydelse förväntas vara störst vid höga och förhållandevis neutrala pH när deras ytor är negativt laddade. Vid höga pH har immobilisering på grund av karbonat- och hydroxidutfällning beskrivits som en betydande faktor (Lepp, 1997). I det specifika fallet rörande anrikningssand rapporterade dock Blowes m.fl. (2003) att adsorption till järnoxider/-hydroxider är en större metallfälla än sekundära utfällningar. Vid lågt pH sker fastläggning främst på lermineral om sådana finns närvarande, enligt Lepp (1997). Högre fastläggningsgrad (K_d -värde) är att förvänta vid höga pH, det vill säga ökad löslighet förväntas vid låga pH. Om marklösningens halt av DOC ökar med ökande pH, vilket ofta är fallet, kan dock en viss ökning av metallkationers löslighet ibland observeras på grund av ökad komplexbindning till DOC. Känt är att metallers toxicitet är positivt korrelerad med deras löslighet och har samband med specieringen i löst fas. Fria joner uppvisar generellt sett högst biotillgänglighet och därmed högst toxicitet (Sunda och Guillard, 1976; Morel, 1983). Således kan det förväntas att REE uppvisar högst toxicitet vid låga pH-värden, då både lösligheten och förekomsten av fria joner väntas vara större.

Lantanidernas lösliga former omfattar deras klorider, nitrater, sulfater, silikater och fluorider medan de olösliga formerna omfattar karbonater, fosfater och hydroxider (U.S. EPA, 2009). För yttrium förväntas dessa lösliga och olösliga former vara ungefär desamma då ämnet är kemiskt närbesläktat. REE bildar alltså inte svårösliga sulfider under anoxiska förhållanden (se bland andra Kalf m.fl., 2000) till skillnad från Cd, Cu och Zn till exempel. Någon frigörelse av REE från sulfidvittring är därmed inte att vänta i Källfallsfältets fall. Vidare väntas REE inte förekomma i karbonatkomplex i anrikningssanden heller, då materialet inte är kalkhaltigt (Magnusson, 1970).

4.2.2 Kemi i ytvatten

DOC-komplex har rapporterats utgöra den enskilt mest betydande fraktionen i lösning (~95 %) (Weltje, 2003). Generellt är lösligheten i ytvatten med förhållandevis normala pH låg för alla lantanider (Kalf m.fl., 2000; Weltje, 2003). Enligt citering i Maas och Botterweg (1993) är den totala mängden löst lantan och cerium i ytvatten ungefär 1 $\mu\text{g/l}$. Detta beror på den låga lösligheten för REEs fosfater, karbonater och hydroxider, i kombination med sedimentation tillsammans med partiklar av organiskt material och metalloxider. De respektive löslighetsprodukterna för REEs fosfater, karbonater och hydroxider har uppgetts som $10^{-25} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ (Byrne och Liu, 1997), $10^{-30} \text{ mol}^5/\text{l}^5$ respektive $10^{-24} \text{ mol}^4/\text{l}^4$ (Martell och Smith, 1997). Förekomsten av fria joner i lösning är väldigt låg vid normala pH och halterna förväntas ligga i det ungefärliga intervallet av 0,3 fM till 9 pM (Maas och Botterweg, 1993). REEs huvudsakliga transport i miljön sker till ytvatten (Sloof m.fl., 1993) där den största andelen sedimenterar och effektivt fastläggs på grund av ämnens höga affinitet för sedimentärt material (se bilaga D). Maas och Botterweg (1993) påpekade att den låga vattenlösligheten hos REE vid normala pH skapar problem vid bedömning av ämnens toxicitet. Innan och under toxicitetstester bildas utfällningar och detta ställer krav på modellering av faktiska halter för att tillförlitliga resultat ska kunna erhållas. Nominella halter är med andra ord ett olämpligt mått i detta sammanhang.

Det har gjorts en del arbeten rörande REEs geokemi i sura eller förhållandevis sura magasin av anrikningssand. Bland annat utförde Fernández-Caliani m.fl. (2009) lakteter på sura jordar utvecklade från gruvavfall i södra Spanien. Man fann bland annat att medeltunga REE (MREE) var mer lättläskade än LREE. Lösta sulfatkomplex, huvudsakligen LnSO_4^+ , observerades vidare vara dominerande bland lösta species (75-80 %) enligt resultat av specieringsmodellering för utförda lakteter. Modelleringen visade vidare att fria joner utgjorde den näst vanligaste förekomstformen (12–16 %) i de sura jämviktslösningarna från lakteten. Dessa resultat överensstämmer väl med andra utförda

modelleringsstudier avseende hur REE beter sig i sura sulfatrika vatten resulterande från gruvavfall (Johannesson och Lyons (1995), Elbaz-Poulichet och Dupuy (1999), Gimeno (2000), Verplanck m.fl. (2004), Olías m.fl. (2005) och Zhao m.fl. (2007)).

4.2.3 Översikt av REEs ekotoxicitet

Kunskapsläget är i dagsläget oklart avseende hur ekotoxiska de sällsynta jordartsmetallerna är. Inga generella riktvärden för REE finns framtagna av Naturvårdsverket. Med bakgrund av detta inkluderades en litteraturstudie rörande REEs ekotoxicitet i examensarbetet (bilaga A). Nedan sammanfattas några viktiga resultat.

Det observerades mönster i REEs akuttoxicitet gentemot bakterien *Vibrio fischeri* exponerad i miljö motsvarande speciering i sötvatten (Weltje, 2003). Bland annat uppvisade de tunga lantaniderna större toxicitet än de lätta. Den tyngsta lantaniden lutetiums (Lu) ekotoxicitet visade överensstämmelse med den fria jon-modellen (eng. free ion model), vilket gör att samma antagande kan göras för de övriga lantaniderna. Samband sågs också mellan akuttoxicitet och ämnens laddningsdensitet ($r^2 = 0,92$) respektive mellan akuttoxicitet och den första hydrolyskonstanten $\log_{OH} \beta_1$ ($r^2 = 0,87$). Dessa samband förklarar därmed varför de tunga lantaniderna uppvisar högre akuttoxicitet än de lätta, då de tunga både har större hydrolyskonstant och laddningsdensitet än de lätta. Lantanidernas akuttoxicitet uppvisade vidare en omvänd proportionalitet mot deras respektive förekomst i jordskorpan ($r^2 = 0,73$). Om samma samband gällande REEs toxicitet slås fast för andra sötvattenorganismer kan detta effektivt utnyttjas i riskbedömning av ämnena. Halter av de 14 lantaniderna som förekommer naturligt skulle därmed kunna skalas med deras respektive toxicitet och summeras ihop till ett index (Weltje, 2003). Detta skulle sedan kunna jämföras med ett framtaget miljökvalitetsmål avseende REE. Metoden bedöms enligt Weltje (2003) vara användbar då naturliga ekosystem i de flesta fall exponeras för alla 14 naturligt förekommande lantanider på en och samma gång. Ovanstående angreppssätt med skalade, summerade halter är giltigt då studerade ämnen har samma verkningsmekanismer (för bakgrund se Weltje, 1998; för REEs verkningsmekanismer se avsnitt 1.3 i bilaga A).

Kända verkningsmekanismer avseende REEs toxicitet omfattar bland annat konkurrens mellan kalcium/magnesium och lantan (Clarke och Hennessy, 1981). Detta påverkar bland annat signalering på cellnivå och skelett. Risk för biomagnifikation och sekundärförgiftning härrörande från terrestra och akvatiska växter bedöms inte föreligga (Sloof m.fl., 1993; Kalf m.fl., 2000).

Nederländska RIVM ligger i dagsläget längst fram gällande framtagande av generella riktvärden för REE (Kalf m.fl., 2000). Framtagna riktvärden omfattar mark (Ce), sötvatten och sötvattensediment (Ce, La, Nd, Pr, Y). Två typer av generella riktvärden ges i rapporten, MPC-värden ("maximum permissible concentrations") och NC-värden ("negligible concentrations"), varav de förra ses i tabell 3 och de senare i bilaga Ab. Vid jämförelse med svenska uppmätta halter är det viktigt att beakta att riktvärdena har tagits fram utifrån nederländska förhållanden, samt att det eventuellt kan förekomma skillnader mellan länderna avseende definition av acceptabel risk.

Tabell 3. Nederländska generella riktvärden (MPC) för de fem aktuella REE i sötvatten och sötvattensediment samt för Ce i mark. Från Kalf m.fl. (2000).

element	sötvatten (µg/l)	sötvattensediment ¹ (mg/kg TS)	mark ² (mg/kg TS)
Ce	22,1	18,8	53
La	10,1	4,7	
Nd	1,8	7,5	
Pr	9,1	5,8	
Y	6,4	1,4	

¹ K_d -värden från Stronkhortst och Yland (1998) användes för att ta fram riktvärdena, se bilaga Ab.

² Riktvärde för Ce i mark beräknat utifrån $K_d = 2\ 000$ l/kg TS, angivet i Coughtrey och Thorne (1983).

USA har vidare antagit ett generellt riktvärde för La i mark (50 mg/kg TS) vilket är snarlikt RIVM:s riktvärde för Ce i mark. För komplett redovisning av generella riktvärden påträffade vid examensarbetets litteraturstudie, se bilaga A och Ab.

5. Metod och material

5.1 Markprovtagning

Den 7/5 2013 togs två jordprover i vardera av fem provgropar grävda med grävmaskin. Proven togs för hand och svarade mot djupintervallen 0–0,5 m (djupintervall betecknat A) samt 0,5–1 m under markytan (djupintervall betecknat B). Provgroparnas lokalisering valdes för att få spridning gällande faktorer som vegetation, geokemi och distans till sjön Lien. Se tabell 4 nedan för förteckning och beskrivning av provgroparna samt figur 13 för provgroparnas lokalisering. Bilaga E visar provgroparnas profiler avfotograferade vid tillfället för installation av lysimetrarna.

Tabell 4. Beteckning och beskrivning av provgropar.

Provpunkt	Beskrivning
1401	Ovegeterad. Inga tydliga horisonter observerades då provgropen grävdes.
1402	Vegetation i form gran- och lövträd. Inga tydliga horisonter.
1403	Ovegeterad. Belägen ca 30 m från sjökanten och nära mindre bäck som rinner till Lien. Inga tydliga horisonter.
1404	Ovegeterad. Belägen ca 20 m från sjökanten. Inga tydliga horisonter. Vid grävning av gropen nåddes grundvattenytan som alltså låg vid ca 0,70 m under markytan vid installationstillfället.
1410	Vegeterad provgrop vid kanten av skogsområde med blandad tall- och lövskog. Profil bestående av brun humusinblandad horisont överst, följt av linser av järnoxidutfällningar. Ganska mycket rötter i profilens översta 20 cm. Anrikningssand i hela profilen utom i det översta organiska lagret.



Figur 13. Provgroparnas och korresponderande grundvattenrörs lokalisering vid undersökningsområdet vid Källfallsfältet. Undantaget var provgrop 1410 som inte hade något grundvattenrör som korresponderade. ©Statens geotekniska institut.

5.2 Provtagning av markvattnet

5.2.1 Lysimeterinstallation

I samband med jordprovtagning 7/5 installerades även lysimetrar (markvattenprovtagare) av typ Prenart Super Quartz[®] i provgroparna. Lysimetermembranen med porstorlek 2 µm består av en blandning mellan kvartsmjöl och teflon vilket ger dem inerta egenskaper. I groparnas kortsidor spettades svagt sluttande hål varefter en inert kvartsslurry (kvartsmjöl blandat med avjonat vatten) applicerades i hålen. Tillsatsen av kvartsslurryn gjordes för att öka kontakten mellan markens porsystem och de lysimetrar som sedan placerades i markprofilernas väggar. Av samma anledning täcktes lysimetrarnas yta med kvartsslurry ("coating") innan de placerades i profilernas väggar. Detta gjordes genom att låta dem suga slurry från en hink under ca 20 min med hjälp av applicerat undertryck (figur 14).



Figur 14. Täckning av lysimetrarnas yta med kvartsslurry. Undertryck pumpades i de uppsamlingsflaskor som var sammankopplade med lysimetrarna, varefter de lämnades att suga kvartsslurry från en hink under ca 20 min.

Hålen bakom lysimetrarna bakfylldes med anrikningssand och provgroparna fylldes igen med grävmaskin. Undertryck av ca -70 kPa pumpades i uppsamlingsflaskorna placerade på marknivå. Dessa inneslöt i svarta plastsäckar för att skyddas från omgivningspåverkan.

Generellt för alla provpunkter gällde att fyra lysimetrar installerades i varje punkt, två stycken i profilens övre lager och två stycken i det nedre lagret. Se tabell 5 för beskrivning av provpunkter och lysimetrarnas vertikala nivåer. I samtliga provgropar sattes de två övre lysimetrarna mer i mitten av profilens bredd medan de djupare belägna sattes närmare profilens kanter (figur 15). Denna placering gjordes för att lysimetrarna inte skulle konkurrera om samma markvatten.



Figur 15. Lysimetrarnas placering (inringade i orange) i provgrop 1403. Samma ungefärliga placering av lysimetrarna i horisontalled användes i alla fem provgropar.

Tabell 5. Beteckning av provpunkter för markvattenprov samt lysimetrarnas vertikala placering i provgrupparna.

Provpunkt	Nivå för de två övre respektive de två nedre lysimetrarna (m under markytan)	Övriga anteckningar
1401A	0,30 m	
1401B	0,80 m	
1402A	0,30 m	
1402B	0,80 m	
1403A	0,30 m	
1403B	0,80 m	
1404A	0,30 m	Vid installationstillfället låg grundvattenytan över de två nedre lysimetrarnas placering. Det är därför troligt att lysimetrarna i själva verket provtog grundvatten och ej markvatten vid provtagningstillfällena.
1404B	0,80 m	
1410A	0,20 m	Lysimetrar placerades i den profilvägg som vette in mot skogen.
1410B	0,60 m	

5.2.2 Provtagning

Den första uppsamlingsvolymen av markvattnet (perioden 7/5–21/5) användes ej för metallanalys eftersom denna volym betraktades som störd av installationen. Uppsamlingsflaskorna tömdes därför, sköljdes med 1 % HNO₃ en gång och avjonat vatten tre gånger, varefter nytt undertryck applicerades. Tabell 6 visar de tre provtagningstillfällena vars prov redovisas i examensarbetet. En fjärde provtagning av markvattnet genomfördes (9/9–15/9) inom ramen för SGIs huvudstudie men hann inte inkluderas i denna rapport. Vid samtliga provtagningstillfällena slogs volymerna från två lysimetrar ihop till ett volymsviktat prov per provdjup. Markvattenproven togs i syradiskade plastflaskor (125 ml flaskvolym). Samtliga markvattenprov analyserades med ALS Scandinavias analyspaket V2 vilket omfattar 22 grundämnen (se www.alsglobal.se). Analyserna kompletterades också med analys av de fem aktuella REE samt DOC, NO₃⁻, Cl⁻ och SO₄²⁻. För analys användes ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry). Vid den tredje provtagningen i ordningen (9/8–14/8) mättes även pH för samtliga prov. Detta gällde även den fjärde provtagningen (9/9–15/9) vilken ej hann inkluderas i examensarbetets rapport. Alla prov analyserades ofiltrerade. Vid första provtagningstillfället (21/5–10/6) analyserades utöver detta två filtrerade prov i kontrollsyfte, avseende provpunkt 1401A och provpunkt 1410A. Värt att notera är att filtrering av markvattnet (2 µm), även avseende de prov som betecknades som ofiltrerade, skedde i fält vid själva provtagningen då markvattnet passerade lysimetrarnas membran. Därför är samtliga uppmätta halter i markvattenproven att betrakta som lösta halter, även gällande kolhalt (DOC).

Tabell 6. Provtagningsperioder och fältnoteringar för markvattenprovtagning.

provtagningsperiod	fältnoteringar
21/5–10/6	Markvattnet var helt klart till färgen, liksom för de två senare provtagningsomgångarna. Alla lysimetrar hade samlat upp vatten.
11/6–24/6	Sju prov av tio kunde tas på grund av att resterande tre lysimetrar samlat otillräckligt med markvatten.
9/8–14/8	Vid applicering av undertryck (9/8) märktes att flera lysimetrar hade svårt att behålla trycket. Detta gällde främst punkterna 1402 och 1410 samt delvis 1401. Sex prov av tio kunde tas, pH mättes på delprov på laboratorium.

5.3 Analyser på jordprov

Samtliga prover homogeniserades och siktades vid 2 mm innan laborativt arbete. Jordprov för extraktion av geokemiskt aktiv fraktion (se avsnitt 5.3.2) samt för syratitrering uppvägdes i frisk vikt (våt vikt) vilket vid resultatutvärdering korrigerades för halt torrsubstans.

5.3.1 Bestämning av totalhalter och halt organiskt kol

Inom ramen för Källfallsfältets huvudstudie bestämdes glödförlust vid 1000 °C, halt torrsubstans enligt SS 02 81 13-1 och totalhalter enligt beskrivning nedan. Samtliga dessa analyser utfördes av ALS Scandinavia.

Bestämning av totalhalter

Vid analys av As, Cd, Cu, Co, Hg, Ni, Pb, B, Sb, S, Se och Zn torkades analysproven vid 50 °C och elementhalterna korrigerades till torrsubstanshalter vid torkning 105 °C. Upplösning gjordes i mikrovågsugn i slutna teflonbehållare med salpetersyra-/ vattenlösning i förhållande 1:1. För Sn skedde analys efter uppslutning med omvänd Aqua Regia. För övriga grundämnen (bland annat REE, Fe och Al) torkades 0,1 g prov, smältes med 0,4 g LiBO₂ och upplöstes i HNO₃.

Analys av halt organiskt kol och halt karbonatkol utfördes av laboratoriet vid institutionen för mark och miljö, Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala. Analyserade prover var 1401A, 1402A, 1402B och 1410A.

5.3.2 Extraktion av geokemiskt aktiv fraktion

Den geokemiskt aktiva fraktionen av ett ämne i mark definieras som den mängd av ämnet som kan jämvikta sig med vattenfasen, det vill säga delta i reaktioner med denna. Fraktionen är användbar som indata i geokemisk modellering samt kan användas för beräkning av K_d -värden som beskriver sorption. I detta arbete har anrikningssandens geokemiskt aktiva fraktion bestämts genom två extraktionsmetoder, extraktion med 0,2 M oxalatlösning samt med 0,1 M HNO₃. Extraktionerna utfördes på prov 1401A, 1402A, 1402B och 1410A.

Extraktion med 0,2 M oxalatlösning

Den använda metoden följde Gustafsson (2002), se bilaga F, och extraherar ytreaktiv aluminium (organiskt komplexbunden aluminium, allofan/imogolit samt andra icke-kristallina oorganiska aluminiumfaser) och ytreaktiva järnfaser, i huvudsak ferrihydrit. Även titan extraheras men från vilka faser är okänt (Gustafsson, 2002).

Material:

0,2 M ammoniumoxalat, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pro analysi

0,2 M oxalsyra, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, extra rent

avjonat vatten: typ I^+ , I-vatten (el. konduktivitet runt $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$) från ELGA-utrustning Purelab ultra
250 ml polyetylenflaskor

40 ml centrifugeringstuber av polypropylen

20 ml scintillationsburkar av plast

plastsprutor engångstyp

engångsfilter: Acrodisc® 0,2 μm Supor® membran

pH-meter: PHM 93 Reference pH meter

skakmaskin: Heidolph Reax 2

centrifugeringsmaskin: Sorvall RC 3C Plus

0,50 liter 0,2 M ammoniumoxalat och 0,38 liter 0,2 M oxalsyra blandades för ge en 0,2 M oxalatlösning med pH 3,0 (pH 2,97 uppmätt på delvolym). 1,00 g frisk vikt av vardera utvalt prov av anrikningssand överfördes till 250 ml polyetylenflaskor. Till proven tillsattes 100 ml av nämnda oxalatlösning och proven skakades sedan 4 h i mörker. (Anledning till att jämviktning skedde i mörker var för att undvika fotokemiskt inducerad upplösning av kristallina järnfaser vilka metoden ej är avsedd att extrahera.) Därefter överfördes ungefär 30 ml av vardera suspension till centrifugeringstuber och centrifugerades 15 minuter med 4 000 rotationer per minut. Lösningarna (supernatanterna) fördes därefter över till 20 ml scintillationsflaskor. Lösningarna filterades med hjälp av 0,2 μm engångsfilter och plastsprutor då de överfördes till en annan uppsättning scintillationsburkar. Därefter späddes lösningarna 5 gånger med avjonat vatten enligt metod i Gustafsson (2002). De utspädda, filterade lösningarna analyserades sedan av ALS Scandinavia med avseende på metallinnehåll. Analyspaket V2 tillämpades.

Extraktion med 0,1 M HNO₃

De geokemiskt aktiva faser som extraheras med denna metod är tillgängliga katjoner bundna till ytorna av organiskt material och järn-/aluminium(hydr)oxider, samt katjoner bundna till lermineralytor (Gustafsson m.fl., 2003; Elert m.fl., 2008).

Material:

0,1 M HNO_3 , pro analysi

avjonat vatten: typ I^+ , I-vatten (el. konduktivitet runt $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$) från ELGA-utrustning Purelab ultra

40 ml centrifugeringstuber av polypropylen

20 ml scintillationsburkar av plast

plastsprutor av engångstyp

engångsfilter: Acrodisc® 0,2 μm Supor® membran

pH-meter: PHM 93 Reference pH meter

skakmaskin: Heidolph Reax 2

centrifugeringsmaskin: Sorvall RC 3C Plus

1,00 g frisk vikt av vardera prov av anrikningssand tillsattes till centrifugeringstuber tillsammans med 30 ml 0,10 M HNO₃ (pH 1,0) och jämviktades därefter genom skakning under 16 h. Proven centrifugerades under 15 min vid 4000 rotationer per minut och filtrerades sedan vid 0,2 µm innan de skickades till ALS Scandinavia för metallanalys. Analyspaket V2 användes, kompletterat med analys av Ce, La, Nd, Pr och Y.

5.4 Lakteter

5.4.1 Syratitrering

Material:

0,1 M HNO₃, Titrosol[®]-tub

0,1 M NaOH, Titrosol[®]-tub

NaNO₃-pulver, extra rent

avjonat vatten: typ I⁺, I-vatten (el. konduktivitet runt 0,055 µS/cm) från ELGA-utrustning Purelab ultra

40 ml centrifugeringstuber av polypropylen

20 ml scintillationsburkar av plast

plastsprutor av engångstyp

engångsfilter: Acrodisc[®] 0,2 µm Supor[®] membran

pH-meter: PHM 93 Reference pH meter

skakmaskin: Heidolph Reax 2

centrifugeringsmaskin: Sorvall RC 3C Plus

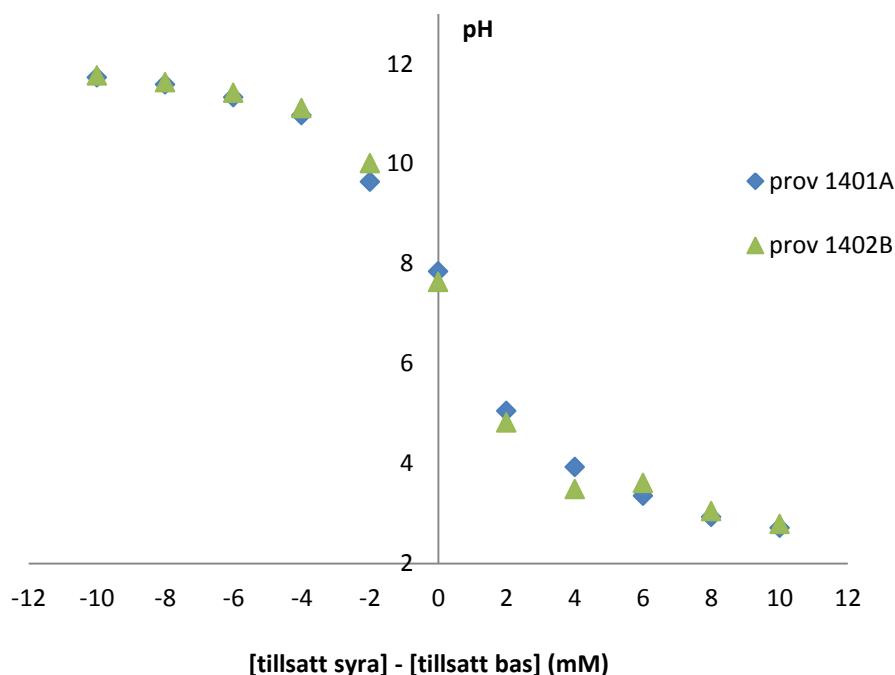
Steg 1

1,00 g frisk vikt av vardera prov 1401A och 1402B gavs 11 olika tillsatsbehandlingar i 30 ml centrifugtuber, enligt tabell 7. Den totala volymen var i samtliga fall 10 ml, det vill säga en L/S-kvot på 10 l/kg frisk vikt användes.

Tabell 7. Tillsatser av HNO₃, NaOH och NaNO₃ till 1,00 g anrikningssand. Samtliga tillsatsbehandlingar tillämpades på 1,00 g frisk vikt av proven 1401A och 1402B.

behandling	volym (ml) av tillsatt 10 mM NaNO ₃	volym (ml) av tillsatt 10 mM HNO ₃	volym (ml) av tillsatt 100 mM NaOH	volym (ml) av tillsatt 100 mM NaNO ₃	volym (ml) tillsatt avjonat vatten
1	10	0			
2	8	2			
3	6	4			
4	4	6			
5	2	8			
6	0	10			
7			0,2	1	8,8
8			0,4	1	8,6
9			0,6	1	8,4
10			0,8	1	8,2
11			1,0	1	8,0

Centrifugtuberna skakades i 48 h och centrifugerades sedan med 3000 rotationer/minut i 15 minuter. Lösningarnas pH-värden mättes därefter och pH plottades som funktion av tillsatt volym syra/bas (figur 16).



Figur 16. pH som funktion av differensen mellan tillsatt syra och tillsatt bas (mM) efter 48 h skakning.

Utifrån de framtagna volym-pH-kurvorna försöket interpolerades volymer av tillsatt syra och bas (styckvis linjär interpolation) för att hitta korresponderande volymer till pH 3, 4, 5, 6 och 7 (tabell 8).

Tabell 8. Styckvis linjärt interpolerade volymer av 10 mM HNO₃ och 10 mM NaNO₃ för att vid jämviktning (skakning) erhålla pH-värden ungefärligt jämnt utspridda i intervallet 3–7. Volymerna av syra och bas baserades på en total volym av 10 ml hos lösningarna.

behandling	förväntat pH	tillsatt volym (ml) av 10 mM NaNO ₃	tillsatt volym (ml) av 10 mM HNO ₃
1	~7	9,47	0,53
2	~6	8,76	1,24
3	~5	7,99	2,01
4	~4	6,42	3,58
5	~3	2,05	7,95

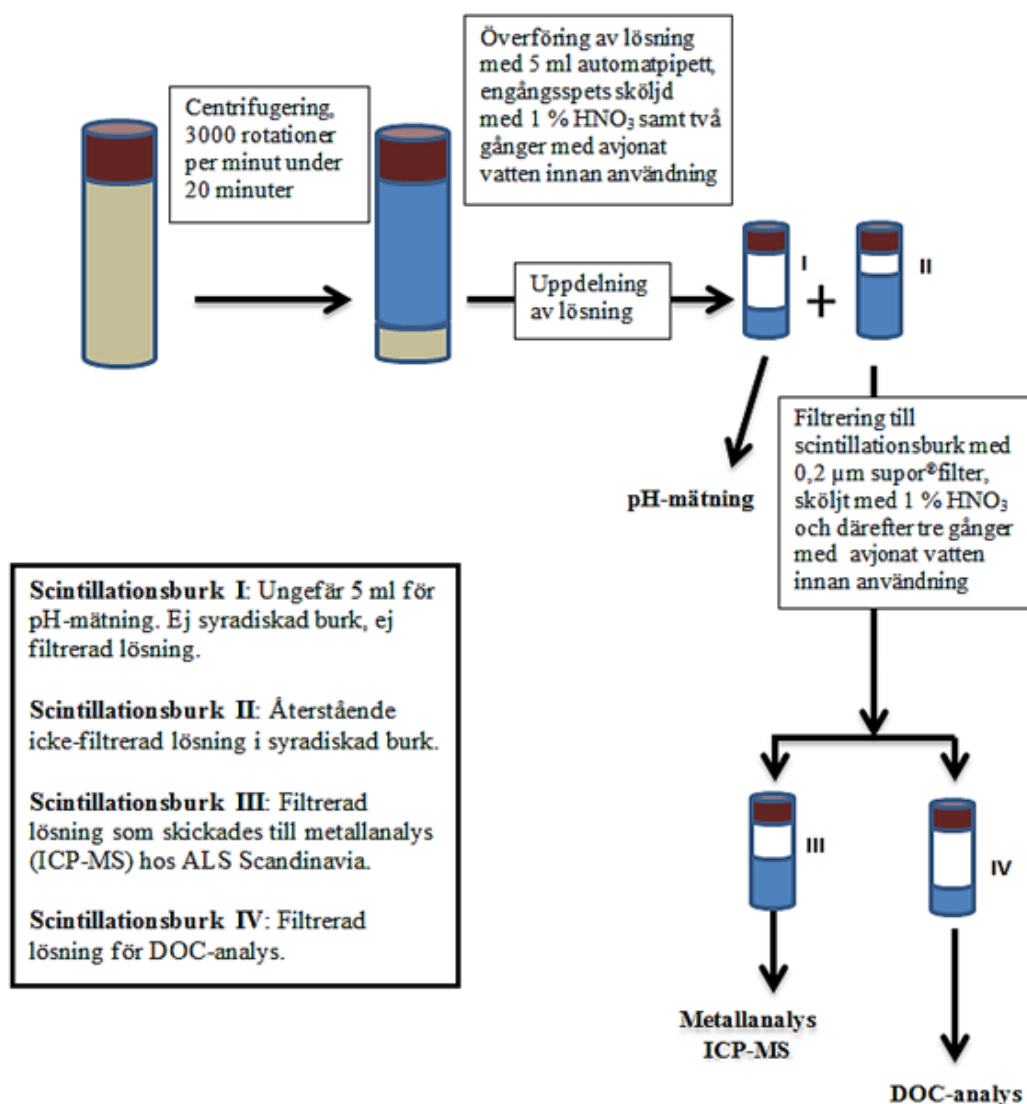
Steg 2

Antalet jordprov utökades för att omfatta prov 1401A, 1402A, 1402B och 1410A. 3,00 g jord uppvägd i frisk vikt användes och den totala volymen hos lösningarna ökades därför till 30 ml. Detta gjordes genom att volymen av HNO₃ (10 mM) trefaldigades och återstoden av de 30 ml tillsattes som NaNO₃ (10 mM). De respektive volymerna ses i tabell 9 nedan.

Tabell 9. Styckvis linjärt interpolerade volymer av 10 mM HNO₃ och 10 mM NaNO₃ för att vid skakning erhålla pH-värden ungefärligt jämnt utspridda i intervallet 3–7. Volymerna baseras på en total volym av 30 ml hos lösningarna, skakade med 3,00 g jord (frisk vikt).

behandling	förväntat pH	tillsatt volym (ml) av 10 mM NaNO ₃	tillsatt volym (ml) av 10 mM HNO ₃
1	~7	28,41	1,59
2	~6	26,27	3,73
3	~5	23,97	6,03
4	~4	19,25	10,75
5	~3	6,15	23,85

Varje behandling av proverna gjordes i duplikat. Proverna skakades i 5 dygn och centrifugerades därefter med 3000 rotationer/minut i 20 minuter. Arbetsgången från och med centrifugeringen visas i figur 17 nedan. pH-värden mättes på ofiltrerade delprov av lakvattnen. Lakvattnens DOC-halter bestämdes på laboratorium vid Sveriges Lantbruksuniversitet (Utluna) medan ALS Scandinavia bestämde provernas metallhalter (analyspaket V2 kompletterat med Ce, La, Nd, Pr och Y).



Figur 17. Schema över arbetsgång efter skakning av proverna. Mätning av pH och DOC gjordes på Sveriges Lantbruksuniversitet medan metallanalys utfördes av ALS Scandinavia.

5.4.2 pH-statisk laktest (SIS-CEN/TS 14997)

pH-statiskt laktest ("pH-stat") utfördes på fem prov (1401A, 1401B, 1402A, 1402B, 1410A) av SGIs laboratorium i Linköping. Delprov från de fem provmängderna lakades vid pH 4, 6 och 8 vid L/S-kvot 10 l/kg TS. Laktiden uppgick till 48 h. SGIs laboratorium anmärkte i analysprotokoll att jämvikt inte uppnåddes för något av proven. pH-statiska laktest anses visa utlakning på lång sikt i fall där pH är en avgörande variabel, vilket är att förvänta för anrikningssanden i detta fall. Liksom för tillgänglighetstestet och enstegslakningen användes material med kornstorlek < 2 mm. Metoden föreskriver annars att material < 1 mm används för testet.

5.4.3 Enstegslakning (SIS-CEN ISO/TS 21268-2:2010)

Enstegslakning utfördes på sju prov (1401A, 1401B, 1402A, 1402B, 1403A, 1404A, 1410A) av SGIs laboratorium. Metoden består kortfattat i att provmaterialet skakas med 1 mM CaCl₂ vid L/S-kvot 10 l/kg TS under 24 h. De erhållna utlakade halterna antas motsvara utlakning på kort sikt. Avsteg från metodstandarderna gjordes med avseende på kornstorlek då lakningarna utfördes på material med kornstorlek < 2 mm istället för < 4 mm som föreskrivs.

5.4.4 Oxiderat tillgänglighetstest (NT ENVIR 006)

Oxiderat tillgänglighetstest ("TT_{ox}") enligt metod NT ENVIR 006 utfördes av SGIs laboratorium på fem prov i duplikat: 1401A, 1401B, 1402A, 1402B och 1410A. Oxidationsmedel i form av 30-procentig väteperoxid, H₂O₂, tillsattes kontinuerligt under testets gång. Genom tillsats av HNO₃ hölls först pH-värdet vid 7 under 3 h för att sedan sänkas till pH 4 och bibehållas där under ytterligare 18 h. Lakningen skedde vid L/S-kvot 100 l/kg TS med hjälp av magnetomrörare i bägare. Testet anses motsvara potentiell utlakning då faktorer som alkalinitet, tid, kornstorlek etc ej är begränsande. Dock utfördes lakningen med större kornstorlek än föreskrivet. Material < 2 mm användes istället för < 0,125 mm som metoden uppger. Den höga L/S-kvoten som testet använder, 100 l/kg TS, är till för att utlakningen i minsta mån ska begränsas av de studerade ämnernas löslighetsprodukter. Utlakningsscenarioet då pH sjunker under 4, vilket kan vara fallet då sulfidvittring sker, täcks ej av metoden.

5.5 Geokemisk modellering

5.5.1 Modellering av syratitreringsförsök

Visual MINTEQ ver. 3.0 (www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/) användes för att modellera löslighet vid syratitreringsförsöken (se avsnitt 6.5). Förutom REEs löslighet modellerades även koppar som en referens då ämnets geokemi är väl känd, vilket inte kan sägas gälla för REE på samma sätt. Syftet med koppars inkludering var således att utvärdera hur väl Visual MINTEQ ver. 3.0 klarade av att beskriva anrikningssanden. Materialet har inte karakteriserats närmare avseende dess geokemi och måste därmed sägas vara ett relativt okänt geokemiskt system.

Det geokemiska systemet i programmet definierades enligt nedan.

REEs komplexbildning med organiskt material (OM) beskrevs enligt ytkomplexmodellen Stockholm Humic Model (SHM) (Gustafsson, 2001) med konstanter bestämda utifrån linjära samband för fri energi (LFER). Se Åström m.fl. (2012) för detaljer. Halt organiskt material lades in i programmet utifrån analyserad halt av organiskt kol i anrikningssanden. Den aktiva fraktionen av fast organiskt material (aktivt SOM) antogs vara 50 % av uppmätt organisk halt och bestå till lika delar av humus- och fulvosyror. Kvoten mellan aktivt löst organiskt material (aktivt DOM) och löst organiskt kol

(DOC) sattes till 2. Fulvosyror antogs utgöra 100 % av aktivt DOM. DOC lades in som de analyserade DOC-halterna i syratitreringens jämviktslösning.

Som metallsorbent definierades också, förutom organiskt material, ferrihydrit vilken är en amorf ytreaktiv järnoxid. Detta gjordes genom att använda en ytkomplexmodell av Dzombak och Morel (1990) beskrivande HFO (Hydrous Ferric Oxides). Ytkomplexkonstanter för aktuella REE härrörde från omskalning av Lu-data från Dardenne m.fl. (2001), utifrån LFER-samband av Dzombak och Morel (1990). Halterna av ferrihydrit ansattes som extraherbart järn från extraktion med oxalatlösning 0,2 M. Det bedömdes som rimligt att anta att lerinnehållet i anrikningssanden i princip var obefintligt och därmed kunde försummas avseende fastläggning. Inga lermineraler definierades därför som sorbenter. Halter av REE och Cu togs från extraktion med 0,1 M HNO₃. Halt Al ansattes som halt från extraktion med 0,1 M HNO₃. I samtliga fall räknades extraktionshalter om i syfte att motsvara de i syratitreringens suspensionslösning. Aluminiums löslighet reglerades av att Al(OH)₃ definierades som en "possible solid phase" i programmet vilket tillät Al att falla ut från lösning då dess löslighetsprodukt överskreds. Den löslighetsreglerande fasta fasen Al(OH)₃ lades in som "Al(OH)₃ (soil)". Järns löslighet tilläts regleras av en infinit fast fas ferrihydrit. Fasen definierades som "Ferrihydrite (aged)" i programmet. Halterna av baskatjonerna Ca, K och Mg lades in som lösta totalhalter ("total dissolved" i programmet), erhållna från analys av syratitreringens jämviktslösning. Na och NO₃ lades in som de tillsatta halterna vid syratitreringsförsöket. Även dessa halter betraktades som lösta totalhalter. Modellerings av inorganiska REE-komplex baserades på Visual MINTEQ egna databas, vilken mestadels använder NIST-sammanställningen (Martell m.fl., 2004).

I början av programmets itereringar gissades samtliga komponenters aktiviteter utifrån angivna halter i indata ("activity guess"). Temperaturen 25 °C angavs för modellkörning då syratitreringen utfördes vid rumstemperatur.

5.5.2 Modellerad speciering i mark-, grund- och ytvatten

För att få en överblick över vilka REE-species som är viktiga i den lösta fasen modellerades speciering för två markvattenprov vid det tredje provtagningsstillfället (1401B och 1403A), två grundvattenprov vid det andra provtagningsstillfället (GV4 och 1403) och två ytvattenprov (1432 provtaget i sjön och 1434 taget i ena vattensamlingen). Förutom lösta totalhalter av REE lades uppmätt pH samt uppmätta halter av DOC, PO₄, Cl, NO₃ och SO₄ in som indata. I de fall då DOC- eller PO₄-halt låg under detektionsgräns ansattes indatahalt som halva detektionsgränsen. I dessa fall får erhållna specieringsresultat betraktas som illustrativa och ej som faktisk speciering. DOC antogs bestå till 100 % av fulvosyror. Systemens koldioxidtryck sattes lika med atmosfärens tryck (380 ppm). Körningarna gjordes vid 10 °C.

5.6 Uppskattning av metalltransport till sjön Lien

Det är av intresse att uppskatta vilka mängder av metaller som transporteras till sjön Lien från Källfallsfältet för att på så sätt bilda sig en uppfattning om områdets metallbelastning på sjön. Metalltransporten skattades som summan av bäckvatten- och grundvattentransport. Då uppskattningarna var behäftade med osäkerheter betraktades ett maxscenario ("worst case scenario") och ett minscenario ("best case scenario"), samt ett så kallat medelscenario däremellan.

5.6.1 Använda bäck- och grundvattenprov i transportberäkningar

Skattningen av bäckvattentransport utnyttjade de metallhalter som uppmätts i bäckvattenprov vid ett provtagningsstillfälle under våren (20–21/5). Dessa prov svarar mot punkterna 1431 och 1430 i

figur 18. Ett bäckvattenprov togs också med passiv provtagare (punkt 1437) men användes inte för beräkning av metalltransport. Anledningen är att passiva provtagare utnyttjar jonbytesteknik. Denna teknik diskriminerar lösta organiska metallkomplex vilka förväntas vara betydande i bäckvattnet. Två omgångar grundvattenprov (tagna 20–21/5 och 26–28/8) från elva grundvattenrör fanns tillgängliga för uppskattning av transporten via grundvatten till sjön. Se figur 18 nedan för grundvattenrörens placering.



Figur 18. Lokalisering av grundvattenrör och ytvattenprover använda för att uppskatta metalltransport till sjön Lien (exklusive passiv provtagare 1437). ©Statens geotekniska institut.

5.6.2 Uppskattning av grundvattentransport

Metalltransporten med grundvattnet skattades som ett så kallat pluggflöde enligt

$$Q_{m,gv} = c_{m,gv} \cdot (P - E) \cdot A_{sandmagasin} \cdot \alpha \quad (\text{ekv. 1})$$

där Q_m är masstransporten av metallen m (kg/år), $c_{m,gv}$ halten av metallen m i grundvattnet (kg/m³), P den årliga nederbörden för området (m³/(m²·år)), E den årliga avdunstningen för området (m³/(m²·år)) och $A_{sandmagasin}$ anrikningssandens sammanlagda utbredning (m²). Vidare inkluderades en faktor $\alpha > 1$ i ekv. 1 för att beakta att uppströms grundvatten också flödar genom massorna av anrikningssand. Tabell L1 i bilaga L visar hur storheterna i ekv. 1 varierades för respektive scenario.

5.6.3 Uppskattning av bäckvattentransport

Bäckarnas respektive tillrinningsområden avgränsades för hand utifrån Terrängkartans höjdkurvor och mättes upp med hjälp av planimeter. Modellerad data avseende specifik avrinning erhöles från SMHI:s hydrologiska modell S-HYPE (Hydrological Predictions for the Environment – Sweden, www.smhi.se/forskning/forskningsomraden/hydrologi/s-hype-1.560). Bäckarnas metalltransport beräknades sedan som

$$Q_{m,bäck} = c_{m,bäck} \cdot A_{tillrinningsområde,bäck} \cdot q \quad (\text{ekv. 2})$$

där Q_m är den årliga metalltransporten i respektive bäck (kg/år), $c_{m,bäck}$ halten av metallen m i bäckvattnet (kg/l), $A_{tillrinningsområde,bäck}$ är arean av respektive bäcks avrinningsområde (km²) och q specifik avrinning (l/(s·km²)). Tabell L1 i bilaga L visar hur storheterna i ekv. 2 varierades för de olika scenarierna.

5.6.4 Metallbelastning från Källfallsfältet relativt total metallbelastning på sjön Lien

För att uppskatta hur stor andel som Källfallsfältets metallbelastning utgör av den totala metallbelastningen på sjön Lien gjordes följande två antaganden.

- 1) Metallhalterna i sjön är konstanta, vilket är ett antagande som bedöms som rimligt.
- 2) 50 % av metallerna sedimenterar, det vill säga att en dubbling av metallhalten i sjön multiplicerat med sjöns utflöde motsvarar den totala metalltransporten till sjön. Detta antagande baserade sig på att sjöar ofta fungerar som sedimentationsbassänger. Ingen vetenskaplig referens som kvantitativt beskriver metallsedimentation i sjöar påträffades dock, varför den antagna siffran är relativt godtycklig.

Dessa antaganden kan sammanfattas som

$$Q_{m,in} \cdot 0,5 = Q_{m,ut} \quad (\text{ekv. 3})$$

där $Q_{m,in}$ (kg/år) är sjön Liens totala belastning av metallen m och $Q_{m,ut}$ (kg/år) är utflödet av samma metall m från sjön. Källfallsfältets andel (%) av sjön totala metallbelastning gällande metallen m beskrivs således som

$$andel_m = \frac{Q_{m,bäck} + Q_{m,gv}}{Q_{in}} \cdot 100\% = \frac{Q_{m,bäck} + Q_{m,gv}}{Q_{m,ut}/0,5} \cdot 100\% \quad (\text{ekv. 4})$$

Medelvärde (n = 2) av uppmätta metallhalter i provpunkt 1432 (figur 18, konventionellt ytvattenprov) användes för uppskattning av sjöhalter. Modellerad data för sjöns utflöde (~ 0,5 m³/s) erhöles från S-HYPE och samma utflöde (0,54 m³/s) erhöles även utifrån data av Persson (2002). Genom kännedom om halten av metallen m i sjöns ytvatten och om storleken på sjöns utflöde erhöles $Q_{m,ut}$. Utifrån detta kunde sedan den sökta andelen $andel_m$ i det vänstra ledet av ekv. 4 beräknas.

6. Resultat

6.1 Metall- och kolhalter i anrikningssanden

Uppmätta halter av både organiskt kol och karbonatkol var låga, ca 0,05 % respektive 0,007 % (tabell 10). Noterbart är också att glödförlusten visade ett avsevärt högre värde än organisk halt erhållen utifrån den organiska kolhalten; ca 2,3 %.

Tabell 10. Uppmätta halter organiskt kol och karbonatkol samt glödförlust i prov 1401A, 1402A, 1402B och 1410A.

prov	halt organiskt kol (viktprocent)	glödförlust (viktprocent)	halt karbonatkol (viktprocent)
1401A	0,047	2,1	0,00677
1402A	0,053	2,1	0,00696
1402B	0,055	2,5	0,00567
1410A	0,173	2,4	0,00556

För REE varierade den geokemiskt aktiva fraktionen i de fyra extraherade proven mellan ungefär 3 till 13 % av provens totalhalt. Dessa fraktioner var med andra ord betydligt lägre än koppars vilken låg på mellan 4 till 40 % (se bilaga G). Medianandelarna var för REE ~8 % medan för koppar drygt det dubbla, 17 % (tabell 11). Utifrån jämförelse mellan totalhaltsmedianer (tabell 11) avseende samtliga 16 tagna jordprov och de fyra extraherade proven kan de geokemiskt aktiva fraktionerna ses som väl representativa för området.

Tabell 11. Medianer (mg/kg TS) för totalhalter och för geokemiskt aktiva fraktioner av REE, Cu och Fe. De geokemiskt aktiva fraktionerna bestämdes genom extraktion med 0,1 M HNO₃, undantaget fraktionen Fe som bestämdes genom extraktion med 0,2 M oxalatlösning. Kolumnen till höger visar även ämnenas medianhalter baserat på samtliga 16 jordprov som togs inom ramen för Källfallsfältets huvudstudie.

prov	enhet	median för totalhalt i extraherade prov (n = 4)	median för geokemiskt aktiv fraktion (n = 4)	medianandel geo- kemiskt aktiv fraktion (% av totalhalt) (n = 4)	median för totalhalt över samtliga jordprov (n = 16)
Ce	mg/kg TS	1006	77	8,2	918
La	mg/kg TS	667	53	8,1	610
Nd	mg/kg TS	388	30	8,2	357
Pr	mg/kg TS	112	8	7,4	102
Y	mg/kg TS	243	13	5,3	245
Cu	mg/kg TS	313	34	17	202
Fe	g/kg TS	109	9,8	9	

6.2 Halter i mark- och grundvatten

Det är tydligt att REEs löslighet i markvattnet (tabell 12) följer ämnenas relativa förekomst i anrikningssanden. Till exempel är kvoten mellan ceriums och lantans totalhaltsmedianer 1,505 medan kvoten mellan ämnenas markvattenmedianer var 1,509; ett mönster som upprepar sig för de andra ämnena. God överensstämmelse sågs också då en analog jämförelse gjordes baserat på medianer av ämnenas geokemiskt aktiva fraktioner. Sulfathalter inkluderades i resultatredovisningen som en möjlig indikator på sulfidvittring och DOC på grund av dess löslighetshöjande funktion för metaller. För komplett redovisning av samtliga provpunkters mark- och grundvattenhalter (REE, Cu, SO₄, DOC, pH), se bilaga H. Det ska påpekas att provurvalet för markvattenproven blev ”ofrivilligt” styrt mot de relativt strandnära provpunkterna 1403 och 1404 då de andra punkterna ofta inte gav några provvolymen att analysera.

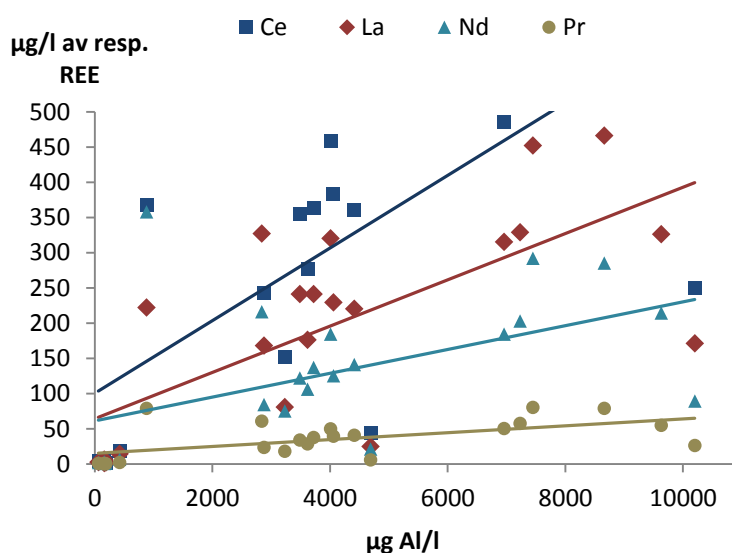
Tabell 12. Sammanfattande statistik för samtliga markvattenprov avseende pH, REE, Cu, DOC och SO₄. pH mättes ej vid de två första provtagningstillfällena. I sex stycken analyserade prov låg DOC-halten under detektionsgräns 0,50 mg/l. SO₄ kunde analyseras för samtliga prov utom ett vilket saknade tillräcklig provvolym och därför endast kunde analyseras med avseende på metallinnehåll.

element	enhet	median	exklusiv 10-percentil	exklusiv 90-percentil	n
pH		4,1	3,7 (min)	6,5 (max)	5
Ce	µg/l	361	2,2	737	23
La	µg/l	222	2,0	460	23
Nd	µg/l	125	1,3	332	23
Pr	µg/l	37	0,3	80	23
Y	µg/l	81	2,4	231	23
Cu	µg/l	1760	23	5560	23
DOC	mg/l	1,3	0,70	30	16
SO ₄	mg/l	84	67	151	22

I syfte att undersöka faktorer som påverkade REEs löslighet i markvattnet beräknades korrelationskoefficienter $\rho_{x,y}$ för parameterparen [REE]/[SO₄], [REE]/[Fe] och [REE]/[Al] över datasetet av samtliga tre markvattenprovtagningar. Korrelationskoefficienterna för de två förstnämnda parameterparen var låga (0,04–0,25) och visade förhållandevis stor spridning mellan de olika REE, ändock var sambanden signifikanta ($p < 0,001$) i de allra flesta fall. Korrelation mellan halterna av Ce, La, Nd och Pr gentemot Al-halterna var 0,51–0,71 (tabell 13) och samtliga dessa samband visade signifikans ($p < 0,001$). Se figur 19 nedan för halter av REE avsatta mot halt Al i markvattenproven.

Tabell 13. Korrelation och p-värde för parameterparen [Ce]/[Al], [La]/[Al], [Nd]/[Al] och [Pr]/[Al] avseende markvattenproven. n = 22.

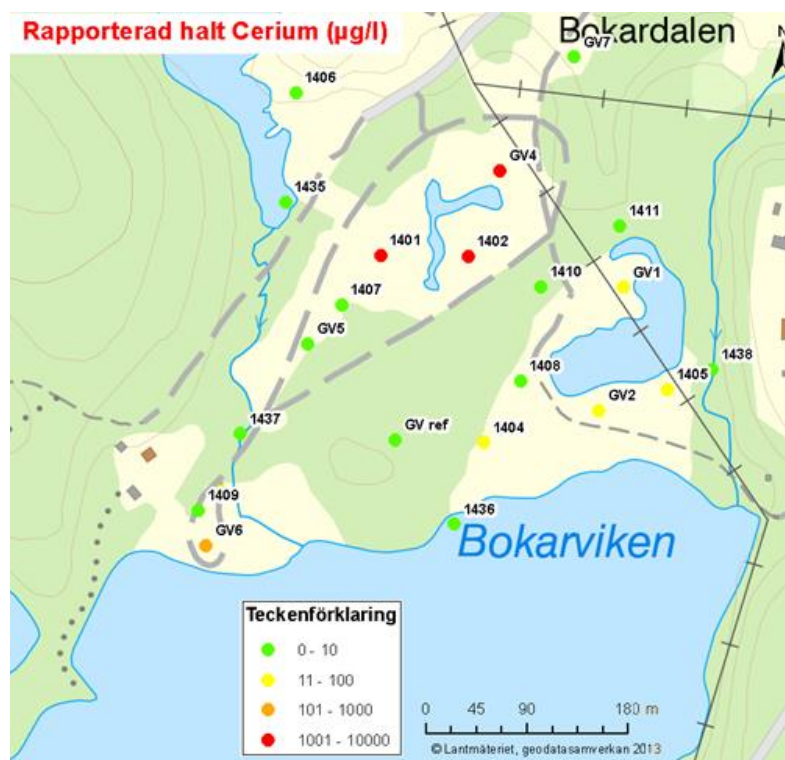
parameterpar	korrelationskoefficient ρ
[Ce]/[Al]	0,70
[La]/[Al]	0,71
[Nd]/[Al]	0,51
[Pr]/[Al]	0,58



Figur 19. Markvattenhalter (µg/l) av Ce, La, Nd och Pr avsatta mot markvattenhalt av Al (µg/l). Trendlinjerna gäller, i ordning uppifrån och ner, relationen för halt av Ce, La, Nd och Pr gentemot halt Al.

Högst grundvattenhalter av REE visade GV4, följt av grundvattenrör 1402 och 1401 (figur 20 samt bilaga H). I GV4 noterades även höga halter svavel vilket tyder på sulfidvittring med sänkt pH och ökad metallöslighet som följd. Notervärt är att, även om grundvattnet visade avsevärt högre 90-

percentilhalter än markvattnet (tabell 14), så visade markvattnet klart högre medianhalter jämfört med grundvattnet. De låga halterna, 10-percentil-halterna, var däremot klart jämförbara mellan de två medierna.



Figur 20. Medelhalt Ce ($\mu\text{g/l}$) i grundvattenprov ($n = 2$). ©Lantmäteriet, geodatasamverkan 2013.

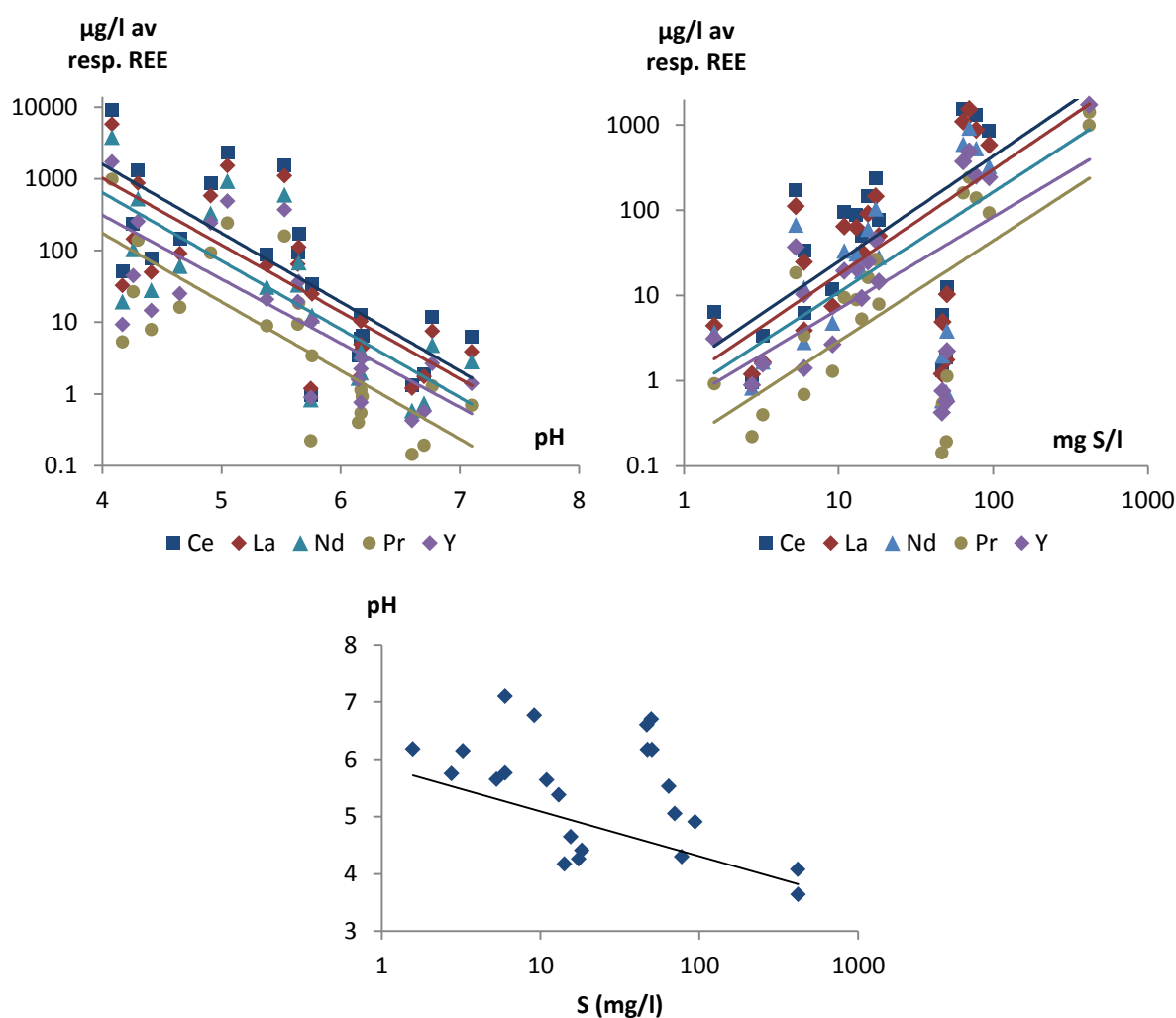
Tabell 14. Sammanfattande statistik avseende pH, REE, Cu, DOC och SO_4 för de två omgångarna grundvattenprov (20–21/5 och 26–28/8). Grundvattenröret GV_{ref} utgjorde referens.

pH/ element	enhet	median	exklusiv 10- percentil	exklusiv 90- percentil	n	medelhalt GV_{ref} ($n = 2$)
pH		5,6	4,1	6,7	23	6,5
Ce	$\mu\text{g/l}$	78	1,5	6462	23	5,9
La	$\mu\text{g/l}$	50	1,4	4086	23	2,6
Nd	$\mu\text{g/l}$	28	0,78	2657	23	1,3
Pr	$\mu\text{g/l}$	7,9	0,20	691	23	0,34
Y	$\mu\text{g/l}$	15	0,64	1234	23	1,2
Cu	$\mu\text{g/l}$	82	0,28	5588	23	0,40
DOC	mg/l	0,82	0,56	5,6	9	2,2
S	mg/l	17	2,9	288	23	29

I likhet med markvattenproven beräknades korrelationskoefficienter mellan olika parameterpar i grundvattnet för undersöka löslighets samband (tabell 15). Två extremprov noterades bland grundvattenproven, bägge från rör GV_4 , som kraftigt påverkade beräknad korrelation mellan olika parameterpar. Tabell 15 nedan visar korrelationer med och utan dessa två extremprov. Samma samband åskådliggörs grafiskt i figur 21 nedan. De två extremproven från GV_4 är uteslutna ur den översta högra grafen som avser sulfats (svavels) samband med REE.

Tabell 15. Korrelationskoefficienter för signifikanta samband (p-värden < 0,05 beräknade med ensidigt T-test, heteroskedastiskt) mellan utvalda grundvattenparametrar.

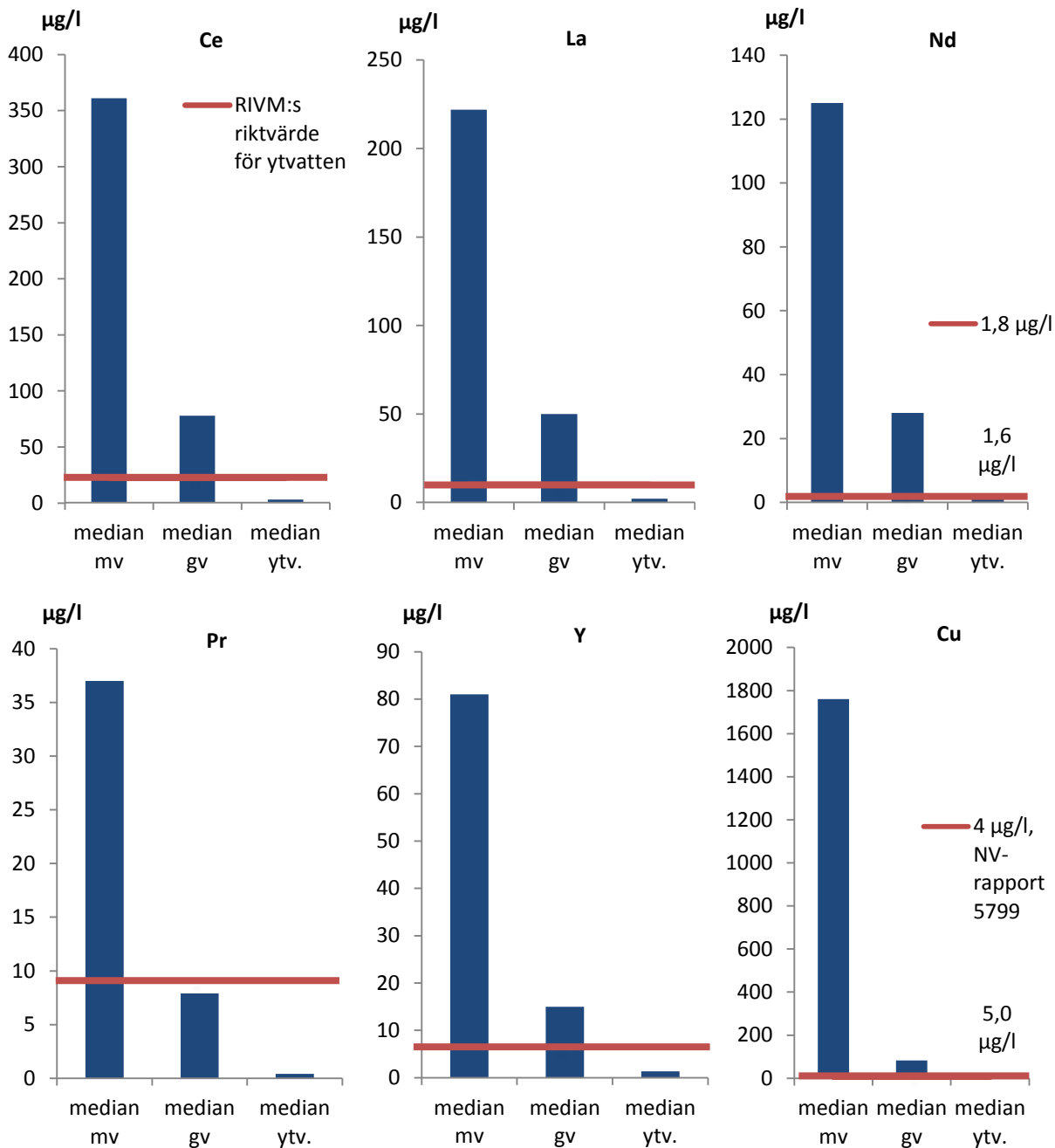
parameter	samtliga grundvattenprov (n = 22)	grundvattenprov med de två extrempunkterna exkluderade (n = 19)
korrelationskoefficient ρ , signifikant samband ($p < 0,05$) med:		
pH (vs REE)	-0,56; samtliga REE	-0,35–(-0,37); samtliga REE
pH (vs S)	-0,53, S	-0,39, S
S	0,97; Ce, La	0,68–0,71; samtliga REE utom Y



Figur 21. Grundvattenhalter (µg/l) av respektive REE plottat mot pH (överst till vänster) och svavelhalt (mg/l) i grundvattnet (överst till höger). Trendlinjerna i de översta graferna svarar, i ordning uppifrån och ner, mot Ce, La, Nd, Y och Pr. Observera att de två extremproven från GV4 är uteslutna ur grafen till överst till höger. Den nedre grafen visar grundvattnets pH avsatt mot halt S (mg/l).

Mark- och grundvattenhalter översteg klart RIVM:s generella riktvärden avseende ytvatten (figur 22), vilket inte ska ses som något anmärkningsvärt. De flesta sjövattnenhalter av REE som uppmättes i huvudstudien ligger med god marginal under RIVM:s generella riktvärden för ytvatten. Undantaget är Nd som uppmättes ha en medelhalt i sjövattnenproven (n = 2) på 1,6 µg/l vilket är i nivå med RIVM:s

riktvärde (1,8 µg/l). Medianen för koppars sjövattnenhalt ligger något över det ytvattengränsvärde som listas i Naturvårdsverkets rapport 5799 (2008).



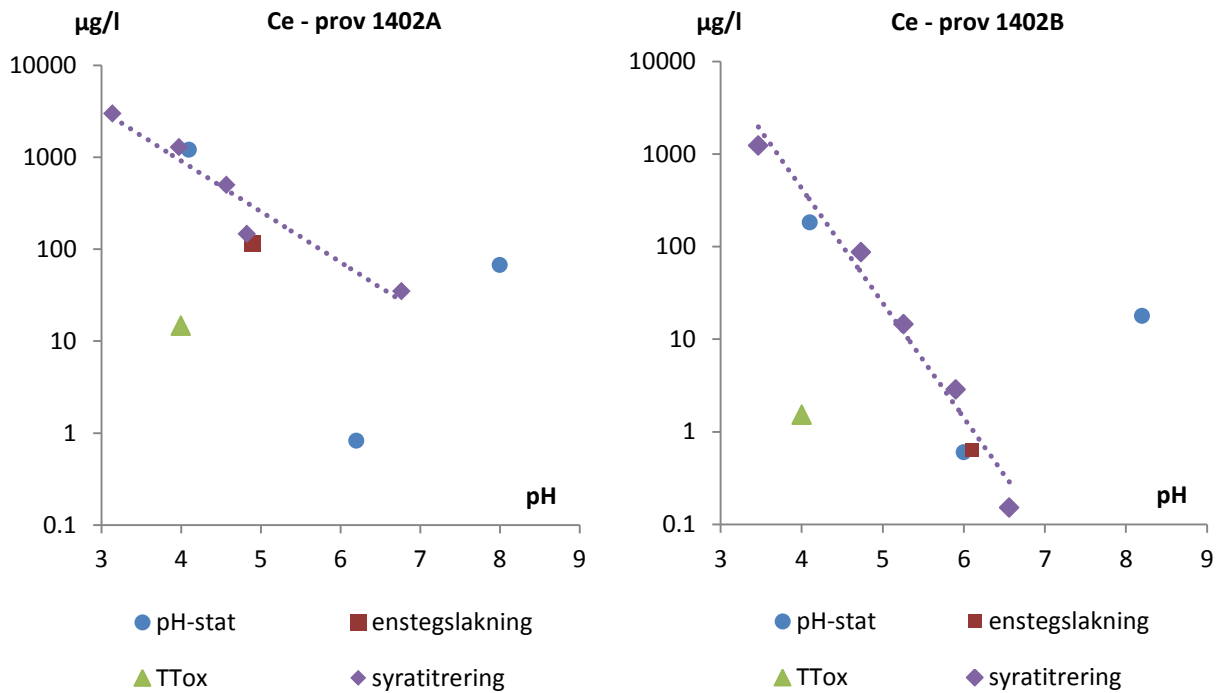
Figur 22. Medianhalter av de fem aktuella REE i markvatten (mv), grundvatten (gv) och sjövatten (ytv., n =2) i jämförelse med RIVM:s framtagna riktvärden avseende ytvatten (röd linje). Medianer för Cu-halterna i de tre medierna är också inkluderade och jämförs med det ytvattengränsvärde som listades i Naturvårdsverkets rapport 5799 (2008).

6.3 Lakteter

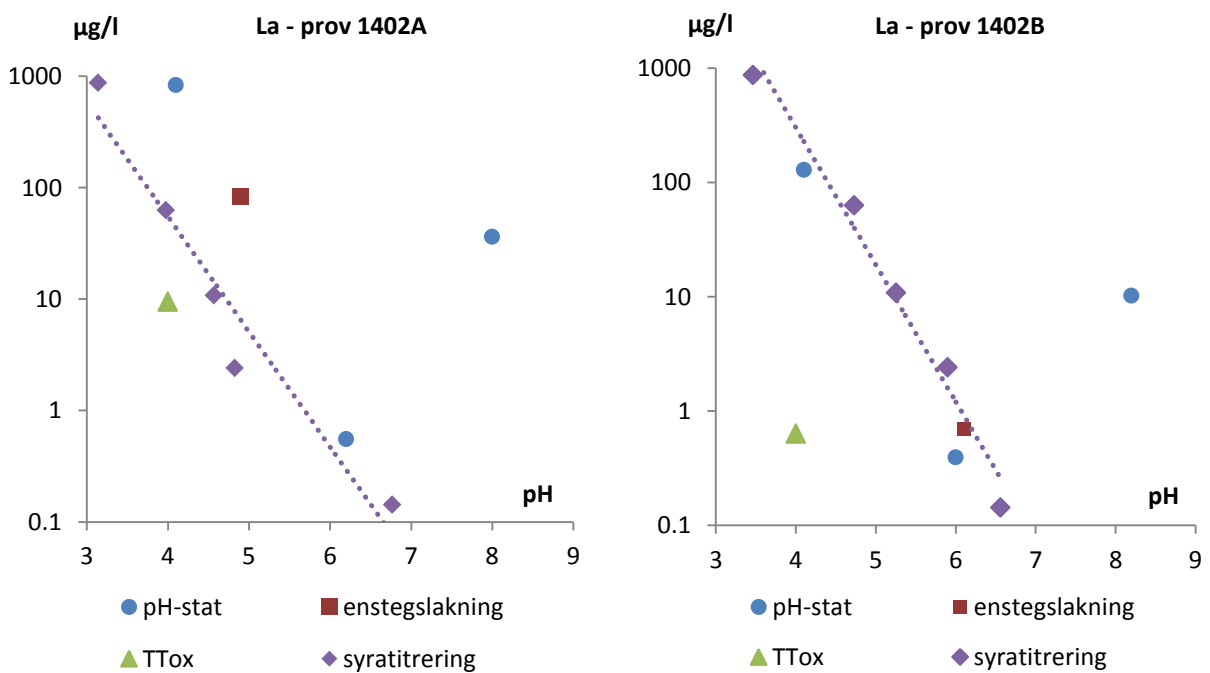
Gällande utförda lakteter uppvisade samtliga prov utom ett liknande löslighets samband när lösta halter plottades mot pH, se figur 23–28 för prov 1402A och B. Undantaget var prov 1410A (se grafer i bilaga I tillsammans med prov 1401A och B) vars löslighets samband för syratitreringen skiljde sig från de andra proven genom ett något mer flackt och krökt utseende på kurvan. Kurvan var även

förskjutet mot lägre pH-värden jämfört med de andra provens kurvor. För samtliga fyra prov var det tydligt att pH påverkade REEs löslighet, med högre löslighet som följd av lägre pH.

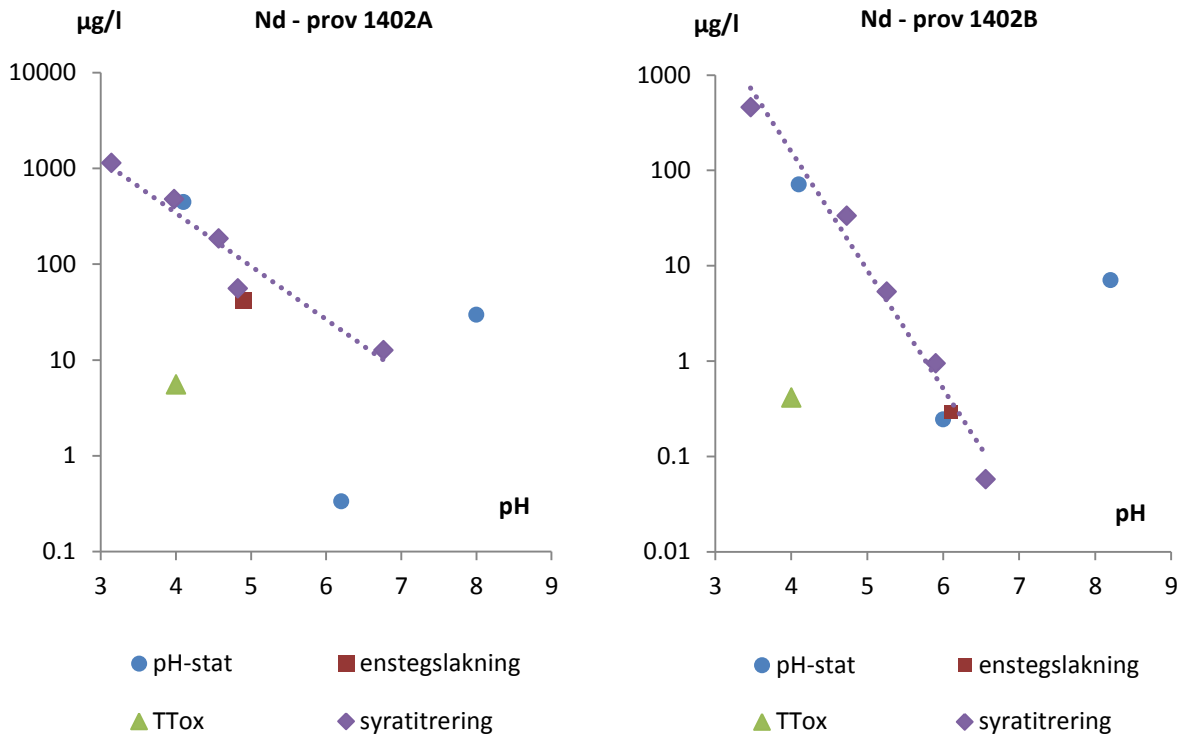
Gällande pH-statistiskt lakttest anmärkte SGIs laboratorium att jämvikt inte uppnåddes då pH inte hade stabiliserats på ett konstant värde efter jämviktstiden.



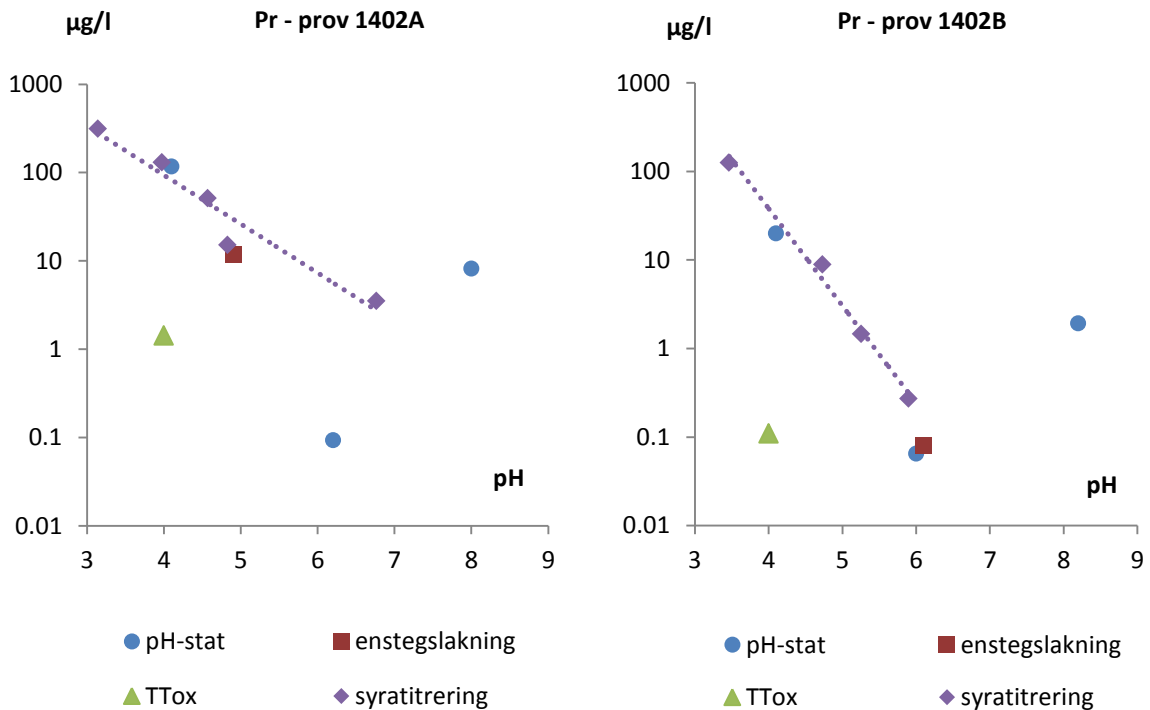
Figur 23. Utlakade halter av Ce vid pH-statistiskt lakttest (pH-stat), enstegsläkning, oxiderat tillgänglighetstest (TTo_{ox}) och syratitrering av prov 1402A och B.



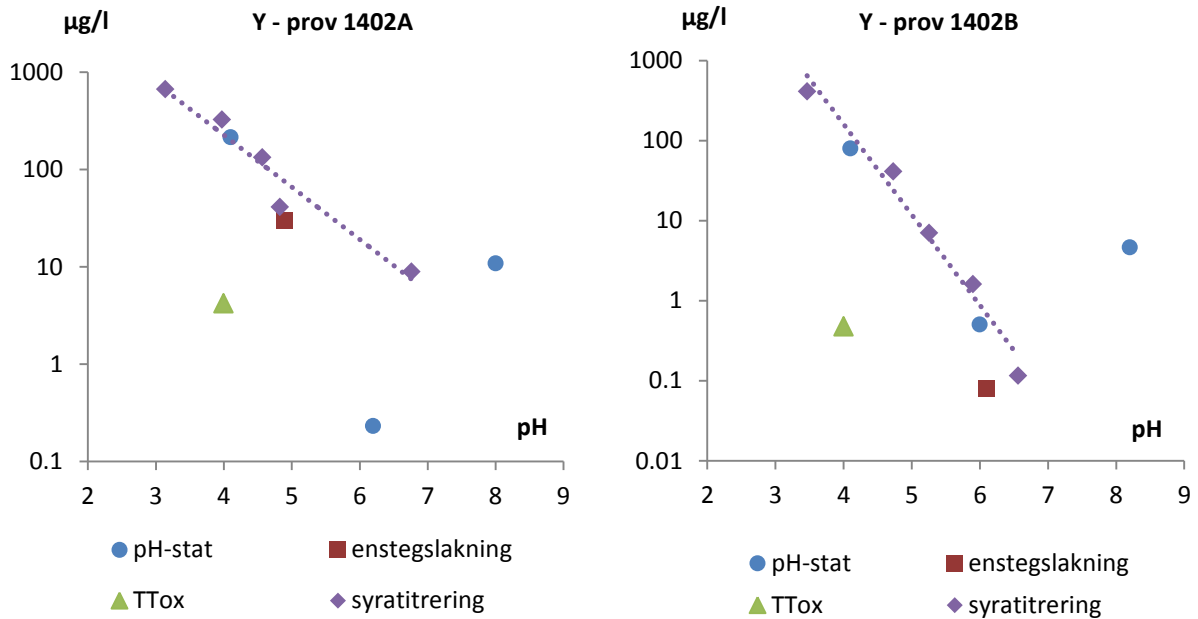
Figur 24. Utlakade halter av La vid pH-statistiskt lakttest (pH-stat), enstegsläkning, oxiderat tillgänglighetstest (TTo_{ox}) och syratitrering av prov 1402A och B.



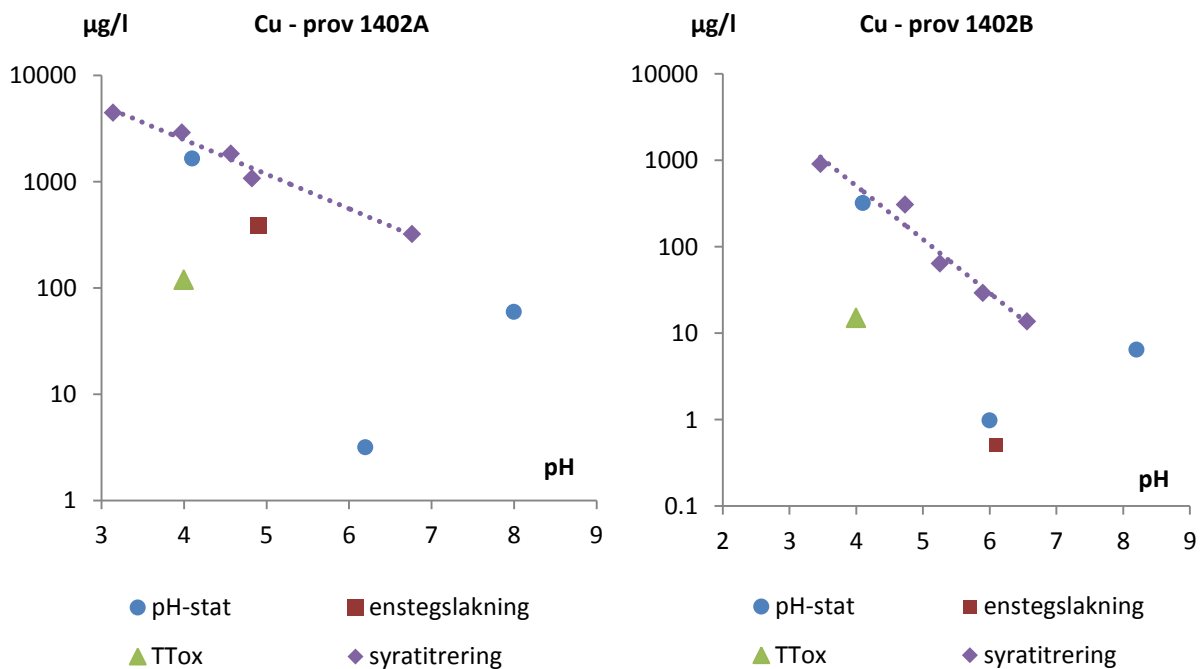
Figur 25. Utlakade halter av Nd vid pH-statiskt lakttest (pH-stat), enstegslakning, oxiderat tillgänglighetstest (TT_{ox}) och syratitrering av prov 1402A och B.



Figur 26. Utlakade halter av Pr vid pH-statiskt lakttest (pH-stat), enstegslakning, oxiderat tillgänglighetstest (TT_{ox}) och syratitrering av prov 1402A och B. En lakhalt låg under detektionsgräns vid syratitrering av prov 1402B och är därför inte inkluderad på den logaritmiska skalan.



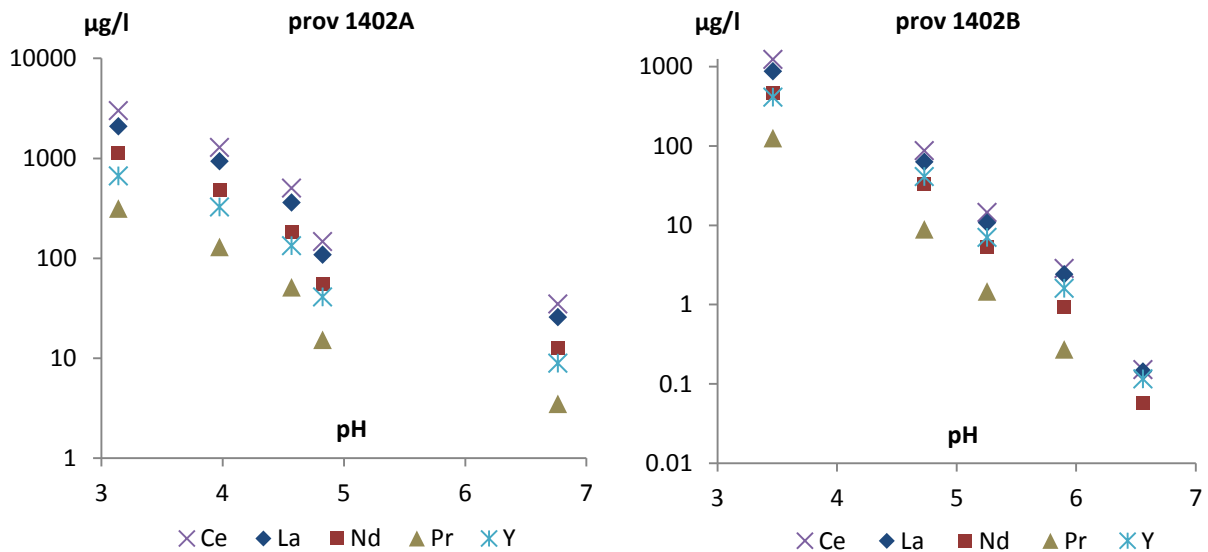
Figur 27. Utlakade halter av Y vid pH-statiskt lakttest (pH-stat), enstegslakning, oxiderat tillgänglighetstest (TT_{ox}) och syratitrering av prov 1402A och B.



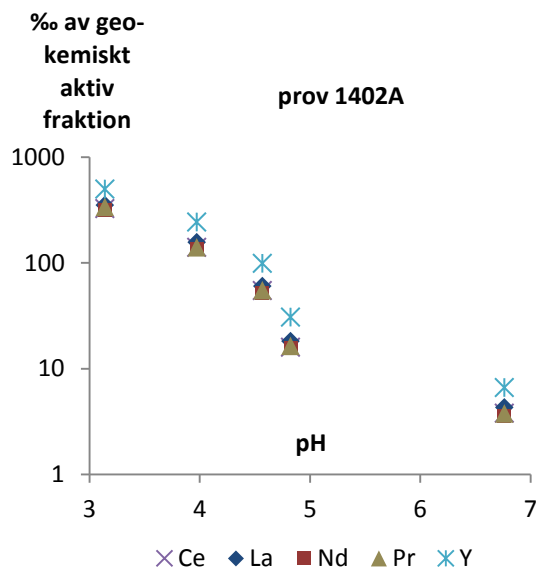
Figur 28. Utlakade halter av Cu vid pH-statiskt lakttest (pH-stat), enstegslakning, oxiderat tillgänglighetstest (TT_{ox}) och syratitrering av prov 1402A och B.

Även då lakttestlöslighet för de olika REE jämfördes sinsemellan avseende ett och samma prov sågs stora likheter, då kurvorna endast skiljde sig genom förskjutning i vertikalled (se halter vid syratitrering i figur 29). Denna förskjutning härrör från ämnenas naturliga förekomst relativt varandra och alltså inte från skillnad i kemiska egenskaper (se exempelvis Weltje, 2003). Till exempel visade det vanligaste ämnet Ce genomgående högst halter av de fem aktuella REE avseende samtliga lakttester och det minst vanliga ämnet Pr lägst. Denna likhet i löslighet framstod ännu tydligare i och med att förskjutningen i vertikalled försvann för lantaniderna när utlakade halter normaliserades mot

respektive ämnes geokemiskt aktiva fraktion (figur 30). Vidare sågs då också att den relativa lösligheten för Y avvek något, dock inte mycket, jämfört med de fyra lantaniderna.



Figur 29. Samtliga fem aktuella REEs löslighet vid syratitrering av prov 1402A och B.



Figur 30. Utlakad andel av respektive REE relativt elementens geokemiskt aktiva fraktioner vid syratitrering av prov 1402A.

Gällande det oxiderade tillgänglighetstestet observerades skillnader i löslighet mellan REE och Cu, se jämförelse i tabell 16 mellan Ce och Cu avseende utlakade andelar i förhållande till totalhalt. För jämförelse mellan Cu och samtliga REE, se tabell II under bilaga I. Skillnaden i löslighet kvarstod även då de utlakade mängderna normaliserades mot respektive provs geokemiskt aktiva fraktion (ej redovisat) istället för mot totalhalt. Cu är som tidigare nämnts ett av de element som förekommer sulfidbundet i anrikningssanden medan REE ej har egenskapen att bilda svårösliga sulfider under reducerande förhållanden.

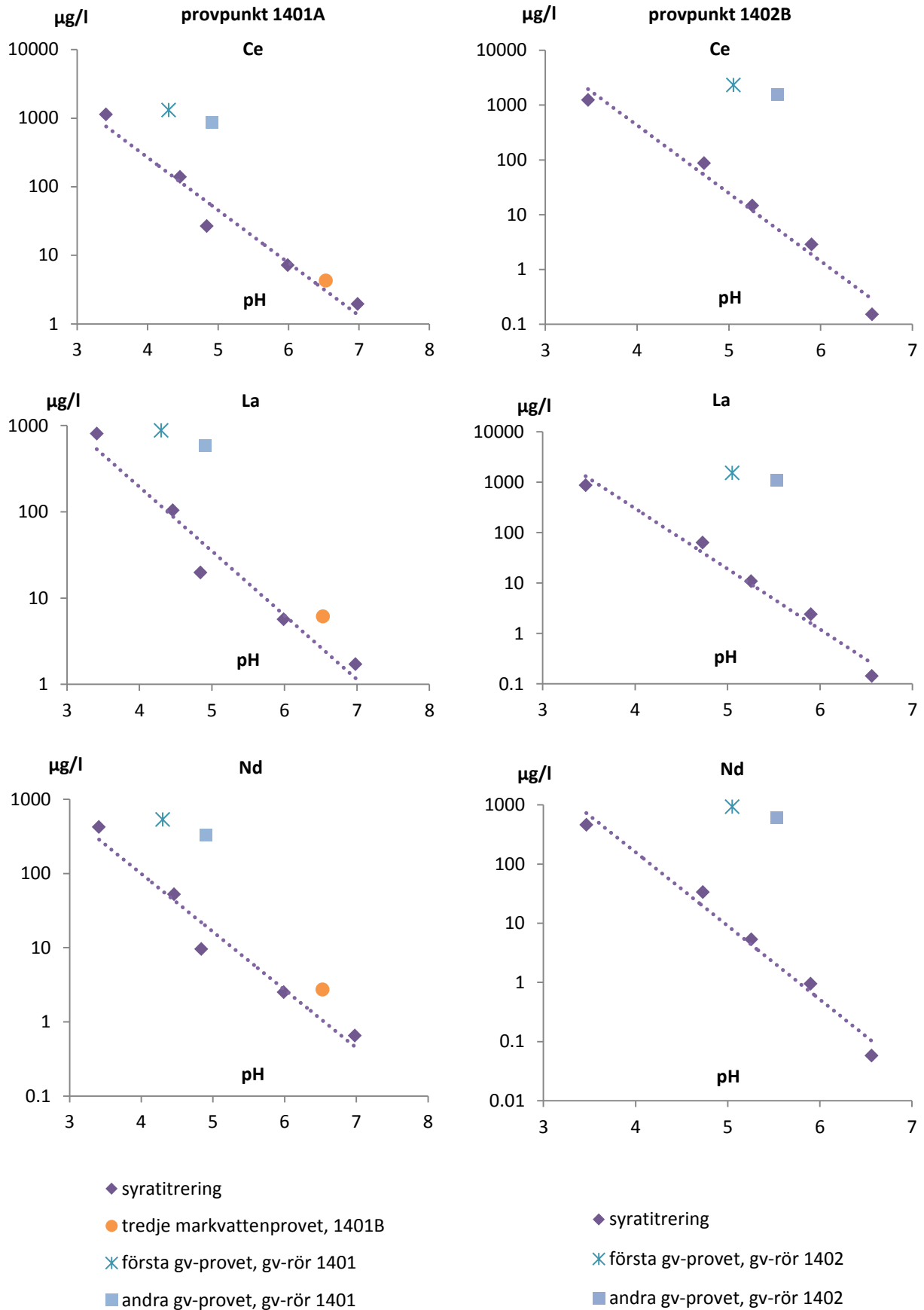
Tabell 16. Andel utlakad mängd av totalhalt (%) avseende REE och Cu vid oxiderat tillgänglighetstest.

prov	1401A	1401B	1402A	1402B	1410A	median
Ce	1,18	1,05	2,84	0,41	0,75	1,05
Cu	67,1	70,4	70,2	98,7	62,2	70,2

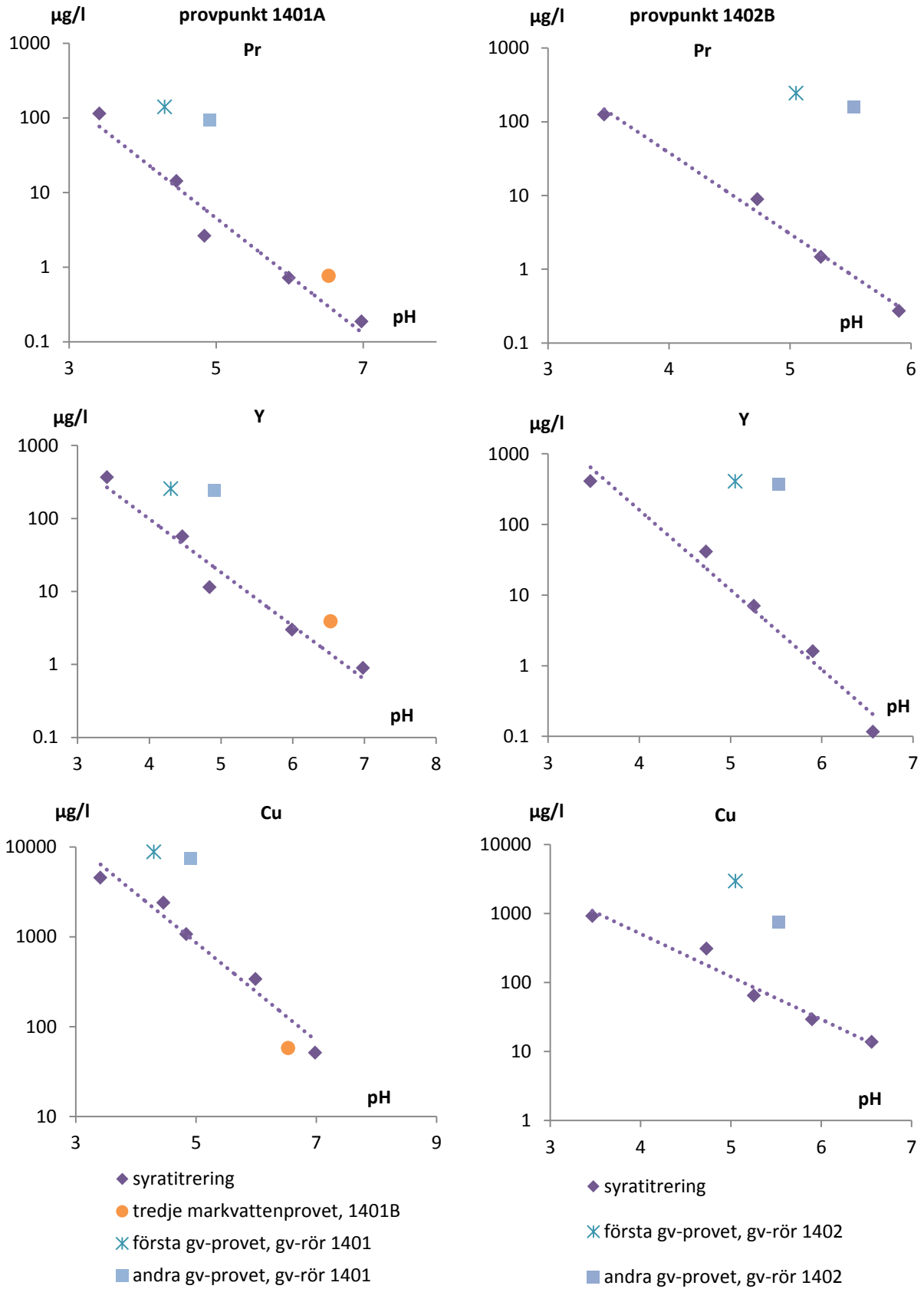
Noterbart gällande metallöslighet vid det oxiderade tillgänglighetstestet var också att DOC-halterna typiskt låg under detektionsgräns (< 0,50 mg/l).

6.4 REEs löslighet – jämförelse mellan halter i lakteter, mark- och grundvatten

Det enda markvattenprov som fanns att tillgå för en pH-beroende jämförelse med syratitreringen visade, avseende REE- och Cu-halter, överensstämmelse med lakförsökets löslighetssamband (figur 31–32 på följande sidor). Gällande korresponderande grundvattenhalter låg dessa däremot 1–2 tiopotenser högre än nämnda löslighetssamband. Det ska dock noteras att alla grundvattenhalter som var tillgängliga för denna typ av jämförelse uppmättes i de två grundvattenrör som visade näst högst samt tredje högst halter; 1401 och 1402. Detta gör att jämförelsen med syratitreringshalterna troligen inte är representativ för undersökningsområdets grundvattenhalter som helhet. För grafer avseende prov 1402A, se bilaga I.



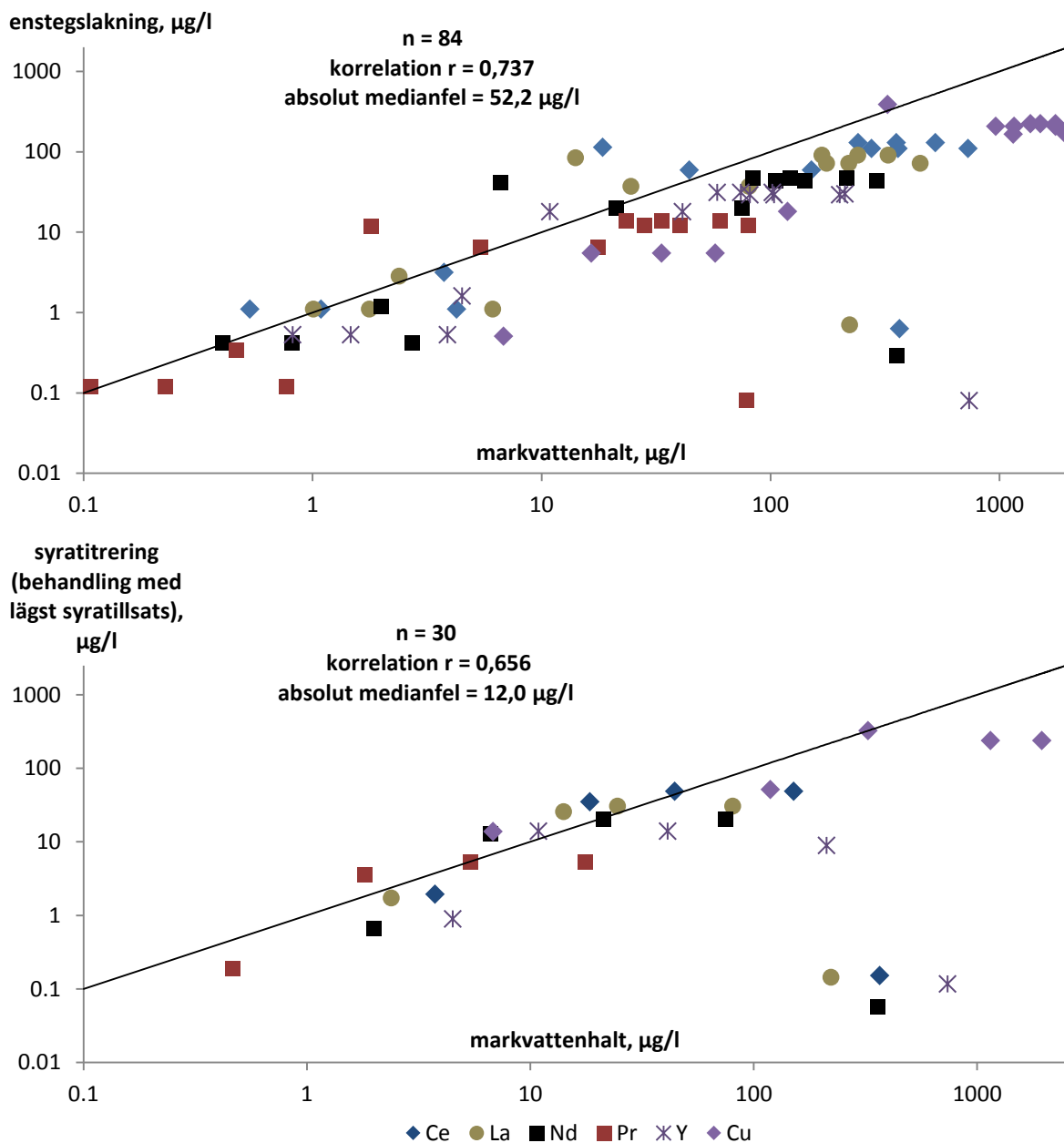
Figur 31. Halter av Ce, La och Nd (µg/l) som funktion av pH för provpunkt 1401A och 1402B. Gällande de vänstra graferna, observera att det tredje markvattenprovet togs för provpunkt 1401B medan syratitreringen utfördes på prov 1401A.



Figur 32. Halter av Pr, Y och Cu ($\mu\text{g/l}$) som funktion av pH för provpunkt 1401A och 1402B. Gällande de vänstra graferna, observera att det tredje markvattenprovet togs för provpunkt 1401B medan syratitreringen utfördes på prov 1401A. En halt av Pr låg under detektionsgräns vid syratitrering av prov 1402B och är därför inte inkluderad på grund av den logaritmiska skalan.

I de flesta fall observerades en förhållandevis god överensstämmelse mellan uppmätta markvattenhalter och halter erhållna vid enstegslakning av korresponderande jordprov (figur 33, övre grafen). God överensstämmelse sågs överlag mellan markvattenhalter och halter erhållna från syratitreringen, avseende de korresponderande jordprov som behandlades med lägst syratillsats (figur 33, nedre grafen). Korrelationskoefficienten r var förvisso aningen högre för enstegslakningen jämfört med syratitreringen; 0,737 respektive 0,656. Syratitreringshalterna uppvisade emellertid ett mindre medianfel i absoluta termer, här definierat enligt ekv. 5 nedan, jämfört med enstegslakningen. Dessa erhöles som 12,0 respektive 52,2 $\mu\text{g/l}$.

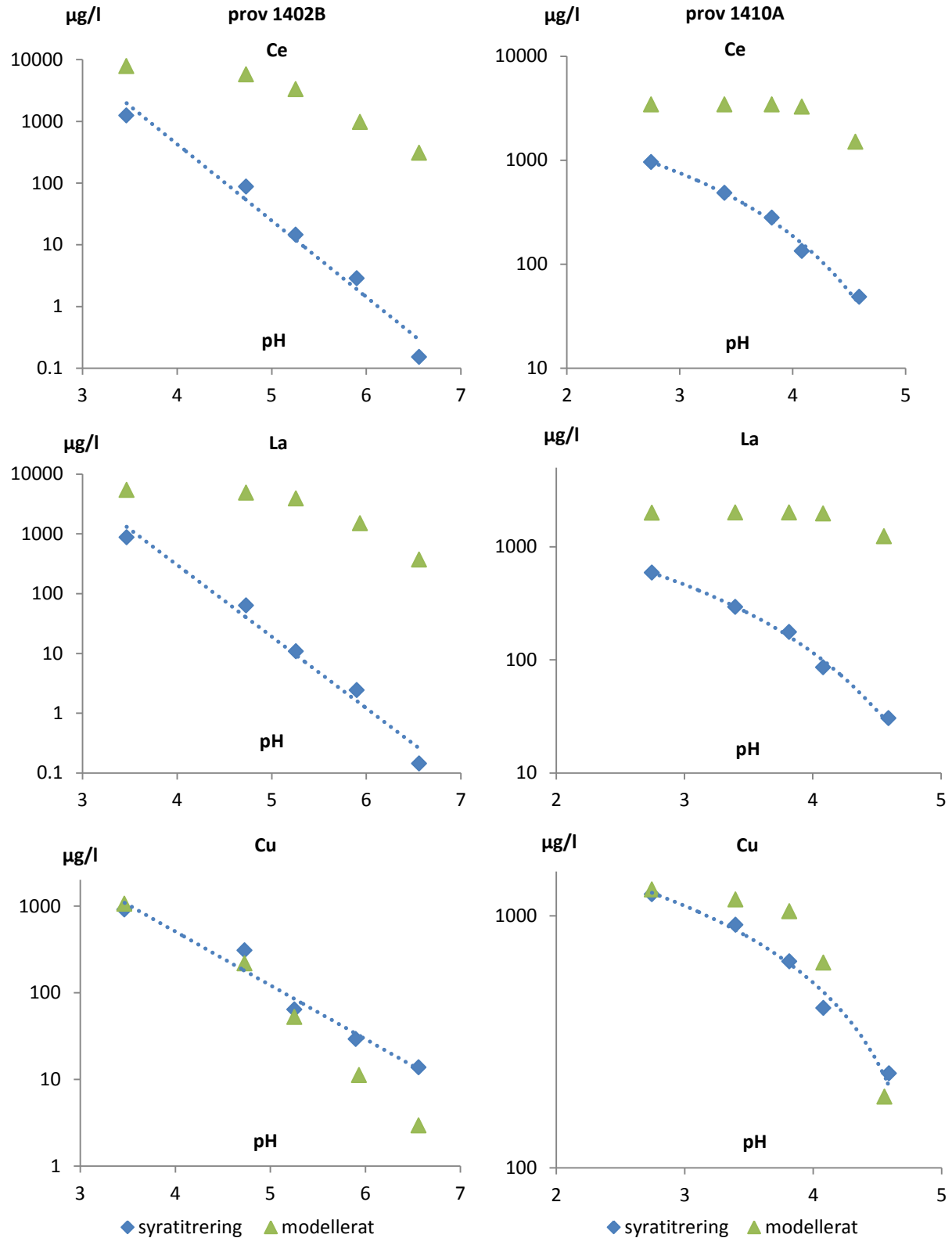
$$\text{absolut medianfel} = \text{median} (| \text{markv.halt} - \text{lakttesthalt} |) \quad (\text{ekv. 5})$$



Figur 33. Jämförelse mellan markvattenhalter och halter erhållna vid enstegslakning (övre graf) respektive syratitrering (nedre graf). En halt vid syratitreringen låg under detektionsgräns varför denna punkt är exkluderad på den logaritmiska skalan. De inlagda linjerna har lutning 1 och svarar alltså mot det ideala fallet.

6.5 Modellerad löslighet och speciering av REE

Dålig modell Anpassning erhöles för REE när löslighet vid syratitreringsförsöket modellerades, vilket nedan illustreras i form av grafer avseende Ce och La (prov 1402B och 1410A i figur 34). Däremot beskrevs löslighet för Cu väl. Grafer för resterande element och punkter är likvärdiga avseende modell Anpassning och redovisas i bilaga K.

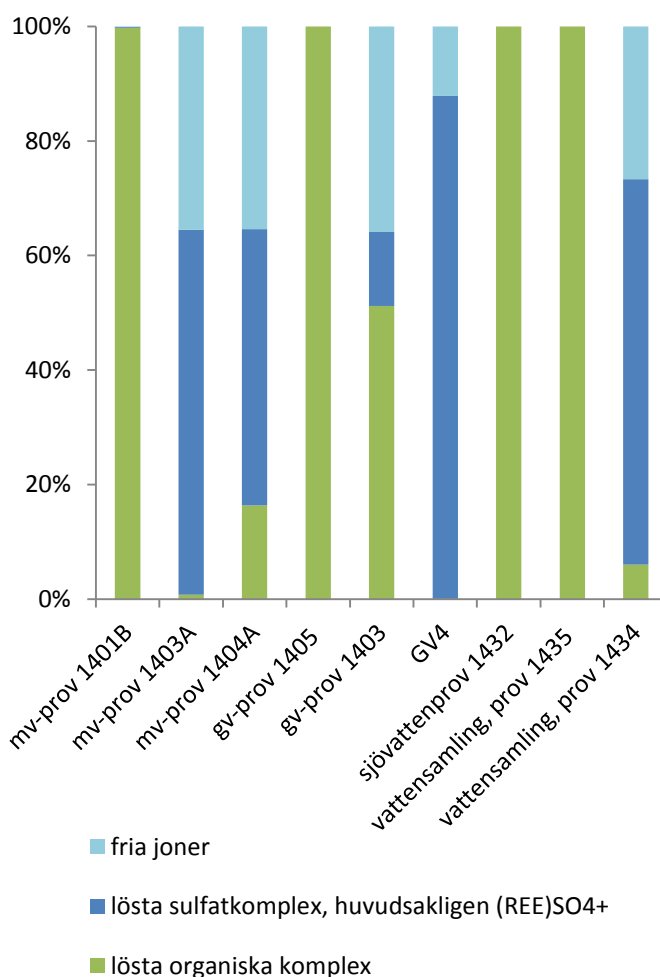


Figur 34. Löslighet samt modellerad löslighet av Ce, La och Cu vid syratitrering av prov 1402B och 1410A.

Vid bedömning av metallers toxiska effekter spelar inte enbart löslighet i sig en viktig roll utan även specieringen av de lösta metallerna, se avsnitt 4.2.1 ovan. Modellerad speciering med Visual MINTEQ ver. 3.0 visade att pH och halt DOC har stor betydelse för hur REEs speciesfördelning i lösning ser ut. Resultaten redovisas nedan i figur 35 i form av ceriums speciering i utvalda prov. Uppvisade mönster är lika för de övriga fyra REE som studerades i denna rapport. I de provpunkter med högre pH dominerade enligt modellering lösta organiska komplex. För punkter med lägre pH var de lösta sulfatkomplexen, huvudsakligen (REE)SO₄⁺, mest betydelsefulla före de fria jonerna som utgjorde näst vanligaste förekomstform. I de specierade markvatten- och grundvattenproven låg dock halterna av DOC och/eller PO₄ under detektionsgräns. Specieringen för dessa får därmed betraktas som illustrativ och inte faktisk, till skillnad från ytvattenproven vars modellerade speciering väntas visa den faktiska bilden. Se tabell 17 för kortfattad beskrivning av de olika modellerade provpunkterna.

Tabell 17. Beskrivning av de olika provpunkterna för vilka REE-speciering modellerades. I de punkter där halter av DOC och/eller PO₄ låg under detektionsgräns ansattes 50 % av detektionshalten som indata.

typ av prov, provpunkt, provdatum	pH	DOC (mg/l)	PO ₄ (µg/l)	SO ₄ (mg/l)
markvattenprov 1401B, 8/8-14/8	6,53	< 0,50	< 10	189
markvattenprov 1403A, 8/8-14/8	3,70	< 0,50	< 10	112
markvattenprov 1404A, 8/8-14/8	4,03	0,75	< 10	75,8
grundvattenprov 1405, 26-28/8	7,1	0,82	< 1	17,89
grundvattenprov 1403, 26-28/8	5,65	0,66	< 1	15,3
grundvattenprov GV4, 26-28/8	3,64	< 0,50	< 20	1370
ytvattenprov 1432 taget i sjön, 26-28/8	6,9	5,99	3,56	6,41
ytvattenprov 1435 i vattensamling, 26-28/8	6,80	5,83	36,1	3,21
ytvattenprov 1434 i vattensamling, 26-28/8	4,84	0,66	6,56	178



Figur 35. Modellerad speciesfördelning av löst Ce i utvalda markvatten-, grundvatten- och ytvattenprov. I de mark- och grundvattenprov där halter av DOC och/eller PO₄ låg under detektionsgräns ansattes 50 % av detektionsgränsen som indata.

6.6 Platsspecifika K_d -värden för REE

Så kallade K_d -värden (l/kg TS) används som mått på ämnens fastläggningsgrad till partikelmaterial (ofta jord). Värdet definieras som $K_d = c_{\text{sorb}}/c_{\text{aq}}$, det vill säga kvoten mellan den fastlagda halten av ett visst ämne och den lösta halten av samma ämne. Ju större K_d -värde, ju större är fastläggningsgraden av ämnet. Värdena kan bland annat användas som indata i riktvärdesmodeller och transportmodeller.

För bestämning av platsspecifika K_d -värden avseende REE (tabell 18) betraktades halter från markvattenprov, syratitrering (de behandlingar med lägst syratillsats) och enstegslakning. Som mått på mängden sorberad metall användes geokemiskt aktiv fraktion (0,1 M HNO_3) samt totalhalt. För att i ett riskbedömningsperspektiv inte underskatta utlakningen användes det harmoniska medelvärdet av de erhållna K_d -värdena för respektive metod, då detta mått lägger större vikt vid de mindre värdena.

Tabell 18. Harmoniska medelvärden (l/kg TS) och spridningskvoter (-) för erhållna K_d -värden utifrån markvattenhalter, enstegslakning och syratitrering. Som mått på den fastlagda mängden REE användes dels geokemiskt aktiv fraktion (0,1 M HNO_3) och dels jordprovets totalhalter.

metod	tot.halt/ markv.halt (n = 23)		geokem. akt. frakt./ markv.halt (n = 5)		tot.halt/ enstegslakn. (n = 7)		geokem. akt. frakt./ enstegslakn. (n = 4)	
	harm. medelv.	kvot max- /minvärde	harm. medelv.	kvot max- /minvärde	harm. medelv.	kvot max- /minvärde	harm. medelv.	kvot max- /minvärde
Ce	2 580	3 580	630	75,0	21 100	132	1 420	160
La	2 570	1 187	701	69,0	19 900	83,0	1 280	238
Nd	2 290	2 080	320	134	21 300	113	1 710	265
Pr	2 470	2 120	374	121	21 700	111	1 440	564
Y	1 820	776	64,0	114	15 500	395	720	432

metod	tot.halt/syratitr.halt (n = 4)		geokem. akt. frakt./sytratitr.halt (n = 4)	
	harm. medelv.	kvot max- /minvärde	harm. medelv.	kvot max- /minvärde
Ce	55 300	184	2 360	756
La	51 900	125	2 140	603
Nd	54 200	220	2 550	733
Pr	44 200 ^a	21,0	1 810 ^a	45,0
Y	39 300	133	1 210	372

^a n = 3

Rangordningen av K_d -värdenas storlek för respektive metod, baserad på de harmoniska medelvärdena, erhöles enligt ekv. 6. Geokemiskt aktiv fraktion har nedan förkortats som *g.a.f.* Storleksrangordningen av K_d -värdena avser fastläggningen av samtliga här aktuella REE.

$$\frac{g.a.f}{markv.halt} < \frac{g.a.f}{halt\ enstegslakn.} < \frac{g.a.f}{halt\ syratitr.} < \frac{tot.halt}{markv.halt} < \frac{tot.halt}{halt\ enstegslakn.} < \frac{tot.halt}{halt\ syratitr.} \quad (\text{ekv. 6})$$

Det syns att de K_d -värden som baseras på provernas totalhalt ligger högre än de som beräknats utifrån den geokemiskt aktiva fraktionen, vilket är naturligt utifrån vad som avses med begreppet geokemiskt aktiv fraktion. Vidare är det tydligt att halterna från markvattenproven ger lägst mått på fastläggning, följt av halterna erhållna vid enstegslakning. K_d -värdena erhållna från syratitreringen ligger med andra ord högst utav värdena från de tre använda metoderna. Generellt sett hör det inte till praxis att beräkna K_d -värden utifrån laktest med syratillsats som ovan (tabell 18). I detta fall motiveras dock tillvägagångssättet av att en kinetisk faktor avseende pH och metallöslighet verkar föreligga för anrikningssanden (se diskussion under avsnitt 7.3 och 7.4). Den längre jämviktstiden vid syratitreringsförsöket (5 dygn) skulle därmed kunna ge upphov till en mer rättvisande bild av metallutlakningen jämfört med enstegslakningen (jämviktstid 1 dygn). Vidare valdes halterna från de titreringsbehandlingar med lägst syratillsats utav de genomförda för beräkning av K_d -värden. Detta gjordes för att minimera syrans påverkan på REE-sorptionen i förhållande till om en obuffrad lösning istället hade använts, vilket är praxis.

6.7 Uppskattad metalltransport till sjön Lien

Utav de metaller vilkas transporterade mängder beräknades (tabell 19) var det i tur och ordning Sr, Cu, Ce, La och Mo som stod för de största posterna i de tre scenarierna. Enligt medelscenariot transporteras årligen 27 kg Sr, 15 kg Cu, 14 kg Ce; 9,3 kg La och 8,1 kg Mo till sjön.

De procentuella andelarna av Liens totala metallbelastning (tabell 20) kan relateras till att undersökningsområdets yta svarar mot 0,2 % av sjöns totala tillrinningsområde.

Tabell 19. Uppskattad metalltransport (kg/år) till sjön Lien från undersökningsområdet vid Källfallsfältet.

element	minscenariot (kg/år)	medelscenariot (kg/år)	maxscenariot (kg/år)
Cd	0,024	0,030	0,043
Ce	3,5	14	37
Co	1,5	6,0	9,2
Cr	0,10	0,14	0,19
Cu	4,1	15	40
La	2,3	9,3	23
Mo	5,4	8,1	12
Nd	1,6	5,6	15
Ni	0,20	0,34	0,56
Pb	0,17	0,24	0,32
Pr	0,42	1,5	4,0
Sr	19	27	45
Y	1,3	3,6	8,7
Zn	3,8	5,9	10

Tabell 20. Uppskattad andel (%) av sjön Liens totala metallbelastning som undersökningsområdet vid Källfallsfältet bidrar med.

element	minscenario (%)	medelscenario (%)	maxscenario (%)
Cd	5,4	6,6	13
Ce	4,9	19,7	51
Co	10	42	64
Cr	1,7	2,3	3,1
Cu	2,4	9,0	24
La	2,4	9,6	24
Mo	5,5	6,0	12
Nd	2,3	7,9	21
Ni	2,9	4,9	8,1
Pb	3,2	4,6	6,2
Pr	2,3	8,3	22
Sr	5,9	8,6	14
Y	2,4	6,7	16
Zn	3,5	5,4	9,4

7. Diskussion

7.1 Metallhalter i anrikningssanden

Totalhalterna av REE i anrikningssanden är kraftigt förhöjda jämfört med de bakgrundshalter som redovisades i Naturvårdsverkets rapport 5306 (2003). Om man kvantifierar utifrån totalhalterna i mår i södra Sverige så är anrikningssandens lantanidhalter förhöjda ca 120 gånger och halten yttrium ca 95 gånger. Dock visade extraktion med 0,1 M HNO₃ på geokemiskt aktiva halter som är låga i förhållande till provens totalhalter, ca 3–13 % med medianvärden på ca 5–8 %. Som referens kan koppars geokemiskt aktiva fraktion tas vilken svarade mot 4–40 % av totalhalten, med ett medianvärde på 17 %. Detta visade att större delen av REE i anrikningssanden föreligger i en form som inte är extraherbar med 0,1 M HNO₃, det vill säga en form som inte brukar betraktas som geokemiskt aktiv. Sannolikt är denna dominerande fraktion av REE silikatbunden, se diskussion i avsnitt 7.3 nedan. Som nämnts kan de fyra jordprover som extraherades med avseende på geokemiskt aktiv fraktion betraktas som väl representativa i förhållande till samtliga 16 tagna jordprov, se avsnitt 6.1.

7.2 Halt organiskt kol och karbonatkol samt glödförlust

Analysresultaten av glödförlust visade på värden mellan 2 till 2,5 % medan halterna av organiskt kol uppmättes till mellan 0,05 och 0,17 %. De senare halterna anses tillförlitliga medan halterna erhållna genom glödförlust antas vara dåliga mått på innehåll av organiskt material. Anledningen är att andra ämnen förutom enbart organiskt material kan lämna provet under glödning, såsom flyktiga oorganiska beståndsdelar. Under antagandet att inga fel har begåtts vid någon av analyserna tyder detta på att glödförlustsmetoden är ett dåligt sätt att uppskatta innehåll av organiskt material i anrikningssanden vid Källfallsfältet.

Halterna av karbonatkol var som förväntat låga (0,006–0,007 %) och karbonatinnehållet i anrikningssanden kan således inte verka som en syrabuffrande mekanism.

7.3 Halter och processer i mark- och grundvatten

Trots att extraktion med 0,1 M HNO₃ pekade på låg geokemiskt aktiv fraktion i förhållande till totalhalt uppvisade många markvattenprov REE-halter i storleksordningen 100 µg/l, halter som får betraktas som förhållandevis höga. Grundvattenröret GV_{ref} visade för jämförelse halter i storleksordningen 1 µg/l. Detta bedöms bero på att REE går ut i lösning i anrikningssanden genom vittring av silikater, en fraktion som ej är extraherbar med 0,1 M HNO₃. Att nämnda process sker indikeras av att signifikant korrelation ($\rho = 0,51-0,71$) observerades mellan markvattenhalter av Al och Ce, La, Nd och Pr. Emellertid kan korrelationen till Al-löslighet också visa på ett pH-beroende löslighetssamband för REE i markvattnet, då pH och Al-löslighet vanligtvis är korrelerade. Att på direkt väg kontrollera korrelation mellan pH och REE-halt för markvattenproven var dock inte möjligt eftersom få prov med uppmätta pH-värden fanns tillgängliga. Slutsatsen, som trots detta betraktas som säker, är att REE tillförs markvattnet genom silikatvittring. pH styr REEs löslighet genom att påverka hur stor andel av metallerna som därefter fastläggs vid organiskt material och oxidtytor. Att ett pH-beroende löslighetssamband föreligger för REE har tidigare visats av Cao m.fl. (2001) och Wen m.fl. (2002).

Gällande grundvattenproverna visade tre punkter höga halter av REE (storleksordning 10²–10⁴ µg/l) och andra metaller: GV4, 1401 och 1402. GV4 och 1401 visade vidare relativt låga till låga pH-värden (4,9–3,6) och i GV4:s fall också höga halter löst svavel vilket visar på sulfidvittring. Samtliga ovan nämnda grundvattenrör låg belägna vid den västra vattensamlingen, vilken också uppvisade höga metallhalter. Varför tydlig sulfidvittring skedde just där och inte lika märkbart i andra punkter är dock oklart. Av de återstående nio grundvattenrören uppvisade fyra punkter måttligt förhöjda till förhöjda halter REE medan fem stycken uppvisade låga halter.

Den process som främst bestämmer pH i anrikningssanden är sulfidvittring, se figur 21 och tabell 15 (för allmän bakgrund gällande sulfidvittring i anrikningssand, se bland annat Alpers och Blowes, 1994; Banks m.fl., 1997; Evangelou och Zhang, 1995). Därmed bestämmer sulfidvittringen också indirekt REEs löslighet (tabell 15, figur 21). Däremot är sulfidvittring ingen källa till frisättning av REE i sig då metallerna inte förekommer sulfidbundna. Detta är väl känt sedan tidigare, se till exempel Kalf m.fl. (2000) och Vinny m.fl. (2003). Samma sak ses också i tabell 16 där utlakade andelar av totalhalt avseende Ce och Cu jämförs vid det oxiderade tillgänglighetstestet. Som synes ligger koppars utlakade andelar klart över ceriums, vilket härrör från oxidation av sulfidbunden Cu. Se även tabell II i bilaga I för ovanstående jämförelse mellan Cu samt La, Nd, Pr och Y. Även dessa jämförelser visar på samma resultat.

För markvattenproven kunde noteras att de rumsliga haltvariationerna av REE och Cu var betydligt större än tidsvariationerna. Uppmätta mark- och grundvattenhalter av REE visade på ett mycket tydligt sätt att ämnens halter i miljön följer varandra. Detta resultat var förväntat och är väl känt sedan innan, se bland annat Weltje (2003). Att ämnena rör sig som en grupp i miljön beror på deras mycket nära kemiska släktskap, se även avsnitt 4 för bakgrund.

Att färre markvattenprov kunde tas ju längre tid som passerade från installationstillfället berodde med stor sannolikhet på att marken vid provpunkter längre bort från sjökanten torkade ut och lysimetrarna därmed tappade kontakt med markens porsystem. Även när markens vattenhalt sedan ökade i samband med nederbörd återficks inte kontakt med markens porer. Lysimetrarna i dessa punkter kunde därför inte samla upp markvatten för provtagning. Detta gjorde att provurvalet blev ofrivilligt styrt mot de sjönära provpunkterna 1403 och 1404 vilka högst troligt hade högre vattenhalt och därmed inte torkade ut.

Utifrån tillgängliga medianhalter avseende REE i mark- och grundvatten (se till exempel figur 22) kan en generell grov ”utspädningsfaktor”, ~5, beräknas för REE mellan undersökningsområdets mark- och grundvatten. Dock är detta en starkt förenklad bild av hur transporten från markvatten till grundvatten sker, då kemiska processer negligeras. Detta belyses till exempel genom de höga halter som uppmättes i GV4 samt grundvattenrör 1401 och 1402, vilka ligger avsevärt högre än uppmätta maxhalter i markvattnet. Att grundvattenhalter överstiger markvattenhalter strider mot det antagande i Naturvårdsverkets riktvärdesmodell som förutsätter en utspädning från markvattnet till grundvattnet. Detta gör att tillämpbarheten av riktvärdesmodellen är dålig avseende spridning till grundvatten i det platsspecifika fallet.

7.4 Lakteter och jämförelse med halter i mark- och grundvatten

7.4.1 Laktestens kinetik avseende pH och metallöslighet

En sammanvägning av laktesternas resultat pekar på att både pH och metallöslighet påverkades av en kinetisk aspekt, det vill säga berodde på vilken jämviktstid för försöken som användes. Lägre pH observerades generellt för enstegslakningen, som nyttjade kortare jämviktstid (1 dygn) jämfört med pH-statiskt laktet (2 dygn) och syratitrering (5 dygn). I och med att syratitreringen och pH-statiskt laktet generellt gav upphov till högre pH-värden, sågs därmed oftast också en lägre metallöslighet vid försöken jämfört med enstegslakningen. Detta förklaras av REEs pH-beroende löslighetssamband (Cao m.fl., 2001; Wen m.fl., 2002). Anledningen till dessa kinetiska aspekter gällande pH och metallöslighet bedöms vara nämnda silikatvittring, se diskussion ovan i avsnitt 7.3.

7.4.2 pH-statiskt laktet och syratitrering

Examensarbetets syratitrering och SGIs pH-statiska laktet visade i stort sett samma samband mellan löslighet och pH, med högre utlakning för låga pH. En viss ökning i löslighet sågs också för det pH-statiska laktetet vid pH 8, som en förmodad följd av ökad halt DOC i lakvattnet. Syratitreringen använde sig som tidigare nämnts av en längre jämviktstid jämfört med det pH-statiska laktetet. Med bakgrund av detta och med anledning av att jämvikt ej uppnåddes vid pH-statiskt laktet föreslås att syratitreringens utlakade halter betraktas som mer tillförlitliga och relevanta i detta fall gällande att uppskatta markvattenhalter. För detta talar också att titreringen utfördes i duplikatprov och inte enkelprov som i fallet med pH-statiskt laktet. Att jämvikt inte hann uppnås vid pH-statiskt laktet pekar på en viktig begränsning med försöket; nämligen svårigheten att undersöka kinetik. Detta hänger samman med att försöket, på grund av förhållandevis avancerad teknik i utförandet, utförs under endast 48 h. Således riskerar pH-statiskt laktet att missa effekter som skulle observerats om försöket hade pågått en längre tid, vilket här var fallet rörande pH- och löslighetskinetik. Vid framtida studier på liknande material som Källfallsfältets anrikningssand kan därmed en laktetmetod lik examensarbetets syratitrering vara ett alternativ istället för pH-statiskt laktet.

Då syratitreringshalterna normaliserades mot geokemiskt aktiv fraktion observerades som förväntat identiska utlakade andelar för Ce, La, Nd och Pr (figur 30). Förklaringen till detta fenomen är återigen ämnens mycket nära kemiska släktskap, se bland annat Weltje (2003). Yttriums utlakade andelar avvek något från lantanidernas vilket förklaras med att ämnet inte är lika kemiskt närbesläktat förhållandevis.

7.4.3 Oxiderat tillgänglighetstest

Tvärt emot vilket utlakningsscenario som tillgänglighetstestet var menat att motsvara observerades en lägre löslighet av REE och Cu jämfört med de halter som erhöles vid syratitrering och pH-statiskt

lakttest. Allt som oftast visade enstegslakningen till och med jämförbara halter med tillgänglighetstestet. Orsaken tros vara lakvattnens låga halter av DOC vilka typiskt låg under detektionsgräns (< 0,50 mg/l). DOC förmodas istället ha oxiderats och avgått från lösningarna. Därmed betraktas det oxiderade tillgänglighetstestet som missvisande avseende anrikningssandens utlakning av REE och Cu på lång sikt. Sådana upplysningar hade annars varit viktigt underlag i en riskbedömning av området. Det är ”med facit i hand” tänkbart att ett kompletterande icke-oxiderat tillgänglighetstest skulle kunna ge en bättre bild av utlakningsscenarioet på längre sikt. Med fördel skulle i så fall en något längre jämviktstid kunna användas för att ta hänsyn till de konstaterade kinetiska effekter som föreligger för anrikningssanden.

7.4.4 Jämförelse mellan halter i lakteter, mark- och grundvatten

Halterna av REE i det tredje markvattenprovet avseende provpunkt 1401A följde samma löslighetssamband med respekt till pH som syratitreringen (figur 31 och 32). Dock fanns bara detta markvattenprov tillgängligt för jämförelse gentemot syratitreringskurvan då pH saknas för de två första provtagningsomgångarna. Denna jämförelse gav således för lite underlag för att utvärdera syratitreringens tillämpbarhet i syfte att uppskatta markvattenhalter i anrikningssanden. Halterna av REE för de två grundvattenproven var 1–2 tiopotenser högre än syratitreringens halter vid motsvarande pH (figur 31 och 32). Denna skillnad i löslighet ska dock tolkas försiktigt då de enda två grundvattenproven tillgängliga för jämförelse var 1402 och 1401. Dessa är de grundvattenrör som visade näst högst respektive tredje högst grundvattenhalter bland de elva rören, se bilaga H och diskussion under avsnitt 7.3.

Jämförelse mellan syratitreringens respektive enstegslakningens REE- och Cu-halter och halterna i korresponderande markvattenprov (figur 33) visade att laktesten överlag svarade väl, respektive förhållandevis väl, mot markvattenhalterna. Av de två tillämpade statistiska måtten, absolut medianfel samt korrelation, betraktas medianfelet som det mest relevanta i sammanhanget. Utifrån detta mått gav syratitreringen (de behandlingar med lägst syratillsats) något bättre överensstämmelse jämfört med enstegslakningen. Detta förklaras utifrån den längre jämviktstiden för titreringen, vilken därmed tar större hänsyn till de kinetiska effekter avseende löslighet som föreligger för anrikningssanden.

7.5 Modellerad löslighet och speciering av REE

Resultaten visade på en dålig modellanpassning avseende REEs löslighet vid syratitreringsförsöket. Överlag överskattades den verkliga lösligheten med en till två tiopotenser. Detta kan tyda på att mer arbete behöver göras för att bestämma korrekta komplexkonstanter för REE, med vilka ämnenas löslighet kan beskrivas bättre. Ett argument för detta är att Cu, ett ämne som studerats noga i många studier, beskrivs väl av Visual MINTEQ ver. 3.0 avseende löslighet vid syratitreringen. En annan tänkbar förklaring till den dåliga modellanpassningen för REE är att viss vittring av silikatmineral (glimmermineral) kan ha skett vid extraktion av geokemiskt aktiv fraktion (0,1 M HNO₃). Detta är i linje med de konstaterade kinetiska faktorerna och med observationen att REE- och Al-löslighet i markvattnet korrelerar signifikant. Det är med andra ord tänkbart att viss vittring vid extraktion med 0,1 M HNO₃ gav en för hög geokemiskt aktiv fraktion som indata till modelleringen. Då nämnda extraktion var mer ”aggressiv” än behandlingarna vid syratitreringen ska vittringen således inte ha skett vid syratitreringsförsöket. Därmed är det möjligt att modelleringen inte underskattade sorptionen på grund av felaktiga komplexkonstanter utan att metallhalterna i indata istället var för höga. Koppars avsevärt bättre modellanpassning jämfört med REEs skulle utifrån denna hypotes förutsätta att en mer korrekt geokemiskt aktiv fraktion erhöles för ämnet, genom antagandet att Cu inte förekommer bundet i någon större utsträckning i de förmodade vittrande mineralen. Ett sätt att undersöka dessa två olika

förklaringar (felaktiga komplexkonstanter för REE, respektive vittring vid extraktion med 0,1 M HNO₃) vore att utföra extraktioner och titreringsförsök med icke vittringsbenägna typjordar. På så sätt skulle det kunna fastställas om REEs löslighet genom modellering beskrivs bättre i dessa jordar eller ej. Ett annat angreppssätt skulle kunna vara att bestämma den geokemiskt aktiva fraktionen av REE i anrikningssanden med EDTA (etylendiamintetraättiksyra) (the Mineralogical Society, 1982) istället för HNO₃. Detta skulle därmed kunna göras vid ett högre pH än vad som erhålls med 0,1 M HNO₃ (pH 1). Risken att överskatta den geokemiskt aktiva fraktionen av REE skulle därmed minska och det är sålunda tänkbart att en bättre modellanpassning skulle fås på detta sätt. Det ska emellertid understrykas att hypoteserna om tänkbart felaktiga komplexkonstanter respektive vittring vid extraktion inte utesluter varandra. Det är även möjligt att den dåliga modellanpassningen berodde på en kombination av de båda faktorerna.

Anrikningssanden har ett lågt innehåll av organiskt material. 0,1 % uppmättes i medeltal (n = 4). Med bakgrund av detta kan man spekulera i om REE-sorption till oxidtytor istället är betydande för ämnens fastläggning, eller om det organiska materialet trots dess låga halt ändå dominerar metallsorptionen. Blowes m.fl. (2003) pekar på betydelsen av REE-fastläggning till oxidtytor i anrikningssand. Några uppgifter om den studerade anrikningssandens organiska halt i nämnda studie har dock inte påträffats.

Modelleringsresultat av speciering i löst fas (se avsnitt 5.5.2) var tydliga, dock var antalet modellerade prov lågt (tre prov vardera av mark-, grund- och ytvatten). Resultaten visade att pH och DOC-halt är de viktigaste variablerna som påverkar hur speciesfördelning av REE ser ut i de tre nämnda medierna associerade med anrikningssanden. Vid normala pH (> 5 ungefär) föreligger den absoluta majoriteten av lösta REE som organiska komplex medan de oorganiska förekomstformerna dominerar vid lägre pH. Modellerad speciering för de fyra prov där lägre pH uppmättes visade att sulfatkomplex, huvudsakligen (REE)SO₄⁺, är den vanligaste förekomstformen (48–88 %), följt av fria joner (12–35 %). Detta stämmer väl överens med resultat från andra modelleringsstudier rörande sura vatten resulterande från gruvfall, baserade både på lakteter och fältprovtagning (Fernández-Caliani m.fl. (2009), Johannesson och Lyons (1995), Elbaz-Poulichet och Dupuy (1999), Gimeno (2000), Verplanck m.fl. (2004), Olías m.fl. (2005) och Zhao m.fl. (2007)).

7.6 Platsspecifika K_d-värden för REE

Högst K_d-värden utav de tre tillvägagångssätten erhöles utifrån syratitreringen (behandlingarna med lägst syratillsats), följt av enstegslakningen och därefter uppmätta markvattenhalter. Att syratitreringens K_d-värden ligger högst utav de två lakteten förklaras med att den förmodade silikatvittringen, på grund av den längre jämviktstiden vid titreringen, haft en större pH-höjande effekt än vid enstegslakningen. Att K_d-värdena baserade på de uppmätta markvattenhalterna ligger lägst utav de tre beaktade metoderna kan förklaras med att den producerade syran associerad med materialets sulfidvittring späds ut under lakteten jämfört med fältförhållandena i anrikningssanden.

Det kan vidare noteras att samtliga (här aktuella) REEs K_d-värden för respektive metod erhöles snarlika, med undantag för yttriums som genomgående låg lägre. Att yttriums värden avviker förklaras med att ämnet är mindre kemiskt närbesläktat i förhållande till de fyra övriga, vilka uppvisar väldigt stora likheter i kemiska egenskaper.

De K_d-värden som mest korrekt beskriver den verkliga sorptionen av REE i anrikningssanden är de som baseras på geokemiskt aktiv fraktion och de uppmätta markvattenhalterna. Detta beräkningssätt exkluderar (åtminstone till största del, se avsnitt 7.5) den dominerande geokemiskt inaktiva fraktion

som sitter inkapslad i mineralkornen. Genom att markvattenhalterna används som mått på den lösta fasen tas rådande fältförhållanden i bättre beaktande (omfattning av sulfidvittring kopplat till rådande pH i fält, etc) jämfört med lakttesterna. Viktigt att hålla i minnet är dock att K_d -begreppet som sådant bygger på ett antagande om reversibel sorption (sorptionjämvikt). Detta gör att begreppet i själva verket har en bristfällig tillämpning på REEs fastläggning i anrikningsanden. Som tidigare diskuterats under avsnitt 7.3 förmodas REE gå ut i lösning genom vittring av lättvittrade silikater. Detta strider således mot ovannämnda antagande då vittring är en icke-reversibel process. Begreppets bristfälliga tillämpning i det plats specifika fallet gör vidare att det inte är möjligt att på ett korrekt sätt jämföra erhållna K_d -värden med värden påträffade i litteraturen (IAEA, 2010; Coughtrey och Thorne, 1983; i tabell 21 avgränsat till sand- och mineraljordar samt ospecificerade). Någon beskrivning av hur bakomliggande försök för tabulerade K_d -värden var utformade har inte heller påträffats.

Tabell 21. K_d -värden för Ce, La och Y sammanställda av IAEA (2010) och Coughtrey och Thorne (1983).

IAEA (2010)	jordtyp	antal studier	medelvärde (l/kg TS)	minvärde (l/kg TS)	maxvärde (l/kg TS)
Ce	sand	3	$4,0 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^2$
La	ej specificerat	1	$5,3 \cdot 10^3$		
Y	mineraljord	5	$2,2 \cdot 10^1$	$1,0 \cdot 10^1$	$4,7 \cdot 10^1$
Coughtrey och Thorne (1983)					
Ce	ej specificerat	1	$2,0 \cdot 10^3$		

K_d -värden från så kallade tillgänglighetstest kan vara användbara för att uppskatta upplösning och metalläckage på lång sikt. I detta fall skulle dock sådana K_d -värden bli klart missvisande då en låg löslighet för REE och Cu observerades vid det oxiderade tillgänglighetstestet, tvärtemot vad som var att förvänta (se diskussion gällande löslighet vid detta lakttest under avsnitt 7.4.3).

7.7 Uppskattning av metalltransport till sjön Lien

Differensen mellan min- och maxscenariots transporterade mängder uppgick som mest till en faktor ~ 10 för några av elementen. Den allmänna bedömningen är att de verkliga transporterade mängderna ligger närmare de som erhöles från min- och medelscenariot än de som erhöles från maxscenariot, även om de senare mängderna inte helt kan uteslutas. I förstudien av Källfallsfältet enligt MIFO fas 2 (Envipro, 2006) uppskattades en årlig metalltransport som är något, om än inte mycket, lägre jämfört med examensarbetets medelscenario (tabell 22).

Tabell 22. Jämförelse av beräknad metalltransport från undersökningsområdet till sjön Lien, avseende denna rapport och MIFO fas 2-studien utförd av Envipro Miljöteknik AB (2006).

element	medelsscenario i denna rapport (kg/år)	angiven årlig metalltransport (kg/år) av Envipro (2006)
Co	6,0	3
Cu	15	2
Mo	8,1	8
Pb	0,24	0,06
Zn	5,9	3

Gällande undersökningsområdets andel av Liens totala metallbelastning visade medelscenariot på andelar mellan ca 2 % (Cr) till 42 % (Co) för de studerade metallerna, med de flesta andelar under 10 %. Dessa siffror baserar sig som tidigare nämnts på antagandet att 50 % av all tillförd metall till sjön sedimenterar. Beräkningarna avseende undersökningsområdets andel av den totala metallbelastningen är hur som helst linjära, vilket medför att det är lätt att undersöka olika sedimentationsandelars inverkan på resultatet. Om till exempel andelen metallsedimentation antas vara noll dubblas undersökningsområdets andel av den totala metallbelastningen. För medelscenariot skulle detta då ge ett spann på ca 4–20 % avseende de flesta metaller. Maxscenariot visade höga andelar för flera ämnen, bland annat Ce (51 %), Co (64 %), La (24 %) och Cu (24 %). Gällande minscenariot låg undersökningsområdets andelar mellan ca 2–10 % av den totala metallbelastningen. Det är alltså tydligt att Källfallsfältet svarar för en oproportionerligt stor andel av sjöns metallbelastning. Detta kan sägas då undersökningsområdets andel av metallbelastningen är minst tio gånger större än områdets areaandel av sjöns tillrinningsområde (0,2 %). Den största osäkerheten i andelsberäkningarna bedöms vara hur stor andel av de till sjön tillförda metallerna som sedimenterar, då inga vetenskapligt underbyggda uppgifter gällande sedimentationsandelar har påträffats. Trots denna osäkerhet betraktas ovanstående slutsats som säker. Detta följer av att en orimligt hög sedimentationsandel (~95 %) skulle behöva ansättas för att någorlunda proportionalitet skulle ses mellan undersökningsområdets andel av sjöns totala metallbelastning och dess areaandel av sjöns tillrinningsområde.

7.8 Översiktlig miljöriskbedömning

Det saknas i dag svenska generella riktvärden för REE. En översiktlig miljöriskbedömning av Källfallsfältet har istället grundat sig på jämförelse mellan publicerade ekotoxikologiska data samt nederländska och amerikanska generella riktvärden (bilaga A) och uppmätta halter i anrikningssanden, sjön och dess sediment.

7.8.1 Markmiljö

Även om praxis är att jämföra framtagna riktvärden med uppmätta totalhalter har examensarbetets resultat visat att detta är mindre relevant i det platsspecifika fallet. Anledningen till detta är att den klart största andelen REE i anrikningssanden sitter bunden i former som inte är geokemiskt aktiva (se avsnitt 6.1), till exempel som en del av kristallgittret i mineralkornen. Detta gör att en jämförelse mellan de uppmätta geokemiskt aktiva fraktionerna och antagna riktvärden (samt publicerade ekotoxiska halter) är betydligt mer relevant än en jämförelse som använder sig av anrikningssandens totalhalter.

De geokemiskt aktiva medianhalterna överskrider antagna riktvärden för Ce (Kalf m.fl., 2000) och La ("ORNL Microbes Soil Screening Benchmark"/"SO EPA R4 Soil Screening Benchmark" i det amerikanska miljövärdssystemet) med 24 mg Ce/kg TS respektive 3 mg La/kg TS. Även gällande publicerade ekotoxiska halter avseende Ce och La ligger de geokemiskt aktiva fraktionerna i nivå med eller över dessa. Se Tang m.fl. (2004) avseende påverkan på mikroorganismssamhället, Lighthart m.fl. (1977) avseende minskad markrespiration, Chu m.fl. (2002) avseende påverkan på markenzymaktivitet och Hu m.fl. (2006) avseende torr vikt för rötter. Sammantaget är det alltså troligt att negativa effekter associerade med REE är att förvänta på Källfallsfältets markmiljö. Vidare är det sannolikt att de nämnda generella riktvärdena för Nederländerna och USA, samt de publicerade ekotoxiska halterna, är baserade på jordar med högre organisk halt än Källfallsfältet (~0,1 % organiskt material). Detta medför att lösligheten för REE förväntas vara större i anrikningssanden jämfört med beräknad löslighet vid framtagandet av riktvärdena, samt jämfört med löslighet vid ekotoxförsöken som ligger till grund för publicerade toxiska halter. Detta adderar således till slutsatsen att negativa effekter kan förväntas på Källfallsfältets markmiljö. Till skillnad från Ce och La har inga riktvärden för skydd av markmiljö påträffats för Nd, Pr eller Y. Inte heller har några ekotoxikologiska studier påträffats som relaterar ämnens totalhalter i mark till deras ekotoxicitet.

Ett antal studier gällande REEs påverkan på markmiljö har också utförts med växter odlade i näringslösning (bilaga Aa). Dock bedöms redovisade toxiska halter inte som lämpade att jämföras med uppmätta markvattenhalter rakt av då de förra oftast ligger mycket högre, i storleksordningen mg/l. En trolig förklaring är att REE har fallit ut från lösning under försöken. Se Byrne och Liu (1997) samt Martell och Smith (1997) för ämnens mycket låga löslighetsprodukter avseende deras fosfater, karbonater och hydroxider (avsnitt 4.2.2). Toxicitetsstudierna som använde näringslösningar bedöms därför främst vara användbara för att visa REEs toxiska effekter gentemot växter på ett kvalitativt sätt.

Bortsett från REE förväntas även negativ påverkan på markmiljön från andra metaller i anrikningssanden. Det är få enskilda metaller, i huvudsak Cu, som uppvisar riktigt höga totalhalter i jämförelse med de svenska generella riktvärdena. Dock är det sammanlagda föroreningsinnehållet i anrikningssanden mycket stort vilket bör tas hänsyn till. Vidare ska noteras att totalhalter av molybden, en metall som punktvis visat höga halter i mark-, grund- och ytvatten, inte analyserades för tagna jordprov. De Microtox®-test som utfördes under huvudstudien (SGI, 2013) för att utvärdera markmiljöns tillstånd visade på att akuttoxiska metallhalter föreligger i anrikningssanden.

7.8.2 Sjön Liens ytvattenbiota

Ekotoxisk risk avseende REE gentemot sjön Liens ytvattenlevande biota bedöms inte föreligga. Detta motiveras utifrån fyra huvudfaktorer:

- 1) Uppmätta ytvattenhalter i sjön Lien ligger överlag under nederländska generella riktvärden med marginal.
- 2) REEs dokumenterade låga löslighet i naturliga ytvatten, se till exempel Kalf m.fl. (2000) och Weltje (2003). Denna härrör som tidigare nämnts från ämnens mycket låga löslighetsprodukter avseende deras fosfater, karbonater och hydroxider (Byrne och Liu, 1997; Martell och Smith, 1997).
- 3) REEs speciering i naturliga ytvatten, som stort domineras av lösta organiska komplex vid vanliga pH (Maas och Botterweg, 1993; Weltje, 2003; figur 35 i föreliggande rapport). Detta förväntas medföra låg biotillgänglighet för REE och därmed också låg toxicitet. Visserligen

visade Weltje (2003) i akuttoxicitetsförsök med bakterien *Vibrio fischeri* att REEs akuta sötvanttoxicitet motsvarar den hos Cd och Zn (enligt jämförelse med McCloskey m.fl., 1996). Specieringen i dessa laboratorieförsök, vilken till allra största del utgjordes av oorganiska komplex (Weltje, 2003), är dock inte jämförbar med den i naturliga ytvatten där lösta organiska komplex stort överväger. Weltje (2003) pekade därför på att negativa effekter gentemot akvatisk biota endast kan förväntas under extrema förhållanden. Sådana förhållanden kan tänkas vara lågt pH samt låga halter av DOC, fosfater, fluorider och karbonater. I en sådan miljö kommer REEs löslighet att vara högre än vid normala förhållanden. Vidare förväntas då fria joner och lösta oorganiska komplex dominera specieringen, och exponeringsförhållandena kommer därmed visa likheter med Weltjes toxicitetstester (2003). Sjön Lien uppvisar dock en ytvattenkemi som inte kan betecknas som särskilt avvikande i allmänhet. Varken pH-värde, DOC- eller fosfathalter som kan betecknas som särskilt låga.

- 4) Det bedöms inte föreligga risk för biomagnifikation och sekundärförgiftning gällande ytvattenbiota. Detta grundas på ovanstående faktorer 1), 2) och 3) tillsammans med ett lågt observerat tarmupptag hos högre stående organismer (HSDB, 2013; IAEA, 2010; TERA, 2009). Slutsatsen delas av tidigare studier av Sloof m.fl. (1993) och Kalf m.fl. (2000).

Även om REE inte bedöms utgöra någon risk för Liens akvatiska biota kan det inte uteslutas att denna är negativt påverkad av andra metaller härrörande från undersökningsområdets metalläckage (uppskattning av storlek i avsnitt 5.6). Limnologisk expertbedömning krävs för att säkert kunna bedöma detta.

7.8.3 Bottenfauna och sedimentmiljö i sjön Lien

Liens sediment utanför Källfallsfältet består som tidigare nämnts av deponerad anrikningssand och har därmed ungefär samma föroreningsbild som anrikningssanden ovanför sjöns yta. Se exempelvis bilaga M för uppmätta sedimenthalter av La samt provpunkternas lokalisering. På grund av ”tungmetallers” överlag stora affinitet för partikulärt material förväntas dessutom en andel av transporterade metaller från undersökningsområdet sedimentera och på så sätt adderas till Liens bottenmiljö. Detta kan förklara varför Ce visade viss anrikning i den övre profilen i de sedimentprov som togs under pågående huvudstudie (SGI, 2013). Därmed kan också övriga REE förväntas vara något anrikade i ytliga sedimentlager jämfört med de djupare.

Länsstyrelsen i Västmanland lät under våren 2013 göra bottenfaunaundersökningar av tre lokaler strax utanför undersökningsområdets strandlinje (LIMNODATA HB, 2013). Studien bedömde den ekologiska statusen för bottenfaunan som otillfredsställande och menade att det är uppenbart att negativ påverkan skett från föroreningsinnehållet i anrikningssanden. Det är troligt att REE har bidragit till en negativ påverkan på bottenmiljön. Mycket få ekotoxikologiska data avseende totalhalter i sediment har förvisso påträffats för sedimentlevande organismer. På grund av detta får de riktvärden som Nederländska RIVM tagit fram (Kalf m.fl., 2000; tabell 23 samt utförligare beskrivna i bilaga Ab), genom metoden för jämviktsfördelning (eng. equilibrium partitioning), betraktas som aningen osäkra. Då ingen bestämning av geokemiskt aktiv fraktion avseende REE gjordes på sedimentproverna kan en jämförelse göras mot uppmätta totalhalter istället (tabell 23), så länge som det hålls i minnet att den aktiva fraktionen REE sannolikt utgör endast en bråkdel av uppmätt totalhalt. Kvoterna mellan sedimentriktvärdena och respektive (median för) totalhalt är låga (0,6–6,5 %), och det är således sannolikt att nämnda riktvärden överskrids för en eller flera av de geokemiskt aktiva fraktionerna av

REE i sedimenten. Detta pekar på att negativ påverkan är trolig, även om osäkerheter föreligger rörande den geokemiskt aktiva fraktionen i sedimenten samt till viss del även riktvärdena.

Tabell 23. Jämförelse mellan riktvärden för sötvattensediment framtagna av RIVM (Kalf m.fl., 2000) och medianerna för uppmätta totalhalter (n = 21) i sjön Liens sediment utanför Källfallsfältet. Ingen bestämning gjordes av den geokemiskt aktiva fraktionen av REE i sedimenten.

element	nederländskt riktvärde (max. permissible conc., MPC) (mg/kg TS)	median för totalhalt i sedimentprov (n = 21) (mg/kg TS)	kvot riktvärde/median för totalhalt (%)
Ce	18,8	810	2,3
La	4,7	531	0,89
Nd	7,5	322	2,3
Pr	5,8	89,6	6,5
Y	1,4	246	0,57

Enligt samma bottenfaunaundersökning som ovan (LIMNODATA HB, 2013) bedömdes den ekologiska statusen i referenslokalen vid Liens västra strand som god. Att utifrån detta dra några slutsatser om den ekologiska statusen för den skyddsvärda Forsån (se avsnitt 2.6) är dock inte möjligt. För att bedöma statusen i Forsån skulle det krävas en separat expertbedömning.

7.8.4 En framåtblick

Metallutlakningen och de geokemiska förhållandena i anrikningssanden har troligen nått ett någorlunda stationärt tillstånd med tanke på den tid (minst 40–50 år) som anrikningssanden legat deponerad. Till stöd för detta kan tas att beräknade transporterade mängder till sjön Lien är ytterst små i förhållande till den mycket stora källtermen av metaller, vilket kan sägas ge en indikation om att utlakningen har stabiliserats sig någorlunda. Utifrån uppgifter i förstudien (Envipro, 2006) verkar de geokemiska förhållandena inte heller ha ändrats sig nämnvärt från år 2006 till dagsläget (2013), vilket förvisso är en kort tid i sammanhanget. Dock har det inte klarlagts vilken eller vilka mekanismer som triggar den omfattande sulfidvittringen runt den västra vattensamlingen samt i grundvattenrör GV4, 1401 och 1402. Som tidigare nämnts skulle också ett kompletterande ”icke-oxiderat” tillgänglighetstest vara önskvärt för att skapa ett mer komplett bedömningsunderlag rörande metallutlakning på längre sikt. Några sådana lakttestresultat finns heller inte tillgängliga från förstudien av Källfallsfältet (Envipro, 2006).

Även om inte metallutlakningen skulle komma att öka i framtiden bedöms de nuvarande riskerna för ekosystem i mark och ytvatten som oacceptabla. Med anledning av detta bedöms ett åtgärdsbehov föreligga. Vilken typ av åtgärd som kan vara lämplig måste studeras i en åtgärdsutredning. Eftersom de förorenade massorna är så pass stora (avsnitt 2.5) skulle en möjlig åtgärd kunna vara någon typ av in situ-stabilisering, till exempel vegetering av området. Om denna åtgärd övervägs bör ytterligare undersökningar och lakttest utföras. Anledningen är att ett ökat organiskt innehåll i materialet också ger upphov till ökad halt DOC vilket, tvärt emot tänkta stabiliseringseffekt, eventuellt skulle kunna öka metallernas löslighet och läckage. För att kunna utvärdera detta efterbehandlingsalternativ vid en eventuell åtgärdsutredning skulle mer omfattande lakttester behöva göras, som inkluderar fler provpunkter med högre organisk halt. Ett tänkbart utförande är att för en viss provserie avsedd för lakttest tillsätta organiskt material. En annan obehandlad, annars identisk, provserie kan sedan laktestas på samma sätt och därmed utgöra kontrollprov. Dock bör proven med tillsatt organiskt material hinna ”åldras” en tid innan lakttest utförs. Den föreslagna studien kan även kompletteras med laktester på anrikningssand tagen från profiler där det förväntas ett naturligt högre organiskt innehåll. Att antagandet om högre organiskt innehåll är korrekt bör i så fall kontrollanalyseras.

8. Slutsatser

- Sulfidvittring är den främsta processen som styr pH i anrikningssanden, och därmed också indirekt REEs löslighet. Däremot är sulfidvittring ingen källa till REE i sig då ämnena inte föreligger sulfidbundna, något som det oxiderade tillgänglighetstestet visade. Istället går REE ut i lösning i anrikningssanden genom vittring av silikatmineral.
- En reaktionskinetisk faktor föreligger, kopplad till vittring av silikatmineral, som påverkar pH och således också metallöslighet vid lakteter på anrikningssanden. Denna bör vägas in vid jämförelse mellan lakteter och halter i anrikningssandens mark- och grundvatten. Det pH-statiska laktetestet har begränsad möjlighet att undersöka kinetik då det utförs under förhållandevis kort tid (48 timmar).
- Lösta halter av REE och Cu vid syratitrering (de behandlingar med lägst syratillsats) och enstegslakning visade god, respektive förhållandevis god, överensstämmelse med uppmätta markvattenhalter. Detta visade på att syratitrering och enstegslakning är laktetest som är väl, respektive förhållandevis väl, tillämpbara för att uppskatta markvattenhalter i anrikningssanden.
- Otillfredsställande modellanpassning avseende REEs löslighet vid syratitreringen erhöles med Visual MINTEQ ver. 3.0 då lösligheten överskattades med 1–3 storleksordningar. Detta kan indikera att mer arbete behöver göras för att bestämma komplexkonstanter för REE. Den otillfredsställande modellanpassningen kan också bero på att viss silikatvittring kan ha skett vid extraktion med 0,1 M HNO₃, vilket kan ha gett en för hög geokemiskt aktiv fraktion av REE som indata för modelleringen. Metallers silikatbundna fraktion betraktas vanligtvis inte som geokemiskt aktiv.
- pH och DOC-halt är de viktigaste faktorerna som styr REEs speciering i anrikningssandens mark-, grund och ytvatten. Samtliga REE bildar starka komplex med löst organiskt material, men koncentrationerna av DOC är generellt sett låga. I sura sulfatrika mark-, grund- och ytvatten dominerar specieringen av lösta sulfatkomplex, huvudsakligen (REE)SO₄⁺, följt av fria hydratiserade joner som näst vanligaste förekomstform. Därmed kan REEs toxicitet förväntas vara högre vid låga pH-värden då ämnena vidare verkar visa överensstämmelse med den fria jon-modellen, enligt tidigare resultat.
- Metalläckaget till sjön Lien låg inom storleksordningarna 1–10 kg/år för de flesta metaller i beräkningarnas medelscenario. Källfallsfältet bidrar med en oproportionerligt stor andel av sjöns totala metallbelastning, även då beräkningarnas minskenario beaktas.
- Risk för toxisk påverkan från REE på sjön Liens ytvattenbiota bedöms inte föreligga. Däremot är det troligt att REE bidrar till negativ påverkan på bottenmiljön i sjön.
- Det är troligt att markmiljön vid undersökningsområdet vid Källfallsfältet är negativt påverkad av REE, då geokemiskt aktiva halter i anrikningssanden är högre eller i nivå med publicerade toxiska halter samt nederländska och amerikanska generella riktvärden. Vidare är det organiska innehållet i anrikningssanden lågt, vilket gör att lösligheten av REE förväntas vara större i det platsspecifika fallet jämfört med scenarierna för framtagande av nämnda riktvärden.

9. Referenser

- AASTRUP, M., B. THUNHOLM, J. JOHNSON (1995). *Grundvattnets kemi i Sverige - Naturvårdsverket rapport 4415*.
- TANG X., Z. ZHANG, Y. CHENG, H. WAN och W. ZHU. (2004). Ecological effects of low dosage mixed REEs accumulation on major soil microbial groups in a yellow cinnamon soil. *Ying Yong Sheng Tai Xue Bao*, volym 15, sid. 2137-2141.
- AL-KHAFAJI, A.A. och M.A. TABATABAI. (1979). Effects of Trace Elements on Arylsulfatase Activity in Soils. *Soil Science*, volym 127, nummer 3.
- ALPERS, C.N. och D.W. BLOWES. (1994). Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. *ACS Symp. Ser. 550*. Washington DC: American Chemical Society.
- AMBROS, M. (1983). *Beskrivning till berggrundskartan Lindesberg NO. SGU Serie AfNr. 141*.
- ANDERSSON, R.D. och L.W. HALL. (1995). The influence of salinity on the toxicity of various classes of chemicals to aquatic biota. *Critical Reviews in Toxicology*, volym 25, nummer 4, sid. 281-346.
- AUSTON, R.J. (1973). Tubificid and water quality: A review. *Environmental Pollution*, nummer 5, sid 1-10.
- BANKS, D., P.L. YOUNGER, R.-T. ARNESEN, E.R. IVERSEN och S.B. BANKS. (1997). Mine-Water Chemistry: The Good, The Bad and The Ugly. *Environmental Geology*, volym 32, sid 157-174.
- BARRY, M.J. och B.J. MEEHAN. (2000) The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*. *Chemosphere*, volym 41, sid. 1669-1674.
- BAU, M. och S. KULAKSIZ. (2011). Rare earth elements in the Rhine River, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment International*, volym 37, nummer 5, sid. 973-979.
- BIERKENS, J. och K. SIMKISS. (1988). Europium uptake and accumulation in the cells of the crab, *Carcinus maenas*. *Comparative Biochemistry and Physiology*, nummer 91A, sid 339-342.
- BLOWES, D. W., C. J. PTACEK och J. JURJOVEC. (2003). Mill Tailings: Hydrogeology and Geochemistry. I: *Environmental Aspects of Mine Wastes*. Shorts Course Series, volym 31, Mineralogical Association of Canada.
- BROOKS, S. M. (1981). Lung disorders resulting from the inhalation of metals. *Clinics in Chest Medicine*, volym 2, sid. 235-254.
- BYRNE, R.H. och X. LIU. (1997). Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, volym 61, nummer 8, sid. 1625-1633.
- CAO, X., Y. CHEN, X. WANG och X. DENG. (2001). Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere*, volym 44, sid. 655-661.
- CHENG, Y., X. YANG, B. CHEN, R. LI, J. NI, H. SUN, X.D. ZANG och B. ZHU. (1997). Cellular uptake and response to lanthanides. I: *Proceedings of the 2nd Sino-Dutch workshop on Environmental Behaviour and Ecotoxicology of REEs and heavy metals*, Nederländerna.

- CHU, H., J. ZHU, Z. XIE, Z. CAO, Q. ZENG och X. LIN. (2002). Effects of Lanthanum on Hydrolytic Enzymes Activities of Paddy Soil in Tai Lake District. *Chinese Rare Earths*.
- CHU, H.Y., J.G. ZHU, Z.B. XIE, Q. ZENG, Z.G. LI och Z.H. CAO. (2003). Availability and toxicity of exogenous lanthanum in a haplic acrisols. *Geoderma*, volym 115, sid. 121–128.
- CLARKE, A.J. och J. HENNESSY. (1981). Calcium inhibitors and the hatching of *Globodera rostochiensis*. *Nematologica*, volym 27, sid 190-198.
- CORZO, A. och D. SANDERS. (1992). Inhibition of Ca^{2+} uptake in *Neurospora crassa* by La^{3+} : a mechanistic study. *Journal of general microbiology*, volym 138, sid 1791-1795.
- COUGHTREY, P.J. och M.C. THORNE. (1983). Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems - A Critical Review of Data. Rotterdam: Balkema Publishers.
- DAMMENT, S.J.P., C. BEEVERS, och D.G. GATEHOUSE. (2005). Evaluation of the potential genotoxicity of the phosphate binder lanthanum carbonate. *Mutagenesis*, volym 20, sid. 29-37.
- DARDENNE, K., T. SCHAFER, M.A. DENECKE, J. ROTHE och J.I. KIM. (2001). Identification and characterization of sorbed lutetium species on 2-line ferrihydrite by sorption data modeling, TRLSFS och EXAFS. *Radiochimica Acta*, volym 89, sid. 469-479.
- DAS, T., A. SHARMA och G. TALUKDER. (1988). Effects of lanthanum in cellular systems. *Biological Trace Element Research*, volym 18, sid. 201-225.
- DEN OUDEN, A.C.P.H., (1995). Aquatisch ecotoxicologisch onderzoek van zeldzame aardmetalen. Student report H.L.O. Delft, under the supervision of Hooftman, R.N., TNO-MW, Delft (på nederländska).
- DIATLOFF, E., F.W. SMITH och C.J. ASHER. (1995). Rare earth elements and plant growth: I. Effects of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean. *Journal of Plant Nutrition*, volym 18, sid 1963-1976.
- DRABAEK, I., P. EICHNER och L. RASMUSSEN. (1987). Concentrations of rare earth elements in sediments, mussels and fish from a Danish marine environment, Lillebaelt. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, volym 114, sid. 29-38.
- DZOMBAK, D.A. och F.M.M. MOREL. (1990). *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. New York: Wiley.
- EFROYMSON, R.A., M.E. WILL och G.W. SUTER II. (1997). *Toxicological Benchmarks for Contaminants of Potential Concern for Effects on Soil and Litter Invertebrates and Heterotrophic Process: 1997 Revision*. U.S. Department of Energy Office of Environmental Management.
- ELBAZ-POULICHET och DUPUY. (1999). Behavior of rare earth elements at the freshwater–seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucía, Spain). *Applied Geochemistry*, volym 14, sid. 1063-1072.
- ELERT, M., K. ELIAESON, J. STRANDBERG, S. NILSSON, E. WADSTEIN, A. ENELL, D. BERGGREN KLEJA och J.P. GUSTAFSSON. (2008). *Föroreningsspridning - Tillämpning och utvärdering av metoder*. Hållbar Sanering, rapport 5834, Naturvårdsverket.
- ENVIPRO MILJÖTEKNIK AB. (2006). *Geokemiska undersökningar av gruvavfall vid Källfallsfältet, Skinnskattebergs kommun*. Linköping.

ERIKSSON, J. (2001). *Halter av 61 spårelement i avloppsslam, stallgödsel, handelsgödsel, nederbörd samt i jord och gröda*. Naturvårdsverket.

ERIKSSON, J., I. NILSSON, och M. SIMONSSON. (2005). *Wiklanders Marklära*. Studentlitteratur AB.

EVANGELOU, V.P. (1995). *Pyrite oxidation and it's control*. Boca Raton, FL: CRC Press.

EVANGELOU, V.P. och Y.L. ZHANG. (1995). A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Review of Environmental Science and Technology*, volym 25, sid. 141–199.

FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C, C. BARBA-BRIOSO och J.D. DE LA ROSA. (2009). Mobility and speciation of rare earth elements in acid minesoils and geochemical implications for river waters in the southwestern Iberian margin. *Geoderma*, volym 149, nummer 3-4, sid 393-401.

GEIJER, P. 1923. *Geologisk beskrivning. I "Riddarhytte malmfält i Skinnskattebergs socken i Västmanlands län"*. Kungl. Kommerskollegium & Sveriges Geologiska Undersökning. Victor Pettersson, Stockholm.

GEOLOGICAL SURVEY OF FINLAND. (2012). Special paper 53 - Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia (<http://arkisto.gtk.fi/sp/sp53/sp53.pdf>).

GIMENO. (2000). REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminium. *Chemical Geology*, volym 165, sid. 167-180.

GORBUNOV, A.V., M.V. FRONTASYEVA, S.F. GUNDORINA, T.L. ONISCHENKO, B.B. MAKSIJUTA och C.S. PAL. (1992). Effect of agricultural use of phosphogypsum on trace-elements in soils and vegetation. *Science of the Total Environment*, volym 122, sid. 337-346.

GRAY, N.F. (1996). Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and ground water. *Environmental Geology*, volym 27, sid. 358–361.

GUSTAFSSON, J.P. (2001). Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Science*, volym 244, sid. 102-112.

GUSTAFSSON, J.P., P. PECHOVA och D. BERGGREN. (2003). Modeling Metal Binding to Soils: The Role of Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology*, volym 37, sid. 2767-2774.

HAFTKA, J.J.H. och L. WELTJE. (1999). Bioavailability and accumulation of lantanides in duckweeds (Lemnaceae). I "symposiumbundel NWO Experimentele Plantenwetenschappen". Lunteren, Nederländerna.

HIRANO, S. och K. T. SUZUKI. (1996). Exposure, Metabolism, and Toxicity of Rare Earths and Related Compounds. *Environmental Health Perspectives*, volym 104, nummer 1, sid. 85-95.

HOLM, K. och G. LITHNER. (2003). *Rapport 5306 - Nya metaller och föroreningar i svensk miljö*. Naturvårdsverket.

HONG, W., Z. GAO och C. HU. (1997). Long-term location tests on REE on agriculture and REE residual analysis in wheat seeds. I: *Proceedings of the first Sino-Dutch workshop on the environmental behavior and ecotoxicology of rare earth elements*. Beijing, Kina.

- HUANG, Z., G. CHEN och J. DU. (2003). Influence of Lanthanum on the Uptake of Trace Elements in Cucumber Plant. *Biological Trace Element Research*, volym 95, sid. 185-192.
- HU, X., X.-R. WANG och C. WANG. (2006). Bioaccumulation of Lanthanum and Its Effect on Growth of Maize Seedlings in a Red Loamy Soil. *Pedosphere*, volym 16, sid. 799-805.
- HÅKANSON, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, volym 14, sid. 975-1001.
- HÄGG. 1979. *Allmän och oorganisk kemi*. Almqvist och Wiksell Förlag AB. (ISBN 91-20-06123-4).
- IAEA. (2004). *Sediments Distribution Coefficients and Concentration Factors for Biota in the Marine Environment*. Technical report series No. 422. Wien.
- IAEA. (2010). *Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and freshwater Environments*. Technical Reports Series No. 472. Wien.
- INGRI, J., M. LAND, B. ÖHLANDER, and J. THUNBERG. (1999). Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chemical Geology*, volym 160, nummer 1-2, sid. 121-138.
- INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION (2013). www.gardguide.com, GARD Guide - Global Acid Rock Drainage Guide. Chapter 2 – The Acid Rock Drainage Process. [online]. Hämtad 25 februari 2013.
- IPPOLITO, M.P., C. FASCIANO, L. D'AQUINO, M. MORGANA och F. TOMMASI. (2010). Responses of antioxidant systems after exposition to rare earths and their role in chilling stress in common duckweed (*Lemna minor* L.): a defensive weapon or a boomerang? *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, volym 58, sid. 42-52.
- IRIS - Integrated Risk Information System. www.epa.gov/iris. [online].
- JAMBOR, J. och D.W. BLOWES. (1994). Environmental Geochemistry of Sulfide Minewastes. *Mineralogical Association of Canada, Short Course 22*.
- JAMBOR, J.L. och D.W. BLOWES. (1998). Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide bearing mine wastes. I: L.J. CABRI och D.J. VAUGHAN, (eds). *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy, Mineralogical Association of Canada, Short Course 27*.
- JHA, A. M. och A. C. SINGH. (1994). Clastogenicity of lanthanides – induction of micronuclei in root tips of *Vicia faba*. *Mutation Research*, volym 322, sid. 169-172.
- JOHANNESSON och LYONS. (1995). Rare earth element geochemistry of Colour Laka, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chemical Geology*, volym 119, sid. 209-223.
- KALF, D.F., F.E.C. SNELLER, A.P. VAN WEZEL och L. WELTJE. (2000). *Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REEs)*. RIVM-report 601501 011.
- KARLSSON, V. (1873). *Kartbladet Riddarhyttan*. SGU Ser. Aa 46.
- KATKOV, A.E. (1980). Accumulation of radionuclides by fish in relation to presence of bottom deposits and concentration of microelements in the water. I: A.K. SKVORTSOV, (ed). *Systematic and geographic review (översatt från ryska)*, Moskva.

- KEITH , C.N. och D.J. VAUGHAN. (2000). Mechanisms and rates of sulphide oxidation in relation to the problems of acid rock. I: *Environmental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Land and Waste Management*, Mineralogical Society Special Publication.
- KHANGAROT, B.S. (1991). Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm *Tubifex tubifex* (Muller). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, volym 46, sid. 906-912.
- KLUNGNESS, G.D. och R.H. BYRNE. (1999). Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength. *Polyhedron*, volym 19, nummer 1, sid 99-107.
- LEPP, N.W. (1997). Lanthanide element effects on plant growth and productivity: a review. I: ADRIANO D. C., (ed). *Biogeochemistry of trace metals*, Northwood: Science Reviews, sid. 432.
- LIDE, D. R. (1994). *Handbook of chemistry and physics, 75th edition*. Boca Raton, , FL, USA: CRC press.
- LIGHTHART, B., H. BOND och M. RICARD. (1977) *Trace element research using coniferous forest soil/litter microcosms*. Corvallis, Oregon: Office of research and development, U.S. Environmental Protection Agency.
- LIMNODATA HB. (2013). *Smådjur i sjöarna Lien och Östra Skärsjön i Västmanlans län år 2013 - Bedömningar av naturvärden, ekologisk status och surhetsklass utifrån bottenfauna funnen under maj 2013*.
- LUCU, C. och V. OBERSNEL. (1996). Cadmium influx across isolated *Carcinus* gill epithelium: interaction of lanthanum and Ca with cadmium influxes. *Journal of Comparative Physiology*, volym 166, sid. 184-189.
- LÜRLING, M. och Y. TOLMAN. (2010). Effects of lanthanum and lanthanum-modified clay on growth, survival and reproduction of *Daphnia magna*. *Water Research*, volym 44, sid. 309-319.
- LÄNSSTYRELSEN I VÄSTMANLANDS LÄN. (2004). *Inventering av förorenade områden kring sulfidmalmsgruvor enligt MIFO-modellen, fas 1*.
- MAAS, J. L. och J. BOTTERWEG. (1993). *Milieubezwaarlijkheid van zeldzame aardmetalen (lanthaniden, yttrium, scandium) in oppervlaktewater. RIZAnota 93.018 (på holländska)*.
- MAGNUSSON, N. H. (1970). *The Origin of Iron Ores in Central Sweden and the History of their Alterations*. SGU Serie C Nr 643.
- MARTELL A. E., R. M. SMITH och R. J. MOTEKAITIS. (2004). *NIST critical stability constants of metal complexes, version 8, Standard Reference Data*.
- MARTELL, A. E. och R. M. SMITH. (1997-2001). *Critically selected stability constants of metal complexes database, version 4.0 - 6.0, Standard reference database 46*. [online].
- MARTIN, R.B. (1983). Structural chemistry of calcium: lanthanides as probes. I: Spiro T.G., (ed). *Calcium in biology*, New York: Wiley, sid. 237-270.
- MCCLOSKEY, J. T., M. C NEWMAN och S. B. CLARK. (1996). Predicting the relative toxicity of metal ions using ion characteristics: Microtox(®) bioluminescence assay. *Environmental Toxicology and Chemistry*, volym 15, sid. 1730-1737.
- MOREL, F.M.M. (1983). *Principles of Aquatic Chemistry*. New-York NY: Wiley-Interscience.

NATIONALENCYKLOPEDIN (2013). http://www.ne.se/grund%C3%A4mne/grund%C3%A4mnena-i-universum#http://www.ne.se/modals/view_picture.jsp?sectionId=186540||facebook. [online]. Hämtad 11 mars 2013.

NATIONALENCYKLOPEDIN (2013). <http://www.ne.se/lang/lantanider>. [online]. Hämtad 11 mars 2013.

NATURVÅRDSVERKET (2003). *Nya metaller och föroreningar i svensk miljö. Rapport 5306*.

NATURVÅRDSVERKET (2008). *Förslag till gränsvärden för särskilda förorenande ämnen. Stöd till vattenmyndigheterna vid statusklassificering och fastställande av MKN. Rapport 5799*. Naturvårdsverket.

NATURVÅRDSVERKET (2009). *Att välja efterbehandlingsåtgärd - En vägledning från övergripande till mätbara åtgärds mål. Rapport 5978*.

NATURVÅRDSVERKET (2013). www.naturvardsverket.se - *Avfallsmängder år 2010*. [online]. Hämtad 28 februari 2013.

NATURVÅRDSVERKET (2009). *Riktvärden för förorenad mark. Rapport 5976*.

NIES, D.H. (1999). Microbial heavy-metal resistance. *Applied Microbiology and Biotechnology*, volym 51, sid. 730-750.

NORDSTROM, D.K. och C.N. ALPERS. (1999). Geochemistry of acid mine waters. I: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, Littleton, CO: Society of Economic Geologists, sid. 133-160.

NOTOX (1995a). *Daphnia magna reproduction test with lanthanum (La)*. NOTOX Project 139499.

NOTOX (1995b). *Pseudomonas cell multiplication inhibition test with lanthanum (La)*. NOTOX Project 134347.

NOTOX (1995c). *Scenedesmus subspicatus, fresh water algal growth inhibition test with lanthanum (La)*. NOTOX Project 134358.

NOTOX (1995d). *Lanthanum (La):Prolonged toxicity study with carp in a semi-static system*. NOTOX Project 139488.

OLÍAS, M., J.C. CERÓN, I. FERNÁNDEZ och J. DE LA ROSA. (2005). Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain). *Environmental Pollution*, volym 135, nummer 1, sid. 53-64.

PERSSON, Gunnar. (2002). <http://info1.ma.slu.se/ikeu/Lien/pg2.html>. [online]. Hämtad 11 september 2013.

PLAHA, D.S. och H.J. ROGERS. (1983). Antibacterial effect of the scandium complex of enterochelin. Studies of the mechanism of action. *Biochimica et Biophysica Acta*, volym 760, sid. 246-255.

RIKKEN, M.G.J. (1995). *De accumulatie van zeldzame aardmetalen in planten. Een literatuurstudie. RIVM-rapport 601014 014* (på nederländska). Bilthoven, Nederländerna.

RODHE, A. (2013), muntlig konversation, november 2013. Institutionen för geovetenskaper, luft-, vatten- och landskapslära. Uppsala universitet.

- ROGERS, H.J., C. SYNGE och V.E. WOODS (1980). Antibacterial effect of scandium and indium complexes of enterochelin on *Klebsiella pneumoniae*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, volym 18, nummer 1, sid. 63-68.
- SALOMONS, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities - Processes, prediction, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, volym 52, nummer 1-2, sid. 5-23.
- SCB, Statistiska centralbyrån (2012). www.scb.se. [online]. Hämtad 5 maj 2013.
- SIGI, Statens geotekniska institut (2013). *Fördjupade undersökningar av Källfallsfältet och sjön Lien* (under publicering).
- SGU, Sveriges geologiska undersökning (1983). *Berggrundskartan 11F Lindesberg NO*. Volym 141 av Sveriges geologiska undersökning: Serie Af, Berggrundsgelogiska och geofysiska kartblad skala 1:50 000.
- SGU, Sveriges geologiska undersökning (2011). *Mineralmarknaden, Tema: Specialmetaller*.
- SGU, Sveriges geologiska undersökning (2012). *Bergverksstatistik 2011*. Uppsala.
- SGU, Sveriges geologiska undersökning (2013). <http://www.sgu.se/sgu/sv/samhalle/malm-mineral>. [online]. Hämtad 25 september 2013.
- SHANNON, R.D. 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, volym 32, sektion A, sid. 751-767.
- SHI, P., Z. HUANG och G. CHEN. (2006). Influence of Lanthanum on the Accumulation of Trace Elements in Chloroplasts of Cucumber Seedling Leaves. *Biological Trace Element Research*, volym 109, sid. 181-188.
- SLOOF, W., P. F. H. BONT, M. A. G. T. VAN DEN HOOP, J.A. JANUS och J.A. ANNEMA. (1993). *Exploratory report: Rare earth metals and their compounds. Report nr 710401025*. National Institute of Public Health and the Environment, RIVM. Bilthoven, Nederländerna:
- SMHI, Sveriges meteorologiska och hydrologiska institut (1991). *Normalvärden för nederbörd för 1961-1990*. [online]. Hämtad 1 juni 2013.
- SMHI, Sveriges meteorologiska och hydrologiska institut (1994). *Normal årsavrinning för 1961-1990*. [online]. Hämtad 1 juni 2013.
- STATENS INDUSTRIVERK (1982). *Berg och malm i Västmanlands län*.
- STJERNMAN-FORSBERG, Lovisa och Jan ERIKSSON. (2002). *Spårelement i mark, grödor och markorganismer - en litteraturstudie*. Naturvårdsverket, rapport 5158.
- STRONKHORST, J. och E.M.L. YLAND. (1998). *De biologische beschikbaarheid van zeldzame aardmetalen in Nieuwe Maas-sediment voor de Slijkgarnaal *Corophium volutator**. RIKZ-werkdocument AB-98.103x (på holländska).
- SUNDA, W. och R. R. L. GUILLARD. (1976). The relation between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *Journal of Marine Research*, volym 34, nummer 4, sid. 511-529.
- SUN, H., X. WANG, Q. WANG och L. WANG. (1996). The species of spiked rare earth elements in sediments and potential bioavailability to algae. *Chemosphere*, volym 36, nummer 2, sid. 329-337.

- SUZUKI, K. T., Y. ITO, E. KOBAYASHI, H. OZAWA och E. SUZUKI. (1992). Localization and health effects of lanthanum chloride instilled intratracheally into rats. *Toxicology*, volym 76, nummer 2, sid. 141-152.
- SWECO VIAK. (2005). *Riddarhyttans sågverk - Förstudie avseende föroreningsituation till följd av dopkning och impregnering av trävaror. Uppdragsnummer 1154731000.*
- TAI, P., Q. ZHAO, D. SU, P. LI och F. STAGNITTI (2010). Biological toxicity of lanthanide elements on algae. *Chemosphere*, volym 80, nummer 9, sid. 1031-1035.
- TATARA, C. P., M. C. NEWMAN, J. T. MCCLOSKEY och P. L. WILLIAMS. (1998). Use of ion characteristics to predict relative toxicity of mono-, di- and trivalent metal ions: *Caenorhabditis elegans* LC₅₀. *Aquatic Toxicology*, volym 42, sid. 255-269.
- TEAF, C. M., B. K. YESSEKIN och M. KHANKHASAYEV. (2004). *Risk Assessment as a Tool for Water Resources Decision-Making in Central Asia: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Risk Assessment, 2002 (Nato Science Series: IV)*. NATO Science Series.
- TERA, Toxicology Excellence for Risk Assessment (1999). *Development of Reference Doses and Reference Concentrations for Lanthanides*. USA.
- THE MINERALOGICAL SOCIETY (1982). Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from selected silicates and mixtures of amorphous and crystalline iron oxides. *Clay Minerals*, volym 17, sid. 365-368.
- TIJINK, J. och E.M.L. YLAND. (1998). *Voorkomen en gedrag van zeldzamen aardmetalen in de Rijnmond en Noordzee. RIKZ-werkdocument AB-98.110X* (på holländska).
- TODOROVSKY, D.S., N.L. MINKOVA och D.P. BAKALOVA. (1997). Effect of the application of superphosphate on rare earth's content in the soil. *Science of the Total Environment*, volym 203, nummer 1, sid. 13-16.
- U.S. EPA. 2009. *Provisional Peer-Reviewed Toxicity Values for Stable (Nonradioactive) Praseodymium Chloride (CASRN 10361-79-2)*. Cincinnati, OH 45268 : U.S. Environmental Protection Agency.
- VAN DIJK-LOOYAARD, A. M. och T. MONTIZAAN. (1986). *Lanthaniden in drinkwaterslib: herkomst en betekenis. RIVM report no. 718503001* (på nederländska). RIVM - National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, Nederländerna:
- VAN WEZEL, A.P., T. SMIT och E.M.L. YLAND. (1997). *Voorkomen, milieuchemie en milieutoxicologie van zeldsame aardmetalen: facts & figures. RIKZ-werkdocument OS-97.124x* (på nederländska).
- WANG, C., X. LU, Y. TIAN, T. CHENG, L. HU, F. CHEN, C. JIANG och X. WANG. (2011). Lanthanum resulted in unbalance of nutrient elements and disturbance of cell proliferation cycles in *V. faba* L. seedlings. *Biological Trace Element Research*, volym 143, nummer 2, sid. 1174-1181.
- WASHIO, H. och T. MIYAMOTO. (1983). Effect of lanthanum ions on neuromuscular transmission in insects. *Journal of Experimental Biology*, volym 107, sid. 405-414.
- WELTJE, L. (1998). Mixture toxicity and tissue interactions of Cd; Cu, Pb och Zn in earthworms (*Oligochaeta*) in laboratory and field soils: a critical evaluation of data. *Chemosphere*, volym 36, nummer 12, sid. 2643-2660.

WELTJE, L. (1998). Uptake and bioconcentration of lanthanides in higher plants: Linking terrestrial and aquatic studies. I: R. GUICHERIT och W. ZHU, (eds). *Proceedings of the 2nd Sino-Dutch workshop on the environmental behaviour and ecotoxicology of rare earth elements and heavy metals*. Delft, Nederländerna.

WELTJE, L. (2003). *Bioavailability of lanthanides to freshwater organisms. Speciation, accumulation and toxicity*. Doktorsavhandling, Delft University of Technology, Nederländerna.

WELTJE, L., H. HEIDENREICH, W. ZHU, H.T. WOLTERBEEK, S. KORHAMMER, J.J. DE GOEIJ och B. MARKERT. (2002). Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands. *The Science of the Total Environment*, volym 286, nummer 1-3, sid. 191-214.

WEN, B., X.-Q. SHAN, J.-M. LIN, G. TANG, N. BAI och D. YUAN. (2002). Desorption kinetics of yttrium, lanthanum, and cerium from soils. *Soil Science Society of America Journal*, volym 66, sid. 1198-1206.

VERBOST, P.M., J. VAN ROOIJ, G. FLIK, R.A.C. LOCK och S. E. WENDELAAR BONGA. (1989). The Movement of Cadmium Through Freshwater Trout Branchial Epithelium and its Interference with Calcium Transport. *Journal of Experimental Biology*, volym 145, sid. 185-197.

VERPLANCK, D.K., H.E. NORDSTROM, B.A TAYLOR och KIMBALL. (2004). Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry*, volym 19, nummer 8, sid. 1339-1354.

VINNY, R., J.R. PERUMAREDDI, V. RAMACHANDRA RAO, G.V.S RAYUDU och J.-C. BÜNZLI. (2003). *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. Elsevier Förlag.

VOLOKH, A.A., A.V. GORBUNOV, S.F. GUNDORINA, B.A. REVICH, M.V. FRONTASYEVA och C.S. PAL. (1990). Phosphorus fertilizer as a source of rare-earth elements pollution of the environment. *Science of the Total Environment*, volym 95, sid. 141-148.

WOLTERBEEK, H. T. och T. G. VERBURG. (2001). Predicting metal toxicity revisited: general properties vs. specific effects. *Science of the Total Environment*, volym 279, nummer 1-3, sid. 87-115.

VON TUCHER, S. och U. SCHMIDHALTER. (2002). Lanthanum Uptake from Soil and Nutrient Solution and Its Effects on Plant Growth. *Biological Trace Element Research*, volym 168, sid. 574-580.

XIE (2007). Detection of Genotoxicity of 6 Kinds of Rare Earth Nitrates Using Orthogonal Experimental Design. *Journal of Agro-Environmental Science*, volym 26, sid. 150-155.

XIE, Z.B., J.G. ZHU, H.Y. CHU, Y.L. ZHANG och Q. ZENG. (2002). Effect of lanthanum on rice production, nutrient uptake, och distribution. *Journal of Plant Nutrition*, volym 25, nummer 10, sid. 2315-2331.

XIONG, S.L., Z.T. XIONG, Y.C. CHEN och H. HUANG. (2006). Interactive Effects of Lanthanum and Cadmium on Plant Growth and Mineral Element Uptake in Crisped-Leaf Mustard Under Hydroponic Conditions. *Journal of Plant Nutrition*, volym 29, nummer 10, sid. 1889-1902.

ZENG, Q., J.G. ZHU, H.L. CHENG, Z.B. XIE, och H.Y. CHU. (2006). Phytotoxicity of lanthanum in rice in haplic acrisols and cambisols. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, volym 64, nummer 2, sid. 226-233.

ZHANG, H., X. HE, W. BAI, X. GUO, Z. ZHANG, Z. CHAI och Y. ZHAO. (2010). Ecotoxicological assessment of lanthanum with *Caenorhabditis elegans* in liquid medium. *Metallomics*, volym 2, nummer 12, sid. 806-810.

ZHAO, F., Z. CONG, H. SUN och D. REN. (2007). The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China. *International Journal of Coal Geology*, volym 70, nummer 1-3, sid. 184-192.

ÅSTRÖM, M.E., P. ÖSTERHOLM, J.P. GUSTAFSSON, M. NYSTRAND, P. PELTOLA, L. NORDMYR och A. BOMAN. (2012). Attenuation of rare earth elements in a boreal estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, volym 96, sid. 105-119

Appendix

Bilaga A. Litteraturgenomgång av REEs ekotoxicitet i sötvatten- och markmiljö

1.1 Metod

För att kartlägga kunskapsläget kring REEs ekotoxikologi har sökningar gjorts i/via

- databaser för toxikologiska data, allmänt tillgängliga via internet
- databaser för vetenskapliga artiklar, såsom Web of Science med flera
- sökmotorer på relevanta webbplatser, såsom olika länders/delstaters miljömyndigheter och andra myndigheter, samt Google och Google Scholar

1.2 Mönster i lantanidernas sötvattentoxicitet

Då lantaniderna är kemiskt närbesläktade ämnen kan det förväntas att de uppvisar mönster i sin inbördes toxicitet. Denna hypotes testades i en avhandling av Weltje (2003) vilken behandlade ekotoxicitet och biotillgänglighet hos lantanider (Ln) i sötvatten. 12 stycken lantanider omfattades av studien, bland annat Ce, La och Nd. Även skandium (Sc), som ej är en lantanid men tillhör gruppen REE, studerades. Modellerade koncentrationer, ej nominella, användes genom studien. Detta är viktigt att beakta på grund av ämnenas betydande förmåga att reversibelt sorbera, komplexbinda och fälla ut från lösning (se avsnitt 4.2.2). I de akuttoxicitetsförsök som utfördes användes den ljusemitterande bakterien *Vibrio fischeri* (tidigare känd som *Photobacterium phosphoreum*), samma organism som även nyttjas i det vida använda, icke-ämnesspecifika, testsystemet Microtox®. Bakterien är havslevande men kan även exponeras i 3,02 % NaNO₃ vilket anses motsvara specieringsbetingelser i sötvatten (McCloskey m.fl., 1996). Genom mätning av den emitterade ljusintensiteten fås ett mått på bakteriens metabolism och toxiciteten bedöms således som den relativa minskningen i ljusintensitet.

En viktig sak som bör understrykas angående Weltjes laborieförsök är att den största andelen lösta lantanider utgjordes av fria hydratiserade joner, följt av nitratkomplex, hydroxykomplex och sist karbonatkomplex. Ingen DOC fanns alltså närvarande i lösning och den mest toxiska förekomstformen, de fria jonerna, dominerade specieringen. Följande resultat och slutsatser redovisades i studien.

- Det finns systematiska mönster i hur akuttoxiska lantaniderna är gentemot *Vibrio fischeri*.
- Akuta toxicitetstest med lutetium (Lu, Z = 71) och *Vibrio fischeri* visade att lantanidernas toxicitet till stor del styrs av halten fria joner i lösning och ej av den totala halten lösta lantanider.
- Akuta toxicitetstester med *Vibrio fischeri* exponerad för ytterligare elva lantanider (bland annat La, Ce och Nd) pekade på att de tunga lantaniderna är mer toxiska än de lätta. Gruppernas toxiska verkan skiljde sig med en faktor 30–100 beroende på exponeringstid, med lantan som det minst toxiska ämnet och lutetium som det mest toxiska. Av de ämnen som är aktuella i denna rapport uppvisade neodym störst akuttoxicitet i Weltjes studie, som dock inte omfattade yttrium.

- EC_{50} minskade snabbare för de tunga lantaniderna än för de lätta med ökad exponeringstid, vilket visar på snabbare bindnings- eller upptagshastighet för de tunga ämnena. Lantanider med lägre laddningsdensitet har alltså långsammare bindnings- eller upptagskinetik än lantanider med högre laddningsdensitet. Sambandet gällande toxicitet och atomnummer följde en ”slät”, det vill säga ej hackig, sammanhängande funktion av atomnummer.
- Studien fann starka samband mellan akuttoxicitet och ämnens laddningsdensitet ($r^2 = 0,92$) respektive mellan toxicitet och den första hydrolyskonstanten $\log_{OH} \beta_1$ ($r^2 = 0,87$). Enligt McCloskey m.fl. (1996) och Tatara m.fl. (1998) speglar $\log_{OH} \beta_1$ metallers tendens att binda till syrenehållande ligander. Weltje drog utifrån detta slutsatsen att lantanidernas potential att bilda sådana bindningar, till exempel i bakteriers cellväggar och membran, skapar en toxisk verkan gentemot bakteriernas metabolism.

Vidare är $\log_{OH} \beta_1$ starkt korrelerad med jonradie (och därmed indirekt med laddningsdensitet) för lantaniderna, vilket var väntat. Ett större värde för $\log_{OH} \beta_1$ är sammankopplat med minskande jonradie (respektive ökande laddningsdensitet). Detta ger en förklaring till varför de tunga lantaniderna visade högre akuttoxicitet än de lätta, då jonradien för lantaniderna blir mindre ju högre atomnummer ämnet har. Denna egenskap hos ämnena kallas lantanidkontraktionen, se avsnitt 4.1.

- Lantanidernas toxicitet visar en omvänd proportionalitet mot deras respektive förekomst i jordskorpan ($r^2 = 0,73$). Med andra ord uppvisar de mer sällsynta ämnena högre toxisk verkan än de ämnen som är vanligare i förekomst. (Anm. Detta samband mellan metallers förekomst och toxicitet föreslogs först av Håkanson (1980) och visades senare, för andra metaller, av Wolterbeek och Verburg (2001). Dock hade det tidigare inte bekräftats gällande lantaniderna.). Samband mellan lantanidernas toxicitet och deras naturliga förekomst pekar på att en lantanids toxicitet normaliserad mot ämnets naturliga förekomst ger ett värde i samma storleksordning gällande alla lantanider. Weltje (2003) föreslog därför att man kan bedöma samtliga lantaniders toxicitet gentemot en viss art genom toxicitetstester som omfattar endast några få av dessa ämnen. De erhållna resultaten kan sedan skalas med avseende på ämnens naturliga förekomst. Författaren påpekade att detta är en unik egenskap hos ämnesgruppen, en egenskap som är sammankopplad med att ämnena följs åt och uppför sig som just en grupp i ekosystem och miljö.
- Toxiciteten hos de lätta lantaniderna gentemot sötvattenorganismer bedömdes enligt jämförelse med McCloskey m.fl. (1996) motsvara den hos Cd och Zn. Samma försöksbetingelser användes i bägge studierna. Enligt samma jämförelse bedömdes toxiciteten hos de tunga lantaniderna motsvara den hos Cu och Pb. På grund av ämnens tidigare nämnda reaktivitet är dock halterna av fria lantanidjoner låga i naturliga vatten (Maas och Botterweg, 1993). Weltje pekar därför på att negativa effekter gentemot akvatisk biota endast kan förväntas under extrema förhållanden. Sådana förhållanden kan tänkas vara lågt pH samt låga halter av DOC, fosfater, fluorider och karbonater. I en sådan miljö kommer de fria jonerna och lösta oorganiska komplex att dominera specieringen, och förhållandena kommer därmed visa likheter med Weltjes (2003) toxicitetstester.

De toxicitetsvärden i absoluta tal som Weltje (2003) erhöll står specifikt för känsligheten hos *Vibrio fischeri* i det laboratoriemedium som är menat att motsvara sötvattenförhållanden (undantaget löst DOC). Det är dock tänkbart att de funna mönstren i lantanidernas toxicitet är giltiga även för

markorganismer med hänvisning till ämnenas väldigt ospecifika verkningsmekanismer (avsnitt 1.3 under bilaga A). Det är viktigt att komma ihåg är att Weltje (2003) studerade ämnenas akuttoxicitet och ej deras kroniska toxicitet. Den kroniska toxiciteten behöver som känt inte nödvändigtvis följa samma mönster som den akuta. Studier på högre organismer behövs vidare göras för att se hurvida resultaten i avhandlingen är giltiga även för dessa.

Om samma samband gällande REEs toxicitet slås fast för andra sötvattenorganismer kan detta effektivt utnyttjas i riskbedömning av ämnena menar Weltje (2003). Halter av de 14 lantaniderna som förekommer naturligt skulle därmed kunna skalas med deras respektive toxicitet och summeras ihop till ett index. Detta index skulle sedan kunna jämföras med ett framtaget miljökvalitetsmål avseende REE. Metoden bedöms enligt Weltje (2003) vara användbar då naturliga ekosystem i de flesta fall exponeras för alla 14 lantanider på en och samma gång. Ovanstående angreppssätt med skalade, summerade halter är giltigt då studerade ämnen har samma verkningsmekanismer (för bakgrund se Weltje, 1998; för REEs verkningsmekanismer se avsnitt 1.3 i bilaga A).

1.3 Kända verkningsmekanismer

I en rapport från det nederländska folkhälso- och miljöinstitutet RIVM (Kalf m.fl. 2000) listades de då kända verkningsmekanismer bakom REEs toxicitet enligt nedan (Gale, 1975; Rogers m.fl., 1980; Clarke och Hennessy, 1981; Martin, 1983; Plaha och Rogers, 1983; Washio och Miyamoto, 1983; Bierkens och Simkiss, 1988; Corzo och Sanders, 1992; Cheng m.fl., 1997; Lepp, 1997; Haftka och Weltje, 1999):

- Konkurrens mellan kalcium/magnesium och lantan. Detta påverkar bland annat skelett och signalering på cellnivå.
- Substitution av Ca/Mg,
- substitution av andra ämnen,
- reaktioner med proteiner (icke innehållande Ca/Mg),
- lipidperoxidation på grund av redoxcykler av sällsynta jordartsmetaller som kan förekomma i flera oxidationstillstånd, bland de aktuella REE gäller detta cerium
- fosfatbrist, och därmed näringsbrist, till följd av att lantan faller ut fosfat.

Adsorption är REEs huvudsakliga upptagssätt för biota enligt Weltje (2003). Kalf m.fl. (2000) menar att det är troligt att alla arter uppvisar en liknande känslighet mot REE. Detta motiveras med att verkningsmekanismer bakom REEs toxicitet är väldigt icke-specifika och har observerats i en mängd skilda organismgrupper såsom mikroorganismer, nematoder, kräftdjur, insekter, däggdjur och växter (Kalf m.fl., 2000).

Enligt Maas och Botterweg (1993) (efter citering i Kalf m.fl., 2000), verkar inte ämnena vara cancerogena eller mutagena i sig själva, fastän bildandet av tumörer verkar underlättas av ämnenas närvaro. Det finns inget som pekar på att REE skulle vara essentiella ämnen för människor eller djur (Van Dijk-Looyaard och Montizaan, 1986). Inte heller för växter finns studier som säkert visar detta (Kalf m.fl., 2000).

1.4 Ekotoxikologiska grunddata

De tillförlitliga data som påträffats i litteraturgenomgången omfattar främst sötvattenorganismer. Färre sådana data har påträffats för marklevande och sedimentlevande organismer. Med tillförlitliga data menas här data av sådan kvalitet att det kan utgöra underlag för framtagande av riktvärden.

1.4.1 Toxikologiska data för sötvattenlevande organismer

Tabell A1 och A2 listar toxicitetsdata för sötvattenorganismer som bedöms som tillförlitliga eller förhållandevis tillförlitliga. Gemensamma nämnare för försöken är bland annat att de har utförts i laboratorium under väl kontrollerade former. För mer detaljer kring urvalsprocedur, se Kalf m.fl. (2000).

De akuta och kroniska försök med fisk och kräftdjur som utfördes av Den Ouden (1995) bedöms som tillförlitliga (tabell A1 och A2). Detta beror att speciering modellerades i syfte att ej överskrida REEs löslighetsprodukter. NOTOX (1995a-d) (tabell A1 och A2) utförde även försök för lantan gällande sötvattenlevande kräftdjur, fisk och alger. Dock var exponeringshalterna mer eller mindre icke-konstanta i NOTOX-försöken eftersom lösningarna späddes precis innan de användes, vilket gjorde att jämvikt inte hann ställa in sig. Försök att korrigera för detta gjordes därför genom att i efterhand modellera medelhalter över exponeringstiden. Därför bör dessa resultat betraktas med viss försiktighet och data från Den Ouden (1995) är att föredra där dessa finns.

Tabell A1. Akuttoxicitet av REE gentemot sötvattenorganismer.

element och organism	ålder	renhet av testsubstans	pH	hårdhet (mg CaCO ₃ /l)	exponeringstid	toxikologiskt mått	resultat (mg/l)	referens
yttrium								
kräftdjur								
<i>Daphnia magna</i> , ålder < 24h	ung	-	6,6–8,0	210	48 h	EC ₅₀	6,2 ^a	Den Ouden (1995)
fisk								
<i>Brachydanio rerio</i>	ung	-	6,8–8,4	210	96 h	LC ₅₀	14	Den Ouden (1995)
lantana								
alger								
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	-	-	-		72 h	EC ₅₀	13	NOTOX (1995b)
kräftdjur								
<i>Daphnia magna</i> , ålder < 24h	ung	-	6,5–8,2	210	48 h	EC ₅₀	24 ^a	Den Ouden (1995)
fisk								
<i>Brachydanio rerio</i>	ung	-	6,4–8,2	210	96 h	LC ₅₀	23	Den Ouden (1995)
cerium								
kräftdjur								
<i>Daphnia magna</i> , ålder < 24h	ung	-	6,2–8	210	48 h	EC ₅₀	22 ^a	Den Ouden (1995)
fisk								
<i>Brachydanio rerio</i>	ung	-	6,3–8,1	210	96 h	LC ₅₀	22	Den Ouden (1995)

element och organism	ålder	renhet av testsubstans	pH	hårdhet (mg CaCO ₃ /l)	exponeringstid	toxikologiskt mått	resultat (mg/l)	referens
praseodym								
kräftdjur <i>Daphnia magna</i> , ålder < 24h	ung	-	6,2–8,2	210	48 h	EC ₅₀	9,0 ^a	Den Ouden (1995)
fisk <i>Brachydanio rerio</i>	ung	-	6,2–8,0	210	96 h	LC ₅₀	25	Den Ouden (1995)
neodym								
kräftdjur <i>Daphnia magna</i> , ålder < 24h	ung	-	6,4–8,3	210	48 h	EC ₅₀	1,4 ^a	Den Ouden (1995)
fisk <i>Brachydanio rerio</i>	ung	-	6,5–8,4	210	96 h	LC ₅₀	21	Den Ouden (1995)

^a immobilitet

Tabell A2. Kronisk toxicitet av REE gentemot sötvattenorganismer.

element och organism	ålder	renhet av testsubstans	pH	hårdhet (mg CaCO ₃ /l)	exponeringstid	toxikologiskt mått	resultat (mg/l)	referens
yttrium								
kräftdjur <i>Daphnia magna</i> , ålder < 24h	ung	-	-	210	21 dygn	NOEC	0,3 ^a	Den Ouden (1995)
<i>Daphnia magna</i> , < 24h	ung	-	7,8–8,7	210	21 dygn	NOEC	0,7 ^b	Den Ouden (1995)
<i>Daphnia magna</i> , < 24h	ung	-	7,8–8,7	210	21 dygn	NOEC	0,4 ^c	Den Ouden (1995)

element och organism	ålder	renhet av testsubstans	pH	hårdhet (mg CaCO ₃ /l)	exponeringstid	toxikologiskt mått	resultat (mg/l)	referens
yttrium								
fisk								
<i>Brachydanio rerio</i> , tidigt livsstadium	ung	-	-	210	30 dygn	NOEC	2,8	Den Ouden (1995)
<i>Brachydanio rerio</i> , tidigt livsstadium	ung	-	-	210	30 dygn	NOEC	2,8 ^e	Den Ouden (1995)
<i>Brachydanio rerio</i> , tidigt livsstadium	ung	-	7,5–8,4	210	30 dygn	NOEC	2,8 ^b	Den Ouden (1995)
<i>Brachydanio rerio</i> , tidigt livsstadium	ung	-	7,5–8,4	210	30 dygn	NOEC	1,2 ^c	Den Ouden (1995)
lantana								
alger								
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	-	-	-	-	72 h	NOEC	1,4	NOTOX (1995c)
kräftdjur								
<i>Daphnia magna</i>	-	-	-	-	21 dygn	NOEC	0,1	NOTOX (1995a)
fisk								
<i>Cyprinus carpio</i>	-	-	-	-	21 dygn	NOEC	0,26	NOTOX , (1995d)
neodym								
kräftdjur								
<i>Daphnia magna</i> , ålder < 24h	ung	-	7,6–8,7	210	21 dygn	NOEC	1,6 ^b	Den Ouden (1995)
<i>Daphnia magna</i> , ålder < 24h	ung	-	7,6–8,7	210	21 dygn	NOEC	1,6 ^c	Den Ouden (1995)

^a reproduktion, ^b mortalitet, ^c kondition, ^e torrsvikt

RIVM har utifrån data i tabell A1 och A2 tagit fram generella riktvärden i sötvatten för aktuella REE (Kalf m.fl., 2000). Se bilaga Ab nedan för dessa riktvärden.

Se bilaga Ab för ytterligare ekotoxikologiska data och effekter gällande sötvattenlevande och sedimentlevande organismer. Gällande sötvatten och sötvattensediment har inga andra riktvärden eller ekotoxikologiska grunddata andra än de som listas i detta examensarbete påträffats i databaserna hos RAIS, HSDB, IRIS, de amerikanska Regional Screening Levels, ATSDR eller CDC (Centers for Disease Control and Prevention).

1.4.2 Toxikologiska data för marklevande organismer

Lighthart m.fl. (1977) undersökte lantans påverkan på markrespirationen hos det befintliga mikrosamhället i småskaliga försök på jord och förna från barrskog. LaCl_3 blandades in i jord och förna som sedan placerades i microcosmkammare. En enskild halt, 57 mg La/kg TS, användes i försöket. Efter 23 dygn hade markrespirationen minskat med 22 %. 57 mg La/kg TS rapporterades alltså som LOEC-värde. Viss spridning i resultat mellan olika microcosm förekom.

Variationskoefficienten var 10,7 % gällande syrekonsumtionshastigheten och 3,9 % gällande koldioxidproduktionshastigheten. Det riktvärde för lantan i mark (50 mg/kg TS) som föreslogs i Al-Khafaji och Tabatabai (1979) baserade sig på arbetet i Lighthart m.fl. (1977) och det är detta värde som antagits som "ORNL Microbes Soil Screening Benchmark" och "SO EPA R4 Soil Screening Benchmark" i det amerikanska miljövårdssystemet. De två amerikanska riktvärdena bygger alltså på samma siffra och arbete. Efroymsen m.fl. (1997) underströk att riktvärdets tillförlitlighet är låg då mängden underliggande studier är begränsad till en.

RIVM har tagit fram generella riktvärden (Kalf m.fl., 2000) för Ce i mark, se bilaga Ab. Riktvärdena bygger på det K_d -värde, 2 000 l/kg TS, som uppgavs i Coughtrey och Thorne (1983). Se bilaga Aa för ytterligare ekotoxikologiska data och effekter gällande marklevande organismer. Avseende markmiljö har inga andra riktvärden eller ekotoxikologiska grunddata andra än de som listas i detta examensarbete påträffats i databaserna hos RAIS, HSDB, IRIS, de amerikanska Regional Screening Levels, ATSDR eller CDC (Centers for Disease Control and Prevention).

1.5 Potential till bioackumulering, biomagnifikation och sekundärförgiftning

Biokoncentrationsfaktorer (BCF) för terrestra växter varierar kraftigt beroende på hur de definieras. Då faktorn för terrestra växter beräknas som kvoten mellan halt i växten och totalhalt i mark fås ett avsevärt mindre värde jämfört med faktorn för akvatiska växter. Skillnaden försvinner till stor del då halt i marklösning eller näringslösning istället används vid beräkning av BCF för terrestra växter. Enligt en litteraturstudie av Rikken (1995) ligger faktorer för grödor i intervallet 10^1 – 10^1 (enhetslös) då dessa baseras på totalhalter i mark. Weltje (1998) erhöll faktorer mellan $1 \cdot 10^2$ – $3,6 \cdot 10^4$ l/kg gällande terrestra växter när halter i marklösning eller näringslösning användes. För akvatiska växter uppgav Van Dijk-Looyaard och Montziaan (1986) värden mellan 10^1 – 10^6 l/kg TS, medan Weltje (2003) uppgav ett intervall på 10^3 – 10^6 l/kg TS. Klart utifrån detta är att BCF generellt sett är höga för REE gällande akvatiska växter, samt för terrestra växter då BCF definieras utifrån halt i marklösning eller näringslösning. Faktorn för terrestra växter är dock låg då den definieras utifrån markens totalhalt av REE. Det sistnämnda speglar att växttillgängligheten i mark är låg, endast ca 0,04 mg/kg TS enligt uppgift i Stjernman-Forsberg och Eriksson (2002). Innehållet av REE i terrestra växter följer samma mönster som de naturliga bakgrundshalterna i jord. Högst halter påträffas alltså av de lätta ämnena

medan de tyngre uppvisar lägre halter. Cerium är undantaget då ämnet visar lägre halter än väntat (Weltje, 2003).

För utvärdering av REEs potential till sekundärförgiftning genomförde RIVM (Kalf m.fl., 2000) och IAEA (2004 och 2010) litteraturgenomgångar gällande biokoncentrationsfaktorer (BCF) för terrestra växter, grödor och akvatiska organismer (bilaga Ac). Utifrån underlagsdata bedömde Sloof m.fl. (1993) och Kalf m.fl. (2000) att risk för biomagnifikation och sekundärförgiftning inte föreligger. Slutsatsen avseende terrestra växter och djur grundades på att REE endast ackumulerar till liten grad, huvudsakligen i markväxternas rötter (Kalf m.fl., 2000). Beräkningar av bioackumulering till högre stående organismer utifrån BCF avseende hela växten blir därför missvisande om endast en del av växten äts, vilket oftast är fallet. Detta argumenteras med att halt REE i andra växtdelar såsom stam och frön generellt sett understiger rötternas halt (Hong m.fl., 1997). Vidare väntas upptaget av REE via tarmkanalen hos djur vara lågt. HSDB (2013) uppgav upptagsfaktorn för lantan via tarmarna till 0,002 % och IAEA (2010) angav faktorn för cerium till 0,05 %. För praseodym och neodym saknades uppgifter. Dock bedömde TERA (2009) att tarmupptaget gällande andra REE också är lågt, motiverat utifrån ämnernas kemiska likhet. För akvatiska organismer bedömdes nämnda risk inte heller föreligga enligt Sloof m.fl. (1993) och Kalf m.fl. (2000). Motiveringen i Kalf m.fl. (2000) gällande akvatiska organismer är aningen oklar men bedöms grundas på REEs låga löslighet i ytvatten tillsammans med det låga tarmupptaget hos högre stående organismer (HSDB, 2013; IAEA, 2010; TERA, 2009). Slutsatsen att risk för biomagnifikation och sekundärförgiftning inte föreligger drogs alltså trots de höga biokoncentrationsfaktorerna avseende akvatiska organismer.

Bilaga Aa. Ytterligare ekotoxikologiska data och effekter

Tabell Aa1 nedan visar ytterligare ekotoxikologiska data och toxiska effekter gällande REE utöver vad som behandlades i bilaga A ovan. De ekotoxikologiska data avseende sötvattenorganismer som redovisas i tabell Aa1 (med undantag av Weltje, 2003) bedöms dock mindre lämpade för framtagande av riktvärden jämfört med de i tabell A1 och A2. Detta motiveras utifrån att kontroll av försöksbetingelser är av stor betydelse avseende REE, på grund av ämnenas stora förmåga att falla ut från lösning. Av samma anledning bör försök med terrestra växter odlade i näringslösning (tabell Aa1) bedömas med försiktighet avseende erhållna toxiska halter, se avsnitt 7.8.1. Många studier nedan bedöms därför främst intressanta i och med att de visar uppkomna toxiska effekter på ett kvalitativt sätt.

Tabell Aa1. Sammanställning av ekotoxikologiska data och toxiska effekter avseende REE, utöver vad som behandlades i bilaga A.

element och organism	referens	syfte med studie	huvudsakliga resultat	ändpunkt och toxikologisk data
Lantan, <i>Vibrio fischeri</i> .	Weltje (2003). <i>Bioavailability of lanthanides to freshwater organisms. Speciation, accumulation and toxicity.</i> Doktorsavhandling, Delft University of Technology.	Se bilaga A ovan.	Se bilaga A ovan.	ändpunkt: intensitet på ljusemission från bakterie, svarande mot dess metaboliska aktivitet. Akuta toxicitetsförsök. Syntetisk lösning, 0,355 M NaNO ₃ (motsv. 3,02 % NaNO ₃). pH = 5,4–6,3. EC ₅₀ = 30,6 mg/l (2,2·10 ⁻⁴ M) vid 7,5 min exponering EC ₅₀ = 12,5 mg/l (9,0·10 ⁻⁵ M) vid 15 min exponering EC ₅₀ = 6,3 mg/l (4,5·10 ⁻⁵ M) vid 22,5 min exponering EC ₅₀ = 5,6 mg/l (4,0·10 ⁻⁵ M) vid 30 min exponering
Cerium, <i>Vibrio fischeri</i> .	Weltje (2003). <i>Bioavailability of lanthanides to freshwater organisms. Speciation, accumulation and toxicity.</i> Doktorsavhandling, Delft University of Technology.	Se bilaga A ovan.	Se bilaga A ovan.	ändpunkt och försöksbetingelser: samma som ovan (Weltje, 2003). EC ₅₀ = 15,4 mg/l (1,1·10 ⁻⁴ M) vid 7,5 min exponering EC ₅₀ = 9,8 mg/l (7,0·10 ⁻⁵ M) vid 15 min exponering EC ₅₀ = 5,6 mg/l (4,0·10 ⁻⁵ M) vid 22,5 min exponering EC ₅₀ = 4,9 mg/l (3,5·10 ⁻⁵ M) vid 30 min exponering

element och organism	referens	syfte med studie	huvudsakliga resultat	ändpunkt och toxikologisk data
Neodym, <i>Vibrio fischeri</i>	Weltje (2003). <i>Bioavailability of lanthanides to freshwater organisms. Speciation, accumulation and toxicity.</i> Doktorsavhandling, Delft University of Technology.	Se bilaga A ovan.	Se bilaga A ovan.	ändpunkt och försöksbetingelser: samma som ovan (Weltje, 2003). EC ₅₀ = 13,0 mg/l (9,0·10 ⁻⁵ M) vid 7,5 min exponering EC ₅₀ = 6,5 mg/l (4,5·10 ⁻⁵ M) vid 15 min exponering EC ₅₀ = 3,9 mg/l (2,7·10 ⁻⁵ M) vid 22,5 min exponering EC ₅₀ = 3,6 mg/l (2,5·10 ⁻⁵ M) vid 30 min exponering
Lantan, <i>Daphnia carinata</i> .	Barry och Meehan (2000). <i>The acute and chronic toxicity of lanthanum to Daphnia carinata.</i> Chemosphere vol 41, sid 1669-1674.	Undersökning av akut och kronisk toxicitet av lantan gentemot <i>Daphnia carinata</i> .	Lantan var mest toxiskt för <i>Daphnia carinata</i> i mjukt kranvatten (akut 48 h EC ₅₀ = 43 µg/l) jämfört med ASTM-hårt vatten (EC ₅₀ = 1180 µg/l). I det tredje tillväxtmediumet, baserat på utspätt havsvatten, var EC ₅₀ = 49 µg/l. Det sågs dock en betydande utfällning av lantan i detta medium. Dödligheten var 100 % vid koncentrationer ≥ 80 µg/l vid dag 6 i det utspädda havsvattnet, men ingen effekt på tillväxt eller reproduktion hos överlevande organismer sågs vid lägre koncentrationer. I hårt vatten orsakade lantan signifikant dödlighet hos <i>Daphnia carinata</i> vid koncentrationer ≥ 39 µg/l. Det märktes ingen effekt av lantan på tillväxten hos de överlevande hoppkräftorna vid koncentrationer ≤ 57 µg/l.	Mortalitet var ändpunkt i samtliga akuta försök. Akut LC ₅₀ i tillväxtmedium baserat på utspätt havsvatten = 49 µg/l (48 h exponering). Akut LC ₅₀ i mjukt kranvatten = 43 µg/l (48 h exponering) och 485 µg/l (24 h exponering). Akut LC ₅₀ i hårt kranvatten (ASTM) = 1180 µg/l (exponering 48 h) och 1232 µg/l (exponering 24 h). Kronisk ändpunkt: mortalitet i ASTM-hårt vatten. LOEC = 39 µg/l. Kronisk ändpunkt: fördröjd mognad i ASTM-hårt vatten: LOEC = 39 µg/l.
Nitrater av cerium, lantan och yttrium. Rotspetsceller hos majs.	Xie (2007). <i>Detection of Genotoxicity of 6 Kinds of Rare Earth Nitrates Using Orthogonal Experimental Design.</i> J Agro-Environment Science vol 26, sid 150-155.	REE-nitraters genotoxicitet gentemot rotspetsceller hos majs studerades genom mikrokärntest. För ändamålet användes så kallat mikrokärn (eng. micronucleus test, MNT test).	Ce(NO ₃) ₃ och Y(NO ₃) ₃ hade signifikant påverkan på frekvensen av mikrokärnbildning i rotspetsceller hos majs, men inte La(NO ₃) ₃ . Det är enligt studien möjligt att REE-nitrater också uppvisar kombinerad toxicitet gentemot rotspetsceller hos majs.	Ändpunkt: ändrad frekvens i mikrokärnbildning i rotspetscellerna hos majs. LOEC = 10,7 mg Ce/l och 1,6 mg Y/l.

element och organism	referens	syfte med studie	huvudsakliga resultat	ändpunkt och toxikologisk data
Lantan, risplantor.	Zeng, Zhu, Cheng, Xie och Chu (2006). <i>Phytotoxicity of lanthanum in rice in haplic acrisols and cambisols</i> . Ecotoxicology and Environmental Safety vol 64, sid 226–233.	Studie av tillväxt och fysiologisk respons hos ris odlat i lantanhaltig jord. Studerade jordar var så kallad röd jord (eng. haplic acrisol), samt ”paddy soil” vilken bildas från förhållanden i risfält.	Halten lantan i skotten ökade med ökad halt lantan i jorden. När skotthalten nådde ett toxiskt värde minskade tillväxten och innehållet av klorofyll a/b i risplantans löv. Vidare ökade peroxidaktiviteten, permeabilitet hos cellmembran och lövens innehåll av prolin. Författarna föreslår att innehållet av klorofyll a/b i löven och peroxidaktiviteten eventuellt kan vara användbara kriterier för att upptäcka fytotoxicitet orsakad av lantan på ett tidigt stadium. Författarna föreslår vidare ”kritiska koncentrationer” avseende miljömässigt skydd som 42 mg/kg TS i så kallad röd jord och 83 mg/kg TS i så kallad ”paddy soil”.	Ej tydligt definierade ändpunkter. Föreslagna ”kritiska” halter: 42 mg La/kg TS i så kallad röd jord och 83 mg La/kg TS i så kallad ”paddy soil”.
Lantan, enzymaktivitet i jord.	Chu m.fl. (2002). <i>Effects of lanthanum on hydrolytic enzymes activities of paddy soil in Tai Lake District</i> . Chinese Rare Earths.	Effekterna av lantan på enzymaktiviteten hos glycerofosfatas, ureas och sukras i den kinesiska jord som kallas ”paddy soil” studerades genom försök med spikade jordar. Den aktuella jordmånen bildas från risfältförhållanden.	Lantan hämmade aktiviteten hos glycerofosfatas i jorden. Effekten var signifikant ($p < 0,05$) när halten översteg 60 mg La/kg TS, och maximal rate för hämningen var 13 %. Ingen effekt sågs på aktiviteten hos ureas i den aktuella jorden vid de studerade koncentrationerna. Enzymaktiviteten hos sukras stimulerades i jorden, signifikant stimulering ($p < 0,05$) märktes vid 300 mg La/TS. Maximal stimuleringsrate var 10 %.	Ändpunkt: enzymaktivitet för glycerofosfatas, ureas och sukras i aktuella kinesiska jorden. LOEC för hämning av glycerofosfatas: 60 mg La/kg TS. LOEC för stimulering av sukrasaktivitet: 300 mg La/TS.
Lantan, <i>Vibrio fischeri</i>	Chu m.fl. (2003). <i>Availability and toxicity of exogenous lanthanum in a haplic acrisols</i> . Geoderma 115(1-2), sid 121-128.	Studie av lantans toxicitet genom bestämning av den relativa lyskraften hos <i>Photobacterium phosphoreum</i> T3, även känd som <i>Vibrio fischeri</i> .	Resultaten pekar på att förhöjda halter lantan är toxiskt för markens mikroorganismer.	Ändpunkt: den relativa lyskraften hos <i>Vibrio fischeri</i> jämfört med kontroll. $EC_{50} = 24,7$ mg/l för bakteriens exponering i vatten. $EC_{10} = 63$ mg/kg TS, 93 mg/kg TS och 129 mg/kg TS i inkuberad jord efter 1, 4 respektive 10 veckor.

element och organism	referens	syfte med studie	huvudsakliga resultat	ändpunkt och toxikologisk data
Lantanklorid, <i>Caenorhabditis elegans</i> (marklevande ringmask)	Zhang m.fl. (2010). <i>Ecotoxicological assessment of lanthanum with Caenorhabditis elegans in liquid medium</i> . Metallomics vol 2, sid 806-810.	Toxicitetsstudie med nematoden <i>C. Elegans</i> , som exponerades för lantanklorid. Försöket utfördes in vitro.	Resultaten visade att La^{3+} gav signifikanta negativa effekter på maskarnas tillväxt och reproduktion vid koncentrationer överstigande 10 $\mu\text{mol/l}$ (= 1,39 mg/l). Exponering störde fördelningen av andra spårmetaller (Ca, K, Zn, Fe) i nematodens kropp vid lägre halter lantan i testmediumet.	Ändpunkt: Tillväxt och reproduktion av <i>Caenorhabditis elegans</i> i vätskefas. LOEC = 1,39 mg/l.
Lantan, cerium. Mungböna och majs.	Diatloff m.fl. (1995). <i>Rare earth elements and plant growth: Effects of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean</i> . Journal of Plant Nutrition vol 18(10), sid 1963-1976.	In vitro-studie av lantans effekt på rotlängd hos mungböna och majs. Ämnet tillsattes till utspädda kompletta näringslösningar.	Den relativa rotlängden minskade för bägge växterna i fall av ökad halt tillsatt Ce och La till näringslösningarna. Mungböna visade större känslighet än majs. För mungböna var cerium mer toxiskt än lantan. För majs var däremot lantan mer toxiskt än Ce.	Ändpunkt: minskad rotlängd. EC_{50} = 0,43 mg La/l och 0,13 mg Ce/l för mungböna. EC_{50} = 0,67 mg La/l och 0,99 mg La/l för majs vid pH 5,5 och 4,5 respektive. EC_{50} = 1,71 mg Ce/l för majs vid pH 5,5.
Lantan, bondböna (<i>Vicia faba</i>)	Wang m.fl. (2011). <i>Lanthanum resulted in unbalance of nutrient elements and disturbance of cell proliferation cycles in V. faba L. seedlings</i> . Biological trace element research, vol 143(2), sid 1174-1181.	Studie av effekter på bondbönsplantor (<i>Vicia faba</i>) odlade 15 dagar i lösningar innehållande La^{3+} .	Resultaten visade att det ökade innehållet av La^{3+} i rötterna och löven skapade obalanser i Ca-, Fe-, Cu-, Zn-, Mg-, Mn-, P-, och K-innehåll i växten. Det är också troligt att en omfördelning av vissa ämnen i rötterna och löven observerades.	Toxiska halter ej bestämda.
Lantan, majs	Hu m.fl. (2006) <i>Bioaccumulation of lanthanum and its effect on growth of maize seedlings in a red loamy soil</i> . Pedosphere 16(6), sid 799–805.	Undersökning av torrvikten hos majsplantors skott och rötter. Kinesisk röd lerig jord (ultisol) användas för försöket.	Vid lantanhalt av $\geq 0,75$ g La/kg jord respektive $\geq 0,05$ g La/kg jord observerades reduktion i torrvtikt hos skott och rötter signifikant ($p \leq 0,05$) jämfört med kontrollgruppen. Vidare sågs en signifikant hämning av den primära rottillväxten vid en lantanhalt $\geq 0,5$ g/kg jord. Rötter observerades vara mer känsliga för lantan än skott och studien föreslår därför att rötter kan användas som en biomarkör för lantanförorening.	Ändpunkt: torrvtikt hos skott respektive torrvtikt hos rötter. LOEC för torrvtikt hos rötter = 50 mg La/kg TS. LOEC för torrvtikt hos skott = 750 mg/kg TS. Ändpunkt: primär rottillväxt. LOEC = 500 mg/kg TS.

element och organism	referens	syfte med studie	huvudsakliga resultat	ändpunkt och toxikologisk data
Lantan, gurka	Huang m.fl. (2003). <i>Influence of lanthanum on the uptake of trace elements in cucumber plant.</i> Biological Trace Element Research, vol 95(2), sid 185-192.	Studie på hur lantan ändrar distributionen och upptaget av spårämnen i gurka.	Resultaten indikerade att lantanexponering till växande gurkor leder till en ändring i upptag av spårämnen. Detta tyder på att lantan direkt eller indirekt är involverat i jontransporten i växten enligt författarna. På detta sätt påverkar lantan växtens tillväxt genom att reglera upptaget och distributionen av ämnen som influerar växtens cellfysiologi och biokemi.	Toxiska halter ej bestämda.
Lantan. böna (<i>Phaseolus vulgaris</i>), spenat (<i>Spinacia oleracea</i>), majs (<i>zea mays</i>)	von Tucher och Schmidhalter (2002). <i>Lanthanum uptake from soil and nutrient solution and its effects on plant growth.</i> Biological Trace Element Research vol 168, sid 574–580.	Studie av lantans effekt på skotttillväxt hos bönplantor, spenat och majs. Försök utförda både i näringslösning och i jordar med lantantillsats.	I näringslösning med lantanhalt 20 µmol/l (2,8 mg/l) observerades 60 % reducerad skotttillväxt hos bönplantor jämfört med kontrollgruppen. Tvärtemot blev tillväxten inte påverkad hos majs i försök med näringslösning. Ingen påverkan på skotttillväxt hos bönplanta eller spenat i jordar med lantantillsats upp till 360 µmol/kg (50 mg/kg) observerades.	Ändpunkt: skotttillväxt. EC ₆₀ för bönplanta = 2,8 mg/l i näringslösning. NOEC för majs = 2,8 mg/l i näringslösning. NOEC för spenat och bönplanta = 50 mg/kg TS i jord.
Lantan, gurka	Shi m.fl. (2006). <i>Influence of lanthanum on the accumulation of trace elements in chloroplasts of cucumber seedling leaves.</i> Biological Trace Element Research vol 109 (2), sid 181-188.	Studie av kloroplasters innehåll av spårämnen hos gurkplantor, samt kloroplastantal i gurkplantans löv, då plantorna getts lantanhaltig näringslösning.	Lantan påverkade innehållet av spårämnen (⁷⁵ Se, ⁵⁶ Co, ⁸³ Rb, ⁴⁸ V, ^{95m} Tc, and ⁶⁷ Ga) i kloroplaster hos gurkplantans löv. Antal kloroplaster i löven undersöktes också. Vid 2 mM (278 mg/l) näringslösning innehöll löven 44 % av kontrollgruppens kloroplastantal. Detta påverkar lövens fotosyntes negativt, påpekar studien.	Ändpunkt: reduktion av kloroplaster i gurkplantans löv. EC ₆₆ = 278 mg/l.

element och organism	referens	syfte med studie	huvudsakliga resultat	ändpunkt och toxikologisk data
Lantan, cellers kanaler för kalciumtransport.	Verboost m.fl. (1989). <i>The movement of cadmium through freshwater trout branchial epithelium and its interference with Ca transport.</i> Journal of experimental biology vol 145, sid 185 -197. Lucu och Obersnel, (1996). <i>Cadmium influx across isolated Carcinus gill epithelium: interaction of lanthanum and Ca with cadmium influxes.</i> The Journal of Comparative Physiology, vol 166, sid 184–189	Studier av lantans påverkan på cellers kanaler för kalciumtransport.	Både Verboost m.fl. (1989) och Lucu och Obersnel (1996) visade på att lantan verkar som en icke-specifik inhibitor av cellers kalciumkanaler.	Toxiska halter ej bestämda.
Lantan (i form av La ₂ (CO ₃) ₃ och LaCl ₃).	Damment m.fl., (2005). <i>Evaluation of the potential genotoxicity of the phosphate binder lanthanum carbonate.</i> Mutagenesis vol 20, sid 29-37.	Lantankarbonat studerades med avseende på potentiell genotoxicitet genom en rad in vitro-försök i närvaro och frånvaro av postmitokondriell fraktion (S9). Potentiell genotoxicitet och clastogenicitet hos lantankarbonat/-klorid studerades också in vivo.	Ingen mutagen verkan sågs i analys av bakterier (Salmonella typhimurium TA1535, TA1537, TA1538, TA98, TA100 och TA102. E. coli WP2 uvrA och WP2 uvrA pkm101). Inga effekter sågs avseende HGPRT-mutation i försök med äggceller från kinesisk hamster i närvaro av S9. Författarna drog slutsatsen att lantan inte är genotoxiskt.	Ingen genotoxisk verkan observerades.
Neodym (i form av Nd ₂ O ₃) och praseodym (i form av Pr ₆ O ₁₁). Bönplanta (<i>Vicia faba</i>)	Jha och Singh (1994). <i>Clastogenicity of lanthanides - induction of micronuclei in root tips of Vicia faba.</i> Mutation Research vol 322, sid 169-172.	Den klastogena (och därmed genotoxiska) potentialen hos praseodym och neodym undersöktes genom att studera frekvens i mikrokärnbildning i rotceller hos bönplantor (<i>Vicia faba</i>).	Båda ämnena visade sig ge en signifikant ökning i mikrokärnbildningsfrekvens hos bönplantornas rotceller, vilket indikerar att ämnena är klastogena för rotcellerna hos organismen i fråga.	Ändpunkt: ökad frekvens i bildning av mikrokärnor hos plantans rotceller. LOEC för båda elementen = 1 g/l (0,1 %) i försökslösning.

element och organism	referens	syfte med studie	huvudsakliga resultat	ändpunkt och toxikologisk data
En blandning av REEs nitrater och klorider användes, bland annat lantanklorid, ceriumnitrat, neodymklorid och yttriumnitrat. Försök gjordes också med varje ämne för sig. Försöksorganism var den encelliga algen <i>Skeletonema costatum</i> .	Tai m.fl. (2010). <i>Biological toxicity of lanthanide elements on algae</i> . Chemosphere vol 80, sid 1031-1035.	Studie av lantaniders ekotoxicitet gentemot encelliga alger (<i>Skeletonema costatum</i>).	Alla enskilda ämnen hade liknande toxiska effekter gentemot den encelliga algen <i>Skeletonema costatum</i> . En blandad lösning innehållande lika andel av varje ämne observerades ha samma hämmande verkan på algen som varje enskild lantanid vid samma totalhalt. Detta är unikt jämfört med andra grupper i det periodiska systemet påpekade författarna, och spekulerade därför i om den encelliga algen saknade förmåga att skilja på de kemiskt närbesläktade lantaniderna.	Ändpunkt: tillväxthastighet. 96 h-EC ₅₀ för lantanklorid = 4,1 mg La/l (29,19 µM). 96 h-EC ₅₀ för ceriumnitrat = 4,2 mg Ce/l (29,68 µM). 96 h-EC ₅₀ för neodymklorid = 4,4 mg Nd/l (30,34 µM). 96 h-EC ₅₀ för yttriumnitrat = 3,84 mg Y/l (43,21 µM). 96 h-EC ₅₀ för en blandning av REE = 30,32 µM.
En blandning av REE. Marklevande bakterier, svampar och aktinomyceter.	Tang m.fl. (2004). <i>Ecological effects of low dosage mixed REEs accumulation on major soil microbial groups in a yellow cinnamon soil</i> . Ying Yong Sheng Tai Xue Bao vol, 15(11), sid 2137-2141.	Studie av ekotoxiska effekter på större mikroorganismgrupper i mark, vid låga halter av blandade REE. Jorden som studerats kallas i Kina för ”yellow cinnamon soil” vilken bland annat karakteriseras av ett stort lerinnehåll.	De olika ämnena gav i tur och ordning effekt av stimulering, hämning och återstimulering på bakterier och aktinomyceter. En kontinuerlig stimulering av marksvampar observerades. Vid halten 150 mg/kg TS observerades en betydande ändring i populationsstruktur hos gramnegativa bakterier, vitsporer och penicillium. Studien föreslog ett EC ₅₀ -värde på 30 mg/kg som det kritiska värdet för en totalhalt av REE i den aktuella jordtypen.	Ändpunkt: bevarande av sammansättning av markmikrobsamhället. EC ₅₀ ≈ 10–30 mg/kg TS för totalhalt av blandade REE i aktuell jord.
Lantan, <i>Caenorhabditis elegans</i> (marklevande nematod)	Tatara, Newman, McCloskey, Williams (1998). <i>Use of ion characteristics to predict relative toxicity of mono-, di- and trivalent metal ions: Caenorhabditis elegans LC50</i> . Aquat. Toxicol. vol 42, sid 255-269.	Studien testade hypotesen om REEs akuttoxicitet (försökstid 24 h) gentemot <i>C. elegans</i> kunde förutsäga utifrån kemiska egenskaper som första hydrolyskonstanten och kovalent index ($\chi_m^2 r$).	En tvåvariabel modell som omfattade första hydrolyskonstanten och kovalent index var den modell som bäst beskrev den observerade toxiciteten ($r^2 = 0,85$). Tatara m.fl. (1998) drog därmed slutsatsen att REEs kemiska egenskaper kan användas för att förutsäga metallernas toxicitet. Anm. Detta är även i linje med resultat som presenterades av Weltje (2003), se avsnitt 1.2 under bilaga A.	Ändpunkt: mortalitet. 24 h-LC ₅₀ = 1352 mg/l (9,73 mM) avseende totalhalt, 9,54 mM avseende fria joner. Försök utfört i 0,3 % NaCl + KCL.

element och organism	referens	syfte med studie	huvudsakliga resultat	ändpunkt och toxikologisk data
Lantan (La(OH) ₃), <i>Tubifex tubifex</i> (sedimentlevande ringmask i sjöar och vattendrag).	Khargarot (1991). <i>Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm Tubifex tubifex (Muller)</i> . Bull. Environ. Contam. Toxicol. vol 46, sid 906-912.	Försöksorganismen som användes för studien var den sedimentlevande ringmasken <i>Tubifex tubifex</i> , vilken är vanligt förekommande i akvatiska miljöer. Tidigare studier (AUSTON, R.J., 1973) har visat att masken är en användbar indikator för akvatisk förorening. Masken beskrivs som en viktig del av den akvatiska näringskedjan. Syftet med studien var därför att undersöka bland annat lantans toxicitet gentemot försöksorganismen.	Se toxiska halter i kolumn till höger.	Ändpunkt: mortalitet. 24 h-LC50 = 33,50 mg/l 48 h-LC50 = 33,50 mg/l 96 h-LC50 = 29,38 mg/l

Bilaga Ab. Generella riktvärden för REE i sötvatten, sötvattensediment och mark

Nederländska RIVM har tagit fram generella nederländska riktvärden för Ce, La, Nd, Pr och Y i sötvatten och sötvattensediment samt för Ce i mark (Kalf m.fl., 2000) (tabell Ab1–Ab3). Två typer av generella riktvärden gavs, MPC-värden ("maximum permissible concentrations") och NC-värden ("negligible concentrations"). MPC-värdena erhöles som summan av bakgrundshalt (C_b) och beräknat maximalt tillåtet tillskott (MPA, "maximum permissible addition"); $MPC = MPA + C_b$. NC-värdena erhöles vidare som $NC = C_b + MPA/100$, där $MPA/100$ även kallas NA (negligible addition).

Tabell Ab1. Nederländska generella riktvärden för de fem aktuella REE i sötvatten, samt för Ce även i mark. Tabellen visar maximalt tillskott till bakgrundshalt (MPA), bakgrundshalt (C_b) och så kallad maximalt tillåten koncentration (MPC). Från Kalf m.fl. (2000).

element	sötvatten ($\mu\text{g/l}$)			mark ^b (mg/kg TS)		
	MPA	C_b	MPC	MPA	C_b	MPC
La	10	0,08 ^a	10,1			
Ce	22,0	0,13 ^a	22,1	44	9,0	53
Pr	9	0,08 ^a	9,1			
Nd	1,4	0,39 ^a	1,8			
Y	6,2	0,22 ^a	6,4			

^a anger detektionsgräns

^b riktvärde för Ce i mark beräknade utifrån $K_d = 2\ 000\ \text{l/kg TS}$, rapporterat i Coughtrey och Thorne (1983).

Tabell Ab2. Riktvärden för sötvattensediment framtagna av RIVM (Kalf m.fl., 2000).

element	sötvattensediment (mg/kg TS)			
	$\log K_d$ (sed/vatten) ¹ (l/kg TS)	MPA	C_b	MPC
La	5,67	4,7	0,039	4,7
Ce	5,93	18,7	0,069	18,8
Pr	5,81	5,8	0,008	5,8
Nd	5,71	7,2	0,036	7,5
Y	5,35	1,4	0,017	1,4

¹ K_d -värden från Stronkhortst och Yland (1998) användes för att ta fram riktvärdena.

Tabell Ab3. Så kallade försumbara koncentrationer (NC) och försumbara tillskott till bakgrundshalt (NA) för Ce, La, Nd, Pr och Y i sötvatten, sötvattensediment och mark. Riktvärden framtagna av RIVM (Kalf m.fl., 2000).

element	sötvatten (µg/l)		sötvattensediment (mg/kg TS)		mark (mg/kg TS)	
	NA	NC	NA	NC	NA	NC
La	0,10	0,18	46,8	83,6		
Ce	0,22	0,35	187,3	256,2	0,440	9,4
Pr	0,09	0,17	58,1	66,1		
Nd	0,014	0,40	7,2	43,2		
Y	0,062	0,28	13,9	30,7		

Halter av andra REE associerade till ekotoxikologiska risker i sötvatten bedöms vidare ligga inom samma storleksordning (Kalf m.fl., 2000). Detta argumenteras utifrån REEs kända toxiska verkningsmekanismer.

Bilaga Ac. Biokoncentrationsfaktorer för aktuella REE

Tabell Ac1. Biokoncentrationsfaktorer (BCF) för REE. Sammanställning av data gjord av Kalf m.fl. (2000) och IAEA (2004).

element	art/organismgrupp	sötvatten/ marint vatten	BCF, enhet l/kg färskvikt för faktorer baserade på lösta halter, enhetslös för faktorer baserade på totalhalter i mark eller sediment)	referens
RIVM-rapport av Kalf m.fl. (2000)				
Ce, La, Nd, Pr	karp, muskel	s	0,22–1,10	1)
	karp, skelett	s	3,66–8,11	1)
	karp, gälar	s	11,2–18,8	1)
	karp, interna organ	s	634–978	1)
Ce, La, Nd	mollusker	s/m	15 000–50 000	2)
	maskar	s/m	8 000–120 000	2)
	kräftdjur	s/m	10 000–40 000	2)
Y	märkräfta	s/m	7 413	3)
La	märkräfta	s/m	28 840	3)
Ce	märkräfta	s/m	48 978	3)
Pr	märkräfta	s/m	38 905	3)
Nd	märkräfta	s/m	29 512	3)
REE	grödor	-	0,1–10	4)
	vattenväxter	-	10–1 000 000	5)
	vilda landväxter	-	100–36 000	6)

1) Sun m.fl., 1996, hel fisk exponerad för Ce (0,27 µg/l), La (0,30 µg/l), Nd (0,29 µg/l), Pr (0,06 µg/l), 2) Tijink och Yland (1998), fältdata 3) Stronkhorst och Yland (1998), BCF-värden baserade på halter i porvatten, fältdata, 4) Rikken, 1995, litteraturstudie, baserat på totalhalter i mark. 5) Van Dijk-Looyard och Montziaan (1986) 6) Weltje, 1998, litteraturstudie, behandlad data, baserat på halter i näringslösning eller marklösning.

Tabell Ac2. Biokoncentrationsfaktorer (l/kg färskvikt) för sötvattenorganismer avseende cerium och lantan (IAEA, 2010).

element	sötvattenorganismer	antal studier	medelvärde (l/kg färskvikt)	minvärde (l/kg färskvikt)	maxvärde (l/kg färskvikt)
Ce	evertebrater	2	$4,3 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^2$
La	evertebrater	2	$3,5 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^2$

Tabell Ac3. Biokoncentrationsfaktorer (l/kg färskvikt) för fiskvävnad hos sötvattenlevande fisk (IAEA, 2010).

element	fisk, hela kroppen					fiskmuskel				
	antal studier	medelvärde (l/kg färskvikt)	geom. st. avvikelse	min	max	antal studier	medelvärde (l/kg färskvikt)	geom. st. avvikelse	min	max
Ce	90	$1,2 \cdot 10^1$	$2,7 \cdot 10^0$	$3,0 \cdot 10^0$	$1,1 \cdot 10^2$	71	$2,5 \cdot 10^1$	$9,5 \cdot 10^0$	$9,0 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^3$
La	102	$1,6 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^0$	$3,6 \cdot 10^0$	$3,4 \cdot 10^2$	74	$3,7 \cdot 10^1$	$4,9 \cdot 10^0$	$1,1 \cdot 10^0$	$6,6 \cdot 10^2$
Y	12	$3,1 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^0$	$1,1 \cdot 10^1$	$6,2 \cdot 10^1$	19	$4,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^0$	$4,5 \cdot 10^0$	$1,2 \cdot 10^2$

Tabell Ac4. Biokoncentrationsfaktorer (dimensionslösa) från jord till växt i tempererat klimat (IAEA, 2010). Faktorerna är dimensionslösa då de är baserade på totalhalter i mark och torrvikthalt i växten. Vidare förutsätter värdena att stationärt tillstånd (jämvikt) hunnit uppnås. Engelskans ”loam” motsvarar ungefär silt med inslag av lera, sand och organiskt material.

REE	växtgrupp	växtedel	jordtyp	antal studier	medelvärde /värde	geom. st. avvikelse dividerat med st. avvikelse	min	max
Ce	spannmål	korn	alla	20	$3,1 \cdot 10^{-3}$	3,7	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
			sand	5	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2,6	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
			eng. loam	7	$2,8 \cdot 10^{-3}$	3,3	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
			lera	6	$1,6 \cdot 10^{-3}$	4,1	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
			organisk	1	$8,0 \cdot 10^{-4}$			
		stjälkar och skott	alla	13	$3,9 \cdot 10^{-2}$	5,5	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$
			sand	4	$2,8 \cdot 10^{-1}$	2,5	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$
			eng. loam	6	$7,0 \cdot 10^{-3}$	2,4	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
			lera	3	$3,0 \cdot 10^{-3}$	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
	bladgrönsaker	blad	alla	1	$6,0 \cdot 10^{-3}$			
	baljväxter	frön och skida	alla	2	$1,3 \cdot 10^{-2}$		$6,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
			sand	1	$2,0 \cdot 10^{-2}$			
			eng. loam	1	$6,0 \cdot 10^{-3}$			
	rotfrukter	rötter	alla	1	$6,0 \cdot 10^{-3}$			
	knölar, rotknölar (eng. tubers)	knölar	alla	1	$4,0 \cdot 10^{-3}$			
	gräs	stjälkar och skott	eng. loam	2	$2,0 \cdot 10^{-2}$		$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
	baljväxtfoder	stjälkar och blad	eng. loam	4	$8,0 \cdot 10^{-3}$	2,1	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
	betesmark	stjälkar och skott	alla	10	$3,7 \cdot 10^{-1}$	5,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	3,5
			sand	1	$9,6 \cdot 10^{-1}$			
eng. loam			4	$4,0 \cdot 10^{-1}$	3,3	$1,2 \cdot 10^{-1}$	1,2	
lera			3	$2,9 \cdot 10^{-1}$	3,3	$1,4 \cdot 10^{-1}$	1,2	
organisk			1	3,5				
La	spannmål	korn	alla	1	$2,0 \cdot 10^{-5}$			
	majs	stjälkar och skott	alla	2	$8,8 \cdot 10^{-5}$		$7,6 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$
	bladgrönsaker	blad	alla	7	$5,7 \cdot 10^{-3}$	2,7	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	icke-bladiga grönsaker	frukt, grönsakshuvuden, bär, knoppar	alla	2	$6,0 \cdot 10^{-3}$		$5,9 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
	baljväxter	frön och skidor	alla	4	$4,2 \cdot 10^{-4}$	3,0	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	rotfrukter	rötter	alla	9	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,7	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
	knölar	knölar	alla	8	$3,9 \cdot 10^{-4}$	3,7	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	gräs	stjälkar och skott	alla	4	$1,8 \cdot 10^{-5}$	2,3	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$

REE	växtgrupp	växtedel	jordtyp	antal studier	medelvärde /värde	geom. st. avvikelse dividerat med st. avvikelse	min	max
La	betesmark	stjälkar och skott	alla	1	$2,0 \cdot 10^{-2}$			
Nd	ej specificerat		alla	1	$2,0 \cdot 10^{-2}$			
Pr	spannmål	korn	alla	1	$2,0 \cdot 10^{-2}$			
	bladgrönsaker	blad	alla	1	$2,0 \cdot 10^{-2}$			
	rotfrukter	rötter	alla	1	$2,0 \cdot 10^{-2}$			
Y	spannmål	korn	alla	5	$5,0 \cdot 10^{-4}$			
	bladgrönsaker	blad	alla	1	$2,0 \cdot 10^{-3}$			
	icke-bladiga grönsaker	frukt, grönsakshuvuden, bär, knoppar	alla	1	$2,0 \cdot 10^{-3}$			
	rotfrukter	rötter	alla	1	$2,0 \cdot 10^{-3}$			
	knölar (eng. tubers)	knölar (eng. tubers)	alla	1	$1,0 \cdot 10^{-3}$			
	betesmark	stjälkar och skott	alla	1	$5,0 \cdot 10^{-3}$			

Tabell Ac5. Dimensionslösa biokoncentrationsfaktorer (BCF) för radioaktivt Ce från jord till frukt i tempererat klimat (IAEA, 2010). Faktorerna är definierade som kvoten mellan radioaktivitet per färskvikt frukt och radioaktivitet per torrsubstansvikt jord (Bq per färskvikt frukt/Bq per torrsubstansvikt jord). Värdena förutsätter att stationärt tillstånd (jämvikt) hunnit uppnås.

element	växtgrupp vars halter i frukt studerats	jordtyp	antal studier	BCF, medelvärde/värde (dimensionslös)
Ce	större träd	ospecificerat	2	$5,3 \cdot 10^{-4}$
Ce	örtartade växter	ospecificerat	1	$3,0 \cdot 10^{-4}$

Bilaga B. Fördelningskoefficienter (K_d) för REE i mark

Tabell B1. K_d -värden (l/kg) för cerium, lantan och yttrium i olika jordar. Data från Coughtrey och Thorne (1983) och IAEA (2010). Engelskans "loam plus clay" motsvarar ungefär silt med inslag av sand, organiskt material och en ganska betydande andel lera.

	jordtyp	antal studier	medelvärde (l/kg)	geometrisk standard-avvikelse	minvärde (l/kg)	maxvärde (l/kg)
IAEA (2010)						
Ce	alla	11	$1,2 \cdot 10^3$	5,1	$1,2 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^4$
	sand	3	$4,0 \cdot 10^2$	1,2	$3,2 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^2$
	eng. loam plus clay	7	$1,8 \cdot 10^3$	6,4	$1,2 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^4$
	organisk	1	$3,00 \cdot 10^3$	-	-	-
La	ospecificerat	1	$5,3 \cdot 10^3$	-	-	-
Y	alla	7	$4,7 \cdot 10^1$	4,0	$1,0 \cdot 10^1$	$3,8 \cdot 10^2$
	mineraljord	5	$2,2 \cdot 10^1$	1,9	$1,0 \cdot 10^1$	$4,7 \cdot 10^1$
	organisk	2	$3,2 \cdot 10^2$	-	$2,6 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^2$
Coughtrey och Thorne (1983)						
Ce	ej specificerat	1	2 000			

Bilaga C. Fördelningskoefficienter (K_d) för fördelning mellan suspenderat material och ytvatten

I tabell C1 visas K_d -värden för fördelning av cerium mellan suspenderat material och sötvatten, enligt datasammanställning i IAEA (2004).

Tabell C1. K_d -värden (l/kg) för cerium i sötvatten, för fördelningen suspenderat material/vatten. Datakällorna är en blandning av fält-, adsorptions- och desorptionsförsök. Datasammanställning av IAEA (2004).

element	antal studier	geometriskt medelvärde	geometrisk standardavvikelse	minvärde	maxvärde
Ce	15	$2,2 \cdot 10^5$	2,9	$4,2 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^6$

För lantanider i allmänhet har det rapporterats att $\log K_{d \text{ (partiklar/vatten)}}$ i sötvattendrag varierar kring 3 (Maas och Botterweg, 1993). Ett annat allmänt värde som uppgetts för fördelningen i sötvatten är $K_{d \text{ (partiklar/vatten)}} = 5 \cdot 10^5$ l/kg, det vill säga $\log K_{d \text{ (partiklar/vatten)}} \approx 5,7$ (Teaf m.fl., 2004).

Bilaga D. Fördelningskoefficienter (K_d) för fördelning mellan sediment och porvatten/ytvatten

Inga K_d -värden avseende fördelningen sediment/porvatten i sötvattenmiljö har påträffats i litteraturen. Mätning av fördelning mellan sediment och porvatten i nederländsk bräckvattenmiljö gjordes av Tjink och Yland (1998). För cerium, praseodym och neodym erhöles $\log K_d (\text{sed/porvatten}) = 6$. Några värden för yttrium och lantan redovisades ej.

Stronkhorst och Yland (1998) observerade skillnader mellan K_d -värden erhållna i laborieförsök och K_d -värden beräknade utifrån fältmätningar. Detta gällde både fördelningen sediment och dess porvatten samt sediment och ytvatten. Se tabell D1 och D2.

Generellt är K_d -värdena för fördelningen sediment/porvatten höga för REE jämfört med metaller som koppar, zink, kadmium och bly. Värdena för dessa "tungmetaller" ligger typiskt mellan 2,5–4 avseende $\log K_d (\text{sed/porvatten})$ (Kalf m.fl., 2000). En annan allmän notering är att halten av lösta REE i sedimentens porvatten är högre än i omgivande ytvatten på grund av det lägre pH-värdet i porvattnet (Weltje m.fl., 2002). Undantaget från detta kan vara cerium på grund av dess förmåga att också förekomma fyrvärt (Weltje m.fl., 2002).

Tabell D1. $\log K_d$ -värden (l/kg), erhållna från fältförsök, för fördelningarna sediment/porvatten och sediment/vatten avseende REE i bräckvattenmiljö (Stronkhorst och Yland, 1998). Vid bestämning av fördelning sediment/vatten betraktades de lösta halterna i vattnet ovan sedimenten. Vid bägge bräckvattenförsöken användes filtrering vid 0,45 μm .

element	$\log K_d$ (l/kg) för sediment/porvatten avseende bräckt vatten, fältförsök	$\log K_d$ (l/kg) för sediment/ytvatten avseende bräckt vatten, fältförsök
La	6,37	5,67
Ce	6,31	5,93
Pr	6,34	5,81
Nd	6,27	5,71
Y	6,04	5,35

Tabell D2. $\log K_d$ -värden (l/kg TS), erhållna från laborieförsök, för fördelningarna sediment/porvatten och sediment/vatten avseende REE i bräckvattenmiljö (Stronkhorst och Yland, 1998). Vid bestämning av fördelning sediment/vatten betraktades de lösta halterna i vattnet ovan sedimenten. Vid båda försöken användes filtrering vid 0,45 μm .

element	$\log K_d$ (l/kg TS) för sediment/porvatten avseende bräckt vatten, laborieförsök	$\log K_d$ (l/kg TS) för sediment/ytvatten avseende bräckt vatten, laborieförsök
La	4,85	5,52
Ce	4,94	5,78
Pr	4,87	5,69
Nd	4,86	5,67
Y	4,65	5,18

Bilaga E. Bilder på provgropar



Figur E1. Provgrop 1401. De gula och vita graderingarna på tumstocken i den vänstra bilden svarar mot 0,10 meter vardera. Den högra bilden visar lysimetrarnas placering.



Figur E2. Provgrop 1402 och dess placering av lysimetrar.



Figur E3. Provgrop 1403 och placering av dess lysimetrar. De gula och vita graderingarna på tumstocken svarar mot 0,10 m vardera.



Figur E4. Provgrop 1404 och dess placering av lysimetrar. De två nedre provtagarna var vid installationstillfället belägna under grundvattenytan i bildens nederkant. De gula och vita graderingarna på tumstocken svarar mot 0,10 m vardera.



Figur E5. Provgrop 1410 och dess placering av lysimetrar. De gula och vita graderingarna på tumstocken svarar mot 0,10 m vardera.

Bilaga F. Metod för oxalatextraktion

Oxalate-extractable Fe, Al, Si, Ti

Method description

Jon Petter Gustafsson, KTH, 2002-12-03

Materials:

- Ammonium oxalate, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dilute to 0.2 M.
- Oxalic acid, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dilute to 0.2 M.
- 250 ml clean polyethylene bottles
- 40 ml polypropylene centrifuge tubes
- 20 ml plastic containers (Scintillation containers), 2 for each sample
- Disposable plastic syringes
- Single – use 0.2 μm
- Filters (Sartorius Minisart)

Procedure:

1. Mix the ammonium oxalate and oxalic acid solutions to give a solution with pH 3.0. To 5 L ammonium oxalate, this requires about 3.8 L oxalic acid. This mixture should be stored in the dark for a maximum of one week.
2. Add exactly 1.00 g samples to a 250 ml polyethylene bottle.
3. Mix with 1000 ml 0.2 M oxalate solution (pH 3.0) and place in a shaker.
4. Equilibrate the suspension for 4 hours in the DARK to prevent photochemical induced dissolution of crystalline Fe phases. Afterwards, take out the bottle from the shaker. Then add about 30 ml of the suspension to a centrifuge tube.
5. Centrifuge at 4000 rpm for at least 15 min. Transfer the centrifuged supernatant to a 20 ml plastic container. The lid should be tightly capped. The extract can be stored in the cold (1-8 °C) for about a month.
6. Filter and dilute the extract 5 times by using a plastic syringe with a single use Sartorius filter attached to it. To 2.53 g filtered solution, add 10 ml deionized water to give a five-fold dilution. Store the diluted, filtered extracts in the cold until analysis.

What do I get?

Oxalate extracts all surface-reactive Al, i.e. organically complexed Al, allophane/imogolite, other non-crystalline inorganic Al phases. For Fe, the method extracts less crystalline phases, mostly ferrihydrite. If the extraction takes place in daylight, magnetite will be quickly dissolved, as well as some of the goethite. Extracted Si is generally dominated by Si dissolved from aluminosilicates; in particular allophane and imogolite, which are almost completely dissolved. Biogenic silica is not dissolved by oxalate. For Ti, the forms are unknown.

Bilaga G. Analysresultat för jordprov

Tabell G1. Totalhalter och geokemiskt aktiva fraktioner inom parentes av REE, Cu och Fe. De geokemiskt aktiva fraktionerna av REE och koppar bestämdes genom extraktion med 0,1 M HNO₃ medan geokemiskt aktivt Fe bestämdes genom extraktion med 0,2 M oxalatlösning. Den geokemiskt aktiva fraktionen av Fe är inkluderat som ett mått på halt ferrihydrit i anrikningssanden.

prov	1401A	1402A	1402B	1410A	median (n = 4)	median samtliga tagna jordprov (n = 16)
[mg/kg TS]						
Ce	972 (67)	1040 (99)	760 (87)	1320 (37)	1006 (77)	918
La	635 (45)	698 (64)	481 (60)	819 (21)	667 (53)	610
Nd	376 (26)	400 (38)	315 (35)	504 (17)	388 (30)	357
Pr	108 (6,6)	115 (9,9)	87 (9,3)	148 (4)	112 (8)	102
Y	236 (12)	251 (14)	249 (17)	224 (5,4)	243 (13)	245
Cu	283 (55)	342 (53)	30 (12)	362 (15)	313 (34)	202
[g/kg TS]						
Fe	99 (8,0)	115 (10)	103 (9,2)	138 (11)	109 (9,8)	

Tabell G2. De geokemiskt aktiva fraktionernas andelar (%) av provernas totalhalter avseende REE, Cu och Fe.

prov	1401A	1402A	1402B	1410A	median
Ce	6,9	9,5	11	2,8	8,2
La	7,1	9,2	13	2,6	8,1
Nd	6,9	9,5	11	3,3	8,2
Pr	6,2	8,7	11	2,8	7,4
Y	4,9	5,7	6,7	2,4	5,3
Cu	19	15	40	4	17
Fe	8	9	9	8	9

Bilaga H. Halter i mark- och grundvatten

Tabell H1. Markvattenhalter av REE, DOC och sulfat avseende provperioden 21/5–10/6. n = 10.

prov	1401A	1401B	1402A	1402B	1403A	1403B	1404A	1404B	1410A	1410B
[µg/l]										
Ce	3,8	0,53	19	367	277	485	242	364	151	519
La	2,4	1,0	14	222	176	315	168	241	81	326
Nd	2,0	0,41	6,7	358	106	184	84	137	75	214
Pr	0,47	0,11	1,8	79	28	50	23	37	18	55
Y	4,5	0,82	212	740	81	154	59	73	41	99
[mg/l]										
DOC	2,0	0,60	20	53	1,1	< 0,50	1,3	1,3	10	3,9
SO ₄	78	90	52	60	63	114	70	83	64	156

Tabell H2. Markvattenhalter av REE, DOC och sulfat i prov avseende perioden 11/6–24/6. n = 7.

prov	1401B	1403A	1403B	1404A	1404B	1410A	1410B
[µg/l]							
Ce	1,1	361	511	526	383	44	249
La	1,8	220	329	327	229	25	171
Nd	0,82	141	203	216	125	21	89
Pr	0,23	40	57	60	39	5,4	26
Y	1,5	104	161	102	66	11	58
[mg/l]							
DOC	< 0,50	0,96	< 0,50	0,86	0,85	12	3,7
SO ₄	96	70	102	61	91	73	138

Tabell H3. pH och markvattenhalter av REE, DOC och sulfat i prov avseende perioden 9/8–14/8. n = 6.

prov	1401B	1403A	1403B	1404A	1404B	1410B
pH	6,5	3,7	3,7	4,0	4,2	4,1
[µg/l]						
Ce	4,3	730	741	355	459	1460
La	6,1	452	466	241	320	905
Nd	2,7	292	285	122	184	631
Pr	0,77	80	79	34	50	170
Y	3,9	201	223	74	86	237
[mg/l]						
DOC	< 0,50	< 0,50	< 0,50	0,75	0,69	*
SO ₄	189	112	124	76	86	*

*Ej analyserat på grund av otillräcklig provvolym.

Tabell H4. pH och uppmätta halter av REE, svavel och DOC i grundvattenprov tagna 20–21/5. GV_{ref} betecknar det grundvattenrör som utgör referens. De fetmarkerade grundvattenrören är korresponderande till provgroparna för jord- och markvattenprovtagning (med anmärkning att grundvattenrör 1402 är placerat på en ovegeterad plats till skillnad från den relativt närliggande provgropen 1402). n = 12.

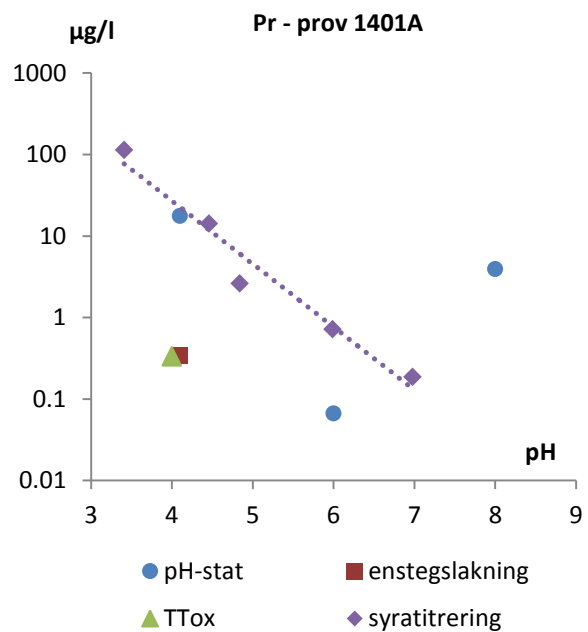
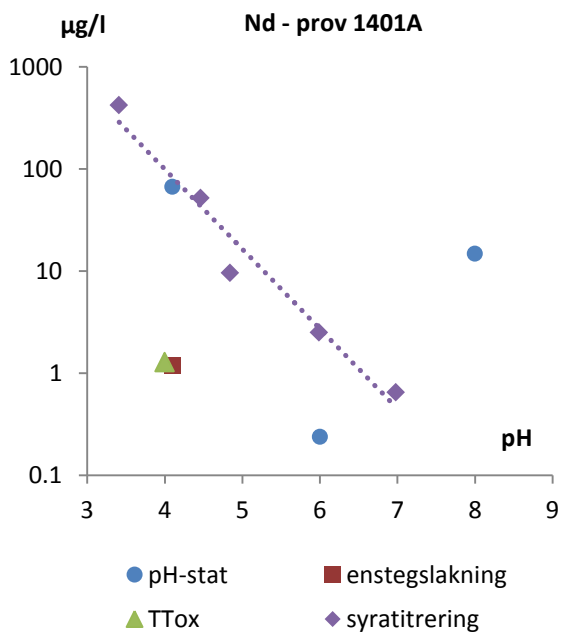
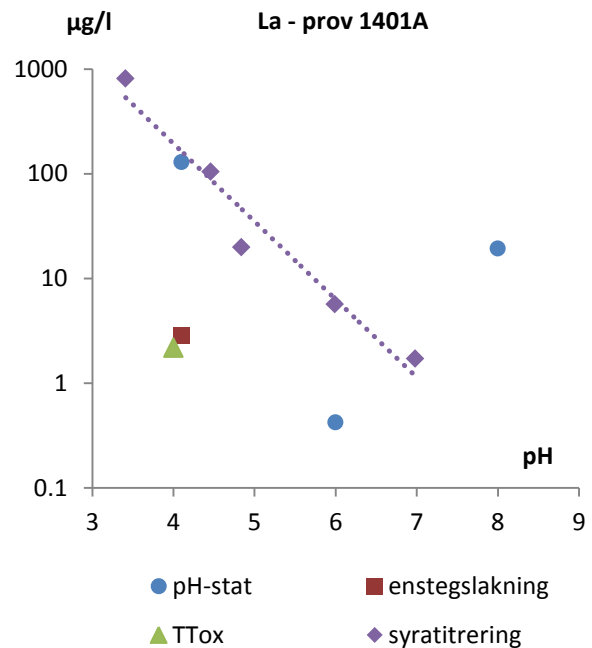
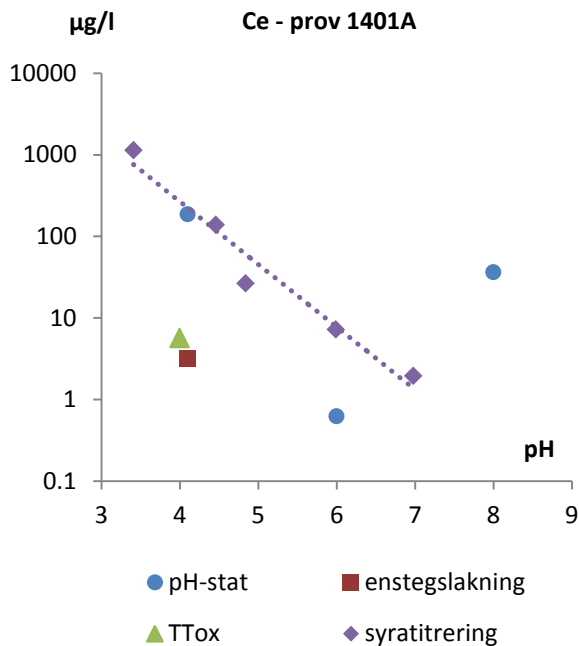
prov-punkt	1401	1402	1403	1404	1405	1406	GV1	GV2	GV4	GV5	GV6	GV _{ref}
pH	4,3	5,1	5,8	6,2	6,8	6,2	5,6	4,4	4,1	6,6	4,7	6,6
[µg/l]												
Ce	1310	2310	34	13	12	6,4	95	78	9230	1,3	147	4,6
La	878	1530	25	10	7,5	4,4	64	50	5790	1,2	91	1,9
Nd	530	927	12	3,9	4,8	3,7	33	28	3810	0,59	60	1,1
Pr	140	243	3,4	1,1	1,3	0,92	9,5	7,9	990	0,14	16	0,28
Y	255	490	10	2,2	2,7	3,1	19	15	1730	0,43	25	0,97
[mg/l]												
S	78	70	6,0	50	9,1	1,6	11	18	417	47	16	21
DOC	<0,50	<0,50	0,66	<0,50	0,82	5,6	<0,50	<0,50	<0,50	0,56	<0,50	2,2

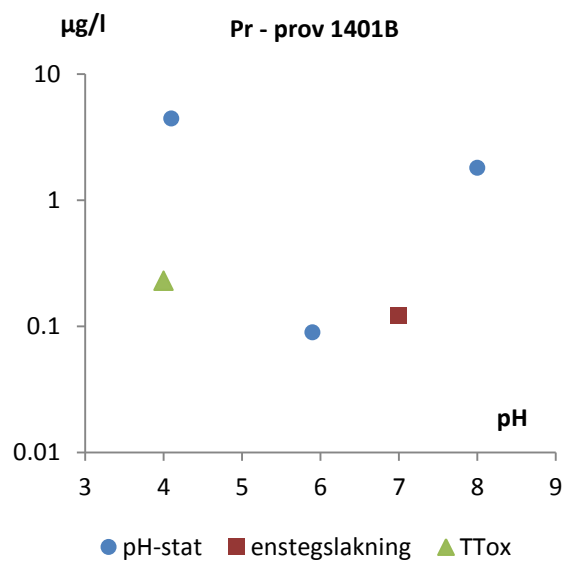
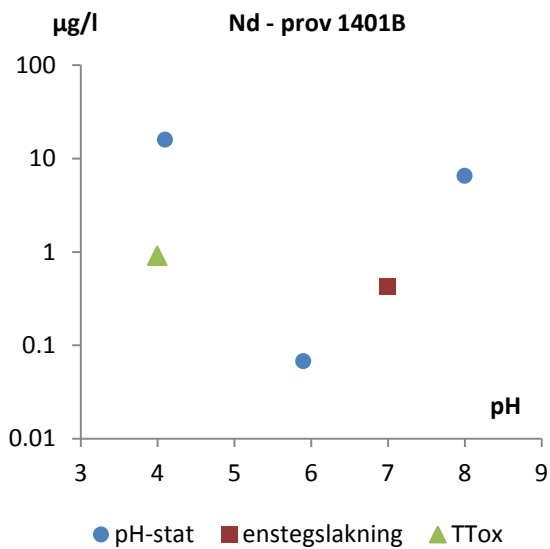
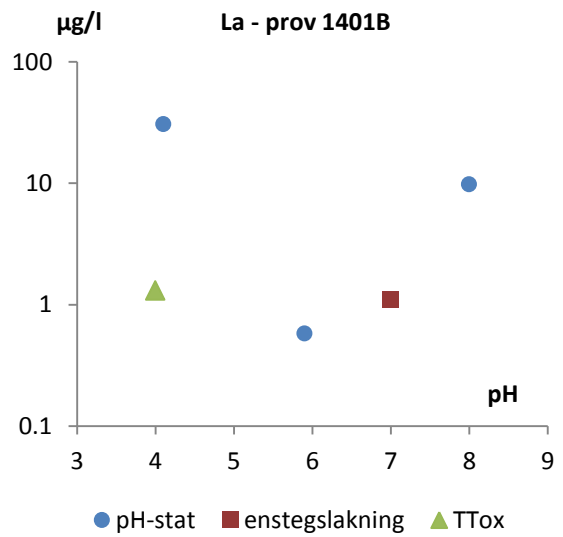
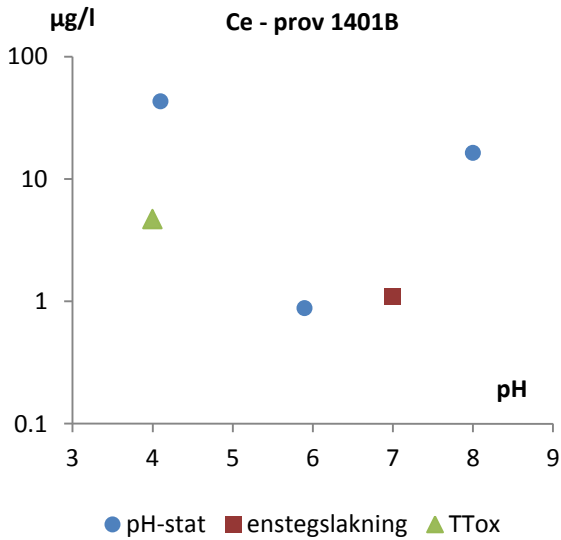
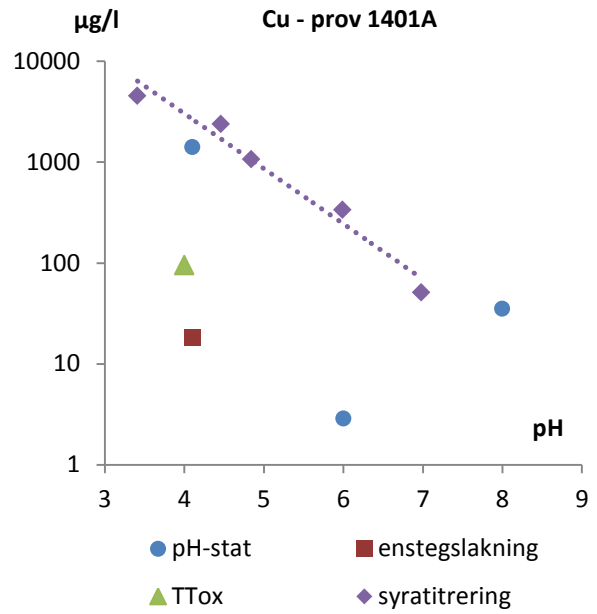
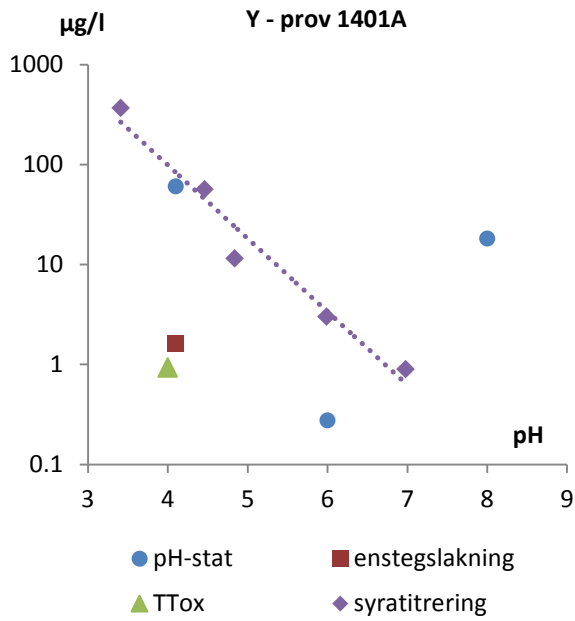
Tabell H5. pH och uppmätta halter av REE, svavel och DOC i grundvattenprov tagna 26–28/8. GV_{ref} betecknar det grundvattenrör som utgjorde referens. De fetmarkerade grundvattenrören är korresponderande till provgroparna för jord- och markvattenprovtagning (med anmärkning att grundvattenrör 1402 är placerat på en ovegeterad plats till skillnad från den relativt närliggande provgropen 1402). n = 13.

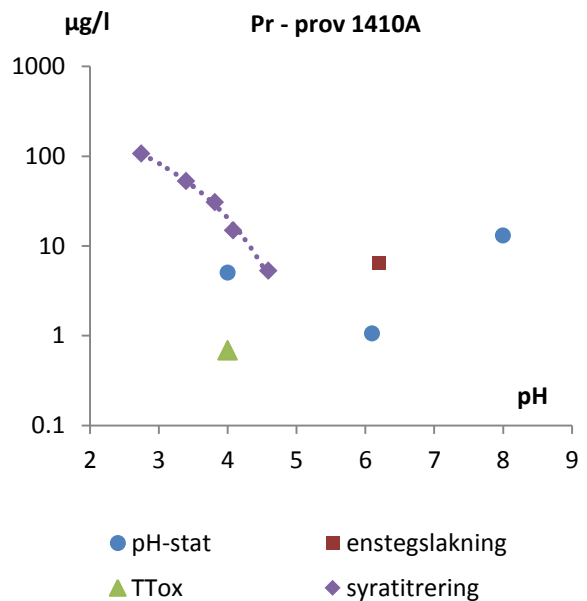
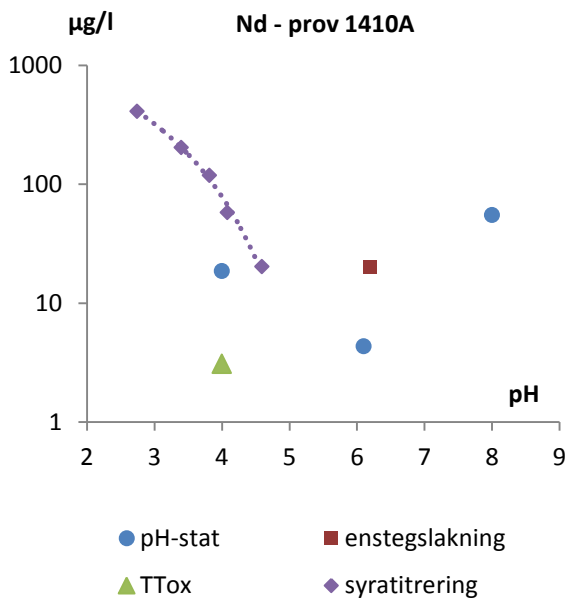
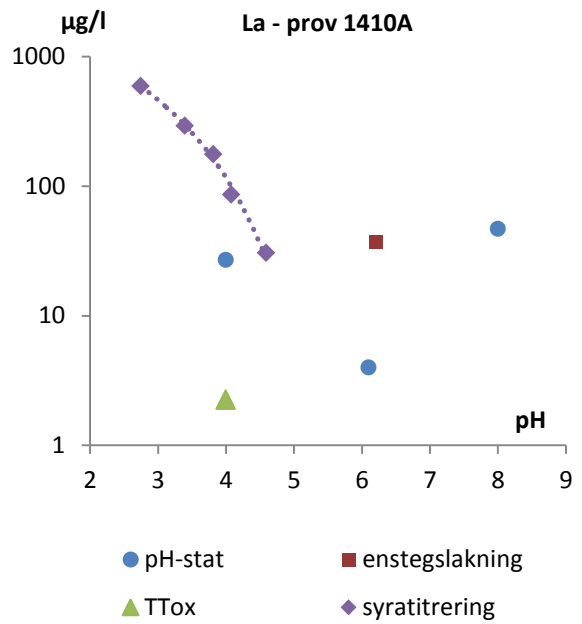
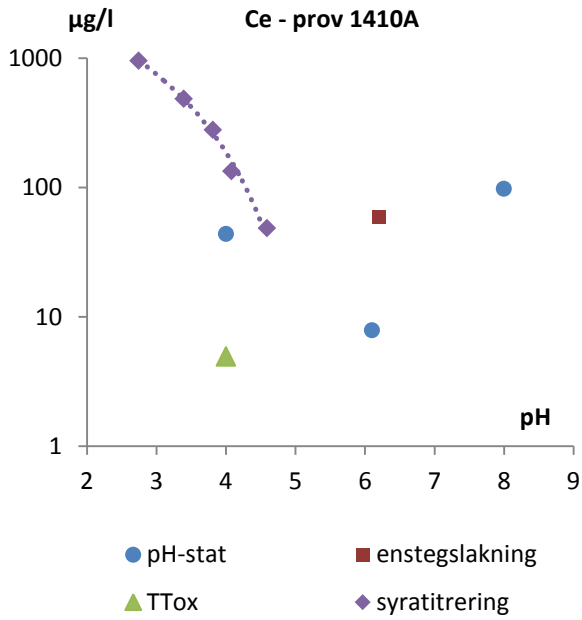
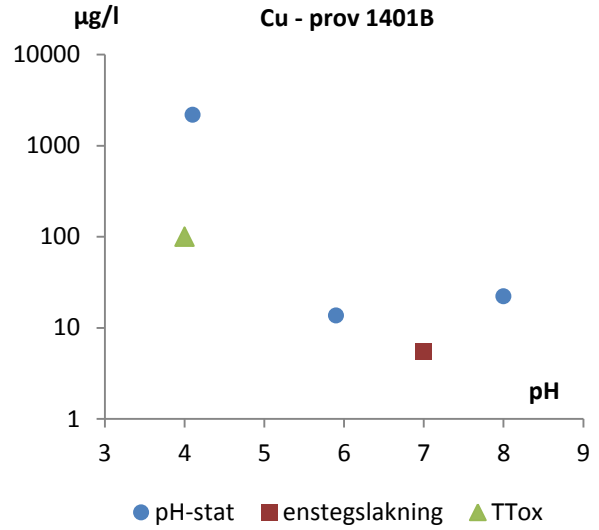
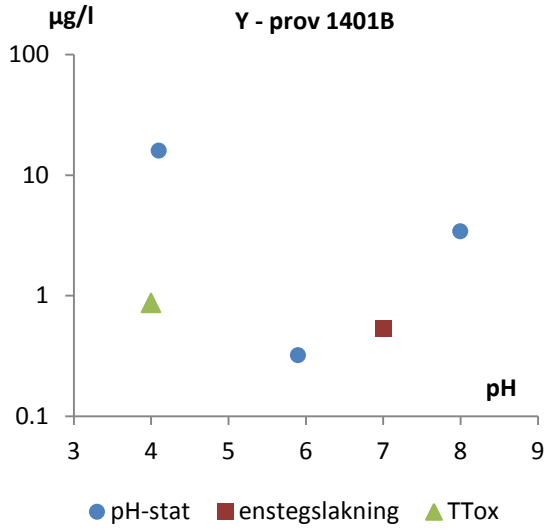
prov-punkt	1401	1402	1403	1404	1405	1406	GV1	GV2	GV4	GV5	GV6	GV7	GV _{ref}
pH	4,9	5,5	5,7	6,2	7,1	6,2	5,4	4,2	3,6	6,7	4,3	5,8	6,5
[µg/l]													
Ce	868	1530	173	6,0	6,3	3,4	88	50	12900	1,9	237	0,96	7,3
La	583	1100	112	4,9	3,9	1,7	63	33	7810	1,8	145	1,2	3,2
Nd	329	597	68	2,0	2,8	1,7	31	19	5550	0,74	104	0,83	1,6
Pr	93	160	19	0,55	0,69	0,40	9,0	5,3	1420	0,19	27	0,22	0,41
Y	243	373	37	0,76	1,4	1,6	21	9,3	2370	0,57	45	0,90	1,5
[mg/l]													
S	94	64	5,3	47	6,0	3,2	13	14	419	50	17	2,8	37
DOC	<0,50	<0,50	0,66	<0,50	0,82	5,6	<0,50	<0,50	<0,50	0,56	<0,50	2,1	2,2

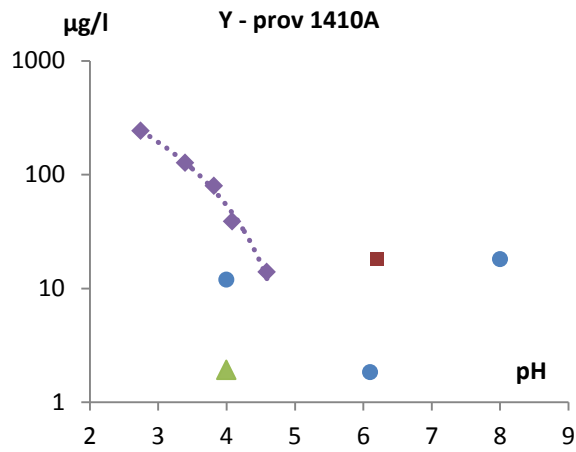
Bilaga I. Lakteter

Figurerna i bilaga I redovisar REEs och koppars löslighet vid utförda lakteter av prov 1401A, 1401B och 1410A. De streckade linjerna är inlagda trendlinjer avseende syratitreringshalterna. Tabell II nedan visar den relativa utlakade andelen av REE och Cu vid det oxiderade tillgänglighetstestet, i förhållande till lakade provs respektive totalhalt.

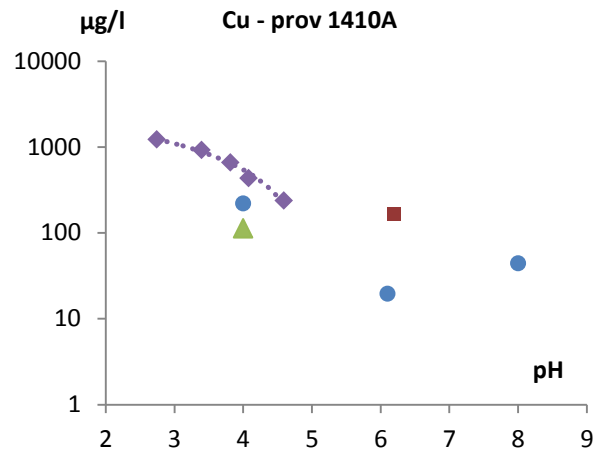








● pH-stat ■ enstegslakning
 ▲ TTox ◆ syratitrering



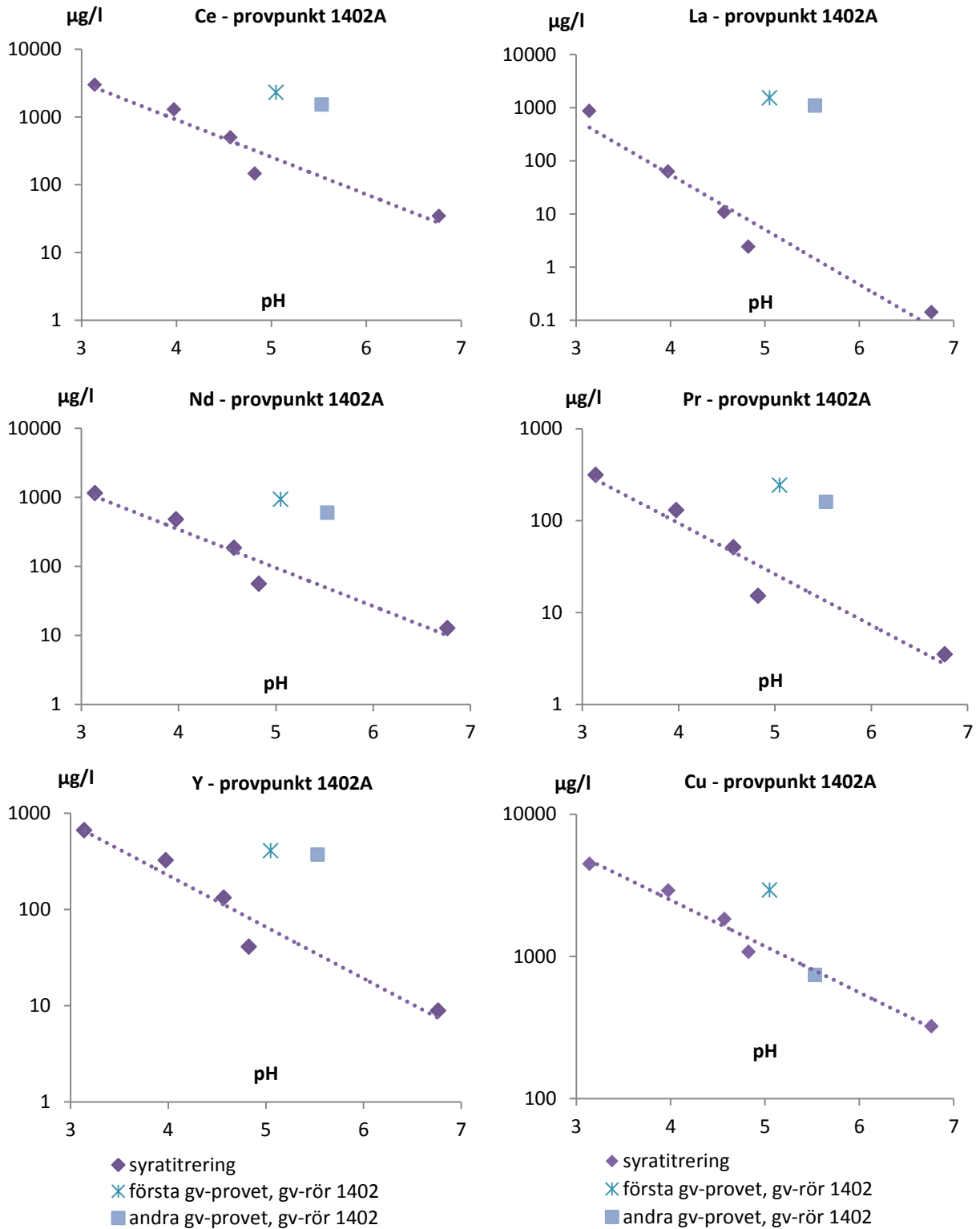
● pH-stat ■ enstegslakning
 ▲ TTox ◆ syratitrering

Tabell II. Andel utlakad mängd av totalhalt (‰) avseende REE och Cu vid oxiderat tillgänglighetstest samt uppmätt pH i lakvattnen efter jämviktstiden.

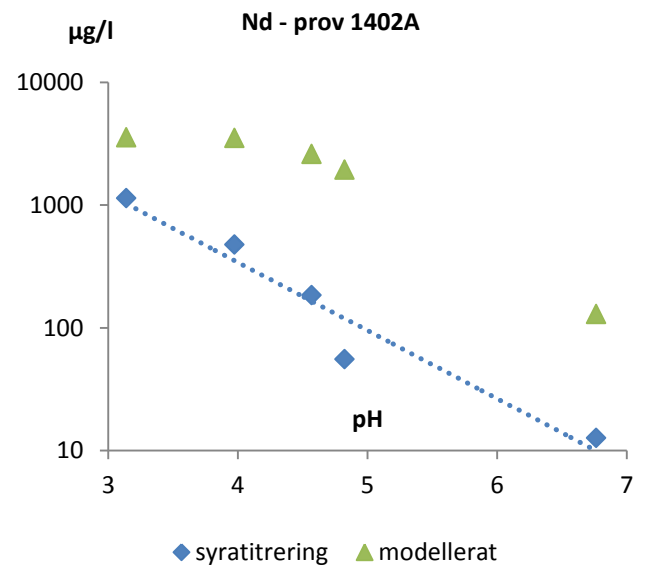
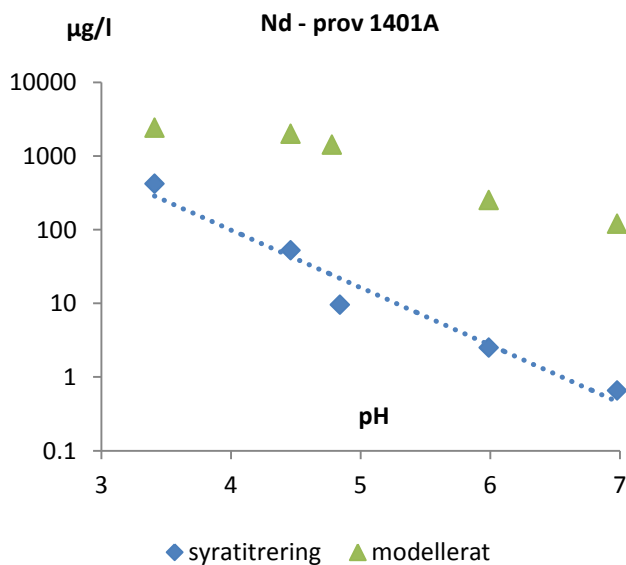
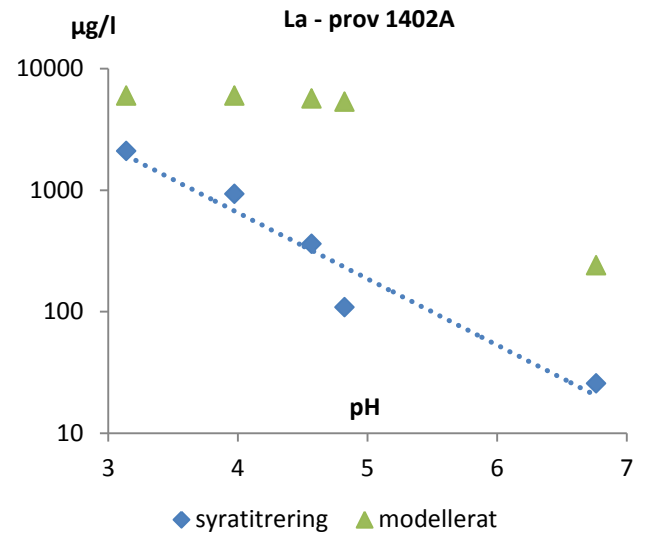
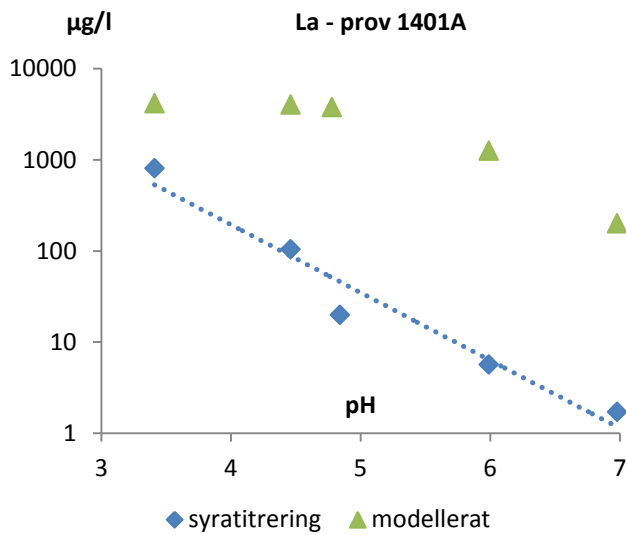
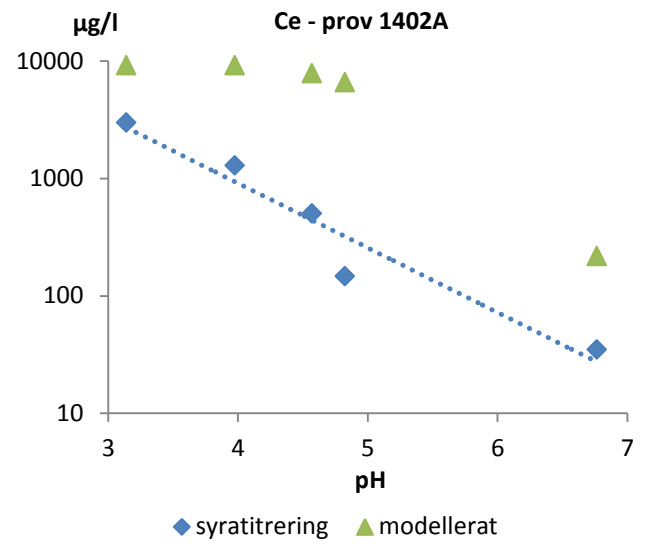
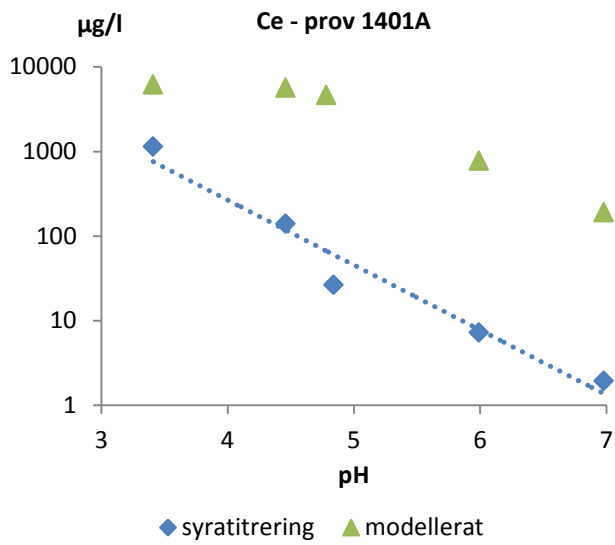
prov	1401A	1401B	1402A	1402B	1410A	median
pH	4,1	4,2	4,1	4,3	3,9	4,1
Ce	1,2	1,1	2,8	0,41	0,75	1,1
La	0,69	0,47	2,9	0,21	0,56	0,56
Nd	0,68	0,53	2,7	0,27	1,2	0,68
Pr	0,63	0,48	2,5	0,23	0,81	0,63
Y	0,78	0,82	3,4	0,38	1,7	0,82
Cu	67	70	70	99	62	70,2

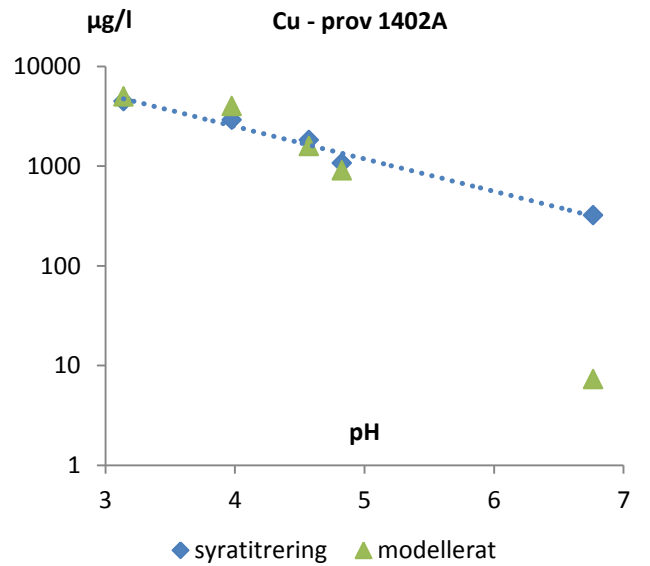
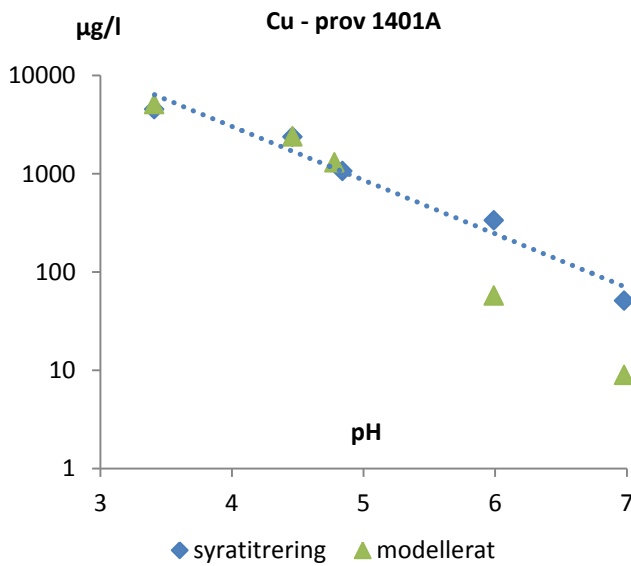
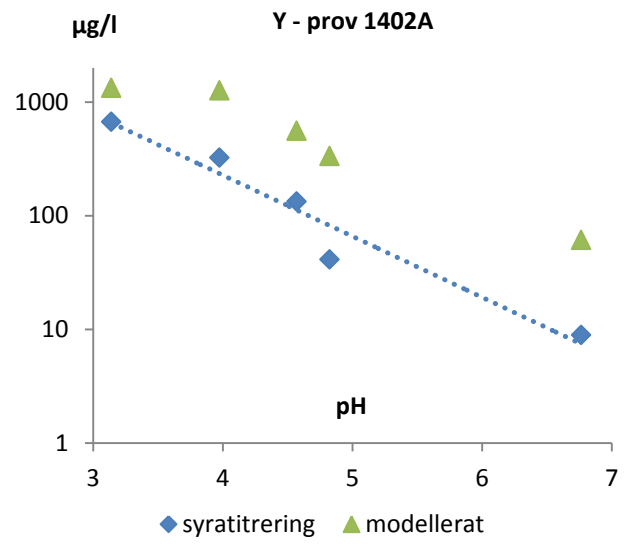
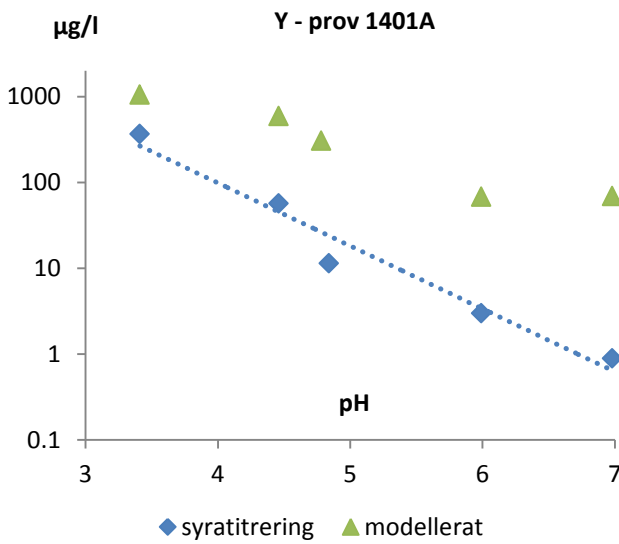
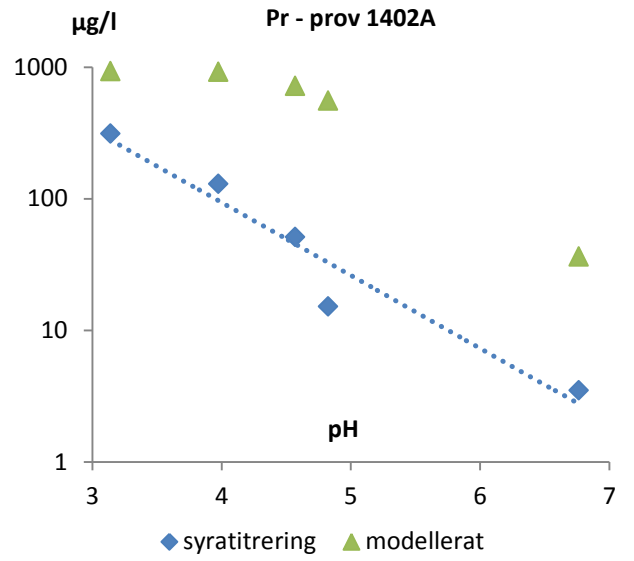
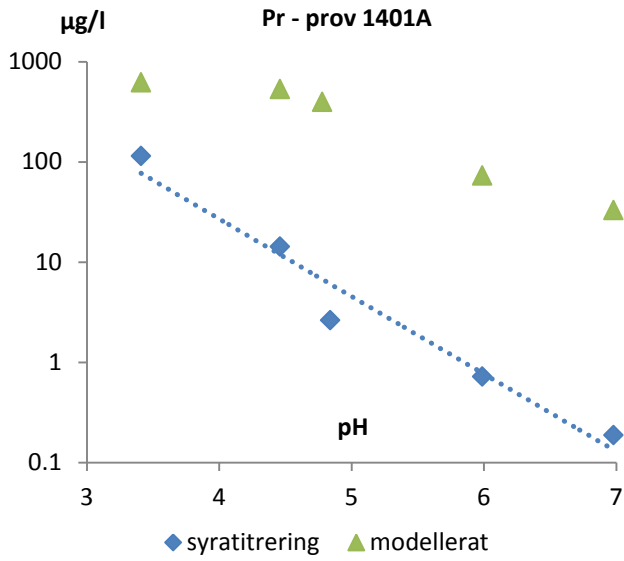
Bilaga J. Löslighet vid syratitrering jämfört med halter i mark- och grundvatten

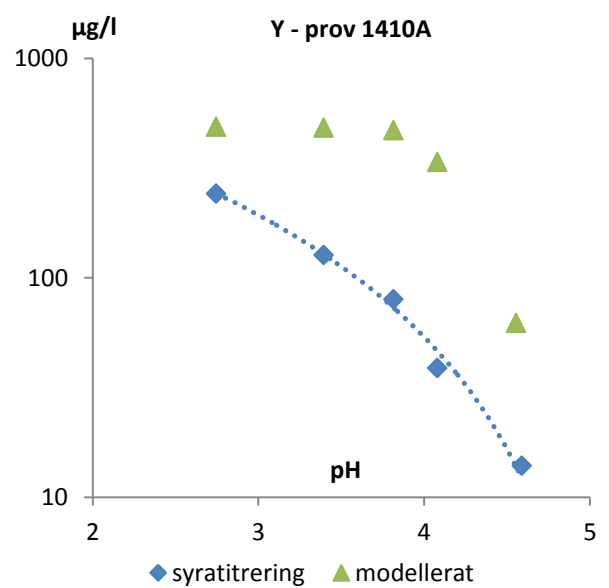
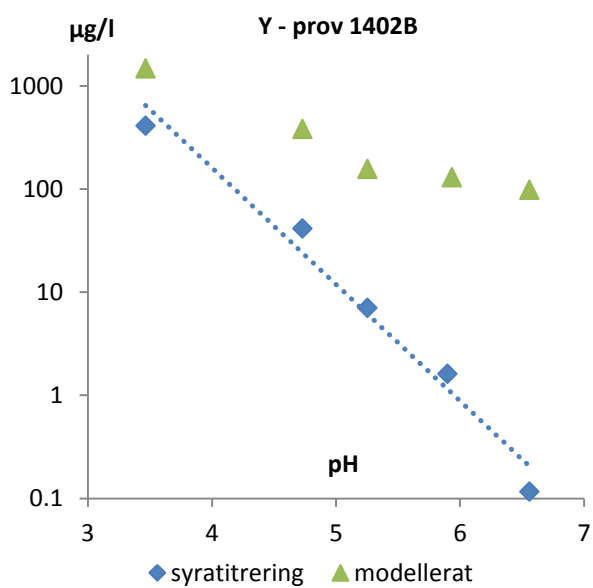
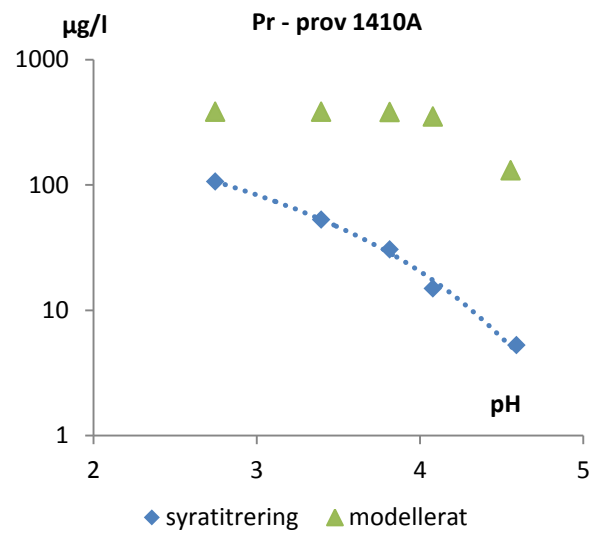
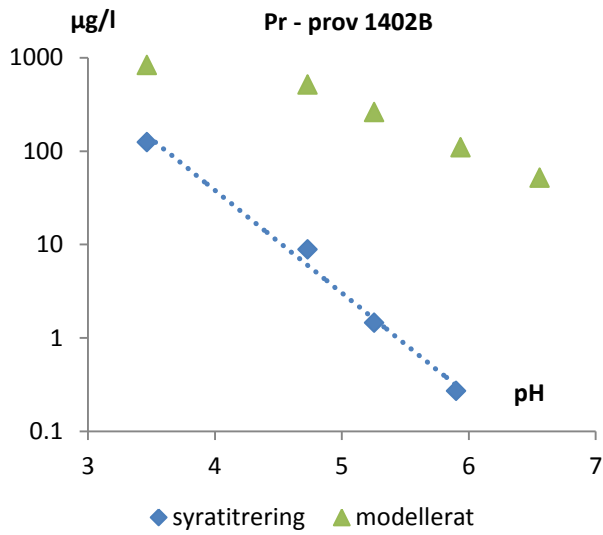
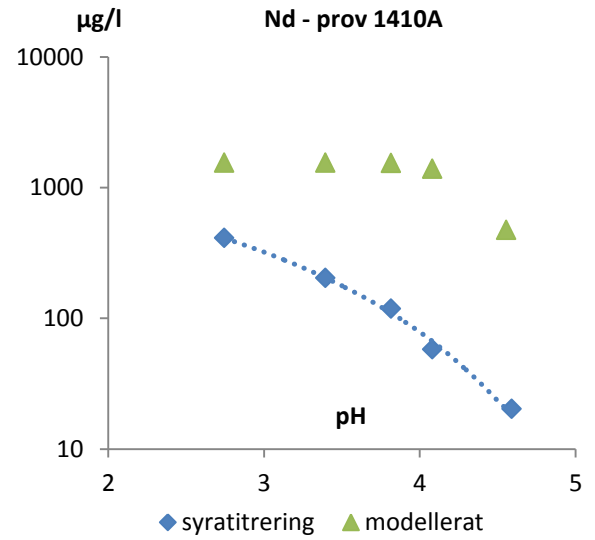
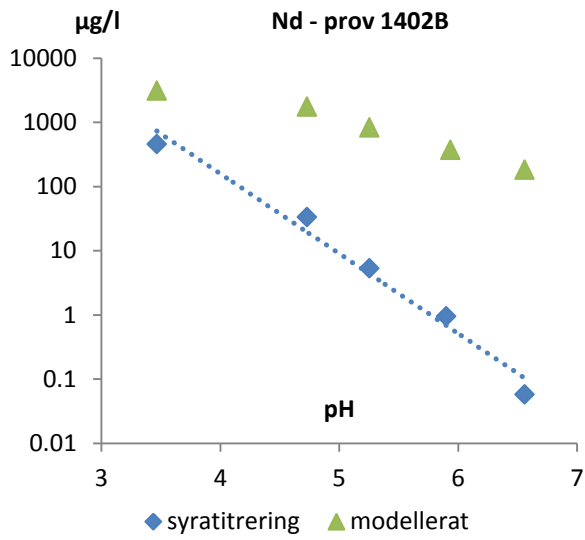
Nedanstående figurer avseende provpunkt 1402A visar jämförelse mellan löslighet av aktuella REE samt Cu vid syratitrering och respektive ämnes uppmätta halter i grundvattnet.



Bilaga K. Modellerad löslighet av REE och Cu







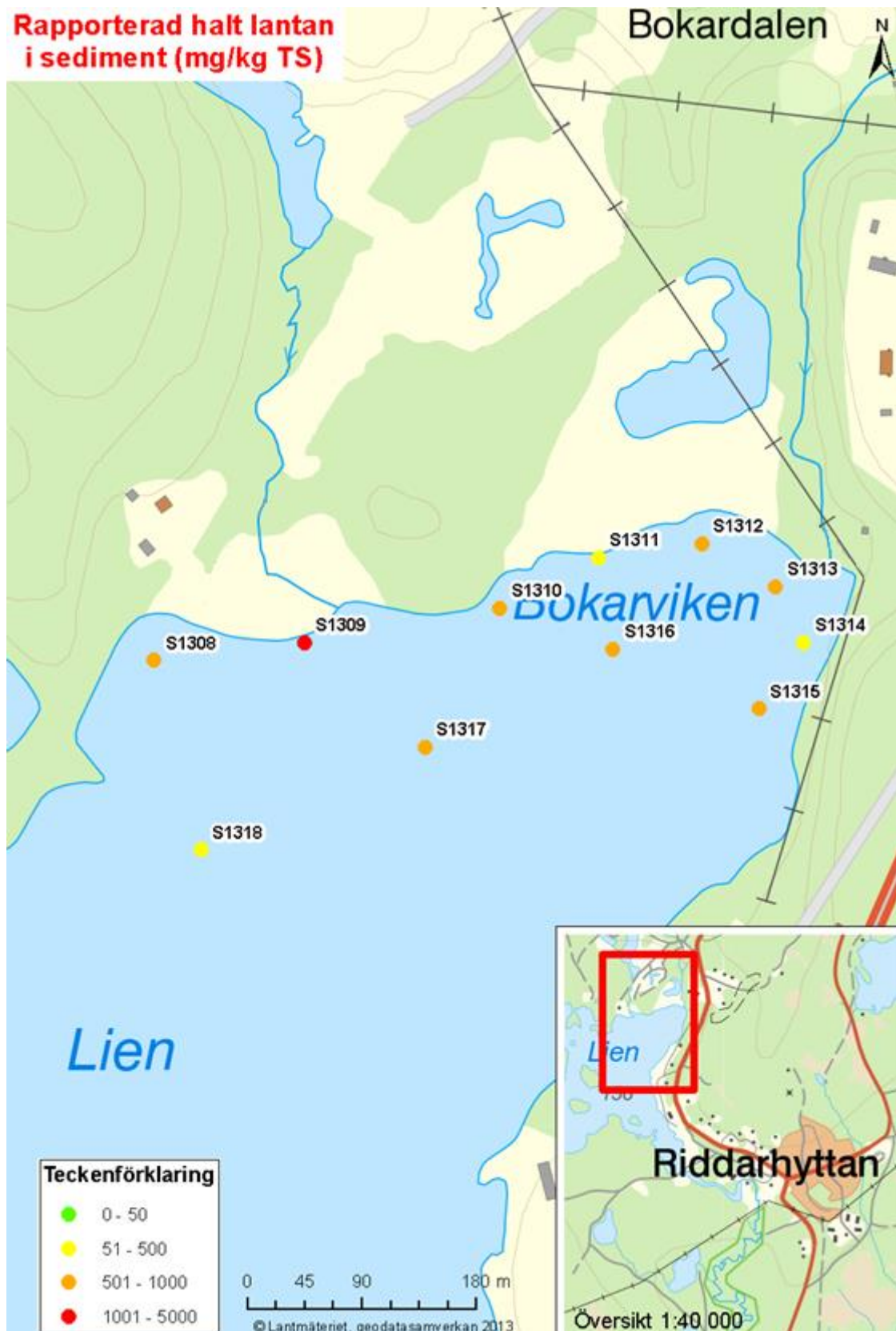
Bilaga L. Parametervärden vid respektive scenario för metalltransport till sjön Lien

Tabell L1 visar hur storheterna för beräkning av metalltransport till sjön Lien varierades för de tre olika scenarierna.

Storhet	Värde			Motivering/notering
	Minscenario	Medelscenario	Maxscenario	
Grundvattnets metallhalter, $c_{m,gv}$	35-percentilen av uppmätta grundvattenhalter	Medianen av uppmätta grundvattenhalter	65-percentilen av uppmätta grundvattenhalter	Percentilvärdena baserades på två provtagningsomgångar av grundvattnet, genomförda 20–21/5 och 26–28/8 2013.
Årlig infiltration/grundvattenbildning, $P-E$	523 l/(m ² ·år)	573 l/(m ² ·år)	623 l/(m ² ·år)	SMHI (1991) uppgav $P = 723$ l/(m ² ·år) som årsnederbörd i medeltal för perioden 1961–1990 vid närliggande mätstation nummer 9549 vid Ridderhyttan. Enligt Rodhe (2013, muntligt) är det rimligt att anta att den årliga avdunstningen E från ett (i huvudsak) ovegeterat område i Sverige likt sandmagasinet ligger mellan 100–200 l/(m ² ·år). Således är det rimligt att uppskatta att grundvattenbildningen på området, $P-E$, ligger mellan 523 och 623 l/(m ² ·år).
Anrikningssandens utbredningsarea, $A_{sandmagasin}$	$8,28 \cdot 10^4$ m ²	$9,2 \cdot 10^4$ m ²	$1,012 \cdot 10^4$ m ²	Anrikningssandens utbredning uppmättes till $9,2 \cdot 10^4$ m ² utifrån kartmaterial och observationer i fält (mätning med Google Earth, 2013; ungefärlig avgränsning i figur 8). Osäkerheten i areans bestämning bedömdes som ± 10 % vilket ansattes som spannet för min- och maxscenariot.
Faktor α som tar hänsyn till att även uppströms grundvatten flödar genom massorna, förutom magasinets egna grundvattenbildning.	2	2,5	3	Faktorns värde, 2–3, ansatt utifrån diskussion med Rodhe (muntligt, 2013).
Bäckarnas metallhalter, $c_{m,bäck}$	Uppmätta halter från bäckvattenprov i punkterna 1430 och 1431. En provtagningsomgång utav två kunde genomföras då bäckarna var torrlagda vid det andra tillfället.			Halter från ”konventionella” ytvattenprov föredros framför prov med passiv provtagare på grund av att de senares jonbytesteknik diskriminerar lösta organiska komplex.

Storhet	Värde			Motivering/notering
	Minscenario	Medelscenario	Maxscenario	
Specifik avrinning i området, q	10,7 l/(s·km ²)	11,9 l/(s·km ²)	13,1 l/(s·km ²)	Modellerad specifik avrinning för området, 11,9 l/(s·km ²), tagen från SMHI:s hydrologiska modell S-HYPE (www.smhi.se/forskning/forskningsomraden/hydrologi/s-hype-1.560). Osäkerheten i siffran bedöms till ca ±15 % (Rodhe, muntligt, 2013) vilket ansattes som spannet för min- och maxscenariot.
De två bäckarnas totala tillrinningsområde, $A_{\text{tillrinningsområde,bäck}}$	2,15 km ²	2,53 km ²	2,91 km ²	Bäckarnas tillrinningsareor uppmättes med hjälp av planimeter utifrån Terrängskartans höjdkurvor. Snarlika areor erhöles för respektive bäck. Osäkerheten i bestämningarna bedömdes som ± 15 % vilket gav spannet för min- och maxscenariot.
Sjön Liens metallhalter	Uppmätta halter i ett ytvattenprov i punkt 1432.			Halter från ”konventionellt” ytvattenprov föredrogs framför prov med passiv provtagare, se ovan.

Bilaga M. Uppmätta totalhalter av La i sjön Liens sediment



Figur M1. Uppmätta totalhalter av La (mg/kg TS) i sjön Liens sediment. ©Lantmäteriet, geodatasamverkan 2013.