



UPPSALA
UNIVERSITET



UPTEC W 21027

Examensarbete 30 hp
Juni 2021

Återanvändning av sulfidförande berg

Aktuellt kunskapsläge, statistisk analys
och biotillgänglighetsmodellering

Ylva Bellander

REFERAT

Återanvändning av sulfidförande berg - aktuellt kunskapsläge, statistisk analys och biotillgänglighetsmodellering

Ylva Bellander

Sulfidförande berg förekommer på många platser i Sveriges berggrund. När sulfidförande berg loss hålls frigörs nya ytor som utsätts för kontakt med syre och vatten, vilket oxiderar sulfidmineralen och berget vittrar. Vittringsprodukten kallas surt lakvatten. Syftet med arbetet har varit att undersöka hur det sura lakvattnet påverkar den omgivande miljön, och hur spridning av det kan förhindras, samt vilka teoretiska möjligheter och risker det finns för användning av sulfidförande berg i infrastrukturprojekt.

När lakvattnet kommer i kontakt med omkringliggande vattendrag orsakar det försurning och förhöjda metallhalter. Det kan också orsaka geotekniska skador. För att på ett säkert sätt kunna återanvända bergmaterialet bör provtagning och provanalys utföras enligt representativa metoder och bedömning av omgivningens förutsättningar ske. De metoder som idag används är i stor grad utvecklade för gruvnäringen och behöver därför anpassas. Om materialet bedöms lämpligt för återanvändning eller om sulfidbärande bergmaterial oavsiktligt använts finns en mängd metoder för att minska negativ påverkan på omgivningen. Mest effektivt är förhindrande av bildning av lakvatten genom övertäckning eller mikroinkapsling. Det finns även metoder för att förhindra spridning av surt lakvatten, såsom kalkning eller olika typer av barriärer eller dräneringsbäddar. För att det loss hållna berget ska kunna återanvändas behöver hänsyn tas till en mängd olika lagar och regler.

Inom ramen på projektet utfördes en fallstudie av ett område där sulfidförande berg loss hållits och oavsiktligt använts som fyllnadsmaterial i lokala vägar. Detta har lett till att vattendraget som rinner genom området kraftigt förorenats med metaller och på vissa platser har mycket låga pH-värden. Sex metaller (Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn) och sex andra parametrar (pH, Fe, fosfat, nitrat, sulfat och DOC) valdes ut för korrelationsanalys mellan metallerna och parametrarna med Kendall's Tau i fyra olika provpunkter. Statistiskt säkerställda korrelationer förekom mellan samtliga metaller och parametrar, men inte i alla punkter. Korrelationerna med pH och DOC var starkast, men även korrelationer med järn, fosfat och sulfat förekom enligt förväntan. Korrelationer med nitrat förekom med samtliga metaller men med oregelbundenhet och utan mönster.

Biotillgänglighetsmodellering med verktyget bio-met utfördes för Cu, Ni, Pb och Zn. Biotillgängligheten var starkast relaterad till DOC-halten, men även samband med pH kunde statistiskt säkerställas. Ni och Zn var de metaller med högst biotillgänglighet. I vissa fall översteg den biotillgängliga koncentrationen HC5, gränsvärdet för skydd av 95 % av organismerna i vattendraget. I flera av punkterna över- eller underskred pH och kalciumhalten modellens godkända intervall. En utveckling av modellen för inkludering av fler förutsättningar och metaller är därför något att eftersträva.

Nyckelord: sulfidförande berg, surt lakvatten, tungmetaller, korrelationsanalys, biotillgänglighet, bio-met

*Institutionen för Mark och Miljö, Sveriges Lantbruksuniversitet.
Lennart Hjelm's väg 9, Box 7014, SE-750 07 Uppsala.*

ABSTRACT

Recycling of sulfide-bearing rock - current knowledge, statistical analysis and bioavailability modelling

Ylva Bellander

Sulfide-bearing rock is found in multiple places in Swedish bedrock. When blasted, new surfaces are exposed and weathering occurs. This has the consequence that Acid Rock Drainage (ARD), water with low pH and high concentrations of heavy metals is spread to local watercourses, the environment becomes toxic. The aim of this project was to investigate theoretical possibilities and risks with recycling of sulfide-bearing rock in infrastructure projects, as well as to examine how ARD affects the surrounding environment and how spreading of ARD can be prevented.

To safely recycle the rock, it needs to be sampled and analysed by proper methods and the conditions of the surrounding environment evaluated. Methods for applying this in infrastructure projects is currently being developed. If used, there are multiple methods to prevent or mitigate the spreading of ARD. The most effective way is to prevent its forming by covering or microencapsling, but prevention of spreading can also be dealt with by liming or drainage beds.

A case study was made of an area affected by ARD. Correlation analysis with Kendall's tau was conducted between six metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn) and six other parameters (pH, Fe, phosphate, nitrate, sulphate and DOC). The correlations between the metals and pH as well as DOC was the strongest. It was difficult to find a pattern in the correlations with nitrate. Bioavailability modelling with the Biotic Ligand model bio-met was also made. Ni and Zn had the highest bioavailable concentrations and exceeded the limit for protection of 95 % of species in one (Zn) or two (Ni) measuring stations. Expanded models for bioavailability is needed, since they have narrow boundaries for water chemistry conditions and only exist for few metals.

Key words: sulfide-bearing rock, acid rock drainage, heavy metals, correlation analysis, bioavailability, bio-met

*Department of Soil and Environment,
Swedish University of Agricultural Sciences,
Lennart Hjelm's väg 9, Box 7014, SE-750 07 Uppsala.*

FÖRORD

Detta examensarbete omfattar 30 hp och avslutar min tid som student på Civilingenjörsprogrammet i Miljö- och vattenteknik vid Uppsala universitet och Sveriges Lantbruksuniversitet. Examensarbetet har utförts på Norconsult i Stockholm där Sara Holmström har varit handledare. Ämnesgranskare på Sveriges Lantbruksuniversitet har varit Dan Berggren Kleja. Stort tack till er för stort engagemang och ovärderligt stöd. Det har varit tryggt att ha er i ryggen.

Stort tack också till miljögruppen på Norconsult i Stockholm som gett mig ett varmt välkomnande och till Holger som svarat på alla frågor om undersökningsområdet med ett leende. Tack till mina föräldrar som stöttat och engagerat sig samt till Astrid som fått dela hemmakontoret med mig och bidragit med uppmuntran och stöd. Slutligen, tack till mina vänner och medstudenter som gjort studietiden oförglömlig.

Ylva Bellander,
Uppsala juni 2021.

Copyright©Ylva Bellander and Institutionen för Mark och Miljö, Sveriges Lantbruksuniversitet.

Lennart Hjelms väg 9, Box 7014, SE-750 07 Uppsala.

UPTEC W 21027, ISSN 1401-5765.

Digitalt publicerad vid Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet, Uppsala, 2021.

DEFINITIONER OCH BEGREPP

ARD:	Acid rock drainage. Surt lakvatten som bildats vid vittring av sulfidförande berg.
bio-met:	Excelbaserad förenklad Biotisk Ligand-modell för koppar, nickel, bly och zink.
BLM:	Biotic Ligand Model. En typ av modell för att beräkna biotillgänglighet baserat på ett ämnes förmåga att binda till biota.
DOC:	Dissolved organic carbon. Mått på organiskt material i vatten där löst kol räknas som de kolföreningar som kan passera genom ett 0,45 µm membranfilter. Används här analogt med humusämnen.
Sulfidförande berg:	Berg med förekomst av sulfidmineral.

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

I Sveriges berggrund finns vissa områden, främst längs Norrlandskusten, i Stockholmsområdet och på Västkusten där berget innehåller sulfider, så kallat sulfidförande berg. Vanligast är olika typer av järnsulfider, exempelvis pyrit (FeS_2). När berget sprängs, exempelvis vid exploatering, bildas nya ytor på berget som sedan exponeras för syre och regn. Då vittrar berget, vilket leder till att väte- och metalljoner transporteras ut till omkringliggande vattendrag. Detta kallas surt lakvatten. Vissa berg innehåller ämnen som kan väga upp surheten, men i många fall är detta inte tillräckligt. Den ökade koncentrationen vätejoner i vattnet sänker pH och gör metalljonerna mer tillgängliga för organismerna. Sänkt pH är i sig skadligt för många vattenlevande organismer, men det leder också till ökade metallkoncentrationer, ofta på toxiska nivåer. Metallerna kan skada fiskar och andra vattenlevande organismer, men också människor om de kommer ut i dricksvatten eller på badplatser.

De metaller som kommit ut i vattnet betar sig på olika vis inte bara beroende på vilken metall det är, utan också beroende på vattnets egenskaper. Viktiga vattenegenskaper är exempel pH och hur mycket organiskt material det innehåller. Vid lågt pH och liten mängd organiskt material finns det många lösta metalljoner i vattnet. Lösta joner är den farligaste formen, eftersom att de lätt reagerar med andra saker i vattnet och kan skada dem. Detta kallas biotillgänglighet. Exempelvis kan metalljoner fastna på fiskars gälar och erodera dem, vilket kan ha dödliga konsekvenser.

Krossat berg, exempelvis från material som tidigare sprängts bort, är en viktig del av vägar, järnvägsbankar och vid husbyggen. Det är en ändlig resurs och det är därför viktigt att återvinna det i så stor grad som möjligt. För att på ett säkert sätt kunna återvinna krossat sulfidförande berg är det viktigt att veta hur mycket sulfider det finns i det. Därför behöver det på rätt sätt provtas och proverna analyseras, annars kan det både skada miljön där bergkrosset hamnar och förstöra själva vägen eller järnvägen.

Om det finns sulfider i berget kan materialet ibland ändå återvinnas, men då krävs försiktighetsåtgärder. Genom att undersöka berget och platsen där berget ska användas går det att skapa en uppfattning om det är lämpligt och vilka åtgärder som ska användas för att hindra det sura lakvattnet från att komma ut. Det finns många olika åtgärder, både de som kräver regelbundet arbete och de som sköter sig själva. Åtgärderna varierar från att täcka bergkrosset med kalk eller täta material till att höga pH-värdet i det sura vattnet genom att låta det reagera med kalksten eller andra basiska material. Det mest effektiva sättet att stoppa lakvattnet från att skada miljön är att stoppa det från att bildas. Det görs genom att på olika sätt täcka över det för att hindra vatten och luft från att ta sig in i berget. För att få använda det krossade materialet finns det också en mängd lagar och regler som behöver följas, framförallt de som styr vad som klassas som avfall och hur det avfallet får användas.

I projektet har en fallstudie gjorts av ett område där sulfidförande berg sprängts bort och sedan använts i vägar och husbyggen utan att någon visste om det. Ett vattendrag går genom området och i det sjönk pH och halterna av olika metaller blev mycket höga. pH, metallhalter och en mängd andra parametrar har mätts i vattendraget i nästan 10 år och

baserat på detta gjordes korrelationsanalyser mellan sex utvalda metaller och sex andra parametrar som misstänktes ha påverkan på hur biotillgängliga metallerna var. Förutom pH och humusämnen undersöktes de vanliga näringsämnena fosfat och nitrat samt sulfat, ett av de ämnen som bildas när sulfidförande berg vittrar och järn, som ofta binder till metaller. Korrelationsanalyserna gjordes i fyra olika punkter i området och det visade sig att pH och humusämnen var de parametrar som hade starkast samband med koncentrationen av metaller i vattnet, vilket var väntat. För nitrit var det svårt att hitta något tydligt mönster i sambanden alls och mer forskning skulle därför behövas.

Förutom korrelationsanalyserna gjordes modellering av biotillgängligheten på några av metallerna. Biotillgängligheten är det som styr hur farligt ämnet är på just den platsen, och det visade sig att det bara var två av metallerna som riskerade att skada organismerna i vattnet, och bara i den mest förorenade punkten. Under arbetet visade det sig också att vattendraget på vissa ställen hade för låga och på vissa ställen för höga pH-värden för att modellen skulle vara riktigt säker. Detsamma gäller för kalcium, som också användes i modelleringen. Det påverkade resultatets säkerhet, men visade också på att det är viktigt att modellen utökas så att även vattendrag som skadats på något sätt kan undersökas på ett korrekt sätt.

INNEHÅLL

Referat	I
Abstract	II
Förord	III
Definitioner och begrepp	IV
Populärvetenskaplig sammanfattning	V
1 Inledning	1
1.1 Syfte	2
2 Teori	3
2.1 Sulfidförande berg	3
2.1.1 Vittring	4
2.1.2 Neutraliseringsförmåga	6
2.2 Sulfidförande berg som byggnadsmaterial	6
2.2.1 Miljöpåverkan	8
2.2.2 Geoteknisk påverkan	8
2.3 Metallerens biotillgänglighet i ytvatten	11
2.3.1 Adsorption	12
2.3.2 Metallernas komplexbildning i lösning	13
2.4 Materialets lämplighet som fyllnadsmaterial	14
2.4.1 Karakterisering av bergmaterial	16
2.4.2 Prediktering av försurningsförmåga	17
2.4.3 Riskbedömning av bergmaterial	19
2.4.4 Lagar och reglering	21
2.5 Åtgärder mot surt lakvatten	23
2.5.1 Åtgärder för att förhindra bildning av surt lakvatten	24
2.5.2 Åtgärder för att förhindra spridning av surt lakvatten	26
3 Material och metoder	29
3.1 Områdesbeskrivning	29
3.2 Val av analysparametrar i vattendrag	31
3.3 Statistiska analyser	33
3.3.1 Grundläggande statistiska analyser	33
3.3.2 Kendalls Tau	34
3.4 Utvärdering av metallernas biotillgänglighet och toxicitet	34
4 Resultat	37
4.1 Vattenkemin i området	37
4.2 Statistiska analyser	38
4.2.1 Kadmium	38
4.2.2 Kobolt	42
4.2.3 Koppar	46
4.2.4 Nickel	50
4.2.5 Bly	54
4.2.6 Zink	58
4.3 Metallernas biotillgänglighet och toxicitet	61

5	Diskussion	67
5.1	Sulfidförande berg som byggnadsmaterial	67
5.2	Statistiska analyser	68
5.2.1	Kadmium	68
5.2.2	Kobolt	69
5.2.3	Koppar	70
5.2.4	Nickel	71
5.2.5	Bly	71
5.2.6	Zink	72
5.2.7	Sulfidförande bergs påverkan på omkringliggande ytvatten	73
5.3	Metallernas biotillgänglighet och toxicitet	74
6	Slutsats	76
	Referenser	77
	Bilagor	84
	Bilaga A Resultat från Shapiro-Wilks test	84
1.1	Shapiro-Wilks test av data från punkt A	84
1.2	Shapiro-Wilks test av data från punkt B	86
1.3	Shapiro-Wilks test av data från punkt C	88
1.4	Shapiro-Wilks test av data från punkt D	89
	Bilaga B Resultat från korrelationsanalyser	92
2.1	Korrelationsanalys i punkt A	92
2.2	Korrelationsanalys i punkt B	94
2.3	Korrelationsanalys i punkt C	96
2.4	Korrelationsanalys i punkt D	98
	Bilaga C Korrelationsanalyser med data från biotillgänglighetsmodellering	100

1 INLEDNING

Cirkulär ekonomi och hållbar hantering av material blir allt viktigare i dagens samhälle. För att ta vara på de resurser som finns utan att negativt påverka människorna och miljön runt oss behöver vi vara medvetna om hur vi använder materialet på ett så säkert och effektivt sätt som möjligt. I januari år 2021 släppte Sveriges regering en handlingsplan för cirkulär ekonomi som identifierar giftfria och cirkulära kretslopp som ett av fyra fokusområden (Regeringskansliet, 2021). Ungefär samtidigt presenterades ett regeringsuppdrag om en översyn av hantering av schaktmassor för mer effektiv och säkrare hantering.

Behovet av bergprodukter i Sverige beräknas öka kraftigt de närmaste åren. Krossat berg används bland annat i vägar, järnvägar och vid husbyggen. Sulfidförande berg är en typ av surt berg som finns i flertalet områden i både Sverige och resten av världen. När berget kommer i kontakt med vatten eller syre vittrar berget genom oxidering av sulfiderna. Reaktionen bildar surt vatten som sedan försurar både terrestra och akvatiska ekosystem samt frigör metaller som har toxiska effekter för ekosystemen. Processen kallas Acid Rock Drainage (ARD) och liknar på många sätt Acid Mine Drainage (AMD), bildande av surt lakvatten från restprodukter från gruvindustrin.

I orört berg är vittringshastigheten vanligtvis mycket låg, men när byggnation ska ske och berget sprängs uppstår nya vittringsytor, vilket ökar mängden vittring och dess hastighet. Detta innebär att massor från sulfidförande berg idag används i mycket liten grad, men också att felaktig hantering av losshållet sulfidförande berg kan få katastrofala konsekvenser för omgivande miljö. Deponering är ekonomiskt kostsamt och har negativ inverkan på miljön genom bland annat transporter, deponin i sig och behovet av alternativt fyllnadsmaterial vid exempelvis vägbyggen. Försurning av akvatiska och terrestra ekosystem är ett av de största miljöproblem som Sverige utsätts för. Problematiken innebär risk för utslagna ekosystemtjänster såsom fiskdöd eller försämrad dricksvattenkvalitet. Den riskerar dessutom att medföra förstörda fornlämningar och påverkan på växt- och djurliv. Att på ett säkert sätt kunna använda en större andel av de sulfidförande bergmassorna vid exploatering vore därför av stort värde.

1.1 SYFTE

Sulfidförande berg är en bergtyp som förekommer såväl i Sverige som övriga delar av världen. Berget är lättvittrat och vittringsprodukterna sura, varför det måste behandlas med största försiktighet. Det sura lakvatten som är en produkt av vittring av sulfidbärande bergmassor har av Amerikanska Naturvårdsverket (US-EPA) klassats som det farligaste miljöproblemet efter klimatförändringar och ozonlagrets uttunnande (Moodley et al., 2018).

När sulfidbärande berg påträffas vid exploatering försenas projekten, och om berget sprängs bort placeras de sprängda massorna på deponi. För att på ett miljömässigt säkert sätt kunna ta vara på resurser genom att använda det material som finns behöver nya metoder utvecklas. Flertalet av de metoder som idag används för att förhindra lakvattnets påverkan på omkringliggande ekosystem innebär i sig påfrestningar på miljön, exempelvis genom generering av stora mängder svårhanterat avfall eller tunga transporter av produkter. Att använda en större andel av materialet i infrastrukturprojekt är eftersträvansvärt, dels för att öka materialåtervinningen och dels eftersom att infrastrukturprojekt ofta har lägre krav på markanvändningen och högre halter av metaller då kan tillåtas. I detta projekt eftersträvas återanvändning av sulfidförande berg i infrastrukturprojekt med minskad miljöpåverkan och därför är dessa påfrestningar viktiga att ta hänsyn till.

Syftet med detta examensarbete är att identifiera och utvärdera möjligheter och begränsningar som finns för hållbar återanvändning av sulfidförande berg som byggmaterial i infrastrukturprojekt samt hur dessa påverkar omkringliggande miljö. Detta görs genom en litteraturstudie samt en fallstudie som inkluderar statistiska analyser och modellering med biotisk ligand-modellen bio-met.

Undersökningen görs med hjälp av följande frågeställningar:

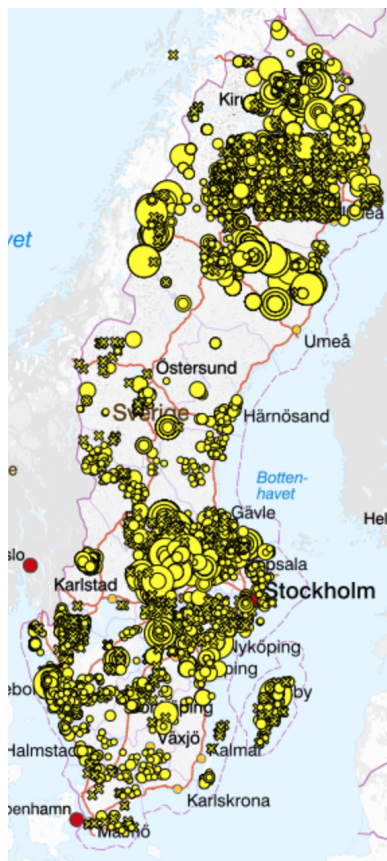
- Vilka möjligheter finns det för användning av sulfidförande berg som byggnadsmaterial i infrastrukturprojekt?
- Vilka risker finns med att använda sulfidförande berg som byggnadsmaterial i infrastrukturprojekt?
- Hur kan spridning av surt lakvatten från sulfidförande berg i naturen förhindras?
- Hur påverkar surt lakvatten från sulfidförande berg omkringliggande ytvatten?

2 TEORI

I detta avsnitt presenteras den teoretiska bakgrund som ligger till grund för arbetet. Sulfidförande berg och dess potential som byggnadsmaterial presenteras tillsammans med möjlig påverkan på miljön och åtgärder för att säkra användningen.

2.1 SULFIDFÖRANDE BERG

Sulfidförande berg är berg som innehåller sulfidmineral, som är en typ av svavelföreningar. Det vanligast förekommande mineralet är pyrit, FeS_2 , vilket också är mycket lättvittrat (Dold, 2010). Sulfidmineral förkommer i många bergarter i varierande halter, men pyrit är främst förekommande i sedimentära bergarter och då vanligast som sprickmineral (Nordin von Platen et al., 2020). Alla sulfidmineral har dock inte syrabildande förmåga, zinkblände (ZnS) och blyglans (PbS) är två av dem (Dold, 2010). Det finns sulfidförande berg på flertalet platser i Sverige. Vanligast förekommande är de dock i Bergslagen och längs Norrlandskusten. I *Figur 1* syns de sulfatförekomster som SGU har registrerat i Sverige. Ingen karta över sulfidförekomster finns ännu tillgänglig. Storleken på prickarna indikerar storleken på förekomsten (Sveriges geologiska undersökning, u.å.).



Figur 1. Svavelförekomster i Sverige registrerade av Sveriges geologiska undersökning. Större cirkel innebär högre svavelhalt. (Sveriges geologiska undersökning, u.å.)

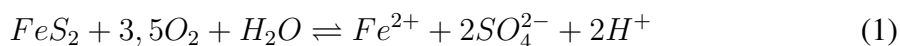
2.1.1 Vittring

Vittring av sulfidförande berg sker genom oxidation av sulfidmineralen. Oxidation är en av halvreaktionerna i en redox-process, där den andra halvreaktionen är reduktion. Redox-reaktioner påverkar lösta ämnens beteende genom överföring av elektroner. Vid oxidation avges elektroner och vid reduktion tas elektroner upp. Reaktionernas hastighet påverkas främst av mikroorganismer. För sulfidoxidation finns det flertal bakterier som kan vara mycket viktiga. (Gustafsson et al., 2010)

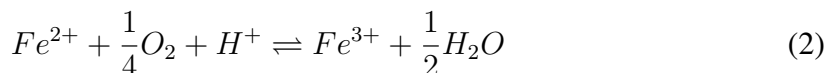
Vittring som resulterar i surt lakvatten sker främst då en eller flera av tre mineral är närvarande: pyrit (FeS_2), markasit (en annan form av FeS_2), samt magnetkis (Fe_{1-x}S , $x=0$ till $0,2$). (Hammarstrom et al., 2005). Processen pågår tills någon av reaktanterna är förbrukade, vilket kan vara hundratals år (GARDGuide, 2017)

Kemisk vittring

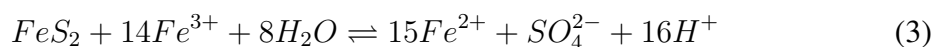
Den kemiska vittringen sker i tre olika steg när sulfidmineralerna kommer i kontakt med vatten, fukt eller luft enligt *Ekvation 1, 2 och 3*, i exemplet nedan med pyrit. Den initiala reaktionen, oxidation av svavel, drivs av syre- och vattentillgång och producerar svavelsyra. (Hindar och Nordström, 2015).



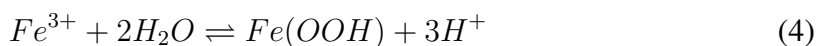
Om syretillgången efter det första steget är fortsatt god inträder steg 2, då tvåvärt järn oxideras till trevärt järn (*Ekvation 2*). Hastigheten i reaktionerna i *Ekvation 1 och 2* ökar i närvaro av bakterier (Dold, 2010). Läs mer om detta i avsnittet om biologisk vittring nedan.



Som tredje steg i vittringen (*Ekvation 3*) sker hydrolys (Dold, 2010). Vittringsreaktionerna producerar Fe^{3+} och H^+ . Då Fe^{3+} oxiderar pyrit snabbare än syre vid lågt pH (*Ekvation 3*), innebär detta att oxidationen ökar i hastighet ju längre den fortgår, eftersom koncentrationen vätejoner i lösningen ökar (Hindar och Nordström). Vid $\text{pH} < 3$ kan oxidation med Fe^{3+} ske i mer än 100 gånger högre hastighet än oxidation med syre (Dold, 2010).



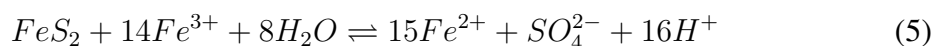
I *Ekvation 4* kan det potentiella sista steget i vittringen ses, där trevärt järn fallas ut till oxyhydroxider. Nedan representeras en typ av oxyhydroxid, men trevärt järn kan fällas ut till flertalet olika typer. (Hindar och Nordström, 2015)



Reaktionernas hastighet beror på ett flertal olika faktorer, där syretillgången är den viktigaste. Dock spelar tillgång till vatten, materialets kornstorlek, pH, temperatur och närvaro av sulfidoxiderande mikrober också roll. Som kan ses i *Ekvationer 1 - 3* krävs tillgång till syre och vatten för att reaktionen ska inledas och kunna fortgå. Materialets kornstorlek påverkar processens hastighet då mindre kornstorlek innebär större specifik area. Med större specifik area finns det mer material som kan oxidera samtidigt, varför vittringen

går samtidigt. Ju längre oxidationen fortgår, desto mer sjunker pH (Frogner-Kockum et al., 2015). Detta innebär i sin tur ökad reaktionshastighet eftersom de sulfidoxiderande bakterierna endast katalyserar reaktionen under pH 3,5 (GARDGuide, 2012).

I reaktionerna ovan (*Ekvation 1 - 4*) förutsätts att syre är den primära oxidanten. Vid pH >3.5 kommer istället trevärt järn vara den primära oxidanten och reaktionen att ske som i *Ekvation 5*. (Evangelou, 2001)



Biologisk vittring

Biologisk vittring genom sulfidoxidation med hjälp av bakterier kan ha stor inverkan på processen i berget. (Frogner-Kockum et al., 2015). Bakterierna tillhör framförallt familjen *Acidithiobacillus genus* och är obligata aerobes, vilket innebär att de kräver syre för att kunna leva och oxidera sulfidmineral. Biologisk vittring kräver dock inte lika mycket syre som kemisk. Bakteriernas tillväxt beror utöver syretillgången på temperatur, tillgången av kol och näringsämnen samt tillgången till en elektrondonator (exempelvis svavel eller trevärt järn) (GARDGuide, 2012). För effektiv sulfidoxidation krävs även lågt pH och vatten. (Frogner-Kockum et al., 2015). Bakterierna kan göra att vittringsreaktionerna går många gånger snabbare vid pH-värden under 3,5 (GARDGuide, 2012). Det finns bakterier i de flesta typer av berg, ofta med en stor biologisk diversitet (Blackmore et al., 2018).

Sulfatreducerande bakterier kan förutom sulfatreduktion även utföra nitratreduktion och kan därför påverka även kvävehalt och dess speciering i vattnet. Därtill påverkar dess närvaro pH och metallhalter (Marietou, 2016).

Biologisk vittring sker främst genom två olika processer: tiosulfatmekanismen och polysulfidmekanismen. I tiosulfatmekanismen reagerar trevärt järn med metallsulfider som är olösliga i syra, vilket producerar tiosulfat som sedan reagerar med trevärt järn. Detta sker i en flerstegsreaktion där den slutliga produkten är sulfat. Polysulfidmekanismen involverar reaktioner mellan trevärt järn, protoner och syralösliga sulfider som zinkblände och blyglans. Detta sker i två steg, där det första (*Ekvation 6*) katalyseras kemiskt. Det andra steget i polysulfidmekanismen (*Ekvation 7*) katalyseras av bakterier (Simate och Ndlovu, 2014).



I både tiosulfat- och polysulfidmekanismen bidrar bakterierna främst med att regenerera det trevärda järn och de vätejoner som konsumeras under reaktionerna (Simate och Ndlovu, 2014).

2.1.2 Neutraliseringsförmåga

På samma sätt som vittring av sulfidmineral bidrar till bildning av surt lakvatten, kan vittring av andra mineraler bidra till neutralisering av lakvattnet. Karbonater (som kalcit och dolomit), silikater (som mika eller klorit) och hydroxider är lättvittrade material som bidrar till bergs neutraliserande förmåga där det förekommer (Eriksson et al., 2011). Neutralisering med kalcit kan ses i *Ekvation 8*, där M motsvarar en tvåvärd katjon, som exempelvis kalcium eller magnesium (GARDGuide, 2012).



Silikater är de mineral som har störst inverkan på den neutraliserande förmågan, trots att deras reaktionshastighet är långsammare än karbonaternas (Karlsson, 2018). Eftersom mineralernas neutraliseringsförmåga varierar är det viktigt att identifiera och kategorisera bergmassans olika komponenter innan ingrepp görs (Dold 2016). Detta görs ofta genom Acid-Base Accounting (ABA-test) eller Net Acid Generation (NAG-test) (Parbhakar-Fox och Lottermoser, 2015). Närmare presentation av olika predikteringsmetoder sker i *Avsnitt 2.4.2* om prediktering.

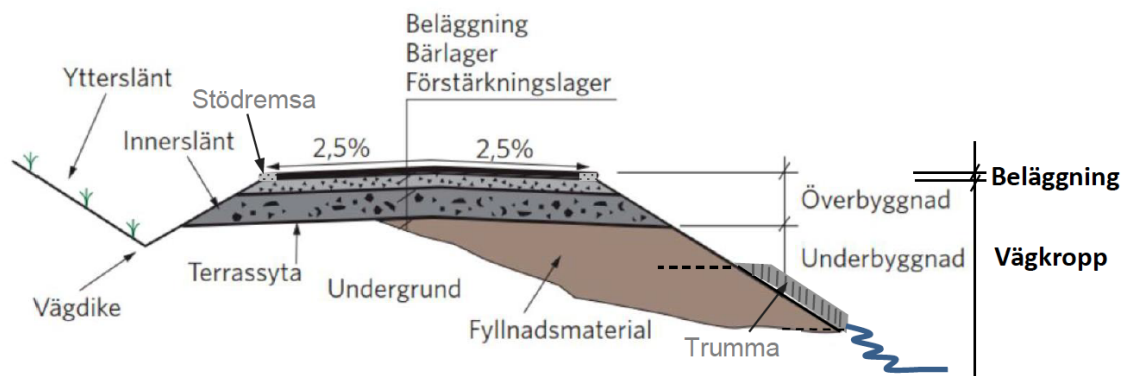
2.2 SULFIDFÖRANDE BERG SOM BYGGNADSMATERIAL

Vid exploatering är det vanligt att större eller mindre mängder berg behöver sprängas bort för att ge plats till vägar, järnvägar eller byggnader. Bergkross som utvärderats och bedömts medföra obefintlig risk för försurning används sedan som entreprenadberg. Detta kan ersätta ballast, som är nyproducerat naturgrus eller krossat berg från bergtäkter runt om i landet. Såväl ballast som entreprenadberg kan användas som fyllnadsmaterial i vägar men också vid exempelvis husbyggnation (Hållbar ballastförsörjning). I bedömningen av möjligheten att använda bergkross som entreprenadberg ingår även parametrar i den närliggande omgivningen, exempelvis närhet till yt- och grundvattensystem samt dess försurningskänslighet (Frogner-Kockum et al., 2015).

Ballast är den råvara som i Sverige används mest sett till volymen, och nästen hälften används i vägbyggen. Förutsättningarna för produktion av ballast varierar i landet och masshanterings- och förflyttningsperspektivet är mycket viktigt. Dessutom ökar behovet kraftigt. Prognosen fram till år 2035 är att behovet i Stockholms- och Uppsalaområdet kommer att vara 20 — 25 % högre per år jämfört med perioden år 2000 till år 2015 (Schoning och Lundqvist, 2018). Detta innebär att entreprenadberg kan bli en viktig del av materialförsörjningen, förutsatt att det håller god kvalitet.

Vid återvinning av avfall i anläggningsarbeten behöver en bedömning av Mindre än ringa risk (MRR) göras. Bedömning av MRR sker idag med hjälp av Naturvårdsverkets handbok 2010:1 för återvinning av avfall för anläggningsändamål. Handboken är under översyn och allmänna regler för materialåtervinning är under arbete (Naturvårdsverket, 2020b). Bedömningen baseras på halter i avfallet, laktester, vilka föroreningar som förekommer samt var avfallet ska återanvändas (Naturvårdsverket, 2010). Detta för att säkerställa att materialet inte kommer att åsamka skada i området där det placeras. Om återvinningen bedöms som MRR innebär det att ingen anmälnings- eller tillsynsplikt tillämpas. Detta innebär också att avfall som inte bedöms som MRR ändå kan vara lämpligt att använda, men med anmälan eller tillsyn (Naturvårdsverket, 2020a).

Om entreprenadberget ska användas som fyllnadsmaterial i en väg finns det ytterligare parametrar att förhålla sig till. En väg består av flertalet olika delar, vilka kan ses i *Figur 2*. Den opåverkade mark som vägen vilar på kallas undergrund, medan den del som behövt schaktas och fyllas kallas för underbyggnad. Terrassytan är den plana yta som bildar gränsen mellan undergrund eller underbyggnad och överbyggnaden. (Trafikverket, 2020a). Överbyggnaden består av flera olika lager av olika material. Närmast terrassytan finns eventuellt ett skyddslager och annars ett förstärkningslager. Ovanpå detta ligger ett eller flera bärlager som kan vara bundna eller obundna. Högst upp finns ett slitlager, vilket ofta består av asfalt. Stödremsan förhindrar sönderbrytning av kanter på bundna lager och vatteninträning i väggroppen. (Trafikverket, 2020b). Ballast används exempelvis i vägarnas överbyggnad eller bankar.



Figur 2. Vägens delar (Trafikverket, 2020b)

Det finns många krav på de material som ska ingå i en vägs olika delar. Trafikverket är ansvariga för de flesta vägar i Sverige och reglerar dessa krav i flertalet olika skrifter.

Materialet i vägar och trafiken på dem kan förutom konsekvenserna av sulfidvittring påverka omgivningen på flertalet andra sätt. Dagvattnet som rinner av vägar innehåller ofta höga halter av koppar och bly, men även kväve och fosfor. Kväve kan också läcka från rester av sprängmaterial på det losshålla material som finns i vägen (Trafikverket, 2011)

I Pennsylvania, USA, användes sulfidförande berg som fyllnadsmaterial vid byggnation av vägen Interstate 99 i början av 2000-talet. Vägen sträcker sig genom partier av sandsten innehållande pyrit, som när berget sprängdes bort delvis användes som fyllnadsmaterial. Vidden av massornas vittringsförmåga och dess konsekvenser hade dock inte beaktats. Inom några månader började surt vatten med $\text{pH} < 3$ och höga koncentrationer av metaller läcka från området, både från sprängmassor och bergytan. Detta ledde till påverkan på ytvattnet, grundvattnet och sediment såväl som dricksvattenbrunnar i närområdet. (ITRC, 2010)

The Pennsylvania Department of Environmental Protection, en regional motsvarighet till svenska Naturvårdsverket, har varit ansvariga för reningsåtgärden i området. Den sprängda bergytan samt de delar av massorna som använts som fyllnadsmaterial och inte kunde flyttas täcktes med geosyntetiska ogenomträngliga material och ett uppsamlingsystem

för lakvatten implementerades. De massor som lagts på upplag kring vägen och därför lättare kunde flyttas placerades på specialbyggda deponier. (ITRC, 2010). Läs mer om remedieringsteknikerna i *Avsnitt 2.5.1*.

2.2.1 Miljöpåverkan

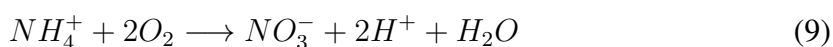
Surt lakvatten från vittring av sulfidförande berg kan ha stor påverkan på omgivande miljö och strukturer. Här presenteras några av de vanligaste konsekvenserna.

Försurning

Försurning är ett mycket allvarligt miljöproblem som medför effekter för såväl människor som terrestra och akvatiska ekosystem. Låga pH-värden innebär minskad tillgänglighet av näringsämnen i jorden, eftersom lösligheten hos framförallt kväve och fosfor minskar med pH. Detta påverkar såväl mikrober som växter eftersom de får svårare att ta upp näringen (Sparks, 2003). Dessutom möjliggör låga pH-värden att aluminium och andra toxiska metaller frigörs i jorden. Utfällningar från surt lakvatten innebär att bottenorganismer får svårt att komma åt näringen och utplånas, vilket får konsekvenser även högre upp i näringskedjorna. (Simate och Ndlovu, 2014).

Idag förknippas försurning ofta med den antropogena försurning som sker genom surt regn, en konsekvens av industriella utsläpp på framförallt 1970- och 80-talen (Moldan et al). En annan typ av antropogen försurning är den som orsakas av ingrepp i sulfidförande berg, exempelvis genom sprängning eller oövervakad användning som fyllnadsmaterial. När sulfidmineralen exponeras för syre och vatten oxideras de och bildar sura produkter (*Avsnitt 2.1.1*), som i exemplet från Pennsylvania ovan.

Det finns dock även naturlig försurning, en process som pågår ständigt i jordar och vatten. Naturlig vittring av bland annat sulfidförande berg leder till de reaktioner vi såg i (*Avsnitt 2.1.1*) (Hindar och Nordström), liksom torrläggning av sulfidbärande jord kan innebära sänkt pH i mark och vatten. Även produktion av kolsyra och dissociation av organiska syror kan leda till markförsurning (Eriksson et al., 2011). Detsamma gäller för nitrifikation, den process där organiskt kväve eller ammonium omvandlas till nitrat. Den är till viss del påverkad av redox-förhållanden i vattnet, men påverkar också pH-värdet, eftersom vätejoner frigörs (*Ekvation 9*) (Gustafsson et al., 2010).



Syraproduktion i marken innebär dock inte alltid försurning. Vittringshastigheten spelar stor roll, då en långsammare vittringshastighet ofta betyder att de kationer som finns i jorden hinner lakas ut i samma hastighet och på så sätt kan neutralisera syran (Eriksson et al., 2011).

2.2.2 Geoteknisk påverkan

Surt lakvatten kan ha stor påverkan på olika geotekniska konstruktioner. Korrosion av ledningar och stålkonstruktioner, expansion eller nedbrytning av betong, hävning och instabilisering av själva bergmassorna kan alla orsaka stora skador på infrastruktur eller byggnader. (Bryant, 2003). Erosion av vägbankar och ökad avrinning av surt lakvatten orsakas av minskad vegetation på grund av försurad jord (Orndoff et al., 2012).

De konstruktioner av stål eller liknande som befinner sig nära platsen för oxidationen eller påverkas av lakvattnet kan förstöras av den svavelsyra som bildas i vittringens första steg (*Ekvation 1*). Även betong kan brytas ned av svavelsyran. Hävning sker eftersom produkterna av pyritoxidation har större volym än pyrit samt på grund av den värmeutveckling som kan ske på grund av oxidationsreaktionen. Detta leder till ett plötsligt behov av mer volym, vilket i sin tur innebär stort tryck utåt. Processen kan spräcka eller på annat sätt förstöra grunder, vägunderbyggader eller liknande. Slutligen påverkas bergmassorna själva av vittringen. När vittringsprocessen är avslutad kan bergets skjuvstyrka kategoriseras i samma klass som en jord (Orndoff et al., 2012).

Metallers påverkan på omgivningen

Sulfidmineral innehåller ofta metaller, så som zink, arsenik, koppar, kadmium, kobolt och bly (Höglund och Herbert, 2004). När vittring inträffar frigörs de ovan nämnda metallerna och sprids genom lakvattnet till omgivande akvatiska ekosystem. Utöver detta ökar lågt pH i en lösning metallers mobilitet, vilket gör dem mer toxiska för organismer. Aluminium är ett välkänt exempel på detta (Dold 2010). Baserat på förutsättningarna i det undersökta området (*Avsnitt 3.1*) har metallerna kadmium, kobolt, koppar, nickel, bly och zink valts ut för närmare undersökning. Aluminium är ett välkänt exempel på en metall som påverkas starkt av pH-värdet och nämns därför också. Nedan behandlas metallerna under förutsättning av de lakats ut från det sulfidförande berget och andra orsaker till spridning i miljön tas därför inte upp.

Både metaller och halvmetaller har en potential för att vara farliga för såväl människor som djur och ekosystem (Sternier, 2010). Tungmetaller är mycket giftiga för både människor och djur i såväl terrestra som akvatiska ekosystem, både akut och under en längre period. En av de stora riskerna är att de lätt bioackumuleras, vilket innebär att halterna av en metall ökar ju längre upp i ekosystemet den kommer (Simate och Ndlovu, 2014). Bioackumulation innebär ofta att ämnet lagras i organismens vävnad. När en organism högre upp i ekosystemet äter den, exempelvis när en människa äter fisk, tas ämnet upp i den nya organismen och lagras i dess fettvävnad. På så sätt ökar koncentrationerna uppåt i ekosystemet.

I människor och djur påverkar tungmetaller framförallt det metaboliska systemet, antingen genom att ansamlas i organ såsom lever, hjärta och hjärna eller genom att blockera upptag och användning av viktiga näringsämnen. Bägge alternativen leder till minskad funktionalitet i viktiga organ och därför också till akut och ibland kronisk sjukdom. Tungmetaller påverkar också växters tillväxt negativt. (Simate och Ndlovu, 2014). Av de utvalda metallerna är kadmium den giftigaste för människor. Därefter följer koppar, zink, nickel, bly och kobolt i fallande ordning. Järns toxicitet relateras inte till de övriga metallerna (Kinuthia et al., 2020).

Tungmetaller har stor påverkan även på akvatiska ekosystem, där organismer tar upp dem både från föda och vatten. Såväl kort exponering för höga doser som lång exponering för lägre sådana är toxiska för fiskar och andra akvatiska organismer. Exponeringen kan leda till död eller andra allvarliga konsekvenser som missbildning, minskad reproduktion och avstannad tillväxt. Kadmium, koppar, bly och zink är fyra metaller som är särskilt toxiska för akvatiska organismer. (Simate och Ndlovu, 2014)

Aluminiums löslighet ökar med minskande pH och är en del i den allvarliga påverkan som försurning haft på svensk miljö. Ämnet finns ofta i de silikater som är viktiga för neutraliseringen av lakvattnet. När silikaterna reagerar med lakvattnet frigörs aluminiumjoner och blir lösta i vattnet (Höglund och Herbert, 2004). Kronisk aluminiumförgiftning kan hos människor leda till hjärnskador och benskörhet (Sternier, 2010). Generellt är aluminium giftigare för växter än för andra organismer. Ämnet påverkar växters fosforupptag och aluminiumförgiftning har därför i många fall samma symtom som fosforbrist. Hos fiskar kan aluminium i sura miljöer falla ut på gälarna och orsaka kvävning (Wright och Welbourn, 2002).

Kadmium kan orsaka stora skador även vid låga koncentrationer. Ämnet binder starkt till svavel, vilket kan vara bidragande till dess toxicitet, och bioackumulerar mycket lätt i näringskedjor (Sternier, 2010). Speciellt i akvatiska djur och växter tenderar kadmium att ansamlas (Wright och Welbourn, 2002). I marina miljöer hämmas algers tillväxt vid mycket låga kadmiumhalter. Hos människor är ämnet cancerogent och kan orsaka skador på skelett och njurar (Sternier, 2010). Kadmium har ingen känd funktion för människor och kan vara giftig även vid mycket låga koncentrationer (Duruibe et al., 2007). Förutom att skada algers tillväxt påverkas även växters tillväxt och reproduktionsförmågan hos fåglar och landlevande djur negativt av kadmium (Naturvårdsverket, 2020c).

Kobolt är en viktig komponent i vitamin B12 som är essentiellt för människor och gräsätande djur. Vid inandning eller intag av höga halter kan kobolt dock orsaka hjärt- och lungbesvär samt problem med det gastro-intestinala systemet (Arbets- och miljömedicin i Uppsala, 2012). Kobolt är en av de vanligaste anledningarna till kontaktallergiska symtom hos människor (Karolinska institutet, 2021). I jord kan överskott av kobolt hindra nitrifikationsprocessen och påverka mikroorganismer negativt. Hos akvatiska organismer, framförallt fiskar, är kobolt toxiskt på cellnivå och kan orsaka cancer, men kan också påverka det metaboliska systemet (Kosiorek och Wyszowski, 2019).

Koppar finns hos människor i mer än 30 enzymer som är viktiga för bland annat redoxprocesser i kroppen. Det är en essentiellt ämne för alla kända organismer, men kan i höga koncentrationer bli toxiskt (Wright och Welbourn, 2002). Hos människor påverkas främst tarmfloran negativt av höga kopparhalter (Sternier, 2010), men kan vid hög exponering också påverka levern negativt (Livsmedelsverket, 2021). I ekosystem är akvatiska växter och bakterier samt mikroorganismer i mark särskilt känsliga för koppar (Naturvårdsverket, 2020d). Akvatiska organismer är upp till 100 gånger så känsliga för koppar som däggdjur, och akvatiska mikroorganismer upp till 1000 gånger. Koppars toxicitet påverkas i stor grad av dess speciering och därmed biotillgänglighet. Det är därför inte relevant att använda totalhalten i ett vattendrag för riskbedömning (Wright och Welbourn, 2002).

Nickel kan orsaka lungskador och slemhinneirritationer och i vissa fall cancer. En vanlig reaktion på nickel eller nickelföreningar är allergiskt kontakteksem (Naturvårdsverket, 2008). Vid höga halter nickel i mark kan dess växtproduktion och mikroorganismer påverkas (Naturvårdsverket, 2020e). I akvatiska ekosystem tas nickel upp av organismer framförallt genom de vägar där kalcium tas upp och kan därför fylla cellernas inbindningsplatser för kalcium. Toxiciteten av nickel ökar därför i vatten som är mjukare, där kalciumhalten är lägre. Kronisk exponering hos evertebrater kan bland annat leda till negativt påverkad tillväxt och reproduktion. Metallen är essentiell för växter men blir toxisk i höga koncentrationer. Den påverkar då främst tillväxt och klorofyllproduktion negativt. Hos fiskar kan nickel negativt påverka tillväxt och orsaka vävnadsskador. Nickels toxicitet beror som koppar i stor grad på dess speciering och biotillgänglighet (Wright och Welbourn, 2002).

Bly är en av de mest använda metallerna i samhället idag och genom tiderna, bland annat på grund av dess stabilitet och att det är lätt att arbeta med. Det är dock toxiskt för allt liv, eftersom bly lätt komplexbinds med biomakromolekyler. Barn är särskilt känsliga, men det påverkar även andra grupper. Koncentrationsförmågan, det gastro-intestinala systemet, nervsystemet och blodkroppar påverkas av blyförgiftning. Liksom flera andra metaller anrikas bly lätt i näringskedjor, framförallt i akvatiska ekosystem (Sterner, 2010). Bly har ingen känd funktion för människor och kan vara giftig även vid mycket låga koncentrationer (Duruibe et al., 2007). I akvatiska organismer tenderar bly att ansamlas i de inre organen istället för i musklerna. Kända konsekvenser av blyförgiftning hos djur är bland annat svanars oförmåga att hålla upp sin hals. Detta är liknande symtom på blyförgiftning hos människor, som då inte kan lyfta armarna. Bly kan också påverka fiskars gälar och begränsa dess funktion, ibland med död som konsekvens. Om vattenlevande fåglar får i sig bly påverkas framförallt tillväxt och mängden kalcium i deras äggskal, vilket kan vara förödande (Wright och Welbourn, 2002).

Zink är liksom flera andra av de ovan beskrivna metallerna essentiell för både människor och andra organismer, men blir toxiskt i höga koncentrationer. Hos människor kan överskott av zink orsaka liknande symtom som överintag av bly: problematik med det gastro-intestinala systemet samt lever och njure (Duruibe et al., 2007). Dessutom kan akvatiska organismer påverkas negativt vid alltför höga halter, med bland annat reproduktions- och beteendestörningar som konsekvens (Naturvårdsverket, 2020f). Akvatiska organismer är den typ av organism som oftast påverkas negativt av zink, eftersom de kan skadas av de koncentrationer som är förekommande i vatten (Wright och Welbourn, 2002).

2.3 METALLERS BIOTILLGÄNGLIGHET I YTVATTEN

Ytvatten som kommit i kontakt med sulfidförande berg innehåller ofta ökade halter av metaller. Hur dessa metaller påverkar ekosystemen beror på dess biotillgänglighet, hur lätt de interagerar med organismerna däri. Den biotillgängliga fraktionen är den som kan påverka ekosystemen och påverkas av vattenkemin, exempelvis pH, kalcium- och löst organiskt kol(DOC)-halt. För koppar, nickel, bly och zink skall de biotillgängliga koncentrationerna användas vid statusklassning av vatten (Hav- och vattenmyndigheten, 2016).

Biotillgängligheten styrs inte bara av ämnenas koncentration, utan i hög grad även av i vilken form ämnena förekommer i vattnet, den så kallade specieringen (Nystrand et al.). Generellt sett är lösta joner den mest biotillgängliga, och därför även den mest toxiska, formen (Berggren Kleja et al., 2006). De vanligaste processerna som påverkar detta i ytvatten är adsorption (ytkomplexbildning och jonbytesprocesser) samt utfällning. Utfällning innebär att ämnet fälls ut i fast form, exempelvis som ett salt. Det fastläggs då och blir otillgängligt (Gustafsson et al., 2010). En viktig faktor i biotillgängligheten är också koncentrationen av konkurrerande joner (främst H^+ och Ca^{2+}), vilka binder till samma inbindningsplatser som metallerna och på så sätt förhindrar toxisk reaktion (bio-met, 2019).

2.3.1 Adsorption

Adsorption innebär att ett ämne som varit i lösning fastläggs på en fast partikel i vattnet och är den vanligaste typen av reaktion som styr metallers uppträdande i vatten. Processen påverkar ämnens löslighet och biotillgänglighet samt partikelytans reaktivitet. En mycket vanlig typ av adsorption är ytkomplexbildning, men även jonbyte är vanligt förekommande (Eriksson et al., 2011).

Jonbyte

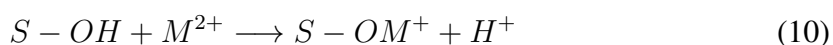
De partiklar som finns i mark- och ytvatten är ofta negativt laddade. Detta medför att de genom attraktion drar till sig positivt laddade metalljoner, så kallade katjoner. Jonerna påverkas endast av den elektrostatiska laddningen från partikeln och de är därför lätt utbytbara (Gustafsson et al., 2010). Jonbyte kan definieras som den process där en adsorberad, lättutbytlig jon byts ut mot en annan. För katjoner ökar jonbyteskapaciteten med pH (Stumm och Morgan, 1996). För metaller är jonbyte inte en lika viktig process som ytkomplexbildning (Berggren Kleja et al, 2006).

Ytkomplexbildning

Ytkomplex är en typ av bindning som finns i både fast och lösfas. De deltagande jonerna får inte ändra oxidationstal vid ingåendet i komplexet. Det finns två typer av yt-komplex, innersfärs- och yttersfärskomplex. Innersfärskomplex är stabilare än yttersfärskomplex då jonerna är bundna direkt till partikelytan istället för som i yttersfärskomplex bundna med en hydroxidjon emellan (Eriksson et al., 2011). Ytkomplexbildning är i de flesta fall mycket starkare än jonbyte. När ytkomplex bildas sker det mellan en centralpartikel, exempelvis en metalljon, och en ligand, exempelvis en hydroxylgrupp (OH^-) (Gustafsson et al., 2010).

Sulfat (SO_4^{2-}) och fosfat (PO_4^{3-}) är anjoner som ofta bildar komplex i lösning med katjoner. Detsamma gäller de anjoner som kan bildas av organiska syror. Det är också vanligt med komplexbildning mellan katjoner och järn- eller aluminiumhydroxider, eller med fast organiskt material. Nitrat (NO_3^-) har låg förmåga för att bilda ytkomplex (Eriksson et al., 2011). För fosfat och sulfat är adsorptionen starkast vid låga pH och fosfat adsorberas starkare än sulfat. Adsorption av sulfat till andra komplex leder också till ökad adsorption av andra katjoner till samma komplex. Detta eftersom ytorna på komplexet strävar efter att behålla sin laddning och därför binder in både an- och katjoner. Sulfatjoner kan bilda komplex med metaller vid höga koncentrationer (Gustafsson et al., 2010).

I lösning, där S är en ligand och M är en metalljon kan *Ekvation 10* ge en bild av hur ett ytkomplex med en katjon kan bildas (Stumm och Morgan, 1996).



I ekvationen ovan syns det att ytcomplexbildning är en starkt pH-beroende reaktion. Det beror till stor del på att de vätejoner som frigörs då pH sjunker konkurrerar med andra katjoner om inbindningsplatserna. När metalljonerna binds in frigörs en vätejon, vilket bidrar till sänkt pH i vattnet. Det omvända gäller för ytcomplexbildning med anjoner. När pH stiger blir dessutom partikelytans negativa laddning starkare, vilket gynnar reaktion med den positivt laddade katjonen (Eriksson et al., 2011). pH-beroendet innebär också att när pH sjunker minskar sannolikheten för ytcomplexbildning mellan metalljonen och liganden, varför fler metalljoner uppträder lösta i vattnet. För varje metalljon finns ett spann på 1 - 2 pH-enheter där ytcomplexbildningen går från 0% till nästan 100% (Stumm och Morgan, 1996).

Lösta humusämnen, eller DOC som här används analogt, är en mycket viktig typ av ligander, som kan bidra till complexbildning när de är lösta i vattnet och adsorption när humusämnena uppträder som partiklar (Berggren Kleja et al., 2006). DOC kan också binda metaller vid lägre pH än oxider (Gustafsson et al., 2010). Koncentrationen humusämnen är en mycket viktig faktor för adsorptionsgraden hos samtliga metaller (Stumm och Morgan, 1996). Enligt Meyer-Jacob et al. (2019) är lösligheten hos DOC påverkad av pH, med högre löslighet vid högre pH.

Järnoxider är mycket stabila föreningar som i det närmaste kan betraktas som olösliga under normala ytvattenförhållande. Vid $pH < 3,5$ eller låg redoxpotential kan de dock vara lösliga. Komplex med metallkatjoner och järnoxider är mycket vanliga (Gustafsson et al., 2010).

Koncentrationen av lösta joner spelar en viktig roll. När det finns en hög koncentration ökar konkurrensen om platserna på partikelytan och när ytan då fylls minskar dess adsorptionsbenägenhet för andra katjoner (Gustafsson et al., 2010).

2.3.2 Metallernas complexbildning i lösning

Som beskrivet ovan påverkas adsorption av de valda metallerna mycket starkt av pH, eftersom deras löslighet ökar med sjunkande pH och adsorptionen då minskar. Därför kan vi förvänta oss en negativ korrelation mellan koncentrationen lösta metalljoner och pH.

Med DOC bildar särskilt bly starka komplex (Berggren Kleja et al., 2006). Koppars tenderar att konkurrera ut andra katjoner med svagare bindningar och ta deras plats i komplex med lösta humusämnen (Wright och Welbourn, 2002). Kadmium och zink komplexbinds i lägre grad till humusämnena än vad bly och koppars gör, men trots det är humushalten den viktigaste faktorn för fastläggningsgraden (Gustafsson et al., 2010). Detta innebär att metallernas biotillgänglighet kan förväntas minska då halten DOC ökar. En negativ korrelation med DOC kan väntas, eftersom att lösligheten hos DOC ökar vid höga pH, då metallernas löslighet minskar (Meyer-Jacobs et al., 2019).

Komplex med nitrat och metaller är instabila vid rumstemperatur och förekommer därför inte i naturen (Shanmugam et al., 2003). Eventuell samvariation mellan nitrat och metallerna beror därför troligtvis på andra faktorer, exempelvis redoxprocesser som nitrifikation eller pH-värdet i vattnet.

Komplexbildning mellan tungmetaller och fosfat är vanligt. Särskilt bly bildar starka, svårösliga komplex med fosfat (Palansooriya et al., 2020), men även för kadmium, koppar och zink är det vanligt med fosfatkomplex (Palansooriya et al., 2020). Ett positivt samband mellan fosfatkoncentration och koncentrationen av metalljoner kan förväntas, eftersom det är en indikation på att de inte reagerat och komplexbundits.

En positiv korrelation med sulfat kan förväntas, framförallt eftersom höga sulfatkoncentrationer är en indikation på vittring av sulfidmineral (*Ekvation 1 och 3*). Vittringen frigör förutom sulfat vätejoner som sänker pH och frigör metalljoner i lösningen. Bly kan bilda komplex med sulfat, men kräver höga koncentrationer av både bly och sulfatjoner (Berggren Kleja et al., 2006).

Koppar och framförallt bly bildar mycket starka ytkomplex med oxider av exempelvis järn, eftersom de bildar innersfärskomplex med syre. Kadmium bildar yttersfärskomplex eller genomgår jonbyte, som är betydligt svagare bindningar (Gustafsson et al., 2010). Positiva korrelationer med järn kan därför förväntas, då en längre koncentration av järn och de undersökta metalljonerna innebär att komplex bildats och vice versa.

2.4 MATERIALETS LÄMPLIGHET SOM FYLLNADSMATERIAL

Vid återanvändning av sulfidbärande massor i exploateringsprojekt är det mycket viktigt att ha ett långsiktigt perspektiv. Om det är möjligt att använda bergmassorna måste det göras på ett sätt som kommer att vara miljömässigt säkert i hundratals år framåt. Det innebär att riskhanteringen måste vara väl underbyggd och inkludera såväl faktorer som klimatförändringar som framtida avveckling eller ombyggnation av vägen. Trafikverket publicerade 2015 Trafikverkets handbok för sulfidförande bergarter (Frogner-Kockum et al., 2015), som kan fungera som en vägledning vid anläggningsarbeten. Handboken är en kunskapssammanställning och är vid rapportens författande under revidering. Den är dock det aktuella dokument som många aktörer utgår från och handbokens perspektiv finns därför med nedan.

En bedömning av materialets lämplighet som fyllnadsmaterial bör därför alltid utföras på potentiella massor, men lika viktigt är en bedömning av omgivningens förutsättningar. Vilken typ av markanvändning som planeras i området där materialet ska användas är en viktig aspekt. Naturvårdsverket (2009) har delat in markanvändningen i två olika delar:

- Känslig Markanvändning (KM) då människor i alla åldrar ska kunna vistas på området permanent under hela sin livstid och då även ytvatten, grundvatten samt de flesta markekosystem skyddas. Markkvaliteten ska i detta fall inte begränsa valet av markanvändning.

- Mindre Känslig Markanvändning (MKM) då markkvalitetet kan vara begränsande för markanvändningen. Här inkluderas ofta vägar, men också industrier och kontor. Personer som vistas på området under sin yrkesverksamma tid samt gamla och unga som tillfälligt passerar definieras som exponerade grupper. Grundvatten på 200 meters avstånd samt ytvatten skyddas. Djur anses kunna vistas tillfälligt på området och vegetation etableras.

Naturvårdsverket har i sin vägledning definierat fyra olika skyddsobjekt: människor som vistas på området, markmiljön på området, grundvatten och ytvatten. Dessa skyddsobjekt har definierade scenarier i KM och MKM. I fallet med sulfidförande berg är kanske MKM den markanvändning som är mest aktuellt, på grund av att den inbegriper vägar och industrier. Därför är det den som kommer att beskrivas här (Tabell 1). Scenarierna är dock inte heltäckande, och när den planerade markanvändningen avviker från något av scenarierna kan det vara motiverat att ta fram platsspecifika riktvärden. Avvikelse kan inkludera förändrade förutsättningar för mänsklig exponering, spridningsförutsättningar eller andra krav på miljön i området. (Naturvårdsverket, 2009).

Tabell 1. Scenarier för Mindre känslig markanvändning

Skyddsobjekt	Scenario
Människor som vistas på området	Deltidsvistelse
Markmiljön på området	Begränsat skydd av markmiljöns ekologiska funktion
Grundvatten	Grundvatten 200 m nedströms området skyddas
Ytvatten	Skydd av ytvatten och vattenlevande organismer

Om en förorening konstaterats i en lokal och behöver övervakas, eller om behandling skett och resultatet behöver kontrolleras, används ofta kontrollprogram. Det är tillsynsmyndigheterna, ofta Länsstyrelsen, som ansvarar för dessa. I ett kontrollprogram bestäms vilken typ av provtagning som ska ske och intervall för denna. Dessutom jämförs analysresultat från provtagningen mot riktvärden. Ibland används Naturvårdsverkets generella riktvärden, men ofta behöver platsspecifika riktvärden tas fram för en mer korrekt utvärdering.

För framtagande av generella riktvärden som är hälsoriskbaserade används sex exponeringsvägar genom vilka människan kan komma i kontakt med föroreningen: intag av jord, hudkontakt, inandning av damm eller ångor och intag av växter eller dricksvatten. För MKM beaktas ej intag av växter eller dricksvatten och inandning av ångor beaktas endast inomhus. Hälsoriskerna ska beräknas för den grupp som anses få högst exponering. Vid beräkning av platsspecifika riktvärden är det viktigt att vara restriktiv med utslutande av exponeringsvägar. (Naturvårdsverket, 2009)

Beräkning av generella riktvärden för skydd av markmiljön beror på dataunderlagets storlek och spridning. Om det finns ett gott dataunderlag med minst fyra olika toxikologiska data för olika taxonomiska grupper görs en artkänslighetsfördelning (SSD), annars används en säkerhetsfaktor. I första hand ska data från marklevande organismer användas, men är detta inte möjligt kan även data för akvatiska organismer vara tillämpligt. För MKM ska minst 50 % av de marklevande organismerna skyddas, vilket anses innebära att grundläggande ekologiska funktioner kan stödjas. Dessa funktioner inkluderar bland annat odling av gräs och prydnadsväxter samt tillfällig vistelse av djur. (Naturvårdsverket, 2009)

Vid framtagande av platsspecifika riktvärden för grund- och ytvatten finns det flera aspekter att ta hänsyn till, bland annat dricksvattennormer, bakgrundshalter och vattendragens samt recipientens skyddsvärdhet. De generella haltkriterierna för grundvatten är valda för att skydda människor från påverkan vid konsumtion av dricksvatten. För ytvatten baserar sig de kriterierna för de generella riktvärdena framförallt på miljöpåverkan, eller som för metaller på avvikelser från normalt förekommande halter och är valda för att skydda växt- och djurliv. Efter framtagande av riktvärden för grund- och ytvatten vägs de samman med riktvärde för fri fas till ett riktvärde för spridning (Naturvårdsverket, 2009). Riktvärden för fri fas tas inte upp här.

Efter framtagande av riktvärden för hälsa, markmiljö samt spridning vägs de samman till ett enda riktvärde. Det gällande riktvärdet är de lägsta av de tre kategorierna, som sedan justeras så att det inte underskrider bakgrundshalten. Denna process utförs för varje aktuellt ämne. (Naturvårdsverket, 2009)

2.4.1 Karakterisering av bergmaterial

Bedömning av berg bör alltid inledas med karakterisering av berget. Detta sker initialt genom undersökning av bergartskartor. Om sulfidförande bergarter förekommer på kartorna går processen vidare och prov tas. Om ingen indikation på höga koncentrationer av sulfidförande berg finns, förekommer ändå provtagning i vissa fall. Om berget provtas i andra syften, exempelvis för undersökning av potential för återvinning kan prov för svavelhalt tas tillsammans med dem. (Åkeson, 2021).

Om sulfidförande berg förekommer enligt berggrundskartorna sker provtagning. Enligt Frogner-Kockum et al. (2015) är provtagning med kärnborr att föredra, men för berg i dagen kan även ytprovtagning användas. Eftersom sulfidmineral sällan förekommer homogent eller regelbundet är provtagningsmetodiken mycket viktig för en representativ bild. Vid bergartsmässigt heterogena förhållanden bör varje bergart provtas och analyseras separat för en tydligare bild. (Frogner-Kockum et al., 2015). Representativ och korrekt genomförd provtagning tidigt i processen är mycket viktigt för att få en riktig bild av området (Stadling och Johansson, 2021).

Okulär besiktning utförs för att bedöma sulfidhalten och vilken typ av sulfidmineral som finns i berg. Det kan utföras vid fältbesök (vid berg i dagen) eller vid undersökning av borrhävar. Bergprovet delas i två med hjälp av en hammare för att exponera ovittrade

ytor. Det undersöks sedan med hjälp av lupp huruvida det finns metalliknande korn i berget. Om det finns undersöks dess form, hårdhet, färg och streckfärg. Dessa egenskaper jämförs sedan mot olika minerals motsvarande kända egenskaper för karakterisering. (Frogner-Kockum et al., 2015)

Bestämning av den mineralogiska sammansättningen i ett bergprov kan genomföras på flertalet olika sätt, men optisk mikroskopering är ett av de vanligaste. Metoden tillämpas på tunnslip från bergprovet och ger data om textur, kornstorlek och kornfördelning. Totalhalten svavel i provet kan undersökas genom kemiska test i laboratorium. (Frogner-Kockum et al., 2015)

2.4.2 Prediktering av försurningsförmåga

Efter karakterisering av bergmassorna följer prediktering av dess syrabildande förmåga. Detta kan ske på flertalet olika sätt, vilka kan delas upp i statistiska och kinetiska test. Statistiska test ger svar på huruvida berget kan försura eller ej. Med hjälp av kinetiska test går det att bedöma när den eventuella försurningen kommer att äga rum samt vilka ämnen eller föreningar som kan släppas ut från berget. (Dold, 2017). Statistiska test är generellt sett kortare och billigare än kinetiska test (Parbhakar-Fox och Lottermoser, 2015).

Bedömning av Acid Potential (AP) ger information om vilken potential för försurning ett bergprov har. Det är ett statistiskt test som i de flesta fall genomförs genom att undersöka den totala svavel- eller sulfidhalten i provet (Frogner-Kockum et al., 2015). AP-test som undersöker den totala svavelhalten kan ge överskattning av potentialen, då inte alla svavel-mineral är syrabildande (Parbhakar-Fox och Lottermoser, 2015).

Motsatsen till AP, Neutralising Potential (NP), används för att bedöma bergprovets neutraliseringspotential. Ibland används Acid Neutralising Capacity (ANC) analogt. NP är ett statistiskt test som genom att analysera karbonathalten i ett bergprov bedömer dess förmåga att neutralisera syra. Detta är ett relativt lätt och billigt test, men eftersom inte alla karbonater bidrar till ANC finns det potential för felbedömning. (Parbhakar-Fox och Lottermoser, 2015).

De framräknade syra- och neutraliseringspotentialerna kan kombineras i en metod som heter Acid-Base Accounting (ABA). ABA innehåller beräkning av nettosyrabidraget (NAP), vilket sker enligt *Ekvation 11* nedan. (Frogner-Kockum et al., 2015). Detta är en mycket vanlig metod, som trots det inte är internationellt standardiserad och jämförelse av olika prover kan därför vara svår. Dessutom beräknas AP och NP inte från exakt samma prov, vilket kan leda till mätfel (Parbhakar - Fox och Lottermoser, 2015).

$$NAP = AP - NP \quad (11)$$

NAP anges i enheten $\frac{[H^+]}{mol \cdot dm^{-3}}$ och räknas därefter om till pH för att kunna utvärdera den potentiella försurningsgraden. Det finns flertalet olika ABA-test där framräkningen av AP och NP går till på olika sätt. Gällande standard för ABA-testning är svensk standard SS-EN 15875:2011 (Frogner-Kockum et al., 2015).

Det finns flertalet risker med metoden, då såväl AP som NP kan både underskattas och överskattas beroende på de mineraler som finns i provet. Ingår andra sulfidbärande material än pyrit eller magnetkis vittrar de ofta långsammare och AP kan därför överskattas, men när det finns mineraler med järnsulfat riskerar AP istället att underskattas. Felbedömning av NP är ofta kopplat till silikater, då NP kan överskattas om vittring av dessa inte inkluderas, men underskattas om endast laboratorieförsök med starka syror används som bedömningsgrund (Karlsson et al, 2018). Samtal med olika aktörer i branschen tydliggör att detta är ett område där det pågår snabb utveckling och att nya metoder ligger nära i tiden (Miskovsky, 2021).

Net Acid Generation test (NAG) finns i flera olika utföranden, både som statiskt och kinetiskt test. Det använder reaktionen mellan väteperoxid och provet för att bedöma syraproduktiviteten genom full oxidation av bergprovet. Förutsatt att sulfidmineral finns i provet frigörs vätejoner av reaktionen med väteperoxid. Detta leder till att pH sjunker, vilket i sin tur frigör neutraliserade mineral. På så vis fås en bild av både den syrebildande och den neutraliserande potentialen i provet. Vid NAG-test finns det risk för överskattning av syrabildningen, då organiska syror kan bildas under testet. Detta är dock bara aktuellt då halten organiskt kol överstiger 5 % och svavelhalten understiger 0,7 %. Neutraliseringspotentialen kan underskattas eftersom inte alla neutraliserande mineral hinner reagera under den korta tid som testet pågår. Det pH-värde som uppmäts efter testet kallas NAG pH och är oberoende av tiden. Detta innebär att testet inte ger någon indikation om syrabildningens tidsaspekt (Stewart et al., 2006).

Kinetiska test ger mer genomgående information än statiska, eftersom de kan efterlikna de förhållanden som finns i fält bättre och pågår under längre tid. De tar dock betydligt längre tid att genomföra, månader eller år istället för timmar eller dagar. Fuktkammartest är en typ av kinetiskt test som iscensätter vittring och möjliggör bedömning av lakvattnet. Ett annat är lakttest i kolonner. De ger liksom fuktkammartest mer realistiska resultat när det gäller lakning av metaller. Lakttest kan också ske i fält. Enligt Parbhakar-Fox och Lottermoser (2015) kan det finns stort värde med att kombinera dessa tre metoder med mineralogisk karakterisering (Parbhakar- Fox och Lottermoser, 2015).

Framförallt ABA-testen men även andra av de nuvarande provtagnings- och testmetoderna har fått kritik av branschen, främst eftersom metoden är utvecklad för gruvnäringen och innebär stora osäkerheter vid tillämpning i infrastrukturprojekt. Vid denna rapportens författande pågår forskningsprojektet ”Utveckling av effektiva och relevanta metoder för bedömning av bergmaterial innehållande metallförande sulfidmineral” på uppdrag av Trafikverket som syftar till att ta fram snabba, tillförlitliga provtagningsmetoder och relevanta, utslagsgivande analysmetoder. Dessutom ska ett nytt klassningssystem tas fram och nya metoder för neutralisering av sulfidförande berg undersöks. Projektet samordnas av konsultbolaget Envix Nord AB och beräknas publiceras under hösten 2021 (Miskovsky, 2021). Dessutom pågår ett projekt vid Luleå tekniska universitet om miljörisker med sulfidförande bergmaterial, även det finansierat av Trafikverket (Luleå tekniska universitet, 2021).

2.4.3 Riskbedömning av bergmaterial

I Trafikverkets handbok (Frogner-Kockum et al., 2015) presenteras det riskbedömnings-system som idag rekommenderas för återanvändning av material och tillfälliga upplag. Metodiken bör ej tillämpas för permanenta upplag eller deponier. Riskbedömningen sker i tre steg och baserar sig på den information som samlats in om materialet med hjälp av metoderna i *Avsnitt 2.4.1 och 2.4.2* (Frogner-Kockum et al., 2015).

Riskbedömningens första steg kallas för inventering och där betraktas resultaten från undersökning av berggrundskartan samt den okulära besiktningen. Se *Tabell 2* för bedömningsgrund och rekommendationer (Frogner-Kockum et al., 2015).

Tabell 2. *Bedömningsgrunder för inventering av sulfidhaltiga berg (Frogner-Kockum et al., 2015)*

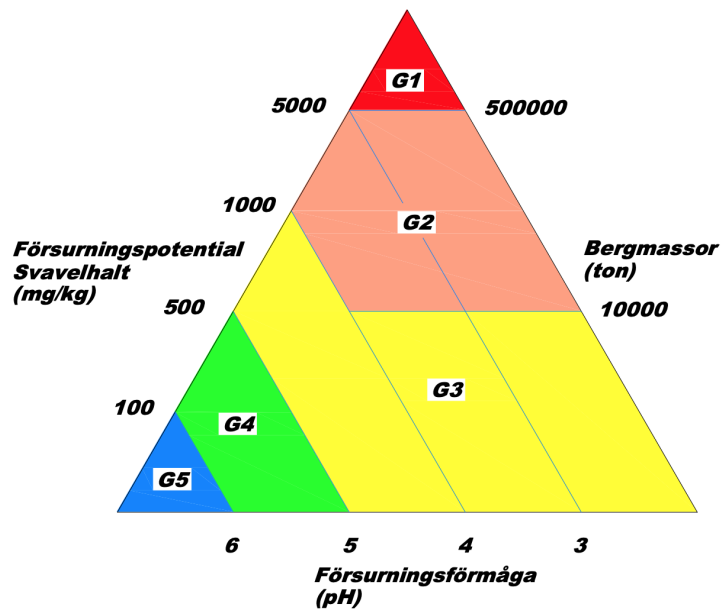
Grad	Bedömningsgrund	Riskbedömning
1	Inga eller obetydligt med sulfidmineraler återfinns i provet	Sannolikt mycket liten risk för miljön
2	Sulfidmineraler förekommer mer spridda i provet	Vidare utredning krävs
3	Förekomsten av sulfidmineraler är hög, dvs liknande malm	Vidare utredning krävs

Om berget vid inventeringen klassas som grad 2 eller 3 bör riskbedömningen även innehålla karakterisering (steg 2) och riskklassificering (steg 3). Vid karakterisering av bergmassorna skall totalhalten svavel bedömas och vid behov ett statistiskt laktest utföras. Därefter bedöms resultaten av karakteriseringen enligt bedömningsgrunderna i *Tabell 3* och en riskklassificering utförs (Frogner-Kockum et al., 2015).

Tabell 3. Bedömningsgrunder för karakterisering och riskbedömning av sulfidhaltiga berg. Värderna uppmätta efter statistiskt laktest (Frogner-Kockum et al., 2015)

Parameter	Bedömningsgrund	Riskbedömning
S [mg/kg TS]	> 5000	Hög halt
S [mg/kg TS]	1000 – 5000	Förhöjd halt
S [mg/kg TS]	500 – 1000	Något förhöjd halt
S [mg/kg TS]	100 – 500	Låg halt
S [mg/kg TS]	< 100	Obefintlig halt
pH	< 3	Mycket hög försurningsförmåga
pH	3 - 4	Hög försurningsförmåga
pH	4 - 5	Måttlig försurningsförmåga
pH	5 - 6	Låg försurningsförmåga
pH	> 6	Försumbar försurningsförmåga
Mängd [ton]	< 10 000	Liten mängd
Mängd [ton]	10 000 - 500 000	Måttlig mängd
Mängd [ton]	> 500 000	Stor mängd

Riskbedömningarna i *Tabell 3* kombineras sedan i en total riskklassificering med fem klasser (G1 - G5), där G1 utgör det material med mycket stor försurningsgrad och G5 material med försumbar försurningsgrad (Frogner-Kockum et al., 2015).



Figur 3. Riskbedömningsverktyg (Frogner-Kockum et al., 2015)

Efter att materialet klassificerats enligt *Figur 3* görs en bedömning av förurningskänsligheten hos omkringliggande yt- och grundvattensystem. Efter detta klassas situationen baserat på risken för miljöpåverkan från de sulfidförande bergarterna i fem grader: K1 (mycket stor risk), K2 (stor risk), K3 (måttlig risk), K4 (liten risk) eller K5 (obefintlig risk) (Frogner-Kockum et al., 2015).

2.4.4 Lagar och reglering

Hur lagar och regleringar påverkar hanteringen av losshållet sulfidförande berg och huruvida detta skall behandlas som avfall eller ej är en komplex och omdiskuterad fråga. Nedan presenteras ett urval av paragrafer och utdrag som påverkar frågan.

För att bedöma hur ett ämne eller föremål ska klassificeras är det först viktigt att veta om de är produkter eller restprodukter. Enligt Naturvårdsverkets vägledning (Naturvårdsverket, 2021) är en produkt något som avsiktligt produceras i en tillverkningsprocess. En restprodukt är något som oavsiktligt produceras, eller som blir till i en eller till följd av en process där en produkt tillverkas. Om ett ämne eller föremål klassificeras som en restprodukt behöver det avgöras huruvida den är en biprodukt eller avfall. (Naturvårdsverket, 2021)

Enligt 15 kap 1 § Miljöbalken definieras avfall som "varje ämne eller föremål som användaren gör sig av med eller avser eller är skyldig att göra sig av med"(SFS 1998:808). Där definieras också vad ett ämne eller föremål ska uppnå för att klassas som biprodukt istället för avfall:

1. Det är säkerställt att ämnet eller föremålet kommer att fortsätta användas,
2. Ämnet eller föremålet kan användas direkt utan någon annan bearbetning än den bearbetning som är normal i industriell praxis,
3. Ämnet eller föremålet har producerats som en integrerad del av produktionsprocessen, och
4. Den användning som avses i 1 inte strider mot lag eller annan författning och inte leder till allmänt negativa följder för miljön eller människors hälsa. (SFS 1998:808).

För att ämnet eller föremålet ska klassas som biprodukt behöver samtliga fyra krav vara uppfyllda. Om ett ämne eller föremål klassas som biprodukt lyder det inte längre under avfallslagstiftningen, utan samma regelverk som för produkter tillämpas. Beslut om huruvida ett ämne eller föremål är en biprodukt måste alltid fattas i varje enskilt fall. (Naturvårdsverket, 2021)

I samma kapitel 9 § regleras hur ett ämne eller föremål kan upphöra att vara avfall: Avfall som har genomgått ett återvinningsförfarande upphör att vara avfall om

1. Ämnet eller föremålet ska användas för ett visst ändamål,
2. Det finns en marknad för eller efterfrågan på sådana ämnen eller föremål,
3. Ämnet eller föremålet uppfyller tillämpliga krav i lag och annan författning, och
4. Användningen av ämnet eller föremålet inte leder till allmänt negativa följder för människors hälsa eller miljön. (SFS 1998:808).

Bestämmelserna om när ett avfall upphör att vara avfall har sin grund i EU:s avfallsdirektiv (Naturvårdsverket, 2021).

I avfallsförordningens bilaga 1 respektive 2 regleras vad som definieras som ett återvinningsförfarande och vad som definieras som ett bortskaffningsförfarande (SFS 2020:614). Observera att delar av avfallsförordningen uppdateras 2022-01-01. I Miljöprövningsförordningens 29 kap. regleras tillståndsplikt och verksamhetskoder för olika typer av avfallshantering (SFS 2013:251).

Vissa typer av avfall kan kategoriseras enligt avfallsförordningen som farligt avfall (FA). I detta inkluderas bland annat "syrabildande gruvavfall från bearbetning av sulfidmalm som enligt 2 kap. 3 § ska anses vara farligt avfall." och "Avfall som innehåller farliga sulfider och som enligt 2 kap. 3 § ska anses vara farligt avfall". Förordningen innehåller också regler för hur klassificeringen av avfallet ska ske (SFS 2020:614). För denna typ av avfall finns krav på rapportering till Naturvårdsverket och därefter skickas det ofta till

olika typer av anläggningar för hantering. Exempel på anläggningstyper är behandlingsanläggning, där avfallet genomgår processer för att bli mindre farligt eller återanvändbart, eller en deponi (Naturvårdsverket, 2020g).

Om avfallet deponeras finns det tre typer av deponi: för inert avfall, icke-farligt avfall och farligt avfall. Det finns olika gränsvärden för inlämning av avfall till de olika typerna av deponi, där deponier för inert avfall har högst gränser och deponier för farligt avfall lägst. Gränsvärdena baseras ofta på laktester (Naturvårdsverket, 2007).

Vid påverkan på vattenförekomster eller grundvatten måste hänsyn tas till de regler som finns för vattenverksamheter. Förändring av grundvattennivån är ett exempel på vad som kan räknas som vattenverksamhet, vilka regleras i 11 kap. 3 § Miljöbalken (SFS 1998:808).

2.5 ÅTGÄRDER MOT SURT LAKVATTEN

I detta avsnitt presenteras olika typer av åtgärder som kan användas för att motverka påverkan av surt lakvatten på ekosystem.

Idag hanteras sulfidförande bergmassor framförallt genom deponering. När massorna har sitt ursprung i gruvindustrin deponeras de främst genom återfyllning i förbrukade delar av gruvorna (GARDGuide, 2014). Massor från exploatering deponeras på annat vis. Ett exempel är massorna från byggnation av E18 i södra Norge, där sulfidförande gnejs- och granitmassor deponerades på tre olika platser nära exploateringsområdet. Massorna varvades med horisontella lager krossad kalksten och skalsand. Deponihögarna täckes därefter med ett tunt lager morän. Detta visade sig i två av tre fall vara otillräckligt och orsakade stora läckage av surt lakvatten i den omkringliggande miljön (Hindar och Nordström, 2015).

Det finns dock en mängd alternativa metoder för att hindra surt vatten från sulfidförande berg eller gruvavfall att försura ekosystem. En del av åtgärdsmetoderna tillämpas genom att förhindra att det sura vattnet bildas eller når ekosystemen och andra neutraliserar det sura lakvattnet på väg till eller när det nått ekosystemen. Det finns dessutom flertalet metoder som fokuserar på rening av metaller vars koncentrationer ökat i ekosystemen som konsekvens av försurningen. Dessa metoder tas inte upp i samma utsträckning i denna rapport.

De effektivaste metoderna för att förhindra att surt lakvatten bildas begränsar tillgången till de reaktanter som oxiderar sulfid till svavelsyra samt att öka tillgången av neutraliserade komponenter. Detta innebär ett behov av att hindra syretillgång och infiltration av vatten samt att öka tillgången på neutraliserande material som exempelvis kalk. Dessutom är det fördelaktigt att minska andelen sulfidoxiderande bakterier (Öhlander et al., 2012). Detta kan anses vara en mer långsiktig lösning än lakvattenrening som ofta kräver regelbundna insatser av varierande grad och intensitet. De tycks också ha högre effektivitet och mindre risk. Trots att de åtgärder som förhindrar bildning av surt lakvatten har många fördelar är de få och inte utforskade i samma utsträckning (Moodley et al., 2018).

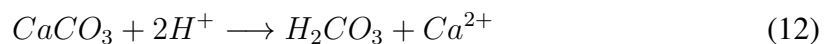
För att uppfylla syftet med detta examensarbete om hållbar återanvändning av sulfidförande berg är det viktigt att ta i beaktande de eventuella restprodukter som skapas vid åtgärder för att hindra lakvatten att nå ekosystemen. Åtgärdssystem som skapar stora mängder och/ eller svårhanterligt avfall är därför ej eftersträvansvärda. Åtgärderna behöver dessutom vara tillämpbara i infrastrukturprojekt och därför kräva mycket lite eller inget underhåll samt vara ekonomiskt försvarbara.

2.5.1 Åtgärder för att förhindra bildning av surt lakvatten

Den mest effektiva metoden för att förhindra problem orsakat av sulfidförande berg och surt lakvatten är att förhindra dess bildning. Detta görs mest effektivt genom att begränsa tillgången till syre och vatten, men kan också göras genom att direkt neutralisera alla vittringsprodukter genom exempelvis kalkning.

Kalkning

Kalkning är en av de mest använda metoderna för remediering av sulfidförande berg. Framförallt används kalcit (CaCO_3) eller krossad kalksten. (Parbhakar-Fox och Lottermoser, 2015). Detta höjer pH-värdet i lakvattnet eller på vittringsytor, eftersom koncentrationen vätejoner i vattnet stiger. Detta kan ses i reaktionen med kalcit (*Ekvation 12*) (Lapakko, 2002). På vittringsytor syftar detta till att minska aktiviteten hos de sulfidoxiderande bakterierna samt att minska lösligheten hos trevärt järn. Forskning har visat att detta sker, men att icke-mikrobiell oxidation i vissa fall ökar med pH-värdet (Evangelou, 2001).



Kalkning är en aktiv metod som över tid kräver regelbunden tillförsel av det neutraliserande materialet och som producerar stora mängder material som behöver omhändertas (Simate och Ndlovu, 2014). Kalkning i kombination med andra metoder så som övertäckning kan dock vara effektivt och minska eller helt eliminera behovet av ytterligare kalktillförsel (Hammarstrom et al., 2005).

Övertäckning

Övertäckning av det sulfidbärande materialet kan vara mycket effektivt om det görs på rätt sätt. Det finns två typer av övertäckning, torr täckning och täckning med vatten. Båda metoderna syftar till att minska mängden syre som når materialet och använder ofta det faktum att syre har lägre konduktivitet i vatten än i luft. Detta innebär att även torr täckning med jord medför en vattenmättad jord (Öhlander et al., 2012). För arbetet med att använda sulfidförande massor som fyllnadsmaterial i vägar är täckning med vatten av förklarliga skäl inte aktuellt och kommer därför inte att tas upp här.

Torr täckning sker ofta i flera olika lager, där minst ett har mycket låg hydraulisk konduktivitet. Detta lager kallas förslutningslager och fungerar som barriär även när grundvattnivån ligger under materialet. Ovanpå detta lager appliceras sedan ett lager vars syfte är att skydda mot växtlighet, frostsprängning och annan naturpåverkan (Öhlander et al., 2012). Täckning med ett lager jord förekommer också, men är inte lika vanligt i Sverige. Detta har cirka 90 % minskning av pyritoxidation, medan minskningen vid täckning med två jordlager är 99% (Höglund och Herbert, 2004).

I Sverige sker torr täckning av gruvavfall ofta med lerig morän som har låg hydraulisk konduktivitet och som sedan täcks med ett skyddslager av morän. Detta har visat sig ha mycket god effekt. Även flygaska stabiliserad med cement har använts som förslutningslager (Öhländer et al., 2012). Fin porstorlek medför högre kapacitet för kvarhållande av vatten, varför dessa material ofta är att föredra (Höglund och Herbert, 2004).

Täckning med syrekonsumerande material såsom torv, avloppsslam samt avfall från skogs- och pappersindustri förekommer också. Den metod som bedömts fungera i störst utsträckning av dessa är en blandning av flygaska och avfall från skogs- och pappersindustri eller kalkblandat avloppsslam (Höglund och Herbert, 2004). Det finns forskning på täckning med kapillära barriärer, till exempel mer finkornigt gruvavfall. Detta anses dock vara svårt att genomföra under svenska förhållanden (Höglund och Herbert, 2004) och beskrivs därför inte vidare här.

Barriärer med låg genomsläpplighet av den typ som används vid deponier har visat sig ha mycket hög effekt på reducering av syretillgång, upp till 99%. Dessa barriärer kan bland annat bestå av geotextil, lera eller lerig morän, geomembran eller finkornigt industriavfall som stabiliserats med cement. För att minska erosion från avrinning behövs ett skyddslager med stabiliserande effekt. Om det saknas rätt typ av jord vid den aktuella platsen kan transport av material medföra stora kostnader. I övrigt har tillämpning skett med goda resultat på flera platser i Sverige (Höglund och Herbert, 2004).

Vid remedieringen av Interstate 99 i Pennsylvania (se *Avsnitt 2.2*) användes täckning av fyllnadsmassor i väg med gott resultat. Massorna, samt den bergyta som sprängts fram, täcktes med hjälp av geosyntetiska material i olika lager. Främst användes högdensitetspolyeten (HDPE) som skyddades mellan två lager av geotextil. Detta täcktes med krossad sten som hålls på plats av ett cellsystem i tre dimensioner samt stålklarlar. Dessutom byggdes ett system för hantering av lakvatten. Det framtagna systemet kunde appliceras på samtliga platser med endast små förändringar, trots att slutningarnas längd och lutningsgrad varierade (Filshill, 2009). Systemet för lakvattenhantering bestod av pH-höjning med hjälp av natriumhydroxid samt tillsättning av flockulenter för utfällning (Farmerie, 2021).

Mikroinkapsling

Mikroinkapsling innebär utveckling av en tunn beläggning på bergmassorna för att hindra syre, vatten och oxiderande bakterier från att nå sulfidmineralerna. Detta kan ske på flertalet olika sätt, genom utfällning av kemiska föreningar av olika typer eller täckning med restprodukter från industrier (Kang et al., 2015). Ofta består de kemiska föreningarna av järnfosfat eller silikater (Evangelou, 2001), men kan också vara exempelvis aminer. Beläggningen bildas genom kovalenta bindningar och jonbindningar som är mycket starka, men instabila vid låga pH (Moodley et al., 2018). Den kan vara både organisk eller inorganisk (Diao et al., 2013). Bindningarna skapas ofta mellan den tillsatta föreningen och det trevärda järnet som skapas vid oxidation av sulfidmineralerna. Detta kräver alltså initial oxidation av mineralerna. (Diao et al., 2013).

Mikroinkapsling är en relativt outforskad teknik som visat goda resultat i teststadiet men där praktisk tillämpning i större skala av olika anledningar inte är aktuellt. Beläggningar med silikater eller fosfat kräver ofta förbehandling med väteperoxider och vissa aminer har visat sig vara toxiska. (Diao et al., 2013). Andra typer av beläggningar är mycket dyra (Kang et al., 2018). Den metod som visat sig ha bäst effekt i kombination med hög praktisk tillämpbarhet är utfällning av natriumsilikat. Utfällningarna påverkas inte av väder och vind och visar god förhindring av pyritoxidation (Kang et al., 2018).

2.5.2 Åtgärder för att förhindra spridning av surt lakvatten

Som komplement till åtgärder för att förhindra bildning av surt lakvatten, eller om bildningen inte kan förhindras, kan åtgärder för att förhindra spridning av lakvattnet användas. Detta är en vanlig typ av åtgärd som finns i många utföranden, varav några presenteras nedan.

Åtgärderna kan indelas på flertalet olika sätt. Ett är en indelning av passiva och aktiva system, där passiva system definieras som rening som drar nytta av naturliga reaktioner och förhållanden. De kan i sin tur delas i biologiska åtgärder, som framförallt använder sig av bakterier eller jonbytesreaktioner med organiskt material, och geokemiska åtgärder som förlitar sig på vattens reaktion med material som avger neutraliserade agenter, exempelvis kalksten. Passiva åtgärder har visat sig vara särskilt effektiva vid relativt låga vattenflöden. Aktiva åtgärder kräver kontinuerlig tillförsel av neutraliserande agenter och är därför mer arbetskrävande. (Skousen et al., 2017) Aktiva åtgärder tas därför inte upp här, eftersom det bedöms vara osannolikt att de är tillämpbara i vägprojekt.

Konstruerade våtmarker

Konstruerade våtmarker (eng: constructed wetlands) är en typ av biologisk reningsmekanism som används för olika typer av kontaminerat vatten. Den vanligaste tillämpningen är kanske rening av vatten från avloppsreningsverk, framförallt för att avskilja kväve men även läkemedelsrester och mikroplaster förekommer. Jämfört med många andra reningsmetoder för ARD medför våtmarker relativt låg kostnad och arbetsinsats. (Chen et al., 2021) Detta är att föredra vid insatser som ska pågå under lång tid.

Det finns både anoxiska och aeroba konstruerade våtmarker. De är byggda för att efterlikna verkliga våtmarker och kan rena lakvatten genom utfällning, pH-neutralisering eller redox-processer. De har högst effektivitet vid rening av medelsura lakvatten med låga flöden. Aeroba konstruerade våtmarker har generellt högre effekt när utfällda metaller ska avskiljas från basiskt lakvatten, medan dess anoxiska motsvarigheter bättre renar surt lakvatten från aluminium, trevärt järn och löst syre. (Skousen et al., 2017).

Anoxiska våtmarker byggs ofta med en botten av kalksten, som bidrar till neutralisering av syror. Ovanpå läggs substrat av jord, torv, mossor, halm och liknande organiska material. Därefter planteras typiska våtmarksväxter. En nyckelfaktor är att förhållandena i våtmarken aldrig får bli oxiderande, eftersom det då finns risk för att trevärt järn fälls ut och blir olösligt, vilket förhindrar bildningen av alkalinitet. Ytterligare en risk med denna typ av våtmark är överbelastning av metaller och syra, vilket kan leda till att substratet blir mättat och effektiviteten minskar. Därför krävs visst underhåll, och om substratet trots det mättas kan det behöva bytas ut tillsammans med eventuell kalksten. (Skousen et al., 2017)

Förutom aeroba och anoxiska konstruerade våtmarker finns det konstruerade våtmarker med vertikalt flöde (eng: Vertical flow wetlands, VFW). De är generellt sett bäst anpassade för samma typ av rening som anoxiska konstruerade våtmarker. De är byggda med 0,5 - 1 m kalksten under 0,2 - 0,6 m organiskt substrat. Ovanpå detta fylls 1-2 m av surt lakvatten på, vilket har ett vertikalt flöde ned genom substratet där anoxiska förhållanden skapas och allt järn oxideras till tvåvärt sådant. I substratet inträffar även sulfatreduktion, vilket tillsammans med passagen genom kalkstenen neutraliserar syran i vattnet. Därefter leds vattnet till en aerobisk våtmark eller liknande där järn och mangan kan fällas ut. Våtmarker med vertikalt flöde behöver regelbundet underhåll (Skousen et al., 2017)

För behandling av ARD eller AMD med denna metod kan även stimulering av sulfatreducerande bakterier vara av nytta. Dessa kräver dock tillförsel av organiskt material och näringsämnen utöver den anaerobiska miljö som våtmarken erbjuder. (Chen et al., 2021)

Bioreaktorer

Bioreaktorer, eller vid ett annat namn sulfatreducerande bioreaktorer (eng: sulphate-reducing bioreactor, SRB) är en reningsmekanism av den biologiska varianten som till utformningen är mycket lika konstruerade våtmarker med vertikalt flöde. Den stora skillnaden är att kalkstenen vanligtvis är krossad och inblandad i substratet. Systemen har möjlighet att hantera mycket surt vatten med höga metallkoncentrationer, men har lågt genomflöde. Därför behöver tillförseln av lakvatten vara relativt långsam eller systemet relativt stort. Parallellkoppling av bioreaktorer förekommer (Skousen et al., 2017).

Bioreaktorer behöver som de flesta andra passiva system regelbundet underhåll och kan ibland behöva kompletteras med nytt substrat. Uppstarten kan ta viss tid innan bakterierna acklimatiserar sig till de lokala förhållandena. (Skousen et al., 2017)

Anoxisk kalkstensdränering

Anoxisk kalkstensdränering (eng: anoxic limestone drains, ALD) är en typ av geokemiskt reningssystem. ALD är begrävda, förslutna bäddar med kalksten som lakvattnet leds igenom. För optimal funktion behöver lakvattnet som leds in i bädden vara anoxiskt, annars riskerar koncentrationen av löst syre att vara för hög och partialtrycket av koldioxid vara för lågt. När surt vatten kommer i kontakt med kalksten vid låga koncentration av löst syre och högt partialtryck av koldioxid löses kalkstenen upp och neutraliserar vattnet. Närvaro av trevärt järn eller aluminium kan leda till att stenen täcks av olösliga föreningar som stoppar reaktionerna. Detta innebär att det kan vara nödvändigt att avskilja syre och aluminium samt reducera trevärt järn till tvåvärt innan vattnet når dräneringen. Metoden är

en av de billigaste i förhållande till hur mycket vatten som kan neutraliseras. Dessutom behöver en korrekt konstruerad ALD mycket sparsamt underhållningsarbete (Skousen et al., 2017).

Öppna kalkstenskanaler

Öppna kalkstenskanaler (eng: Open limestone channels, OLC) är en typ av geokemiskt reningssystem som, liksom namnet, är långa kanaler belagda med kalksten. De fungerar bäst i starka lutningar > 20 %. När lakvattnet neutraliseras och oxideras bildas hydroxider som täcker eller blockerar kalkstenen vilket innebär långsammare neutralisering. Kanalerna behöver därför regelbundet ses över, alternativt vara placerade i sluttningar som ofta är utsatta för mycket kraftiga flöden av vatten, exempelvis från stormar. Kanalerna är mest effektiva i början av en seriekoppling med andra åtgärder (Skousen et al., 2017).

Lakbäddar

Lakbäddar av kalksten (eng: Limestone leach beds, LLB) är ytterligare en typ av geokemiskt reningssystem. De består av mindre bassänger fyllda med kalksten i mindre bitar (2–10 cm). De kan användas både som enda steg och i kombination med andra remedieringsmetoder. Bäddarna behöver dock regelbundet underhåll för att minska beläggningar av utfällda metallföreningar och tilltäppning som kan påverka flödet. De används främst för att öka alkaliniteten i rent vatten som sedan kan blandas med lakvattnet för rening (Skousen et al., 2017).

Genomsläppliga reaktiva barriärer

Genomsläppliga reaktiva barriärer (eng: permeable reactive barriers, PRB) är en geokemisk eller biologisk metod som innebär att det förorenade vattnet passerar genom en barriär uppbyggd av neutraliserande material. Materialen som används kan vara exempelvis kalksten, dolomit, avloppsslam, flygaska, nollvärt järn eller träflis. Det krävs dock ofta flera olika typer av material för en lyckad rening (Moodley et al., 2018).

PRB:s är placerade under marken, varför de skyddar ytvatten väl och inte heller tar upp någon plats ovan mark. De kräver dock extensiv karakterisering och modellering av bergmassorna och den omgivande miljön innan installation. Tekniken är ny och idag är därför deras långsiktiga effekt okänd. (Moodley et al., 2018)

3 MATERIAL OCH METODER

I detta avsnitt presenteras det område varifrån den analyserade datan hämtas samt hur de analyserade parametrarna valts ut. Dessutom beskrivs metodiken för de statistiska analyserna med Kendalls tau och den biotillgänglighetsmodellering som gjorts med hjälp av bio-met.

3.1 OMRÅDESBESKRIVNING

I detta avsnitt beskrivs det område varifrån den data som analyseras i projektet hämtats. Områdets geologiska och vattenkemiska förutsättningar beskrivs tillsammans med den problematik som uppstått.

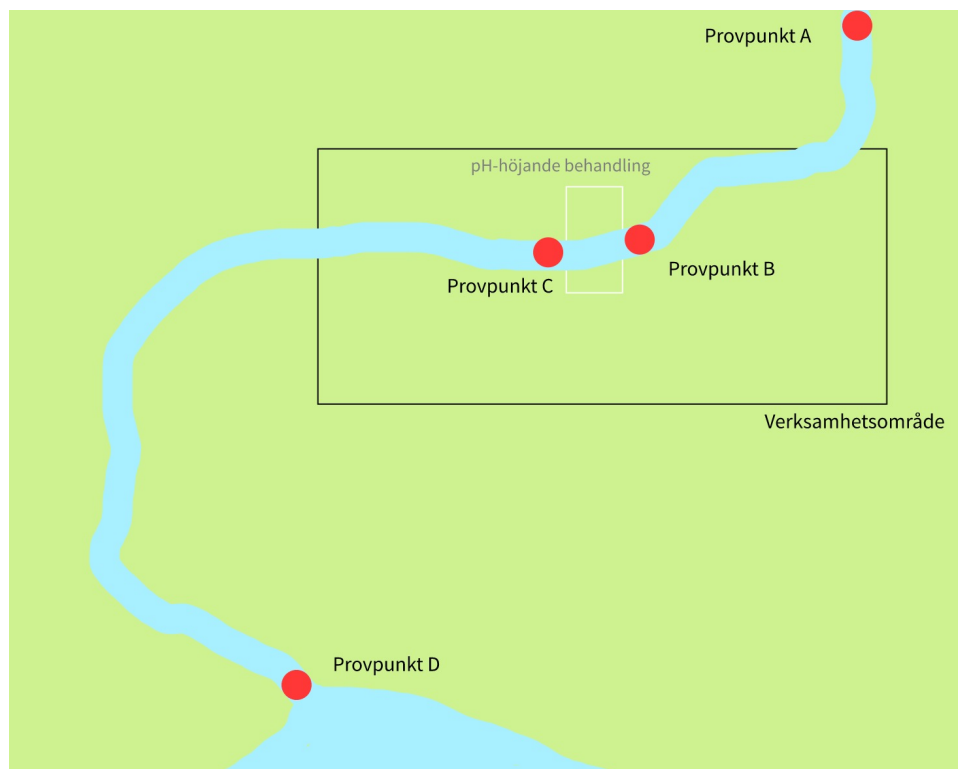
Det undersökta provtagningsområdet ligger i ett kustnära avrinningsområde i Sverige. Avrinningsområdet mynnar i havet och är cirka 50 km² stort. Skogsmark utgör största delen av området (60 %), men det finns även jordbruksmark (15 %) och hårdgjorda ytor (10 %) samt viss övrig mark. En närliggande tätort utgör 9 % av avrinningsområdet. Jordarterna består främst av tunn jord och kalt berg (40 %), med 10 % var av morän, finjord och lera. Det finns knappt 10 % grovjord i området, och mycket lite silt och sandjord. (SMHI, u.å.). I provtagningsområdet förekommer främst lera och torv.

Enligt SGU:s kartvisare är den primära bergarten i området ådergnejs, en sedimentär bergart som i detta fall även är glimmerförande och innehåller silikater. Högre upp i avrinningsområdet, dock ej i provtagningsområdet, förekommer sur granodiorit-granit, en kvarts-fältspat-glimmersammansättning. (Sveriges geologiska undersökning, u.å.) Erfarenheter från området pekar dock på att det finns sulfidförande berg även i provtagningsområdet, då tidigare exploatering skapat stor problematik med pH-sänkning och spridning av metaller i vattendragen i området.

Området avvattnas genom en mindre bäck som längre ned rinner ut i en å. Ån har höga fiskeribiologiska värden och har i kommunens recipientklassificering bedömts som känslig för ytterligare tillförsel av tungmetaller, näringsämnen och organiska föroreningar.

Exploatering av området skedde för cirka 10 år sedan på det delområde av provtagningsområdet som här kallas "verksamhetsområdet". En grundläggande geoteknisk undersökning hade utförts innan exploateringen men förekomsten av sulfidförande berg hade ej noterats. Detta ledde efter exploatering till att bergmassor med sulfidmineral blandades med bergmassor utan sulfidförande mineral och vittrade. Vittringen ledde till pH-sänkning och spridning av flertalet metaller i ytvatten i området. Kontrollprogram har pågått i nästan 10 år sedan och för tre år sedan sattes nuvarande åtgärd, en pH-höjande behandling av vattnet mellan punkt B och C, in.

I kontrollprogrammet för det aktuella området görs ytvattenmätningar i cirka 20 punkter en gång i månaden, varav ungefär hälften tillkommit efter nuvarande åtgärds insättning. För syftet med detta projekt valdes fyra analyspunkter ut (*Figur 4*). Samtliga har funnits med i kontrollprogrammet sedan dess början för cirka 10 år sedan.



Figur 4. Verksamhetsområdet och valda provpunkter schematiskt utplacerade på karta. Kartan är inte skalenlig.

Provpunkterna valdes för att ge en så representativ bild av området som möjligt, med inkludering av inlopp, utlopp i recipient och den mest förorenade punkten (*Tabell 4*).

Tabell 4. Mätpunkter utvalda för analys

Punkt	Egenskaper	Platsbeskrivning
Punkt A	Inloppspunkt i området	Belägen i verksamhetsområdets kant
Punkt B	Områdets mest förorenade punkt	Belägen mitt i verksamhetsområdet
Punkt C	Punkt belägen direkt efter reningsanläggning	Belägen mitt i verksamhetsområdet
Punkt D	Utloppspunkt i recipient	Belägen i odlingslandskap cirka 5 km från punkt C.

Dessa punkter bedöms kunna ge en bild av hur föroreningshalter och pH varierar i det aktuella området. Punkt A ligger nära en högtrafikerad väg som misstänks tillföra höga halter av kobolt och nickel till vattendraget och möjlighet även kväve och fosfor. Verksamhetsområdet där punkt B och C är placerade trafikerades dagligen av en mängd olika fordon.

3.2 VAL AV ANALYSPARAMETRAR I VATTENDRAG

Vid val av analysparametrar beaktades flera aspekter. I kontrollprogrammet har en mängd parametrar mätts sedan det inleddes. Platsspecifika riktvärden har satts upp inom programmet och används här som bas för analysen. De parametrar som ansågs kunna ha en potentiell relation till metallers biotillgänglighet valdes ut tillsammans med samtliga metaller för vidare avgränsning (*Tabell 5*).

Tabell 5. *Parametrar för vilka mätning påbörjades vid kontrollprogrammets början*

Filtrerade metaller	Annan parameter
Arsenik	Nitrat-kväve
Bly	Fosfat-fosfor
Kadmium	Totalfosfor
Järn	Kalcium (filtrerat)
Kobolt	Totalkväve
Koppar	
Krom	
Nickel	
Vanadin	
Zink	

Av metallerna uppvisade varken vanadin eller arsenik halter som överskred de platsspecifika riktvärdena. Dessa bedömdes därför som icke relevanta för projektet. Krom uppvisade värden som i vissa fall närmade sig eller överskred platsspecifika riktvärden, men inga årsmedelvärden överskred dem. Dessutom sjönk kromhalterna i vattendraget ju längre in i provtagningsområdet det kom i de flesta fall. Detta tyder på att verksamhetsområdet inte negativt inverkar på vattendragets kromhalt, därför har krom inte heller analyserats inom ramen för detta projekt.

Blyhalterna överskred gällande platsspecifika riktvärden endast vid få tillfällen och inte vid något årsmedelvärde. Bly är tillsammans med koppar, nickel och zink inparameter i den använda Biotisk Ligand- modellen och bedömdes därför som relevant för statistisk analys trots att riktvärdena inte som regel överskreds. Totalkväve valdes ut framför ammonium-kväve på grund av att det ansågs ge en mer komplett bild. Detsamma gäller totalfosfor istället för fosfat-fosfor.

Efter avgränsning kvarstod parametrarna i *Tabell 6* som utvalda för vidare analys. Kadmium, kobolt, koppar, nickel och zink uppvisar alla mycket höga värden, långt över de platsspecifika riktvärdena där justering för bakgrundshalter inkluderats. Därför har de bedömts som viktiga att inkludera i den statistiska analysen. pH, koncentration filtrerat järn, nitrat och fosfat valdes ut som de parametrar som troligast påverkar koncentrationen lösta metalljoner i vattendraget.

Tabell 6. Parametrar för vilka mätning påbörjades vid kontrollprogrammets början och som valts ut för vidare analys.

Filtrerade metaller	Annan parameter
Bly (Pb)	Fosfat (PO ₄)
Kadmium (Cd)	Nitrat (NO ₃)
Kobolt (Co)	
Koppar (Cu)	
Järn (Fe)	
Nickel (Ni)	
Zink (Zn)	

Inför insättande av pH-reglerande åtgärd år 2018 infördes en mängd nya analysparametrar. Samtliga utvalda metaller som mätts sedan kontrollprogrammets början började i detta skede analyseras med uppslutning varannan månad. För syftet med detta projekt bedömdes kontinuitet som mycket viktigt och därför uteslöts de uppslutna metallkoncentrationerna till förmån för fortsatta användning av filtrerade metallkoncentrationer och har inte inkluderats här. I följande delar av rapporten behandlas endast filtrerade metallkoncentrationer.

För en mängd relevanta parametrar som började mätas år 2018, såsom alkalinitet och aciditet, finns det endast enstaka mätvärden. De har därför valts bort eftersom antalet mätvärden är för lågt för att meningsfull statistisk analys ska kunna genomföras. DOC valdes till förmån för totalt organiskt kol (Total Dissolved Carbon, TOC) på grund av att DOC är en av flera inparametrar i den valda Biotisk Ligand-modellen.

Aluminium uteslöts ur analysen eftersom mätning av parametern påbörjats år 2018, till skillnad från samtliga andra metaller där mätning påbörjats vid kontrollprogrammets början. Dataserien är därför betydligt kortare och resultaten inte lika tillförlitliga. Aluminium är inte ett prioriterat ämne i områdets kontrollprogram och såväl platsspecifikt som generellt riktvärde saknas. Detta gör det svårt att bedöma halternas inverkan på systemet. Ämnet är toxiskt för akvatiska organismer i höga halter, men i det aktuella området bedömdes andra metaller vara av större vikt. Efter avgränsningar kvarstod sulfat (SO₄⁻²) och DOC som analysparametrar för att undersöka korrelationen till tidigare utvalda metaller och näringsämnen. DOC används i detta projekt som analogt till halten humusämnen i vattnet.

Parametrarna provtas månadsvis enligt metodik från Svenska Geotekniska Föreningens handbok för provtagning av förorenade områden (Svenska Geotekniska Föreningen, 2013). pH provtas med hjälp av multimeter och övriga här använda parametrar skickas till ackrediterat laboratorium där ackrediterade analyser utförs.

3.3 STATISTISKA ANALYSER

För att analysera och jämföra analysdata användes de statistiska testerna Shapiro-Wilks normalitetstest och Kendall's tau. Arbete med nollhypoteser är en vanlig metodik inom statistiken som används för att se om datan på ett kvantitativt sätt kan fastslå hypotesen eller om den förkastas. Nollhypotesen beskriver ofta nollsituationen, det vill säga ingen relation mellan två variabler eller ingen differens mellan grupper (Helsel et al., 2020). Nollhypotesen kan anses vara sann tills motsatsen bevisats.

I samtliga test har signifikansnivå 95 % använts ($p = 0,05$). P-värdet ger ett mått på styrkan i beviset att något är sant. Ett mindre p-värde innebär en lägre sannolikhet att nollhypotesen är korrekt (Helsel et al., 2020). $P = 0,05$ innebär att nollhypotesen kunde förkastas med en konfidens på 95 %. De statistiska analyserna utfördes med hjälp av programvaran *R Studio*.

3.3.1 Grundläggande statistiska analyser

Datan förarbetades genom att samtliga rader där mätvärde för pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC saknades togs bort för respektive korrelationsanalys. Detta medförde att inte alla mättillfällen under kontrollprogrammet inkluderades för alla parametrar. Antalet observationer som kvarstod för respektive punkt kan ses i *Tabell 7*. Mätvärden som rapporteras som att de understigit rapporteringsgränsen har i dataserierna ersatts med den aktuella rapporteringsgränsen, med hänsyn till försiktighetsprincipen.

Tabell 7. Antal använda observationer i varje punkt. Mättillfällen där mätvärde för aktuell korrelationsvariabel saknas har inte inkluderats.

Punkt	Analys med pH	Analys med Fe	Analys med NO ₃	Analys med PO ₄
A	96	77	93	95
B	101	76	98	100
C	99	78	97	98
D	97	80	97	99

Punkt	Analys med SO ₄	Analys med DOC
A	33	31
B	37	35
C	35	35
D	36	36

Inledningsvis undersöktes datans normalfördelning med Shapiro-Wilks test. Fördelningen hos en dataserie är viktig eftersom parametriska test endast kan användas vid normalfördelad data. Det är inte ovanligt att miljödata inte är normalfördelad, eller att många outliers förekommer (Helsel et al., 2020). Shapiro-Wilks tests nollhypotes är att datan är normalfördelad. Detta medför att $p < 0,05$ innebär att datan inte är normalfördelad. Testet ger även variabeln W som varierar mellan 0 och 1. Om $W > 0,9$ kan nollhypotesen

inte säkert förkastas även om $p < 0,05$, och det går därför inte att säga om datan är normalfördelad eller ej. Detta är särskilt relevant för dataserier med få värden (Helsel et al., 2020). Datan illustrerades sedan genom att koncentrationerna för respektive metall plottas mot pH, nitrat, fosfat, sulfat samt DOC och en grafisk bedömning av eventuellt samband gjordes.

3.3.2 Kendalls Tau

Korrelationsanalys utfördes mellan pH, järn, nitrat och fosfat mot samtliga analyserade metaller (*Tabell 6*) för hela kontrollprogrammets period samt för sulfat och DOC mot samtliga analyserade metaller (*Tabell 6*) för perioden år 2018 till år 2020.

För att undersöka korrelation användes det icke-parametriska testet Kendalls Tau (τ). Kendalls τ är anpassat för ej normalfördelad data och är fördelaktigt eftersom det inte påverkas av outliers samt undersöker både linjära och icke-linjära samband (Helsel et al., 2020). Testet används för att undersöka styrkan av sambandet mellan två parametrar genom ett rankingsystem. Det genomförs genom att först sortera alla mätvärden från lägsta till högsta för x , en av parametrarna i det undersökta paret. Därefter beräknas τ med *Ekvation 13*, där S motsvarar differensen mellan antalet gånger x ökar samtidigt som y , den andra parametern i paret, och antalet gånger x ökar när y minskar. Analog metod gäller för när x minskar samtidigt som y ökar eller minskar. Variabeln n signifierar antalet mätvärden i dataserien. (Helsel et al., 2020).

$$\tau = \frac{S}{n(n-1)/2} \quad (13)$$

τ beskriver sambandets styrka och varierar mellan 1 och -1. Där motsvarar 1 ett fullständigt samband, då y ökar i samtliga fall då x ökar. Om $\tau = 0$ finns en total avsaknad av samband, y och x ökar eller minskar aldrig samtidigt, och då $\tau = -1$ minskar y i alla fall där x minskar. När $\tau > \pm 0,7$ signifierar det ett starkt samband, som kan jämföras med $r = 0,9$ för en linjär regression (Helsel et al., 2020).

Nollhypotesen för Kendalls τ är att ingen korrelation finns, vilket medför att $p < 0,05$ innebär att parametrarna är korrelerade (Helsel et al., 2020).

3.4 UTVÄRDERING AV METALLERNAS BIOTILLGÄNGLIGHET OCH TOXICITET

Biotisk Ligand-modeller (eng: Biotic Logand Model, BLM) såsom bio-met, beräknar andelen biotillgängliga species av ett antal ämnen med hjälp av bland annat pH och DOC. I detta projekt används bio-met v. 5. Bio-met är den modell som rekommenderas av Hav- och Vattenmyndigheten (2016) för beräkning av biotillgängliga koncentrationer och toxicitet. Den biotillgängliga koncentrationen definieras av Hav- och Vattenmyndigheten (2016) som den koncentration som bedöms tas upp av organismer, vilket också är den betydelse som används här.

Grundantagandet i BLM:er är att metalltoxicitet inträffar när metalljoner binder till antingen reaktiva ytor eller transportytor på ytan mellan organism och vatten. För fisk sker detta ofta på gälarna. Metall-biota-ligander bildas och koncentrationen av dessa styr den

toxiska effekten på organismen. En viktig process i bildningen är konkurrensen mellan H^+ och Ca^{2+} om inbindning till liganden, vilket påverkar toxiciteten. När liganden bildats anses den vara separat från vattenkemin som därefter inte påverkar den toxiska responsen (de Schamphelaere och Janssen, 2002).

Bio-met är en BLM framtagen för att vara lättanvänd. Den använder pH, DOC-halt och kalciumhalt för att ta fram biotillgänglighet för koppar, nickel, bly och zink, genom beräkning av BioF (bioavailability factors), HC5 (den koncentration där 5 % av arterna påverkas negativt), RCR (risk characterisation ratio) och EQS (environmental quality standard). Även uppmätta koncentrationer av metallerna kan anges för att få kompletterande data. Skillnaden mellan bio-met och andra BLM:er är att den kräver betydligt mindre input (endast tre obligatoriska variabler) och körs relativt snabbt. Modellen är uppbyggd med hjälp av excelmacros och är därför lättillgänglig då den inte kräver ytterligare programvara. Bio-met använder data från mer fullständiga modeller för att beräkna resultat (bio-met, 2019).

BioF är metallens biotillgänglighet vid en viss punkt relativt till metallens biotillgänglighet vid särskilt känsliga förhållanden. BioF varierar mellan 0 och 1. Vid multiplikation med den lösta metallkoncentrationen fås den biotillgängliga metallkoncentrationen vid den aktuella mätplatsen (bio-met, 2019).

HC5 beräknas från ekotoxikologiska data med hjälp av en artkänslighetsfördelning (SSD). HC5 är den femte percentilen av SSD, som är en normalfördelad kurva som visar graden av känslighet för en art. Detta innebär att HC5 är den koncentration då 95 % av arten skyddas och alltså inte uppvisar någon reaktion (bio-met, 2019).

RCR motsvarar riskkaraktiseringsration för metallen. Om RCR uppgår till ett värde större än 1 finns det potentiellt en risk. RCR beräknas med hjälp av EQS-värdet, som beslutas på EU-nivå för nickel och bly, och på nationell nivå för koppar och zink (bio-met, 2019).

Resultaten baseras på en databas med mer än 20 000 olika kombinationer av de obligatoriska inputvariablerna pH, DOC och kalcium samt korresponderade HC5. Detta baseras på BLM:er som är utvecklade speciellt för respektive metall (Hydroqual BLM version 2.12 för zink och koppar, WHAM version 6.0.10 för nickel och Lead BLM SSDnormalisation version 1.0 för bly). När data förs in jämförs värden från varje variabelpunkt med databasen och det lägsta HC5-värdet av de två som har förutsättningar mest lika inputvariablerna väljs (bio-met, 2019).

Datan förbehandlas genom att endast mättillfällen då både pH, DOC och kalcium mäts inkluderas i inmatningsdatan. Antal datapunkter per mätpunkt kan ses i *Tabell 8*. Detta görs eftersom det är mycket viktigt att alla inmatningsvariabler har uppmätts vid samma tillfälle på samma plats för att undvika osäkerheter (bio-met, 2019). Kalciumhalten omvandlas därefter från mekv/L till mg/L med hjälp av metodik från Hav- och Vattenmyndigheten (2016).

Tabell 8. Antal mätpunkter som använts vid analys av biotillgänglighet

Punkt	Antal datapunkter
A	31
B	14
C	35
D	31

Modellen är tillämpbar inom vissa intervall för pH, DOC och kalciumhalter för de olika modellerna (Tabell 9). För DOC är intervallet 0,1 - 30 mg/L för samtliga metaller. Om inmatade värden under- eller överskrider intervallet utfärdas en varning, men resultat beräknas ändå med hjälp av den data från databasen som har bäst samstämmighet. För både pH och kalcium påverkar intervallet såväl upptag som inbindning av metaller till liganderna och resultat baserade på värden utanför intervallet skall därför behandlas med försiktighet (bio-met, 2019).

Tabell 9. Intervall för pH och kalcium inom vilka bio-met är tillämpbar (bio-met, 2019).

Metall	pH	Ca [mg/L]
Cu	5,5 - 8,5	5-160
Ni	6,5 - 8,2	2,0 - 88
Pb	6 - 8,5	3,1 - 129
Zn	6,3 - 8,4	3,6 - 204

I den aktuella dataserien inträffar det att pH, kalcium och DOC både underskrids och överskrids vid flertalet tillfällen. Att intervallet för kalcium överskrids påverkar sällan biotillgängligheten hos metallerna, i synnerhet inte för nickel. pH-värde utanför intervallet, eller kalciumkoncentrationer under intervallet kan ge större påverkan på biotillgängligheten och därmed ekosystemen. De datapunkter som innehåller data utanför de validerade intervallen har tagits med vid modelleringen och för att undersöka resultatens relevans används RCR-värdet. Om pH- eller kalciumintervallet överskrids eller DOC-halten underskrids och $0,5 < RCR < 1$ behövs ytterligare utredning och resultatet kan inte godtas som säkert. Detsamma gäller om pH- eller kalciumintervallet underskrids eller DOC-halten överskrids och $1 < RCR < 2$ (bio-met, 2019). Modellresultat inom dessa gränser har inte tagits med i projektets slutliga resultat.

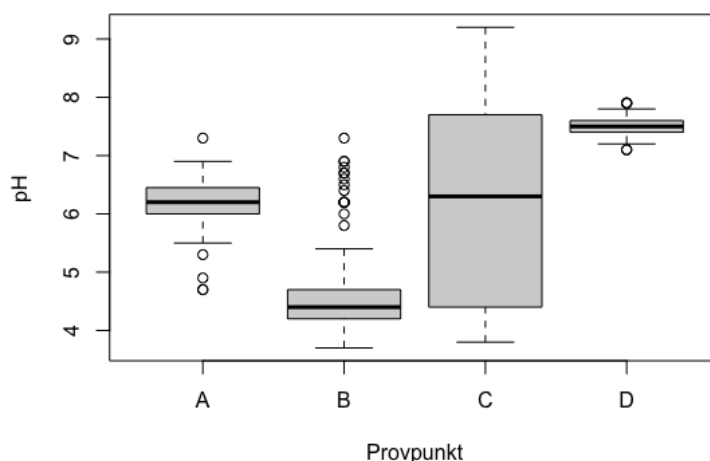
4 RESULTAT

I detta avsnitt presenteras en sammanfattning av vattenkemin i området, resultaten från korrelationsanalysen och modelleringen med Biotisk Ligand-modellen Bio-Met.

4.1 VATTENKEMIN I OMRÅDET

Generellt har vattenkemin i området varierat i både tid och rum. Punkt A har ett inflöde av vatten från en närliggande högtrafikerad väg som tar med sig höga metallhalter och troligen även andra föroreningar. Metallhalterna ökar sedan ytterligare inne i själva verksamhetsområdet, framförallt i punkt B som ligger före den pH-höjande åtgärd som installerades år 2018. Punkt D som ligger vid utloppet i recipienten påverkas mycket begränsat av verksamheten uppströms. Både metallhalter och pH i punkt D har legat stabilt kring samma värden sedan mätningarna påbörjades.

Undersökning av pH-värden i de utvalda punkterna (*Figur 5*) gör det tydligt att punkt C har betydligt större variation i uppmätta värden än resterande punkter samt att punkt B är det område med lägst pH-värden.



Figur 5. Boxplots över pH-värden i de fyra utvalda provpunkterna.

Punkt D har kontinuerligt högst fosfat- och sulfat-halter, medan punkt B och C har högre nitrat-halter än de två andra. Punkt A har kontinuerligt högst DOC-halter och punkt C lägst. Dataserierna för sulfat och DOC är betydligt kortare än övriga serier och jämförelse av av variationsmönster därför svårt.

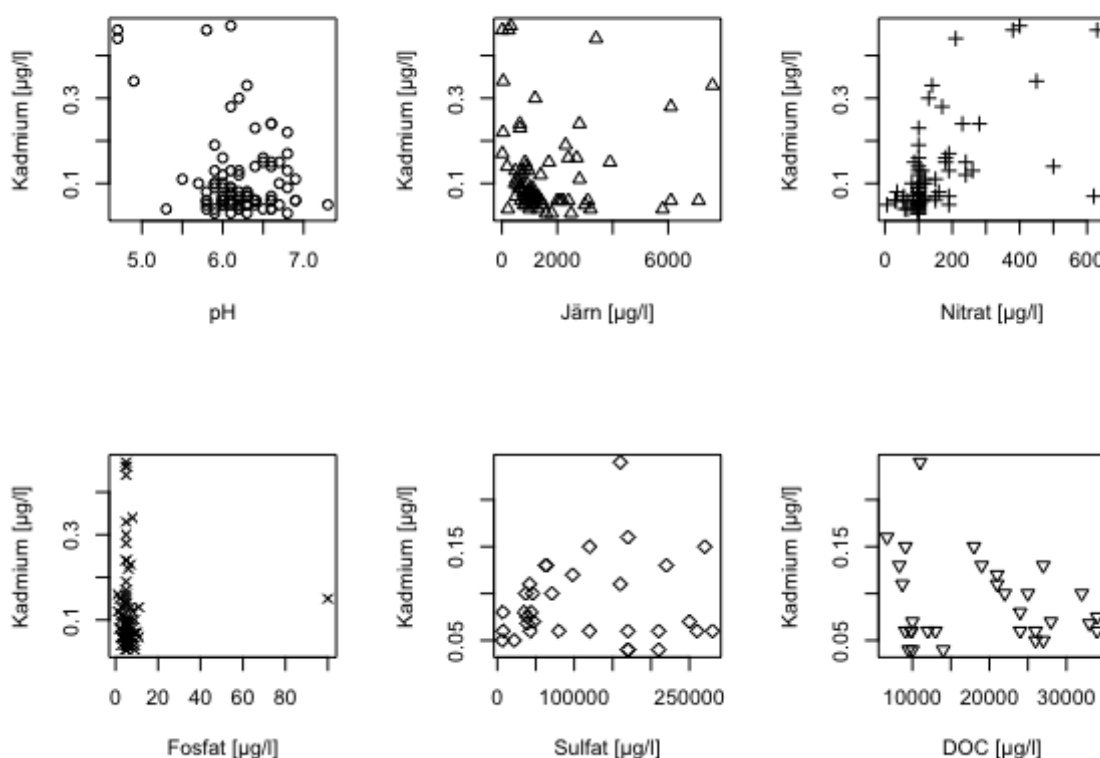
Punkt A har högst järnhalter, som dock varierar kraftigt. Järnhalterna i punkt B och C är höga under kontrollprogrammets första år och sjunker sedan kraftigt, ett troligt tecken på initial sulfidvittring som sedan avstannat. Järnhalterna i punkt D är låga, med låg variation.

4.2 STATISTISKA ANALYSER

Majoriteten av datan i samtliga punkter är ej normalfördelad och därför tillämpades det icke-parametriska testet Kendalls τ i samtliga fall. Statistiskt signifikant definieras här som $p < 0,05$. Då dataseten för korrelation med sulfat och DOC är betydligt mindre än övriga dataset medför det i flertalet fall att skalorna på figurerna varierar.

4.2.1 Kadmium

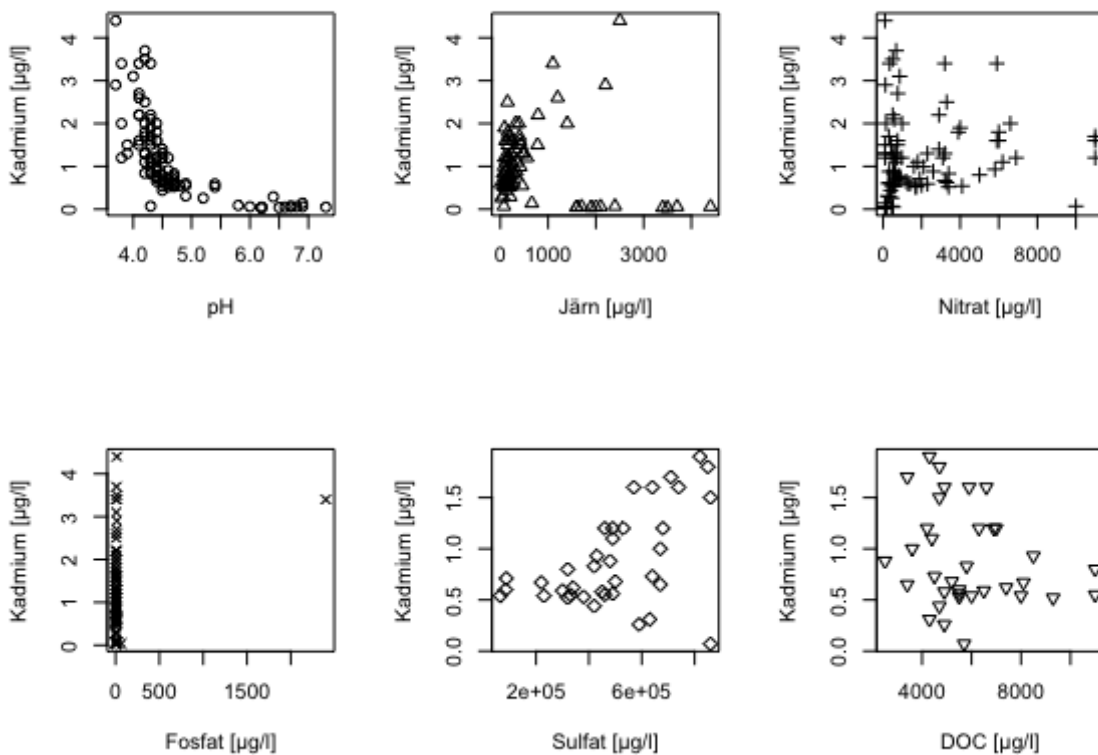
Kadmium kommer in i området i halter som överskrider det platsspecifika riktvärdet i cirka 30 % av mättillfällena, troligtvis från den närliggande vägen. I övriga fall ligger mätvärdena i samma storleksordning som riktvärdet. I *Figur 6* syns kadmium plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A.



Figur 6. Kadmium plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde ett positivt samband statistiskt säkerställas med nitrat och ett negativt med järn. För pH, fosfat, sulfat och DOC kunde inga korrelationer statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.1*.

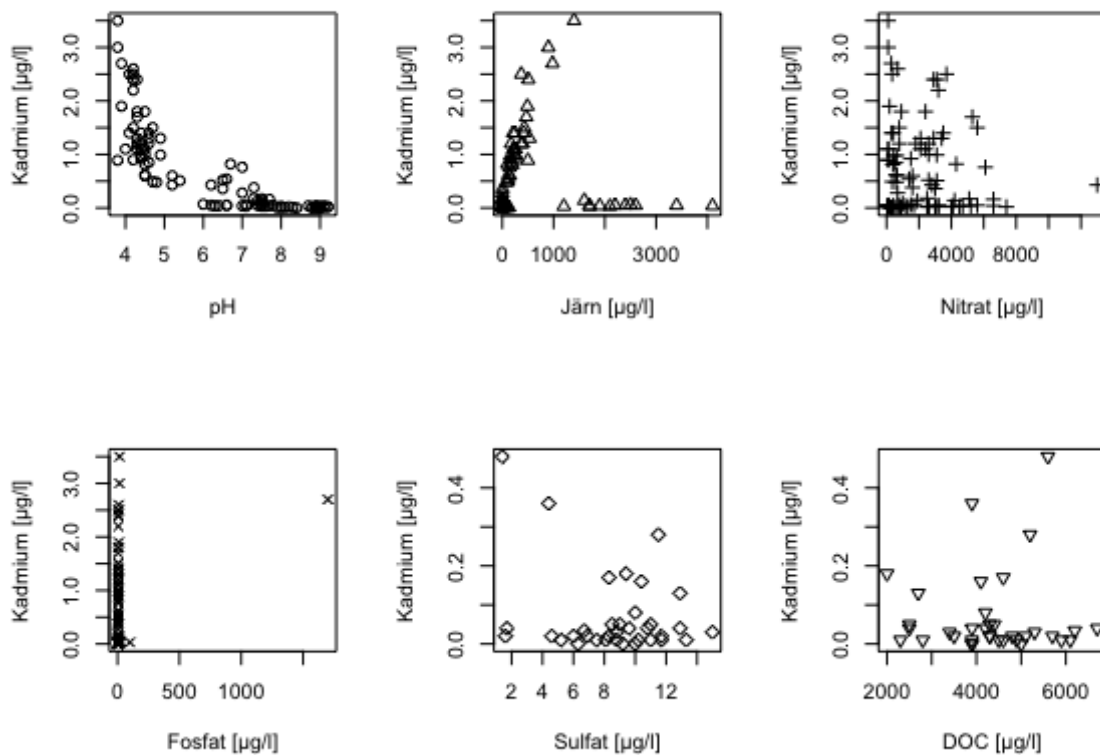
I punkt B överskrider riktvärdet i nästan samtliga fall från och med ett år efter kontrollprogrammets start. Värdena är i vissa fall 80 gånger större och i många fall mer än 30 gånger större än de i punkt A och överskrider kraftigt det uppsatta platsspecifika riktvärdet. I *Figur 7* syns kadmiums samband med pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B.



Figur 7. Kadmium plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde ett positivt samband med nitrat, fosfat, och sulfat samt ett negativt samband med pH statistiskt säkerställas. Korrelationen med pH kan kategoriseras som stark och syns tydligt i den grafiska representationen ovan. För järn och DOC kunde ingen korrelation statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.7*.

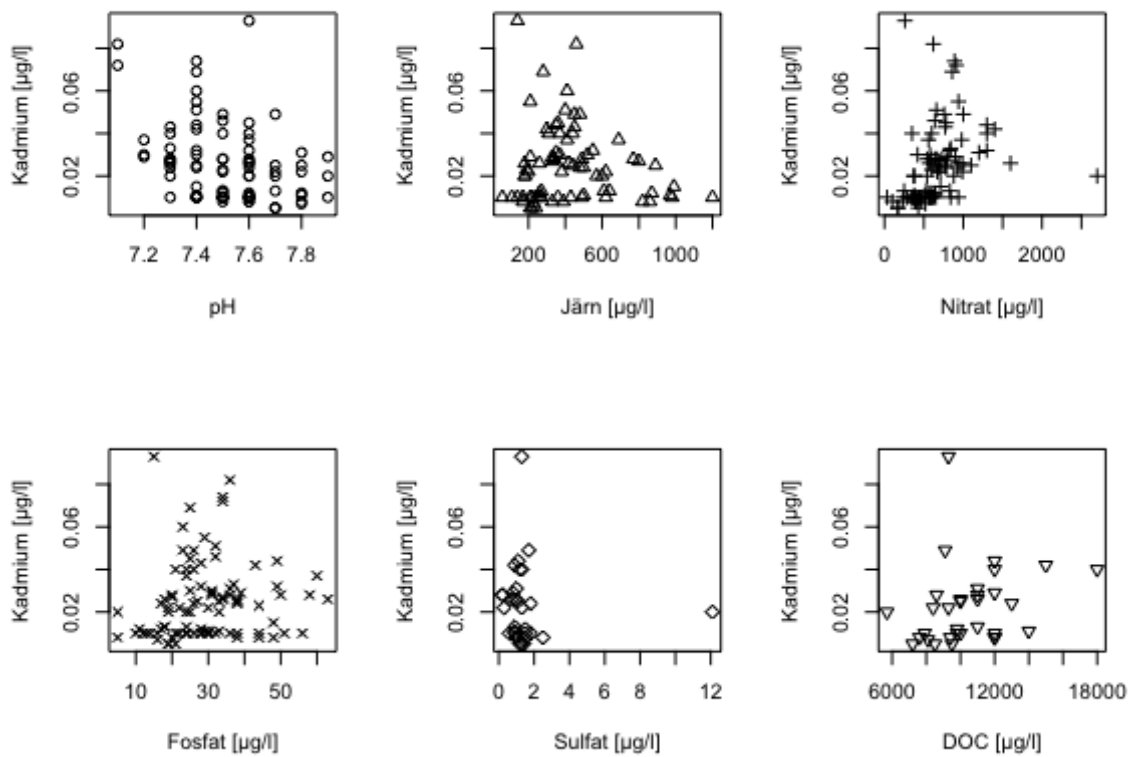
I punkt C finns liknande mönster för kadmiumhalterna som i punkt B, med ständiga och stora överskridanden av platsspecifika riktvärdet, fram till år 2018 då den pH-reglerande åtgärden installerades. Efter detta sjunker kadmiumhalterna kraftigt i punkt C och är ofta lägre än i punkt A. I *Figur 8* syns kadmiums samband med pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C.



Figur 8. *Kadmium plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C*

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med järn och fosfat samt ett negativt samband med pH statistiskt säkerställas. För nitrat, sulfat och DOC kunde inget samband statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.13*.

I punkt D är kadmiumhalterna låga och har inte någon gång under kontrollprogrammets gång överskridit riktvärdet. I de flesta fall är halterna lägre än i punkt A. I *Figur 9* syns kadmiums samband med pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D.

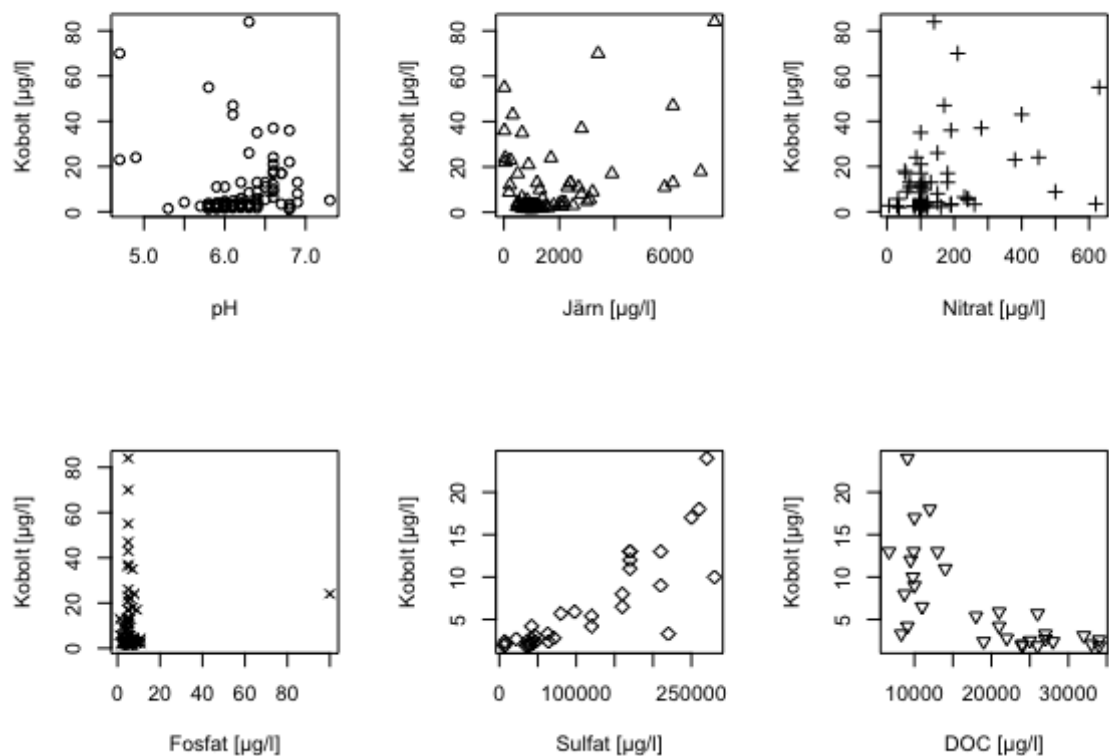


Figur 9. Kadmium plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde ett positivt samband med nitrat, fosfat och DOC samt ett negativt samband med pH statistiskt säkerställas. Ingen korrelation kunde statistiskt säkerställas med järn eller sulfat, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.13*.

4.2.2 Kobolt

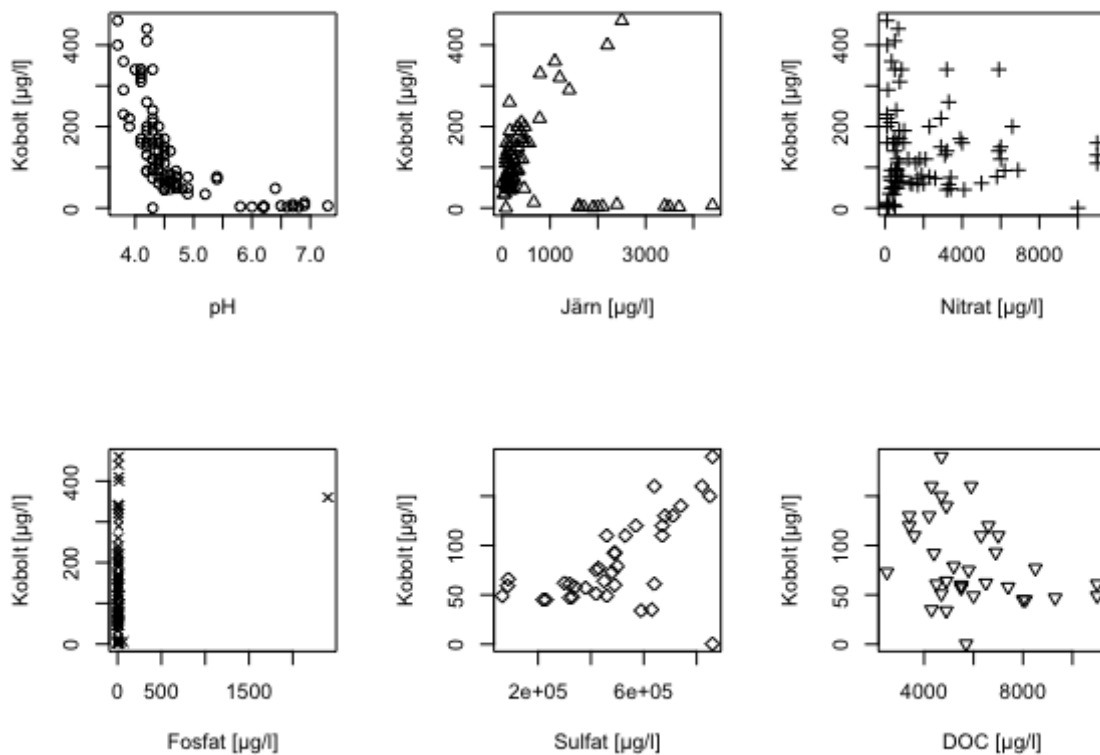
I punkt A är koboltvärdena i de flesta fall låga, upp till en tiopotens mindre än det platspecifika riktvärdet. Vid vissa mättilfällen, ofta under sommar eller höst, överskrids dock riktvärdet. Detta sker i cirka 10 % av punkterna. I *Figur 10* syns kobolt plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A.



Figur 10. Kobolt plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med pH, nitrat och sulfat samt ett negativt samband med DOC statistiskt säkerställas. Korrelationen med sulfat kan kategoriseras som stark och kan liksom sambandet med DOC ses tydligt i den grafiska representationen ovan. För järn och fosfat kunde inga korrelationer statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.2*.

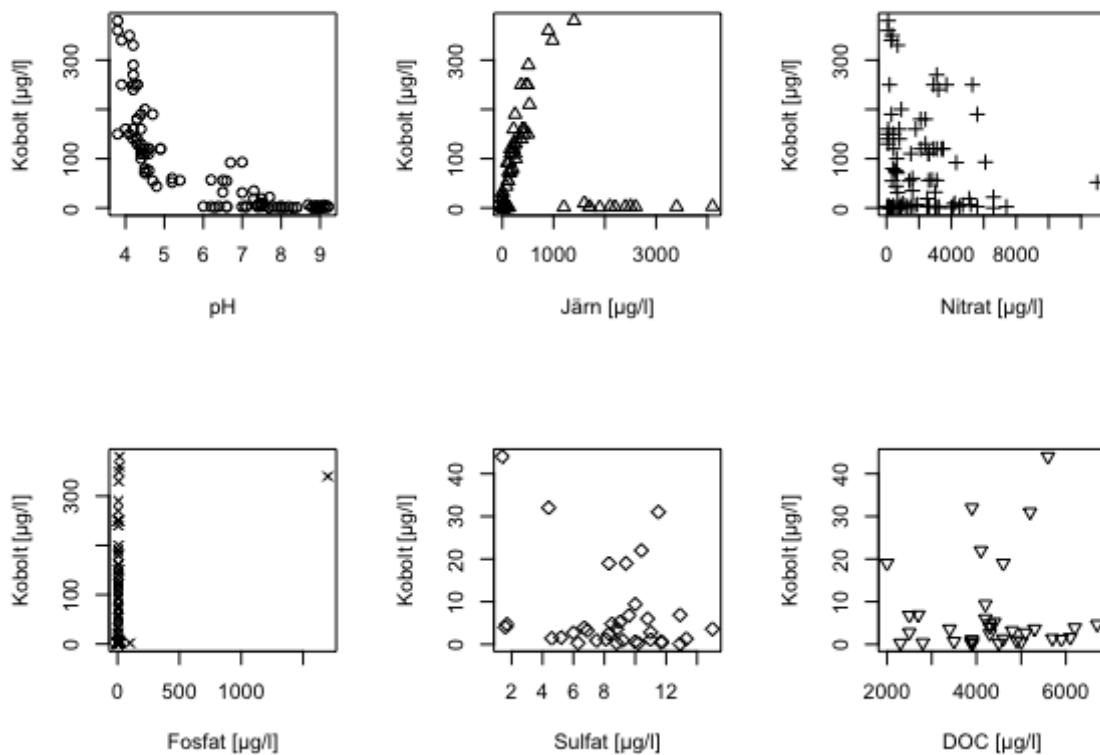
I punkt B ökar halterna av kobolt kraftigt i jämförelse med i punkt A. Med start ett år efter kontrollprogrammets start överskrids riktvärdet i vid samtliga mättilfällen utom ett och halterna är i flertalet fall mer än 100 gånger så stora som i punkt A. Dessa tillfällen inträffar framförallt 2 - 4 år efter kontrollprogrammets inledande. I *Figur 11* syns kobolt plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B.



Figur 11. Kobolt plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med nitrat, fosfat och sulfat samt negativa samband med pH och DOC statistiskt säkerställas. Korrelationen med pH ligger mycket nära att kunna kategoriseras som stark. För järn kunde ingen korrelation statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.8*.

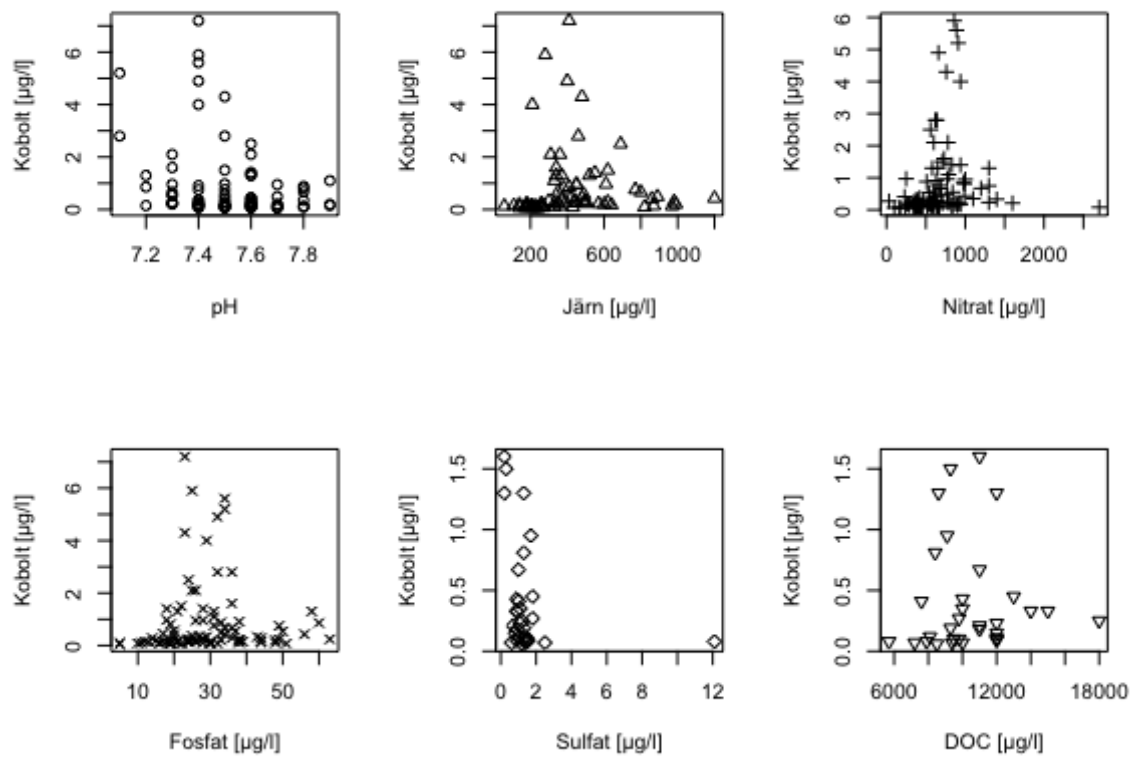
Kobolthalterna i punkt C är likt kadmiumhalterna i samma punkt högre fram till år 2018 när pH-reglerande åtgärd installerades. I flertalet fall under denna period är kobolthalterna i denna punkt till 100 gånger högre än riktvärdet och de är i nästan samtliga fall mer än 30 gånger högre än halterna i punkt A. Efter år 2018 sjunker kobolthalterna i punkt C kraftigt och ligger i samtliga fall utom ett under riktvärdet. I *Figur 12* syns kobolt plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C.



Figur 12. Kobolt plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med järn och fosfat och ett negativt samband med pH statistiskt säkerställas. Korrelationen med pH kan kategoriseras som stark. Inga korrelationer med nitrat, sulfat och DOC kunde statistiskt säkerställas. Se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.14*.

I punkt D är kobolthalterna låga och underskrider riktvärdet vid samtliga mätfällena. Halterna uppgår i regel till cirka en tiondel av riktvärdet och har mycket begränsad variation. I *Figur 13* syns kobolt plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D.

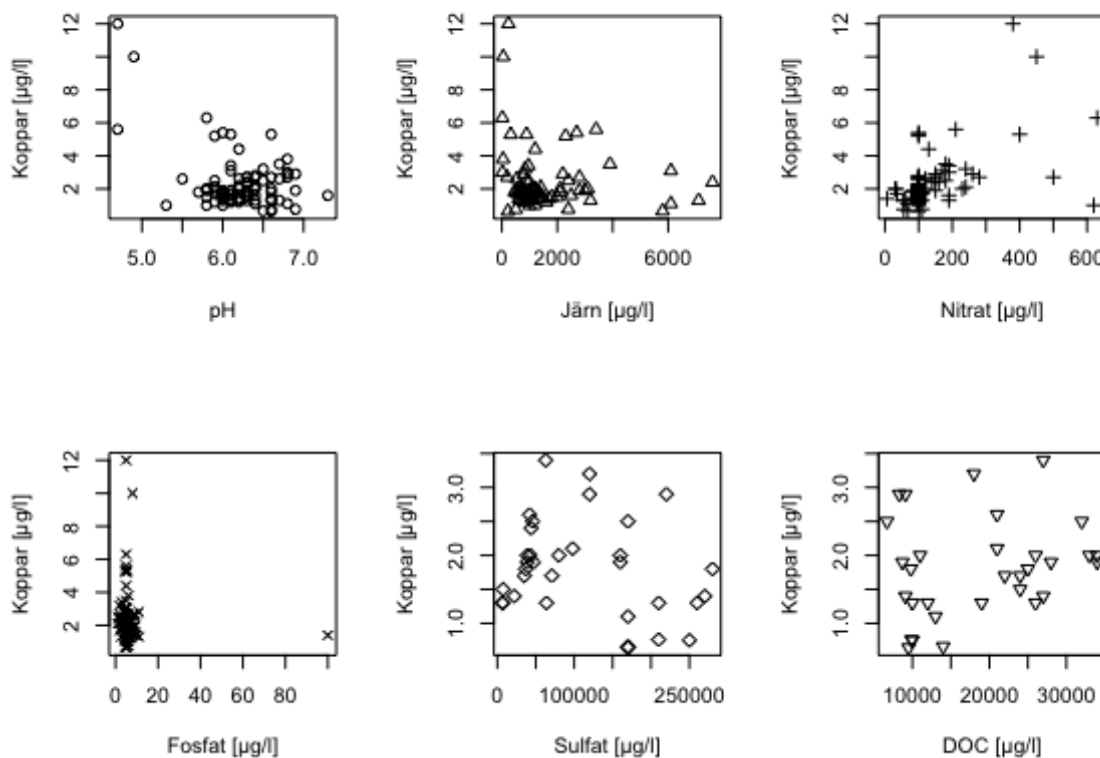


Figur 13. Kobolt plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med järn och nitrat och ett negativt samband med pH statistiskt säkerställas. Korrelationen med pH kan kategoriseras som stark. Inga korrelationer med fosfat, sulfat och DOC kunde statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.20*.

4.2.3 Kopparr

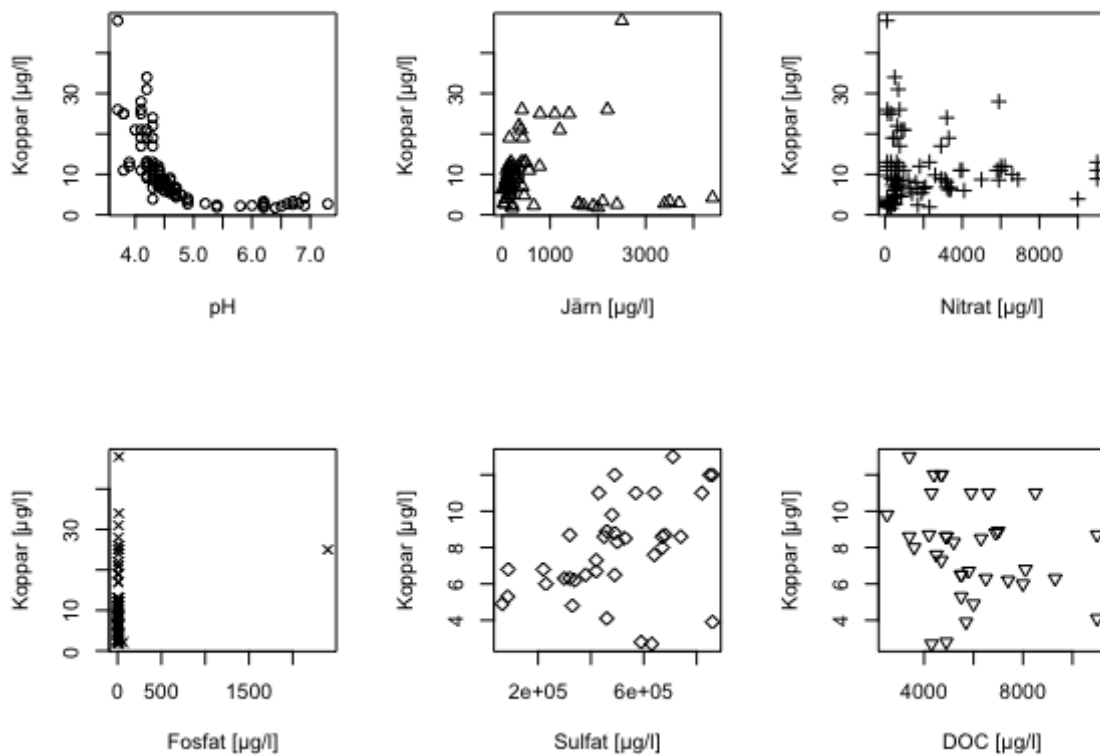
Kopparhalterna i punkt A överskrider riktvärdet i cirka 10 % av fallen men ligger generellt i samma storleksordning som riktvärdet. Det finns inga årstidsmönster inom vilka överskridelserna sker. I *Figur 14* syns kopparr plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A.



Figur 14. Kopparr plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde ett positivt samband med nitrat statistiskt säkerställas. För pH, järn, fosfat, sulfat och DOC kunde inga korrelationer statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.3*.

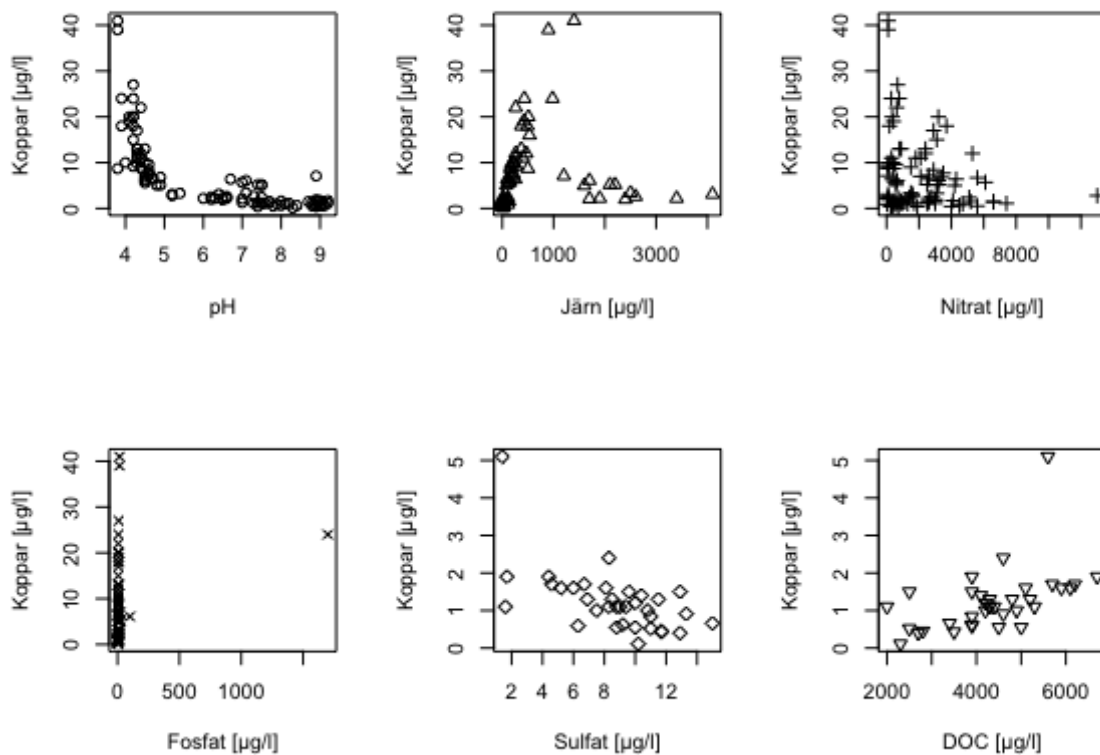
I punkt B stiger kopparhalterna kraftigt och överskrider riktvärdet i 90 % av fallen, där de övriga mättillfällena nästan uteslutande ligger under kontrollprogrammets första två år. Halterna överskrider inte riktvärdet i samma grad som för kadmium och kobolt, utan är i regel 3 - 10 gånger högre än riktvärdet. I *Figur 15* syns kopparr plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B.



Figur 15. *Koppar plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B*

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med nitrat, fosfat och sulfat samt ett negativt samband med pH statistiskt säkerställas. Sambandet med pH kan kategoriseras som starkt. För järn och DOC kunde ingen korrelation statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.9*.

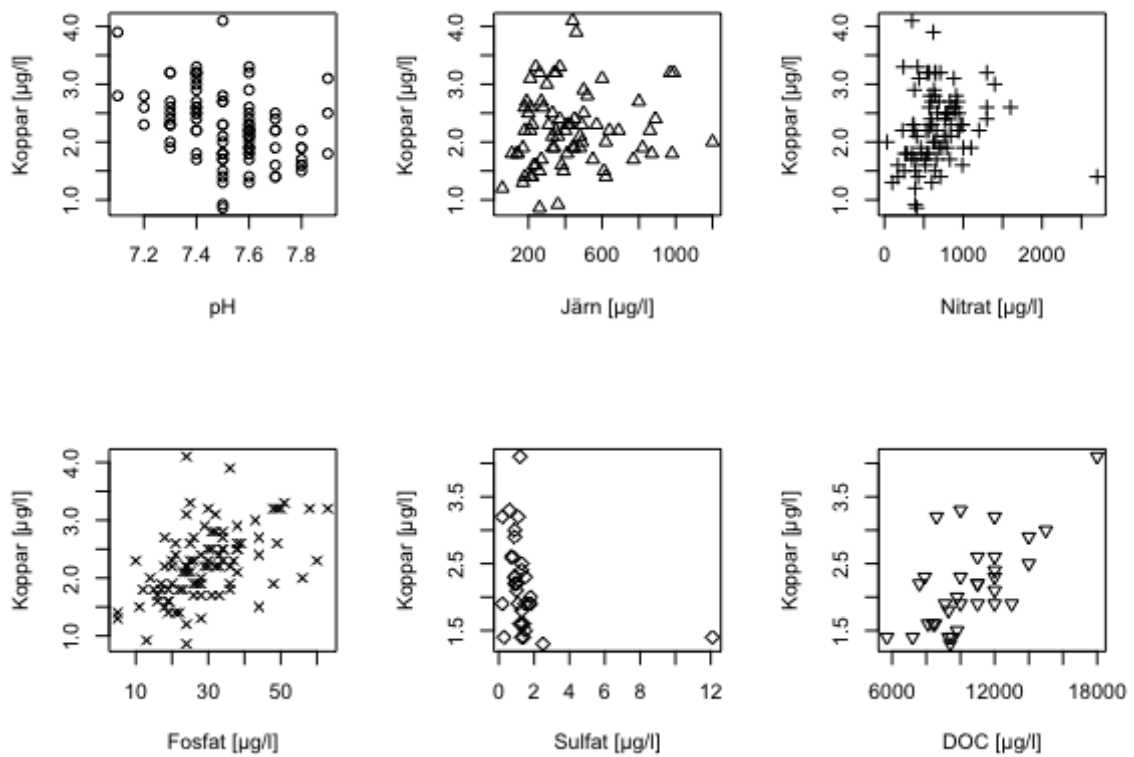
Kopparhalterna i punkt C följer ett liknande mönster som kadmium- och kobolthalterna i samma punkt. Riktvärdet överskrids lika ofta som i punkt 3 fram till år 2018 och därefter inte alls, men halterna är från kontrollprogrammets start lägre än i punkt B. I *Figur 16* syns koppar plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C.



Figur 16. Koppar plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med järn, fosfat och DOC samt negativa samband med pH och sulfat statistiskt säkerställas. Sambandet med pH kan kategoriseras som starkt. För nitrat kunde ingen korrelation statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.15*.

I punkt D överskrids riktvärdet för koppar vid cirka 10 % av mätillfällena. Halterna är ungefär lika höga eller något högre än de i punkt A, vilket skiljer sig från det mönster som finns för kadmium och kobolt. Kopparhalterna i punkt D varierar också i större grad, om än fortfarande begränsat, än kadmium- och kobolthalterna i punkt D. I *Figur 17* syns koppar plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D.

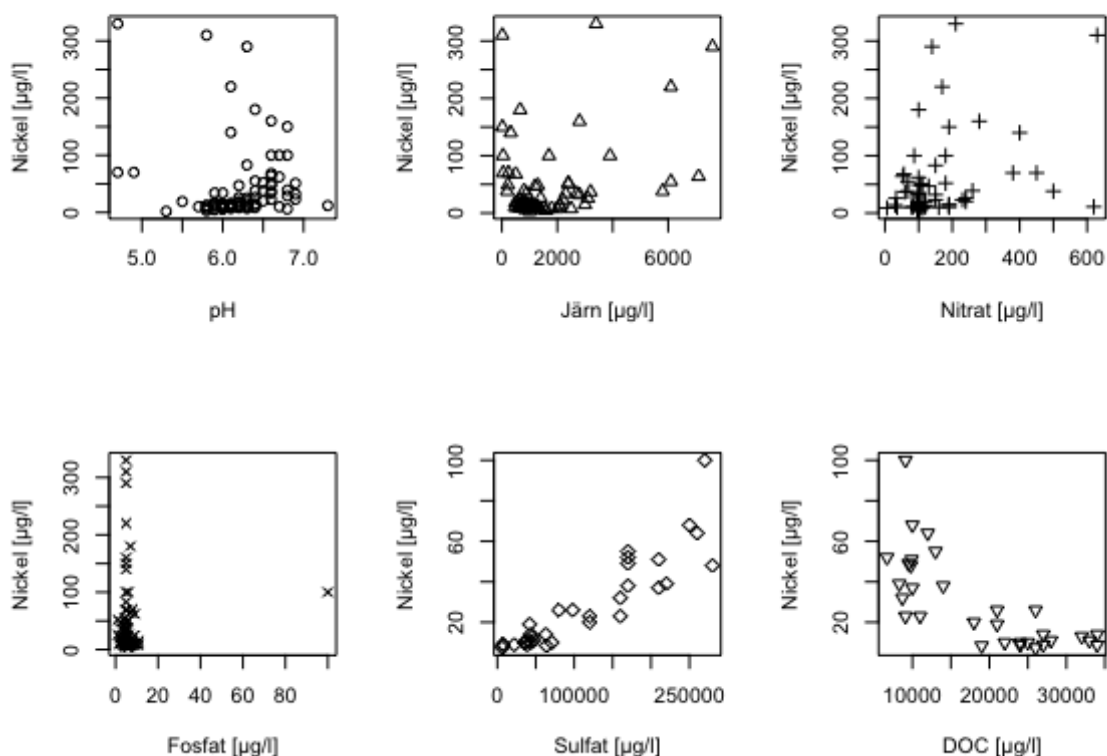


Figur 17. *Koppar plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D*

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med nitrat, fosfat och negativa samband med pH och sulfat statistiskt säkerställas. Sambandet med pH kan kategoriseras som starkt. För järn och DOC kunde inga korrelationer statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.21*.

4.2.4 Nickel

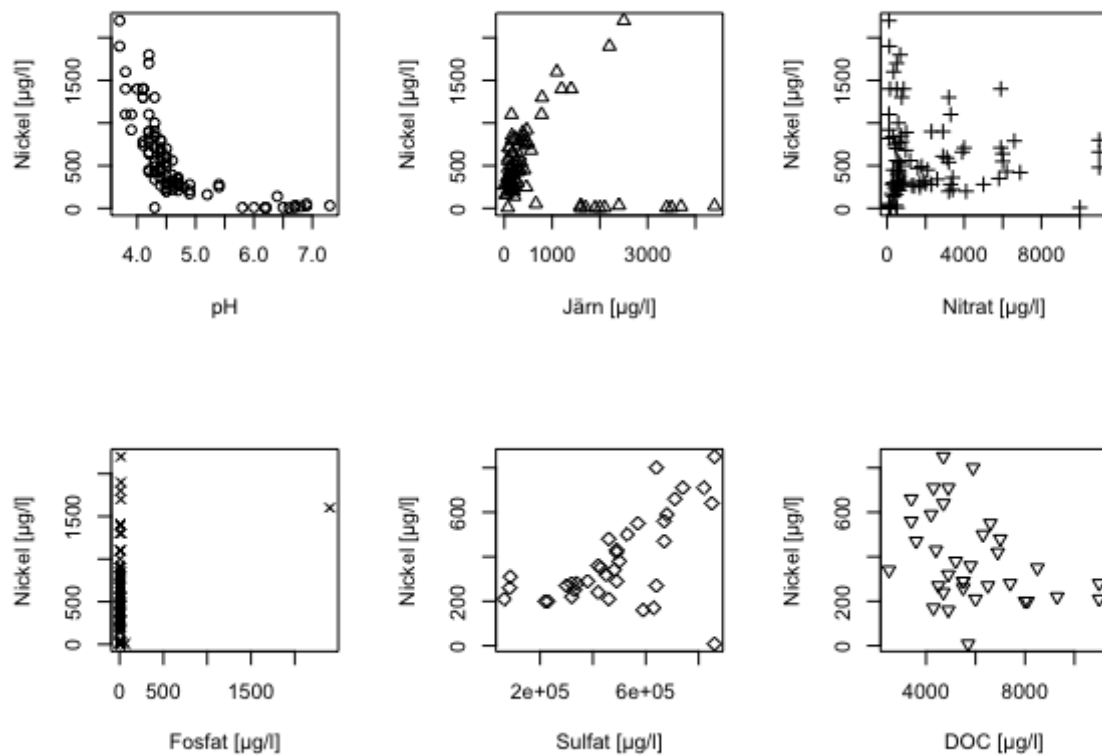
Nickel kommer in i området i höga halter, troligtvis från den närliggande vägen. I punkt A överskrider riktvärdet, ofta i stor grad, vid cirka 50 % av mätillfällena. Variationen i halter är begränsad, men en topp inträffar cirka fyra år efter kontrollprogrammets start. I *Figur 18* syns nickel plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A.



Figur 18. Nickel plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med pH, nitrat och sulfat samt ett negativt samband med DOC statistiskt säkerställas. Korrelationen med sulfat kan anses som stark. För järn och fosfat kunde ingen korrelation statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.4*.

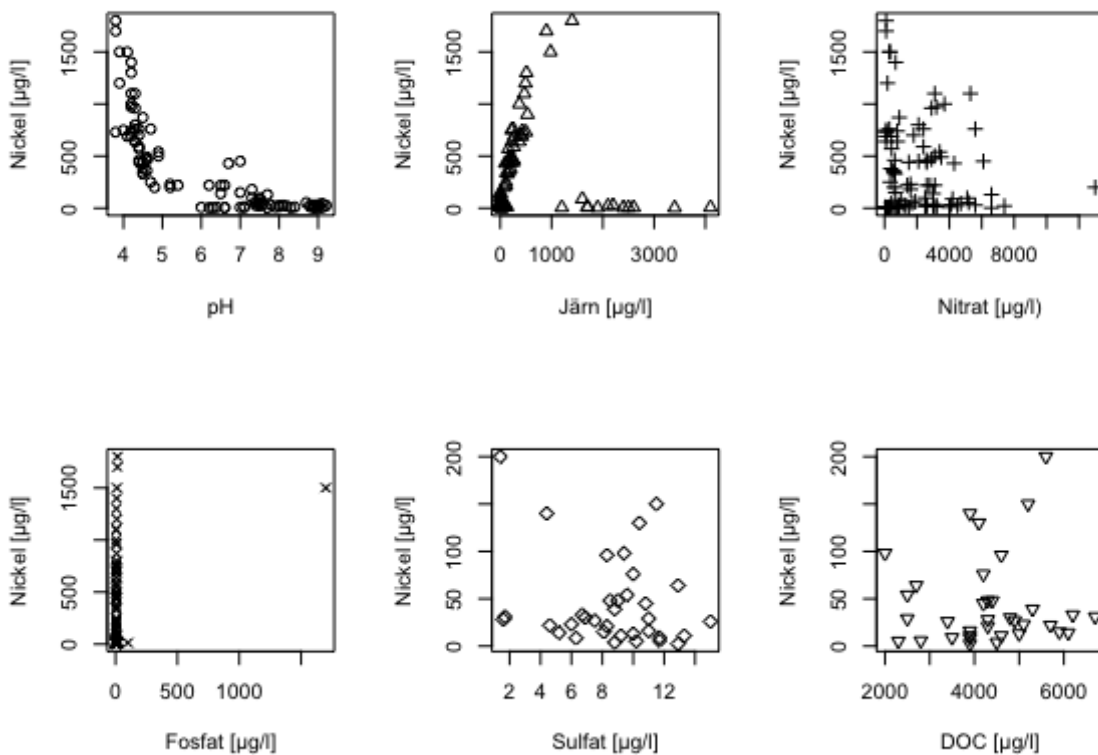
I punkt B överskrider riktvärdet för nickel vid samtliga mätillfällen från och med ett år efter kontrollprogrammets start. I många fall är halterna mer än 20 gånger högre än riktvärdet och under en period cirka fyra år in i kontrollprogrammet uppgår halterna till mer än 100 gånger riktvärdet. Halterna har sjunkit de fyra senaste åren men är fortfarande mer än 10 gånger högre än riktvärdet. I *Figur 19* syns nickel plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B.



Figur 19. Nickel plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med nitrat, fosfat och sulfat samt negativa samband med pH och DOC statistiskt säkerställas. Korrelationen med pH kan kategoriseras som stark. Inget samband med järn kunde statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.10*.

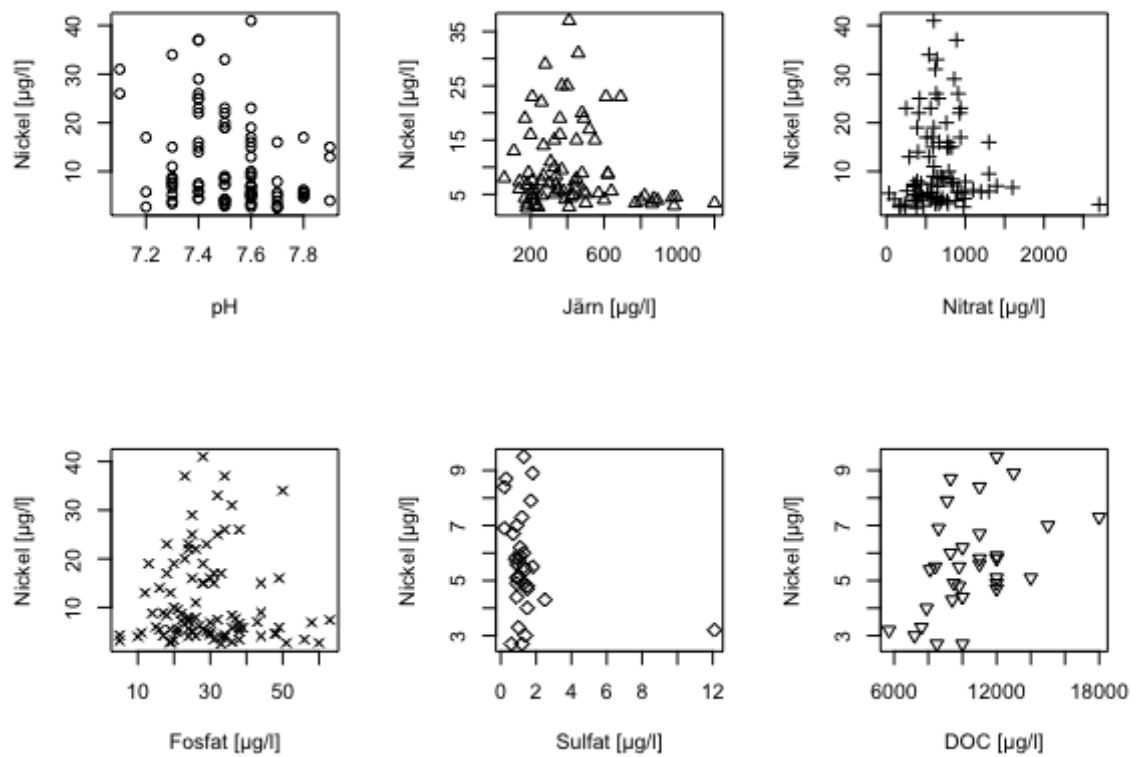
I punkt C är nickelhalterna fortsatt höga och överskrider riktvärdet vid 80 % av mätillfällena, även efter installation av pH-reglerande åtgärd år 2018. Efter installationen sjunker halterna kraftigt, men överskrider i regel riktvärdet med stor marginal. I *Figur 20* syns nickel plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C.



Figur 20. Nickel plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med järn och fosfat samt ett negativt samband med pH. Korrelationen med pH kan kategoriseras som stark. Inga korrelationer med nitrat, sulfat eller DOC kunde statistiskt säkerställas. Se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.16*.

I punkt D överskrider nickel som enda metall riktvärdet. Samtliga överskridelser sker innan installation av pH-reglerande åtgärd mellan punkt B och C år 2018 och sker då i cirka 60 % av mättillfällena. Halterna är högre än i punkt A innan år 2018, men inte efter. I *Figur 21* syns nickel plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D.

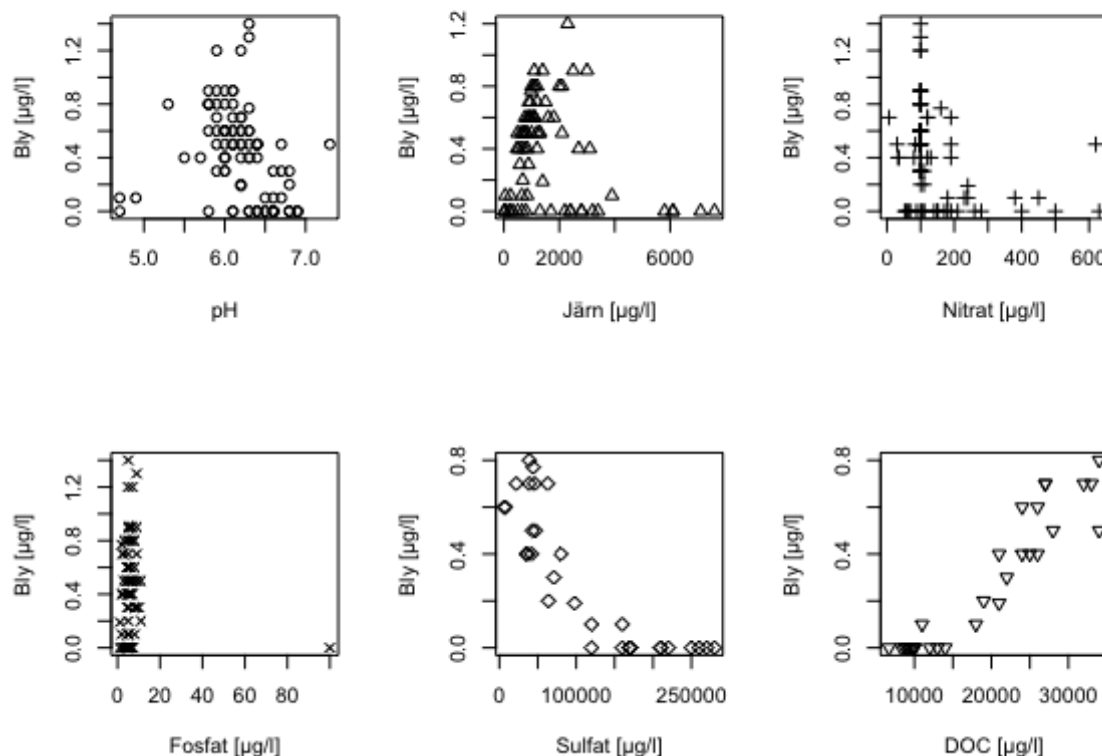


Figur 21. Nickel plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde ett positivt samband med DOC och ett negativt samband med pH statistiskt säkerställas. Inga korrelationer med järn, nitrat, fosfat eller sulfat kunde statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.22*.

4.2.5 Bly

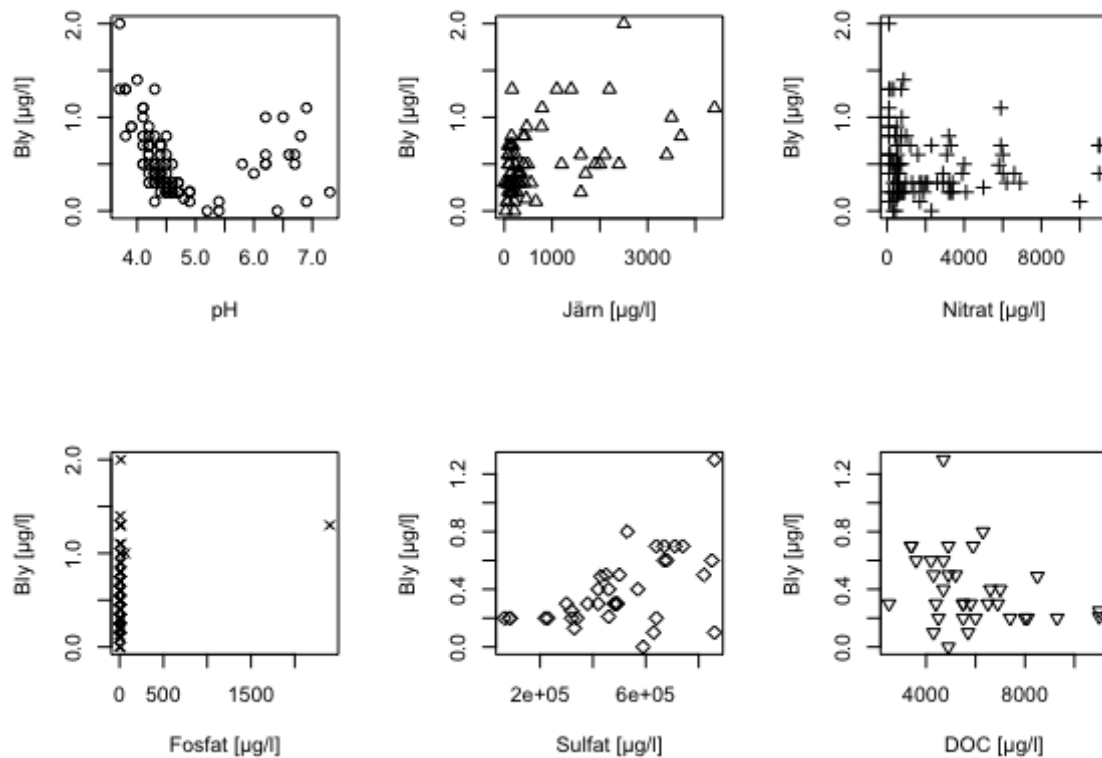
I punkt A överskrider bly riktvärdet vid mindre än 5 % av mätillfällena, minst av alla de undersökta metallerna. Överskridelserna är dessutom små, men variationen i halter mycket liten i såväl punkt A som resterande tre provpunkter. I *Figur 22* syns bly plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A.



Figur 22. Bly plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde ett positivt samband med DOC samt negativa samband med pH, nitrat och sulfat statistiskt säkerställas. Korrelationerna med DOC och sulfat kan kategoriseras som starka. För järn och fosfat kunde ingen korrelation statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.5*.

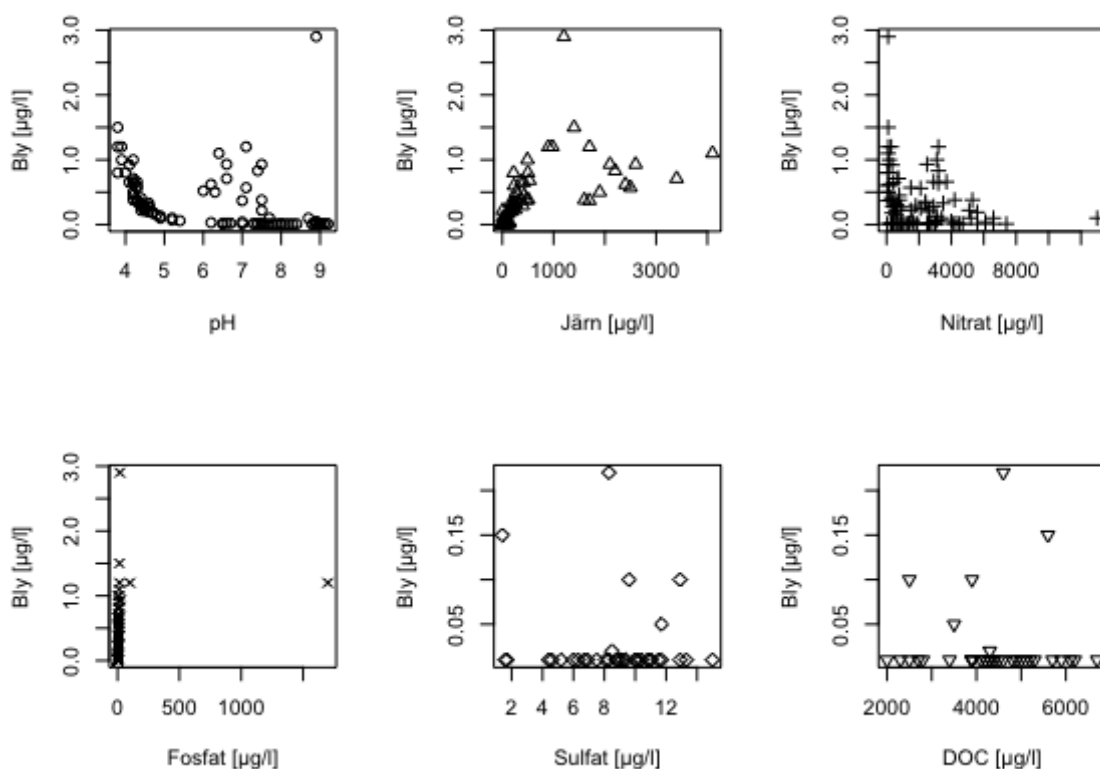
Blyhalterna i punkt B överskrider riktvärdet vid 10 % av mätillfällena, de flesta under kontrollprogrammets första fyra år. Halterna är i de flesta fall något lägre än i punkt A, men i vissa fall betydligt högre, upp till 100 gånger så höga. Detta inträffar främst vid mätillfällena då halterna i punkt A är mycket låga. Variationen i halter är liten men följer samma mönster som för övriga metaller med en topp cirka fyra år efter kontrollprogrammets start. I *Figur 23* syns bly plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B.



Figur 23. Bly plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med järn, fosfat och sulfat samt negativa samband med pH och DOC statistiskt säkerställas. För nitrat kunde ingen korrelation statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.11*.

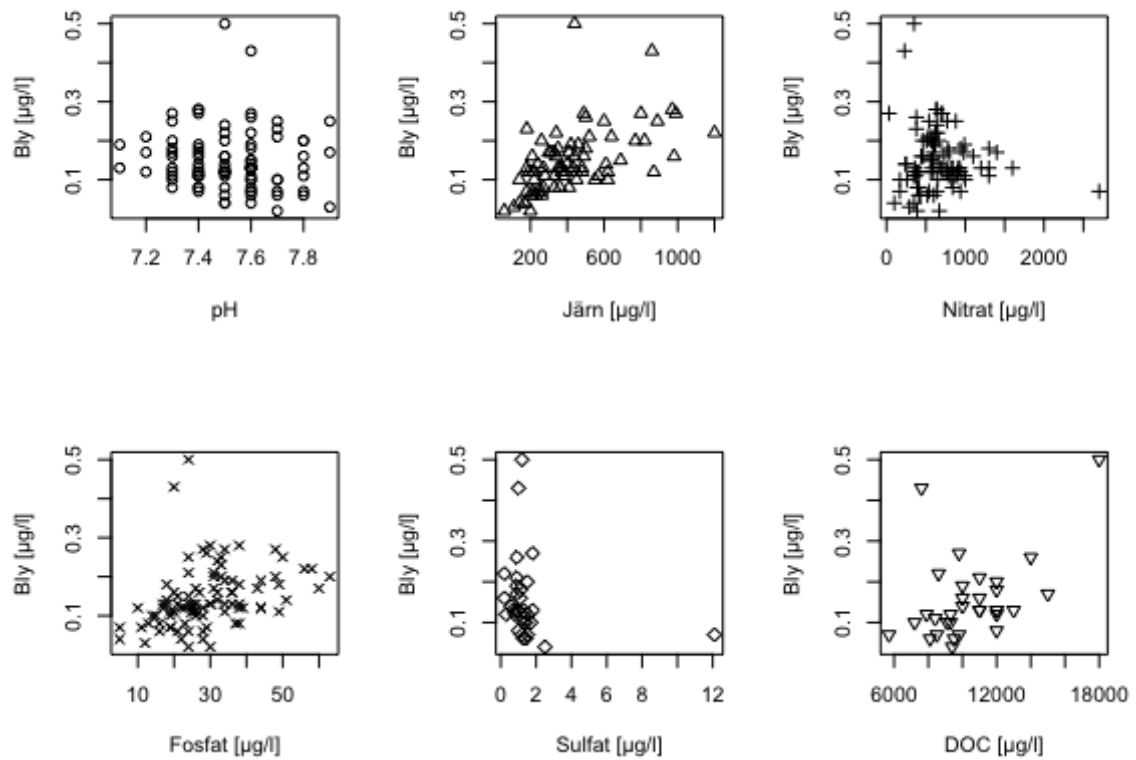
I punkt C är blyhalterna fortsatt låga och överskrider gränsvärdet vid knappt 10 % av mättillfällena, i de flesta fall vid samma datum som riktvärdet överskridits i punkt B. Haltvariationen är fortsatt liten men följer samma mönster som i punkt B fram till att de sjunker kraftigt efter installation av pH-reglerande åtgärd år 2018. I *Figur 24* syns bly plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C.



Figur 24. Bly plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med järn och fosfat samt negativa samband med pH samt nitrat statistiskt säkerställas. Korrelationen med järn kan kategoriseras som stark. För sulfat och DOC kunde ingen korrelation statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.17*.

Blyhalterna i punkt D är mycket låga och har liten variation. Halterna är genomgående cirka 20 % av riktvärdet. I *Figur 25* syns bly plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D.

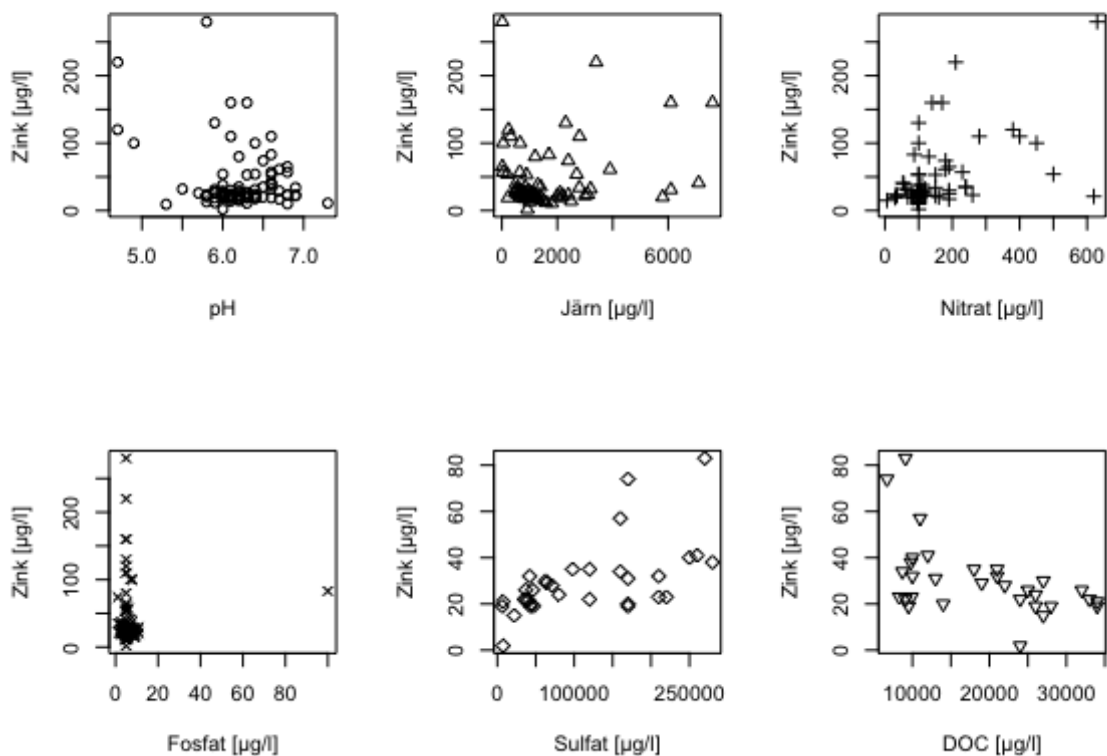


Figur 25. Bly plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med järn och fosfat statistiskt säkerställas. För pH, nitrat, sulfat och DOC kunde ingen korrelation statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.23*.

4.2.6 Zink

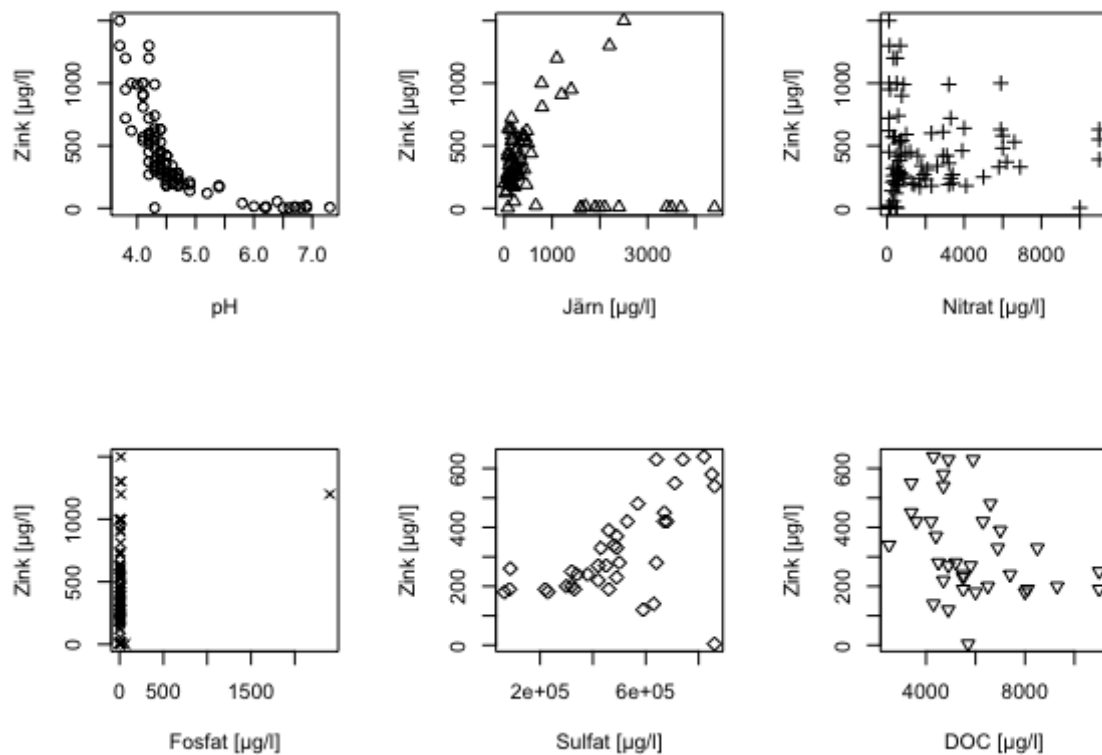
I punkt A överskrids riktvärdet för zink vid cirka 15 % av mätillfällena, ofta med stor marginal. I övriga fall ligger halterna väl under riktvärdet. Variationen i halter är låg förutom fåtalet mätvärden som är betydligt högre. I *Figur 26* syns zink plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A.



Figur 26. Zink plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt A

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med nitrat och sulfat samt ett negativt samband med DOC statistiskt säkerställas. För pH, järn och fosfat kunde inga korrelationer statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.6*.

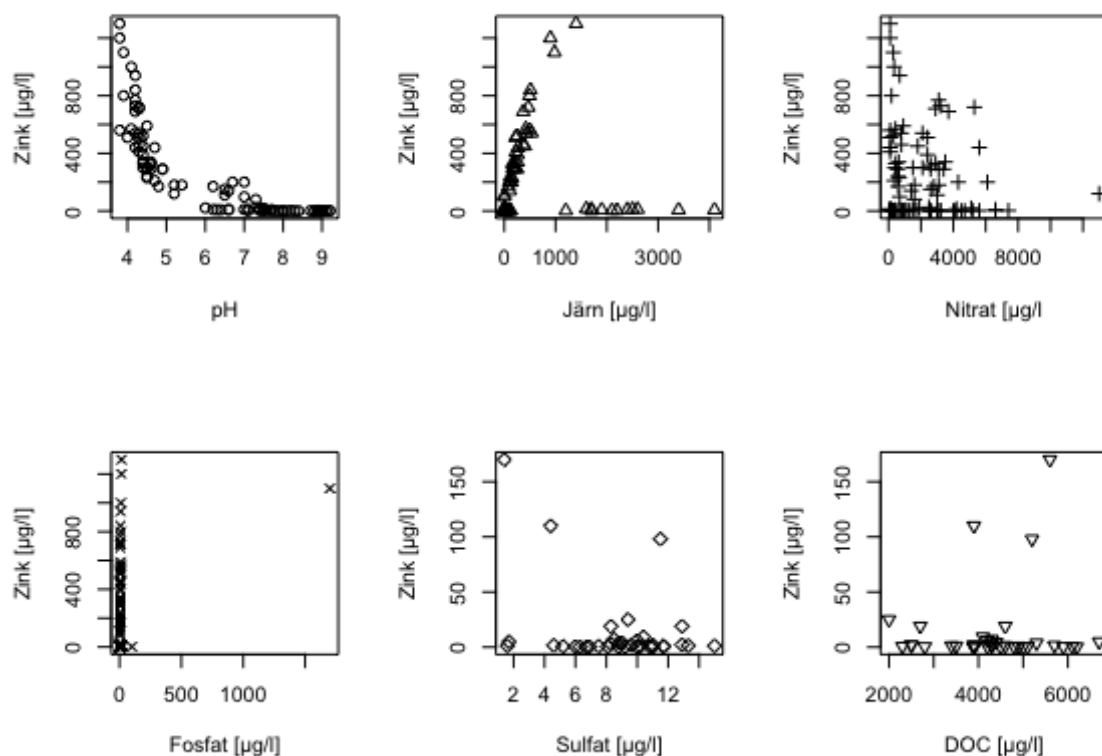
Zinkhalterna i punkt B är höga och överskrider riktvärdet vid 80 % av mätillfällena. I flertalet punkter är halterna mer än 10 gånger högre än riktvärdet. Efter första året är halterna i punkt B högre än i punkt A och differensen stiger fram till cirka fyra år in i kontrollprogrammet, då zinkhalterna i punkt B börjar sjunka något igen. I *Figur 27* syns zink plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B.



Figur 27. Zink plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt B

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med nitrat, fosfat och sulfat samt negativa samband med pH och DOC statistiskt säkerställas. Korrelationen med pH kan kategoriseras som stark. Ingen samband med järn kunde statistiskt säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.12*.

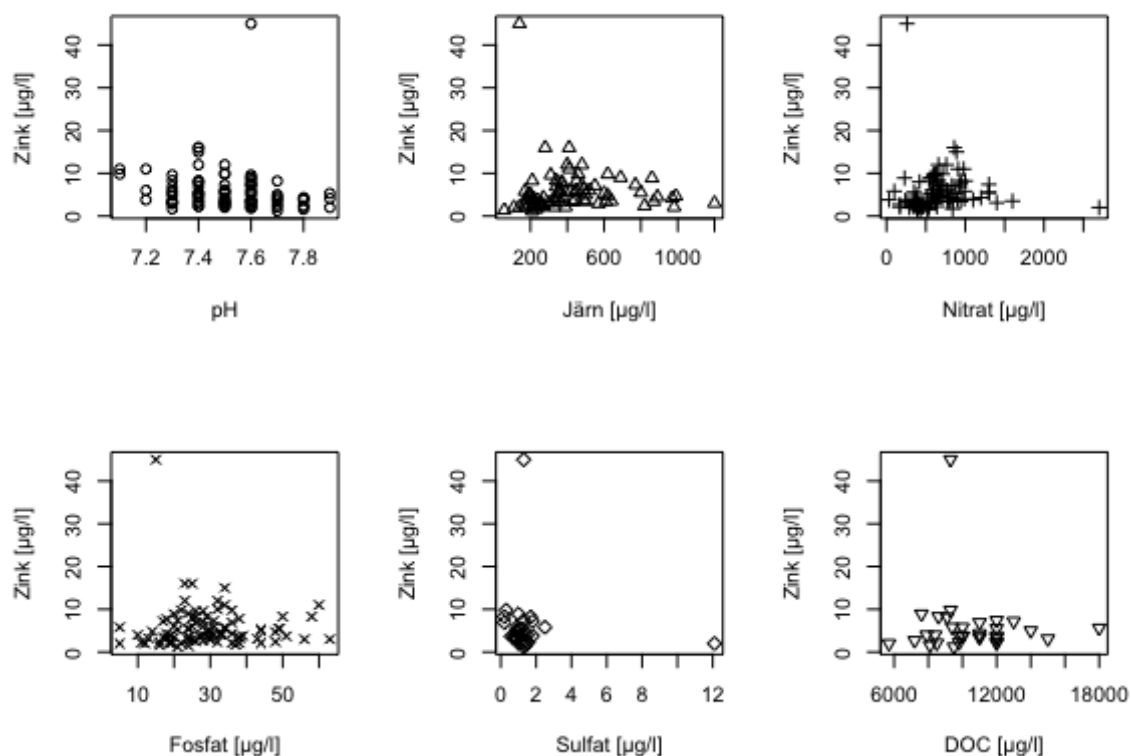
I punkt C är zinkhalterna mycket lika de i punkt B fram till år 2018 då de minskar kraftigt och vid de flesta mättillfällen är lägre än halterna i punkt A. Variationen följer samma mönster som för övriga metaller i punkt C, med en uppgång av halter de första fyra åren och en kraftig nedgång efter installation av pH-reglerande åtgärd. I *Figur 28* syns zink plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C.



Figur 28. Zink plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt C

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med järn och fosfat och ett negativt samband med pH statistiskt säkerställas. Korrelationen med pH kan kategoriseras som stark, vilket kan härledas från den kraftiga minskningen i zinkhalter då pH ökade efter år 2018. Inga korrelationer med nitrat, sulfat eller DOC kunde säkerställas. Se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.18*.

Zinkhalterna i punkt D är låga och underskrider med god marginal riktvärdet vid samtliga mätillfällen. Halterna har låg variation och ligger kring ungefär 10 % av riktvärdet. Zinkkoncentrationen i punkt D tycks inte påverkas av installation av pH-reglerande åtgärd mellan punkt B och C. I *Figur 29* syns zink plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D.

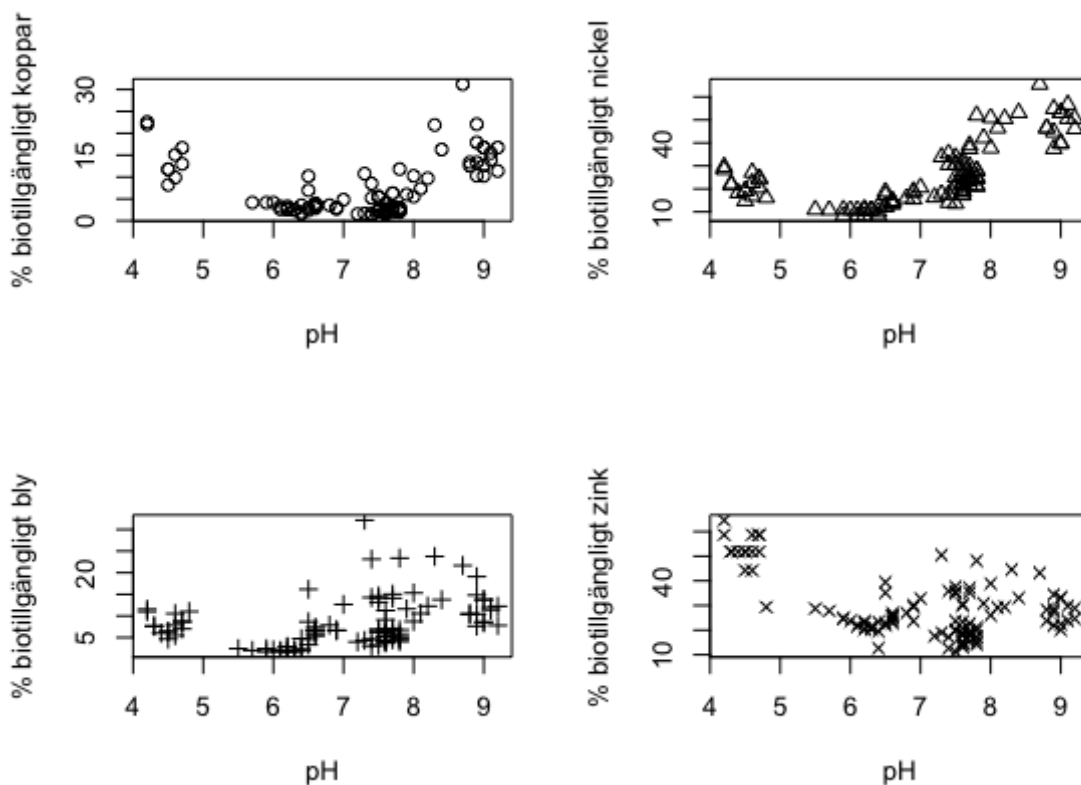


Figur 29. Zink plottat mot pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat och DOC i punkt D

Efter korrelationsanalys med Kendalls τ kunde positiva samband med järn och nitrat och ett negativt samband med pH statistiskt säkerställas. Inga korrelationer med fosfat, sulfat eller DOC kunde säkerställas, se testresultat i *Bilaga B, Tabell B.24*.

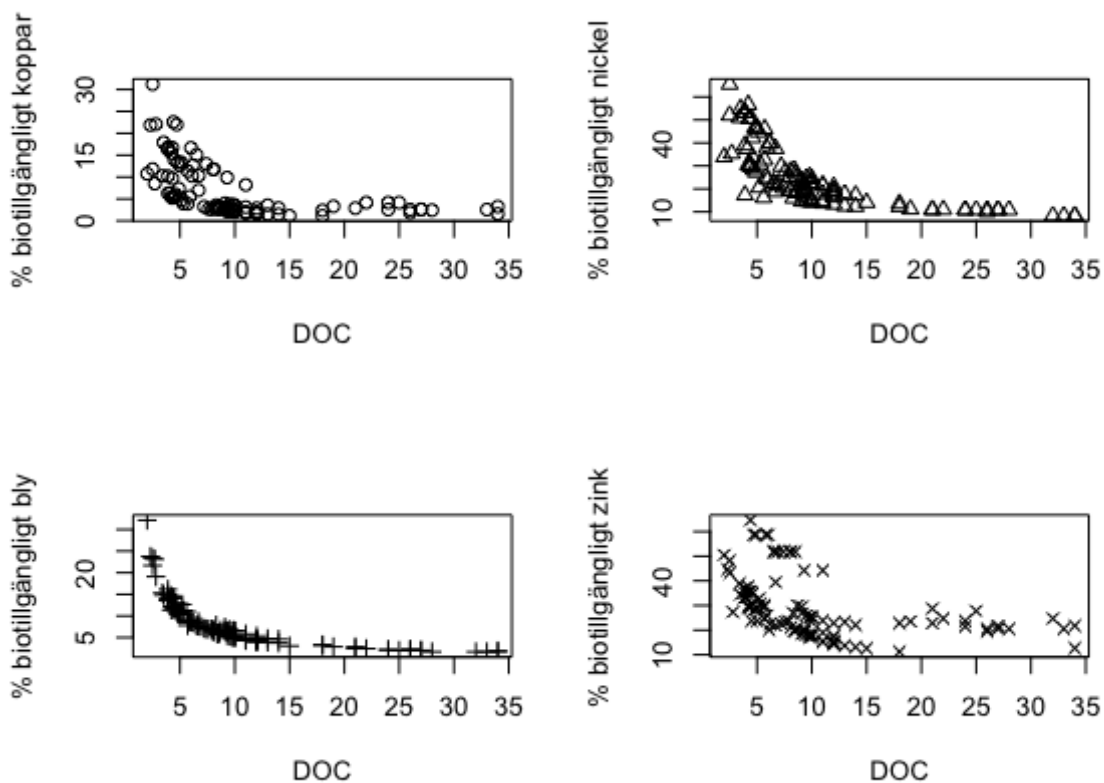
4.3 METALLERNAS BIOTILLGÄNGLIGHET OCH TOXICITET

Biotillgängligheten för metaller i ytvatten undersöktes med Excel-verktyget bio-met. Verktöget beräknar biotillgänglighetsfaktor, riskkaraktäriseringsration, platsspecifika EC5 samt riktvärden för varje metall, mätpunkt och mättillfälle. Dessutom beräknas biotillgänglig koncentration, den koncentration som beräknas tas upp av organismer, av aktuell metall vid varje mätpunkt och mättillfälle. Från detta har biotillgänglig andel av den totala uppmätta koncentrationen beräknats. Korrelationsanalys med hjälp av Kendall's τ har utförts mellan pH och koppar, nickel, bly respektive zink samt mellan DOC och koppar, nickel, bly respektive zink. Statistiskt signifikant definieras här som $p < 0,05$. I *Figur 30* syns procentsatsen av den uppmätta koncentrationen koppar, nickel, bly och zink som är biotillgänglig plottat mot pH.



Figur 30. Biotillgänglig koncentration av koppar, nickel, bly och zink plottat mot pH

För nickel går det att se ett tydligt samband mellan pH och biotillgänglighet, som också är statistiskt säkerställt. Tillgängligheten minskar med ökande pH mellan pH 4 och 6, men ökar med ökande pH mellan pH 6 och 9. Liknande samband kan anas för koppar, om än inte lika tydligt. Ingen korrelation kunde statistiskt säkerställas mellan pH och den biotillgängliga koncentrationen koppar, se testresultat i *Bilaga C, Tabell C.1*. För bly och zink är det svårt att grafiskt utläsa något samband, men svaga korrelationer kunde statistiskt säkerställas mellan pH och de biotillgängliga koncentrationerna av bly och zink. I *Figur 31* syns procentsatsen av den uppmätta koncentrationen koppar, nickel, bly och zink som är biotillgänglig plottat mot DOC-koncentrationen.



Figur 31. Biotillgänglig koncentration av koppar, nickel, bly och zink plottat mot DOC

Det går att se tydliga grafiska samband mellan biotillgängligheten och DOC-koncentrationen för alla fyra metallerna. Biotillgängligheten minskar med ökande DOC-koncentration, vilket stämmer med teorin. Sambanden kan statistiskt säkerställas för de biotillgängliga koncentrationerna av koppar, nickel, bly och zink. Samtliga korrelationer utom den mellan DOC och zink är starka, se testresultat i *Bilaga C, Tabell C.2*.

Utöver biotillgänglighet ger bio-met också information om HC5, den koncentration där 5 % av populationen påverkas. I *Tabell 10* finns årsmedelvärden med information om biotillgänglighet och toxicitet för koppar.

Tabell 10. Resultat av biotillgänglighets- och toxicitetsanalys för koppars. Samtliga beräknade värden är årsmedelvärden.

Punkt	År	HC5 [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Biotillgänglig koncentration [$\mu\text{g}/\text{L}$]	% Biotillgängligt koppars	Överskrider HC5?
A	2018	31,3	0,041	3,3	Nej
A	2019	27,9	0,088	3,9	Nej
A	2020	37,5	0,059	2,85	Nej
B	2018	6,1	1,41	16,9	Nej
B	2019	8,2	1,29	13,4	Nej
B	2020	7,1	1,01	15,2	Nej
C	2018	10,9	0,16	11,6	Nej
C	2019	9,4	0,16	12,9	Nej
C	2020	12,1	0,098	10,8	Nej
D	2018	47,6	0,044	2,2	Nej
D	2019	51,2	1,1	2,3	Nej
D	2020	47,9	0,044	2,13	Nej

De biotillgängliga kopparkoncentrationerna överskrider inte HC5 i någon av provpunkterna under något av åren och inte heller i något av årsmedelvärdena. Detta innebär att mer än 95 % av populationerna är skyddade. En mycket låg procent av totalkoncentrationen är biotillgänglig. I *Tabell 11* finns årsmedelvärden med information om biotillgänglighet och toxicitet för nickel.

Tabell 11. Resultat av biotillgänglighets- och toxicitetsanalys för nickel. Samtliga beräknade värden är årsmedelvärden.

Punkt	År	HC5 [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Biotillgänglig koncentration [$\mu\text{g}/\text{L}$]	% Biotillgängligt nickel	Överskrider HC5?
A	2018	31,5	5,4	12,9	Nej
A	2019	34,9	2,9	12,6	Nej
A	2020	35,5	3,4	12,0	Nej
B	2018	16,7	95,9	24,2	Ja
B	2019	20,4	71,9	20,5	Ja
B	2020	18,5	67,8	22,4	Ja
C	2018	10,7	15,7	42,3	Ja
C	2019	10,2	18,7	44,5	Ja
C	2020	10,3	11,3	42,2	Ja
D	2018	18,2	1,3	22,5	Nej
D	2019	19,7	1,2	21,7	Nej
D	2020	18,0	1,9	22,5	Nej

De årsmedelvärdena av de biotillgängliga nickelkoncentrationerna överskrider inte HC5 i punkt A och D under något av åren. Detta innebär att mer än 95 % av populationerna är skyddade. En mycket låg procent av totalkoncentrationen är biotillgänglig i dessa punkter.

I punkt B, områdets mest förorenade punkt, överskrider HC5 vid 13 av 14 mättillfällen och i samtliga årsmedelvärden. En mycket hög del av nickelkoncentrationerna är dessutom biotillgängliga. I punkt C överskrider den biotillgängliga koncentrationen HC5 vid 22 av 34 mättillfällen och samtliga årsmedelvärden. I *Tabell 12* finns årsmedelvärden med information om biotillgänglighet och toxicitet för bly.

Tabell 12. Resultat av biotillgänglighets- och toxicitetsanalys för bly. Samtliga beräknade värden är årsmedelvärden.

Punkt	År	HC5 [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Biotillgänglig koncentration [$\mu\text{g}/\text{L}$]	% Biotillgängligt bly	Överskrider HC5?
A	2018	33,1	0,0052	4,7	Nej
A	2019	46,0	0,0078	3,6	Nej
A	2020	41,6	0,0060	3,9	Nej
B	2018	14,0	0,032	8,8	Nej
B	2019	18,2	0,023	7,1	Nej
B	2020	16,0	0,023	7,9	Nej
C	2018	9,6	0,0027	14,2	Nej
C	2019	8,8	0,0076	16,1	Nej
C	2020	9,9	0,0013	12,3	Nej
D	2018	23,0	0,0098	5,5	Nej
D	2019	24,0	0,0073	5,5	Nej
D	2020	22,8	0,0058	4,8	Nej

De biotillgängliga blykoncentrationerna överskrider inte HC5 i någon av provpunkterna under något av åren och inte heller i något av årsmedelvärdena. En mycket låg procent av totalkoncentrationen är biotillgänglig. Detta innebär att mer än 95 % av populationerna är skyddade. I *Tabell 13* finns årsmedelvärden med information om biotillgänglighet och toxicitet för zink.

Tabell 13. Resultat av biotillgänglighets- och toxicitetsanalys för zink. Samtliga beräknade värden är årsmedelvärden.

Punkt	År	HC5 [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Biotillgänglig koncentration [$\mu\text{g}/\text{L}$]	% Biotillgängligt zink	Överskrider HC5?
A	2018	46,4	7,7	23,6	Nej
A	2019	41,5	10,0	27,2	Nej
A	2020	50,3	6,1	22,6	Nej
B	2018	19,8	180,1	55,2	Ja
B	2019	20,9	160,1	52,6	Ja
B	2020	20,7	132,4	53,3	Ja
C	2018	36,0	5,6	32,1	Nej
C	2019	32,7	5,6	35,4	Nej
C	2020	36,2	3,2	30,6	Nej
D	2018	62,1	1,1	18,2	Nej
D	2019	61,0	1,4	18,9	Nej
D	2020	59,9	0,49	16,5	Nej

I punkt A överskrider den biotillgängliga koncentrationen zink HC5 vid ett mättillfälle 2019, men inte i något av årsmedelvärdena. I punkt B överskrids HC5 vid samtliga mättillfällen och samtliga årsmedelvärden. I denna punkt är drygt hälften av den totala zinkkoncentrationen biotillgänglig. Punkt C har biotillgänglighetskoncentrationer som överskrider HC5 endast vid ett tillfälle 2018 och ett 2019, men inte i något årsmedelvärde. I punkt D överskrids inte HC5 vid något mättillfälle eller årsmedelvärde. En mycket låg procent av totalkoncentrationen är biotillgänglig i A, C och D.

5 DISKUSSION

I denna del diskuteras projektets resultat. Felkällor behandlas och rekommendationer för framtida studier ges.

5.1 SULFIDFÖRANDE BERG SOM BYGGNADSMATERIAL

I framtiden kommer det med största sannolikhet att finnas goda möjligheter att använda sulfidförande berg som byggnadsmaterial. Efterfrågan på material är stor och entreprenadberg är en viktig källa. För att säkerställa en säker användning är det viktigt att ta hänsyn till de sulfidförande bergmassornas förutsättningar mycket tidigt i byggprocessen, gärna redan vid upprättandet av en översiktsplan.

Genom att behandla berget varsamt, ta representativa prover och analysera dem med anpassade metoder finns goda förutsättningar för att kunna använda en större andel av det lossållna berget än vad som görs idag. Kanske kommer liten del av berget även framöver behöva deponeras eller omhändertas på annat sätt på grund av att det innehåller mycket höga sulfidhalter, men resterande berg kommer kunna skiljas ut och användas. Genom att placera det på platser med låg försurningskänslighet och vidta åtgärder för att mimimera oxidationen kan sulfidförande bergmassor användas på ett säkert sätt. Att lagstiftningen utvecklas är mycket viktigt för utvecklad återanvändning av lossållat sulfidberg. Vad som klassas som avfall och biprodukt spelar stor roll för branschens möjlighet att ta tillvara på berget.

Åtgärder för minimering av oxidation som kan betraktas som särskilt intressanta för framtida infrastrukturprojekt är övertäckning och inkapsling, gärna i kombination med kontrollprogram för att säkerställa att ingen miljöpåverkan sker. Problematiskt med många av de åtgärder som finns idag, inklusive de som presenterats i denna rapport, är att de flesta är utvecklade för gruvbranschen. Även om grundproblemen är desamma skiljer sig förutsättningarna åt. Gruvavfall har ofta mycket högre halter sulfider, och det finns inte samma behov av tillgänglighet vid remediering som det gör kring en väg eller ett industriområde. Därför är utveckling av metoder för säker hantering av sulfidförande berg i exploateringsprojekt ett viktigt framtidsområde.

Om de sulfidbärande bergmassorna inte upptäcks eller behandlas på ett säkert sätt finns stor risk för miljöpåverkan, framförallt genom kraftig försurning och höga halter toxiska metaller i de omkringliggande akvatiska ekosystemen. Detta kan få förödande konsekvenser för både människor, djur och växter. Det kan dessutom medföra skador på byggnationer och infrastruktur. Det är därför av största vikt att utveckling och tillämpning av provtagnings- och analysmetoder anpassande för sulfidförande berg i exploateringsprojekt tillkommer inom kort.

5.2 STATISTISKA ANALYSER

Vattenkemin i det undersökta vattendraget är komplex, med låga pH-värden och höga metallhalter samt kringliggande infrastruktur med oklar påverkan på vattenkemin. De ämnen som analyserats är dessutom bara en bråkdel av de som finns i vattnet. En utökad analys hade exempelvis kunnat innehålla aluminium och kalcium. Interaktioner mellan de undersökta metalljonerna, exempelvis mellan zink och nickel, kan också spela in men syns inte i detta projekts resultat. En uppföljning av projektet hade därför kunnat inkludera fler eller andra delar av vattenkemi, för en utökad bild av situationen i vattendragen.

Mellan punkt B och C installerades år 2018 en pH-reglerande åtgärd, som fick effekten att pH höjdes kraftigt och metallhalterna sjönk år 2018 för att sedan ligga stabilt på relativt stabila nivåer. Ingen hänsyn till detta tredebrott har tagits i de statistiska analyserna, framförallt för att dataserierna skulle bli tillräckligt långa men också för att undersöka effekten som åtgärden fick i en integrerad dataserie. Detta kan dock orsaka felaktiga statistiska utslag. Upprepning av den utförda analysen med uppdelade dataserier i ett senare skede, när dataserierna före och efter år 2018 är lika långa, vore en mycket intressant uppföljning och en lovande metod för att undvika felkällan.

Korrelationsanalysen med sulfat och DOC har utförts på små dataset med 30-40 mätvärden i varje provpunkt, eftersom sulfat och DOC bara mätts sedan år 2018. Detta innebär en ökad risk för felaktiga resultat på grund av att bilden av situationen inte är komplett och resultaten bör behandlas med försiktighet. pH, järn, fosfat och nitrat har mätts sedan kontrollprogrammets början och de korrelationsanalyserna baseras därför på cirka 100 mätvärden i varje provpunkt, vilket är en godtagbar mängd. Framtida korrelationsanalyser, framförallt med sulfat och DOC när ett större antal mätvärden inhämtats, skulle vara intressant eftersom det skulle innebära mer tillförlitliga resultat. Korrelationer med alkalinitet vore mycket intressant för att utvärdera områdets buffringsförmåga, vilket kan ge en tydligare bild av mängden sulfider som vittrar och områdets förutsättningar för neutralisering. Även detta bör utföras först när ett större antal mätvärden inhämtats, eftersom den nuvarande dataserien är mycket kort.

5.2.1 Kadmium

Kadmium korrelerar negativt med pH i punkt B, C och D. Detta är förväntat, speciellt i punkt B och C där kadmiumhalterna är höga och pH lågt eller har stor variation. Det uppstår då stor konkurrens mellan kadmium- och vätejoner om inbindningsplatser till olika ligander så att en vätejon frigörs när en metalljon binds in och tvärtom (Stumm och Morgan, 1996). Korrelationerna med pH är också starka i dessa två punkter. Mekanismen förklarar också den positiva korrelationen med sulfat i punkt B. Närvaro av sulfat är ett tecken på sulfidoxidation som förutom sulfat frigör vätejoner och bidrar till samma process (Hindar och Nordström, 2015). I punkt A är pH neutralt och kadmiumhalterna låga, vilket innebär att konkurrensen mellan jonerna är låg och inget statistiskt säkerställt samband finns. Förutsättningarna är liknande i punkt D som i punkt A och det är därför intressant att pH och kadmium korrelerar där, även om sambandet är svagt.

Kadmium korrelerar negativt med järn i punkt A och positivt i punkt C. Enligt Stumm och Morgan (1996) sker komplexbildning mellan kadmium och järnoxider framförallt i intervallet mellan pH 5 och pH 7, vilket också är det intervall där pH i punkterna rör sig. Eftersom kadmium och järnoxider bildar ytkomplex, följer att en positiv korrelation är att vänta. Den negativa korrelationen med järn i punkt A skulle istället kunna vara en konsekvens av någon annan mekanism. Kadmium är den enda av de undersökta metallerna som korrelerar med järn i mätpunkten och järnhalterna fluktuerar mycket kraftigt. Modellerings med Visual MINTEQ för undersökning av specieringen kan vara ett verktyg för att bättre förstå joninteraktionerna i punkten.

Kadmium korrelerar med fosfat i punkt B, C och D. Kadmium-fosfatkomplex är vanliga (Palansooriya et al., 2020) och kan i detta fall möjligen ersätta komplex med DOC, men mer sannolikt är en gemensam föroreningskälla. Enligt Gustafsson et al. (2010) är DOC den enskilt viktigaste faktorn för kadmiums mobilitet, men i det undersökta området saknas de förväntade negativa korrelationerna i samtliga punkter. I punkt D finns en svag positiv korrelation, vilket tyder på att inbindningen till DOC där är begränsad. Dataserien för DOC är mycket kort, vilket kan vara en anledning till den oväntade korrelationen. För att vidare undersöka detta är modellering med Visual MINTEQ, en jämviktsmodell som bland annat används för specieringsmodellering, att rekommendera. Då kan speciering undersökas närmare och de här visade korrelationerna förklaras och bekräftas i större grad.

De svaga positiva korrelationerna mellan nitrat och kadmium beror troligtvis på nitrifikation eller mer troligt gemensamma föroreningskällor, eftersom inget teoretiskt stöd för metall-nitratkomplex finns. I punkt B, där pH är lågt, är nitrifikationen (*Ekvation 9*) (Gustafsson et al., 2010) troligen förskjuten så att en högre halt nitrat och vätejoner finns lösta i vattnet. Vätejoner konkurrerar med metalljonerna om inbindning till olika ligander enligt Stumm och Morgan (1996). Detta överensstämmer också med den negativa korrelation som finns mellan kadmium och pH i punkten. Samma mekanism är troligen aktuell i punkt D, eftersom en negativ korrelation med pH finns även där trots att pH är neutralt. I punkt A är det troligt att korrelationen beror på inflöde av kadmium och kväveföreningar från den närliggande vägen, en vanlig konsekvens av trafik (Trafikverket, 2011).

5.2.2 Kobolt

Kobolt korrelerar starkt negativt med pH i punkt B och C vilket inte är förvånande. Där är pH lågt och kobolthalten hög. Konkurrensen blir stor mellan jonerna och ger därför ett tydligt utslag (Eriksson et al., 2011). Detta kan också kopplas till de positiva korrelationerna med sulfat i punkt B, som tillsammans med vätejoner är en produktion av den i området pågående sulfidvittringen (Hindar och Nordström, 2015). De producerade vätejoner bidrar till konkurrens effekten med koboltjonerna och sänker pH-värdet (Stumm och Morgan, 1996). I punkt A bör ingen sulfidvittring pågå men trots det finns en positiv korrelation med sulfat. Korrelationen med pH i punkten är positiv, vilket stärker teorin att det är samvariationer beroende av någon annan mekanism, men föroreningskällorna i punkten bör utredas för att förstå sambandet.

Kobolt korrelerar negativt med DOC i punkt A och B och positivt med järn i punkt C och D. Gustafsson et al. (2010) visar att DOC har förmåga att binda metaller vid lägre pH än järnoxider, vilket stämmer med det som syns för kobolt, framförallt i punkt B som har mycket låga pH-värden. En negativ korrelation är också att vänta enligt Berggren Kleja et al. (2006), eftersom en högre DOC-koncentration inträffar vid högre pH, då en lägre koncentration lösta metalljoner förväntas. Även detta stämmer överens med resultaten från punkt A och B. Järn är en produkt av sulfidvittring och en positiv korrelation med kobolt kan därför förklaras av den konkurrensmekanism som presenteras av Stumm och Morgan (1996) och nämns ovan.

Korrelationerna med fosfat och nitrat beror mest troligt på externa faktorer såsom gemensamma föroreningskällor, eller i fallet med nitrat på nitrifikation som producerar vätejoner och bidrar till samma reaktioner som skapar korrelationerna med pH och sulfat (Gustafsson et al., 2010).

5.2.3 Koppar

Koppar korrelerar negativt med pH i samtliga punkter utom A, där pH kan betraktas som neutralt och kopparhalterna är låga. I punkt D är pH nära neutralt och även där är kopparhalterna låga, men en svag korrelation återfinns ändå. Lägre pH innebär enligt Stumm och Morgan (1996) fler lösta vätejoner och därför högre konkurrens om inbindningsplatserna, vilket följer vad som syns här. Även korrelationen med sulfat kan kopplas till detta, eftersom högre sulfatkoncentration tyder på sulfidvittring som även frigör vätejoner (Hindar och Nordström, 2015). De negativa korrelationer som finns nedströms är svårare att förklara, men kan möjligen härledas till de korta dataserier som finns för sulfat.

Koppar korrelerar i tre av fyra mätpunkter positivt med nitrat. Det finns inget teoretiskt stöd för bildande av sådana komplex utan korrelationen är troligtvis en samvariation beroende på andra mekanismer. Liksom för kadmium och kobolt är konkurrenseffekter med från nitrifikation frigjorda vätejoner en god kandidat (Gustafsson et al., 2010), eller gemensamma föroreningskällor som exempelvis loss hållna bergmassor eller dagvatten från trafikerade vägar i området (Trafikverket, 2011).

I punkt C och D finns för koppar negativa korrelationer med sulfat och positiva med DOC, motsatt vad teorin i Berggren Kleja et al. (2006) och Wright och Welbourn (2002) säger. Detta kan indikera samvariationer orsakade av externa processer eller vara en konsekvens av de mycket små datamängder som använts i analysen och därför ökar risken för felaktiga resultat. Detta bör beaktas i synnerhet eftersom koppar i Wright och Welbourn (2002) identifieras som ett ämne som ofta konkurrerar ut andra metaller vid bildning av DOC-komplex. Möjligtvis kan avsaknaden av korrelationer med DOC i punkt C bero på den positiva korrelationen med järn, som enligt Gustafsson et al. (2010) bildar mycket starka korrelationer med koppar. En annan möjlig anledning är komplexbildning med fosfat, där positiva korrelationer finns med koppar i punkt B, C och D. Koppar pekas dock inte ut som ett ämne som bildar särskilt starka komplex med fosfat (Palansooriya et al., 2020), och järnkomplex eller externa faktorer är troligare anledningar. Intressant är att koppar korrelerar negativt med pH i punkt C och D.

5.2.4 Nickel

De negativa korrelationerna mellan nickel och pH i punkt B, C och D är förväntad och har sin förklaring i konkurrens effekterna mellan vätejoner och nickeljoner (Stumm och Morgan, 1996). Mekanismen förklarar även de positiva korrelationerna med sulfat i punkt B, då den sulfidvittring som orsakat sulfathalterna i vattnet även producerat vätejoner som bidrar till samma konkurrens effekt (Hindar och Nordström, 2015). Korrelationen med sulfat i punkt A som inte bör vara påverkad av sulfidvittringen är svårare att förklara, särskilt då sulfathalterna i punkten är låga. Även korrelationen med pH i punkten är positiv, vilket inte heller överensstämmer med teorin. Vidare utredning av olika föroreningskällors påverkan i punkten är att rekommendera.

Enligt Stumm och Morgan (1996) och Gustafsson et al. (2010), där koncentrationen av DOC och metalljoner anges som viktiga för komplexbildning. Detta blir tydligt i punkt A, där den höga DOC-halten korrelerar negativt med nickel som en av få metaller med höga koncentrationer. En negativ korrelation med DOC kan väntas eftersom en högre koncentration DOC innebär att fler nickeljoner kan binda in till det organiska materialet och den lösta koncentrationen nickel då minskar. Den positiva korrelationen mellan DOC och nickel i punkt D förvånande på grund av att koncentrationerna av både nickel och DOC är relativt höga även där. Positiva korrelationer med DOC förekommer även med andra metaller vid mätpunkten, och kan möjligtvis förklaras som ett resultat av den mycket korta dataserien med endast 35 mätvärden, eller på processer som inte fångats upp i detta projekt. Modellering med Visual MINTEQ för att undersöka specieringen rekommenderas som ett nästa steg för att utreda vattenkemin i punkten.

Nickel är en av de metaller som kommer in i området i höga halter, troligtvis från en närliggande högtrafikerad väg. Även fosfor och kväve är vanliga föroreningar i dagvatten från vägar (Trafikverket, 2011), vilket kan vara ett skäl till samvariation i punkt A, B och C som ligger nära vägar och andra trafikerade hårdgjorda ytor. I punkt B kan nitrat också tillföras från det lossållna material som använts i konstruktioner runt om i verksamhetsområdet. Det låga pH-värdet och den negativa korrelationen med pH i punkten tyder på att nitrifikationen frigjort vätejoner som konkurrerar med nickeljoner om inbindningsplatser (Gustafsson et al., 2010).

Den med järn positiva korrelationen i punkt C följer teorin presenterad i Gustafsson et al. (2010). Ytcomplexbindning med metalljoner och järnoxider är väl dokumenterat, även om nickel inte är en av de vanligast förekommande metallerna i den typen av komplex.

5.2.5 Bly

Den starka positiva korrelationen mellan bly och DOC i punkt A är föga förvånande. Enligt Berggren Kleja (2006) bildar bly starka komplex med DOC och i punkt A är såväl DOC- som till viss del blyhalterna högre än i övriga punkter. Längre nedströms finns en svag negativ korrelation, vilket inte är förväntat. Korrelationen är dock svag och kan vara ett symptom på den mycket korta dataserien med endast 35 datapunkter.

Bly korrelerar positivt med fosfat i samtliga punkter utom A. Detta är inte förvånande eftersom komplex med bly och fosfat är vanliga och svårösliga. Komplexbildningen påverkas framförallt av pH samt halterna av bly och fosfat, vilket överensstämmer med det som visas här (Palansooriya et al., 2020). Bly har förmåga att bilda starka komplex även med järnoxider (Gustafsson et al., 2010). Detta syns tydligt i punkt B, C och D där korrelationer statistiskt säkerställts. Troligt är att korrelation mellan bly och järn saknas i punkt A av samma anledning som att korrelationen mellan bly och fosfat saknas där: bly binder starkare till DOC än fosfat och järn (Berggren Kleja, 2006). Möjligt är också att ingen korrelation finns i punkt A, då järnhalterna inte har samma föroreningskälla som bly, men att ämnena i punkterna nedströms har sitt ursprung i de sulfidförande bergmassorna. För att få ytterligare klarhet vore specieringsmodellering, exempelvis med Visual MINTEQ, ett användbart verktyg.

De negativa korrelationer som finns mellan bly och pH i A, B och C beror på den konkurrens mellan vätejoner och blyjoner om inbindningsplatser vid komplex som uppstår vid lägre pH-värden (Stumm och Morgan, 1996) och är väntad, speciellt i punkt B och C där pH är lägre. Intressant är att bly korrelerar med pH i punkt A med inte i punkt D, trots att förhållandena är relativt lika i de båda punkterna. En möjlig förklaring ligger i koncentrationerna av bly- och vätejoner, som enligt Gustafsson et al. (2010) spelar stor roll för komplexbildningsmöjligheterna. I punkt A är pH något lägre och blykoncentrationerna högre än i punkt D, vilket skulle kunna leda till en betydande ökning i konkurrens mellan jontyperna.

Det är väl dokumenterat att trafik är en vanlig utsläppskälla för bly och även nitrat kan härstamma från trafikutsläpp (Trafikverket, 2011). Den gemensamma källan är den troligaste förklaringen till de negativa korrelationerna mellan ämnena i punkt A och C. Den positiva korrelationen i punkt B beror mest troligt på att nitrifikationsprocessen (*Ekvation 9*) frigör vätejoner vid bildande av nitrat (Gustafsson et al., 2010). Detta leder till samma konkurrensmekanism som orsakar den negativa korrelation med pH som finns i mätpunkten. Motsvarande förklaring gäller för den positiva korrelationen med sulfat på samma plats. Högre halt sulfat är en indikation på sulfidvittring, vilket även det frigör vätejoner (Hindar och Nordström, 2015). Punkt A bör inte vara påverkad av sulfidvittring eftersom den ligger uppströms verksamhetsområdet. Den negativa korrelationen med sulfat är därför svår att förklara med tanke på de mycket låga halterna och den oklara källan.

5.2.6 Zink

Zink bildar enligt Gustafsson et al. (2010) svagare bindningar med DOC än exempelvis bly och koppar, men trots det är DOC en mycket viktig variabel för ämnets komplexbildning. Zink korrelerar negativt med DOC i A och B, de två punkter där det inte finns någon korrelation med koppar. Möjligt är att koppar konkurrerat ut zink i komplexbildning med DOC i de två nedströms punkterna.

Negativa korrelationer med pH i punkt B, C och D är enligt Stumm och Morgan (2006) och erfarenheter från ovan analyserade resultat att förvänta sig. Detsamma gäller de positiva korrelationerna med nitrat i punkt A, B och D, som troligtvis indikerar nitrifikation, vilket frigjort vätejoner som konkurrerar med zinkjonerna om inbindningsplatser på kom-

plex (Gustafsson et al., 2010). Den positiva korrelationen med sulfat i punkt B är sannolikt beroende av samma mekanism som i detta fall indikerar sulfidvittring, en ökad halt vätejoner och därmed konkurrens effekter med zinkjonerna (Hindar och Nordström, 2015 samt Stumm och Morgan, 2006). Den positiva korrelationen med sulfat i punkt A är liksom för kobolt, nickel och bly svår att förklara och vidare utredning krävs.

Positiva korrelationer med järn är att vänta enligt Gustafsson et al. (2010), men zink lyfts inte upp som en metall där järnkomplex är en vanlig speciering, snarare som ett ämne där utfällningar är ovanliga under pH 7-8. I punkt D ligger pH mellan 7 och 8, men punkt C har ett betydligt större spann med median mellan pH 6 och 7. Korrelationen kan istället bero på sulfidvittringen, som producerar järnjoner (Hindar och Nordström, 2015) och samtidigt bidrar till sänkt pH vilket ökar lösligheten hos metalljonerna (Stumm och Morgan, 2006).

Palansooriya et al. (2020) stärker resultatet som påvisar positiva korrelationer med fosfat i punkt B, C och D, då komplex med zink och fosfor benämns som vanligt förekommande. Speciellt i punkt C och D, där ingen korrelation med DOC förekommer, är detta troligtvis en viktig mekanism.

5.2.7 Sulfidförande bergs påverkan på omkringliggande ytvatten

Sammanfattningsvis har fallstudien resulterat i att det är högst sannolikt att sulfidvittringen i området haft stora negativa konsekvenser för det undersökta vattendraget. Tillförsel av surt lakvatten från vittringen har sänkt pH framförallt i de undersökta punkterna inne i verksamhetsområdet. Metallkoncentrationerna i vattendraget ligger i många fall högt över aktuella riktvärden och tydliga negativa korrelationer med pH finns i samtliga punkter nedströms sulfidvittringen i området. Även positiva korrelationer med sulfat förekommer, ytterligare ett tecken på förekommande sulfidvittring.

Det inflöde av främst nickel- och koboltjoner från närliggande högtrafikerad väg påverkar troligtvis inte metallhalterna och vattenkemin i vattendraget i stort. Halterna inne i verksamhetsområdet (framförallt i punkt B) är genomgående minst en storleksordning högre än de i punkt A. Inflödet är olyckligt framförallt på grund av att punktens relevans som referenspunkt blir begränsad och samband troligtvis hade varit tydligare om referenspunkten varit opåverkat vatten. Punkt A är också intressant eftersom det finns positiva korrelationer med sulfat och fyra av sex metaller, trots att punkten används som referenspunkt och ska ligga uppströms området där sulfidförande bergmassor används. Ytterligare utredning av förutsättningarna i punkten rekommenderas.

5.3 METALLERNAS BIOTILLGÄNGLIGHET OCH TOXICITET

Analys med bio-met visar att biotillgängligheten hos koppar, nickel och bly är starkt påverkad av DOC. Biotillgängligheten, hur lätt ett ämne interagerar med organismer, är nära sammanbunden med toxiciteten, då ett ämne som inte kan interagera med en organism inte heller kan påverka den negativt. För zink kan ett samband med DOC anas, men det är inte lika tydligt. Detta följer teorin eftersom metalljonerna lätt adsorberar till lösta humusämnen i vattnet och då blir mindre tillgängliga (Gustafsson et al., 2010). Generellt binder koppar och särskilt bly mycket starkt till DOC, vilket också kan ses här (Berggren Kleja, 2006 samt Wright och Welbourn, 2002). Den korrelationsanalys som gjorts mellan DOC och metallerna är gjord på den filtrerade koncentrationen. I den korrelerar metallerna både positivt, negativt och inte alls med DOC i de olika provpunkterna. Detta visar tydligt på skillnaden mellan totalkoncentration och biotillgänglig koncentration.

Sambandet med pH är inte lika grafiskt tydligt som det med DOC, även om det tydligt kan ses för nickel, som var den metall där sambandet med DOC var minst tydligt. För bly och zink är det svårt att observera något grafiskt samband, men det finns statistiskt sammanställda korrelationer. Ingen korrelation mellan pH och biotillgängligheten hos koppar kunde statistiskt säkerställas.

Korrelationen mellan nickel och pH visar på ett negativt samband till och med ungefär pH 5 där det vänder till ett positivt samband. Att notera är att bio-met endast är utformat för pH-värden mellan 5,5 och 8,5 (*Tabell 9*) och de samband som ligger utanför intervallet bör behandlas med försiktighet. Varför biotillgängligheten ökar vid basiska pH-värden är svårt att veta. Den statistiskt säkerställda korrelationen är dock positiv och detsamma gäller för bly, även om bägge korrelationerna kan kategoriseras som svaga. Lösligheten ökar för totalhalten av samtliga fyra metaller vid basiskt pH, men de förekommer då framförallt i komplex med DOC som vid höga pH är mer rörligt (Dijkstra et al., 2004). Metaller i komplex med DOC är dock inte biotillgängliga (se *Figur 31*, varför detta inte bör påverka.

Det finns dock studier som visar att biotillgängligheten av nickel ökar med ökande pH i vatten med låga humushalter (TOC<5) (Köhler et al., 2017), men så är inte fallet i det aktuella vattendraget. Köhler et al. (2017) visar också på att pH över 8 ökar biotillgängligheten hos koppar i flera svenska vattendrag. Köhlers resultat överensstämmer med den negativa trend som här kan observeras för zink, vilket också följer teorin om att biotillgängligheten minskar med ökande pH, eftersom koncentrationen lösta metalljoner då sjunker. Resultatet för koppar, nickel och bly pekar på att den biotillgängliga metallkoncentrationen i vattnet inte endast beror på specieringens förhållande till pH, utan även andra faktorer. I icke förenklade BL-modeller tas hänsyn till en mängd ytterligare faktorer och troligt är att de är bakomliggande anledningar till biotillgängligheten i vattendraget.

Baserat på resultaten i *Tabell 10 - 13* kan slutsatsen dras att nickel och zink är de metaller som är mest problematiska ur toxicitetssynpunkt. Nickel överskrider HC5 i både punkt B och C, och zink i punkt B. Intressant är att den biotillgängliga fraktionen nickel ökar i punkt C, även om den biotillgängliga koncentrationen minskar. Att den biotillgängliga koncentrationen minskar beror med största säkerhet på att den lösta koncentrationen

minskar som konsekvens av den pH-höjande behandling som tillämpas mellan punkt B och C. Ytterligare utredning behövs för att undersöka på vilket sätt den pH-höjande behandlingen påverkar den biotillgängliga koncentrationen.

En viktig felkälla är att biotillgängligheten inte bara beror av koncentrationen fria metalljoner, utan även av koncentrationen konkurrerande joner (främst H^+ och Ca^{2+}) (bio-met, 2019). Konkurrensen med vätejoner behandlas genom att pH inkluderas i analysen, men kalciumjonerna har i detta projekt uteslutits. En intressant vidarebyggnad på detta projekt vore att även inkludera kalciumjoner i analysen för att få en tydligare bild av interaktionerna kring den biotiska liganden.

Värt att beakta är också att det finns stora osäkerheter i biotillgänglighetsanalysen. Fler-talet mätvärden, framförallt i punkt B, hade pH-, kalcium-, eller DOCvärden som låg utanför modellens intervall. I modellens manual rekommenderas ett arbetssätt för att kunna använda mätvärden utanför intervallen på ett säkert sätt. Detta beskrivs i *Avsnitt 3.4* (bio-met, 2019). Utan att använda även de mätvärden som låg utanför intervallet hade ingen modellering av punkt B kunnat göras, och antalet mätvärden i övriga punkter, men framförallt punkt C, hade också reducerats kraftigt. För att få en helhetsbild av toxiciteten i vattendraget bedömdes det som mycket viktigt att alla mätpunkter inkluderades i modelleringen och därför inkluderades samtliga mätvärden utom åtta för koppar, två för nickel och en för zink. De beräknade RCR-värdena för dessa punkter låg utanför det tillåtna RCR intervallet ($0,5 < RCR < 2$).

I framtida studier vore det intressant med ett bredare tillämpningsintervall för bio-met-modellen, så att resultaten blir mer tillförlitliga även för sjöar och vattendrag med mer extrema förhållanden. En undersökning av metallernas speciering, exempelvis med Visual MINTEQ vore också intressant för att bekräfta att specieringsförhållandena överensstämmer med bio-mets beräknade toxicitetsförhållanden.

6 SLUTSATS

Studien visar att lakvatten från sulfidförande berg kan skada omgivande ekosystem genom försurning och förhöjda metallhalter i vattnet, vilket kan leda till exempelvis fiskdöd, nedsatt reproduktion hos djur och växter samt ha negativa hälsoeffekter för människor. För att minska negativ påverkan är den mest effektiva åtgärden att förhindra bildning av surt lakvatten genom att minska sulfidoxidationen. Detta görs genom att minska tillgången på syre och vatten, exempelvis genom övertäckning eller mikroinkapsling.

Många av de provtagnings- analys- och åtgärdsmetoder som finns idag är utvecklade för gruvnäringen, vars förutsättningar ofta är helt annorlunda än infrastrukturprojekt. Gruvmalmens sulfidhalt är ofta betydligt högre och möjligheterna för åtgärder annorlunda. Detta exempelvis eftersom att materialet som inte ska återanvändas kan koncentreras till ett mindre geografiskt område, i jämförelse med om det lossållna berget ska spridas ut som fyllningsmaterial i en längre vägsträcka. Det ska bli mycket intressant att ta del av resultaten som produceras av det intensiva arbete som nu pågår med att utveckla nya hanteringsmetoder.

De statistiska analyser som utfördes inom ramen för fallstudien indikerar att lakvatten från sulfidförande berg i högsta grad påverkar omkringliggande ytvatten. Sulfidvittringen bidrar till sänkt pH vilket frigör metaller, något som tydliggörs genom korrelationer med pH, sulfat och i vissa fall även järn. Nitrat och fosfat har begränsad inverkan på vattenkemin, men vidare utredning är att rekommendera.

Slutsatsen från modelleringen med bio-met är att metallernas biotillgänglighet är starkt kopplat till DOC-halten, men även påverkas av pH. I det undersökta området är nickel och zink de metaller med högst biotillgänglighet och också de som överstiger HC5 i flest årsmedelvärden. I vattendraget finns mycket höga halter av nickel och zink redan innan det flyter in i verksamhetsområdet, vilket indikerar att problemen i området är mångfacetterade och inte endast kopplade till användningen av sulfidförande berg. BL-modeller är ett värdefullt verktyg för att få en mer nyanserad bild av vattenkemin genom information av hur del av koncentrationen metaller som i praktiken är tillgängligt för organismer och därför kan orsaka skada. I Sverige rekommenderar nu Hav- och Vattenmyndigheten (2016) biotillgänglighetsanalys för koppar, nickel, bly och zink, vilket ytterligare understryker vikten av att tekniken tillämpas. Utveckling av modeller för att kunna täcka in även sjöar med högre lösta koncentrationer av metaller är en viktig framtidsfråga, för att kunna producera mer tillförlitliga resultat för de värst förorenade vattendragen.

REFERENSER

Arbets- och miljömedicin i Uppsala (2012). *Kobolt*. Tillgänglig: <http://www.ammuppsala.se/kobolt> Hämtad: 2021-04-05

bio-met (2019). *bio-met bioavailability tool User Guide (version 5.0)*. Tillgänglig: https://bio-met.net/wp-content/uploads/2019/08/bio-met_Guidance-Document_v5.0_-2019-27-06.pdf Hämtad: 2021-03-21

Berggren Kleja, D., Elert, M., Gustafsson, J.P., Jarvis, N. och Norrström, A. (2006). *Metallens mobilitet i mark*. Tekn. rapport. Stockholm: Naturvårdsverket.

Blackmore, S., Vriens, B., Sorensen, M., Power, I.M., Smith, L., Hallam, S.J., Mayer, K.U. och Beckie, R.D. (2018) Microbial and geochemical controls on waste rock weathering and drainage quality. *Science of the Total Environment* 640-641: 1004-1014 doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.374>

Bryant, L.D. (2003). *Geotechnical Problems with Pyritic Rock and Soil*. Masteruppsats. Virginia Polytechnic Institute and State University: Master of Science in Civil Engineering

Chen, J., Li, X., Wei, J., Shen, S., Deng, S. och Ju, B. (2021). Promotion of bioremediation performance in constructed wetland microcosms for acid mine drainage treatment by using organic substrates and supplementing domestic wastewater and plant litter broth. *Journal of Hazardous Materials* 404:124125 doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124125

Diao, Z., Shi, T., Wang, S., Huang, X., Zhang, T., Tang, Y., Zhang, X. och Qiu, R. (2013). Silane-based coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainage. *Water Research* 47(13): 4391-4402 doi: 10.1016/j.watres.2013.05.006

Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J. (2004). Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study. *Environmental Science and Technology* 38(16) 4390-4395 doi: 10.1021/es049885v

Dold, B. (2010). Basic Concepts in Environmental Geochemistry of Sulfidic Mine-Waste Management, Waste Management, I: Er Sunil Kumar, IntechOpen, DOI: 10.5772/8458. Available from: <https://www.intechopen.com/books/waste-management/basic-concepts-in-environmental-geochemistry-of-sulfidic-mine-waste-management>

Dold, B. (2017). Acid rock drainage prediction: A critical review. *Journal of Geochemical Exploration* 172: 120-132 doi: 10.1016/j.gexplo.2016.09.014

Duruibe, J.O., Ogwuegbu, M.O.C. och Egwurugwu, J.N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences* 2(5) 112-118

Eriksson, J., Dahlin, S., Nilsson, I. och Simonsson, M. (2011). *Marklära*. Uppl. 1:4. Studentlitteratur AB, Lund.

Evangelou, V.P. (2001). Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potential field application. *Ecological Engineering* 17(2-3):165-178 doi: 10.1016/S0925-8574(00)00156-7

Farmerie, R. (2021). Environmental Program Manager på Department of Environmental Protection, Virginia. Email 29 januari.

Filshill, A. (2009). *Design/build pyrite remediation project using geosynthetics*. Tillgänglig: <https://geosyntheticsmagazine.com/2009/04/01/project-helps-open-pennsylvania-freeway/> Hämtad: 2021-04-28

Frogner-Kockum, P., Loorents, K. och Lindgren, Å. (2015). *Trafikverkets handbok för hantering av sulfidförande bergarter*. Handbok. Stockholm: Trafikverket

GARDGuide (2012). *Chapter 2*. Tillgänglig: http://www.gardguide.com/index.php?title=Chapter_2 Hämtad: 2021-04-14

GARDGuide (2014). *Chapter 6*. Tillgänglig: http://www.gardguide.com/index.php?title=Chapter_6 Hämtad: 2021-04-28

GARDGuide (2017). *Chapter 1*. Tillgänglig: http://www.gardguide.com/index.php?title=Chapter_1 Hämtad: 2021-02-09

Gustafsson, J.P., Jacks, G., Simonsson, M. och Nilsson, I. (2010). *Mark- och vattenkemi Teori*. KTH, Stockholm

Hammarstrom, J.M, Brady, K. och Cravotta, C.A. III (2005). *Acid-rock drainage at Skytop, Centre County, Pennsylvania, 2004*. Tekn. rapport. Reston, Virginia: United States Geological Survey.

Hav- och vattenmyndigheten (2016). *Miljögifter i vatten – klassificering av ytvattenstatus*. Tekn. rapport. Göteborg: Hav- och vattenmyndigheten

Helsel, D.R., Hirsch, R.M., Ryberg, K.R., Archfield, S.A. och Gilroy, E. J. (2020). *Statistical Methods in Water Resources* U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.

Hindar, A. och Nordström, D.K. (2015). Effects and quantification of acid runoff from sulfide-bearing rock deposited during construction of Highway E18, Norway. *Applied Geochemistry* 62:150-163

Höglund, L.O. och Herbert, R. (2004). *MiMi - Performance Assessment Report* Tekn. rapport. Luleå: MiMi Print

ITRC, 2010. *I-99 Remediation Site, Centre County, Pennsylvania*. Tillgänglig: https://www.itrcweb.org/miningwaste-guidance/cs5_i_99.htm Hämtad: 2021-01-20

Kang, C., Jeon, B., Park, S., Kang, J., Kim, K., Kim, D., Choi, U. och Kim, S. (2015). Inhibition of pyrite oxidation by surface coating: a long-term field study. *Environmental Geochemical Health* 38:1137-1146

Karlsson, T., Räisänen, M. L., Lehtonen, M. och Alakanges, L. (2018). Comparison of static and mineralogical ARD prediction methods in the Nordic environment. *Environmental Monitoring and Assessment* 190 doi: 10.1007/s10661-018-7096-2

Karolinska Institutet (2021). *Kobolt*. Tillgänglig: <https://ki.se/imm/kobolt> Hämtad: 2021-04-05

Kinuthia, G.K., Ngure, V., Beti, D., Lugalia, R., Wangila, A och Kamau, L. (2020). Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: community health implication. *Scientific Reports* 10, 8434 doi:10.1038/s41598-020-65359-5

Kosiorek, M. och Wyszowski, M. (2019). Effect of Cobalt on the Environment and Living Organisms - A Review. *Applied Ecology and Environmental Research* 17(5) 11419-11449 doi: 10.15666/aeer/1705_1141911449

Köhler, S.J. (2014). *Faktorer som styr skillnader mellan totalhalter och lösta halter metaller i ett antal svenska ytvatten*. Tekn. rapport. Uppsala: Sveriges Lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö, Rapport 2012:21

Köhler, S.J., Klavzar, A., Wallman, K och Huser, B. (2016). *Utvärdering av delprogrammet metaller inom miljöövervakning av sjöar. Styrfaktorer och mönster som hjälp för ett reviderat provtagningsprogram* Tekn. rapport. Uppsala: Sveriges Lantbruksuniversitet, Institutionen för Vatten och miljö, Rapport 2016:8

Lapakko, K. (2002). *Metal Mine Rock and Waste Characterization Tools: An Overview*. Tekn. rapport. Minnesota: International Institute for Environment and Development.

Livsmedelsverket (2021). *Koppar*. Tillgänglig: <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/oonskade-amnen/metaller1/koppar> Hämtad: 2021-04-28

Luleå tekniska universitet (2021) *Trafikverket satsar på kunskapsuppbyggnad för miljöklassificering av bergkross*. Tillgänglig: <https://www.ltu.se/research/subjects/Tillampad-geokemi/Nyheter/Trafikverket-satsar-pa-kunskapsuppbyggnad-for-miljoklassificering-av-bergkross-1.206572> Hämtad 2021-04-30

Marietou, A. (2016). Nitrate reduction in sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiology Letters* 363(15) doi:10.1093/femsle/fnw155

Meyer-Jacob, C., Michelutti, N., Paterson, A.M. et al. (2019). The browning and re-browning of lakes: Divergent lake-water organic carbon trends linked to acid deposition and climate change. *Scientific Reports* 9, 16676. doi: 10.1038/s41598-019-52912-0

Miskovsky, K. (2021). Professor ballastteknologi, Envix Nord AB. Webinarium 10 mars.

Moldan, F., Cosby, B. J. och Wright, R. F. (2013). Modeling past and future acidification of Swedish lakes. *Ambio* 42 (5): 577–586 doi: 10.1007/s13280-012-0360-8

Moodley, I., Sheriden, C.M., Kappelmeyer, U. och Akcil, A. (2018). Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products. *Minerals Engineering* 126:207-220 doi: 10.1016/j.mineng.2017.08.008

Naturvårdsverket (2007). *Mottagningskriterier för avfall till deponi*. Handbok. Stockholm: Naturvårdsverket.

Naturvårdsverket (2008). *Miljö kvalitetsnormer för arsenik, kadmium, nickel och bens(a)pyren*. Tekn. rapport. Stockholm: Naturvårdsverket.

Naturvårdsverket (2009). *Riktvärden för förorenad mark*. Tekn. rapport. Stockholm: Naturvårdsverket.

Naturvårdsverket (2010). *Återvinning av avfall i anläggningsarbeten*. Handbok. Stockholm: Naturvårdsverket.

Naturvårdsverket (2020a). *Förtydligade av syftet med Handbok 2010:1*. Tillgänglig: <https://www.naturvardsverket.se/Stod-i-miljoarbetet/Vagledning/Avfall/Handbok—atervinning-av-avfall-anlaggning/Fortydligande-av-syfte-med-handbok/> Hämtad: 2021-04-20

Naturvårdsverket (2020b). *Återvinning av avfall i anläggningsarbeten*. Tillgänglig: <https://www.naturvardsverket.se/Stod-i-miljoarbetet/Vagledning/Avfall/Handbok—atervinning-av-avfall-anlaggning/> Hämtad: 2021-04-20

Naturvårdsverket (2020c). *Utsläpp i siffror: Kadmium(Cd)*. Tillgänglig: <https://utslappisiffror.naturvardsverket.se/Amnen/Tungmataller/Kadmium/> Hämtad: 2021-04-15

Naturvårdsverket (2020d). *Utsläpp i siffror: Koppar(Cu)*. Tillgänglig: <https://utslappisiffror.naturvardsverket.se/Amnen/Tungmataller/Koppar/> Hämtad: 2021-04-15

Naturvårdsverket (2020e). *Utsläpp i siffror: Nickel(Ni)*. Tillgänglig: <https://utslappisiffror.naturvardsverket.se/Amnen/Tungmataller/Nickel/> Hämtad: 2021-04-15

Naturvårdsverket (2020f). *Utsläpp i siffror: Zink(Zn)*. Tillgänglig: <https://utslappisiffror.naturvardsverket.se/Amnen/Tungmataller/Zink/> Hämtad: 2021-04-15

Schoning, K och Lundqvist, L. (2018). *Hållbar ballastförsörjning – förutsättningar i Stockholms och Uppsala län*. Tekn. rapport. Uppsala: Sveriges Geologiska Undersökning

SFS 1998:808. *Miljöbalken*. Stockholm: Miljödepartementet

SFS 2013:251 *Miljöprövningsförfordning*. Stockholm: Miljödepartementet

SFS 2020:614. *Avfallförordning*. Stockholm: Miljödepartementet

Shanmugan, Y., Lin, F., Chang, T. och Yeh, C. (2003). Thermal Decomposition of Metal Nitrates in Air and Hydrogen Environments. *The Journal of Physical Chemistry* 107(4): 1044-1047 doi: 10.1021/jp026961c

Simate, G. och Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2(3): 1785-1803 doi: 10.1016/j.jece.2014.07.021

Skousen, J., Zipper, C.E., Rose, A., Ziemkiewicz, P.F., Nairn, R., McDonald, L.M. och Kleinmann, R.L. (2017). Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. *Mine Water and the Environment* 36: 133-153 doi: 10.1007/s10230-016-0417-1

SMHI (u.å.) *Modelldata per område*. Tillgänglig: <https://vattenwebb.smhi.se/modelarea/> Hämtad 2021-03-25

Sparks, D.L. (2003). The Chemistry of Soil Acidity. *Environmental Soil Chemistry* (2 Uppl.). Academic Press, San Diego. 267-283. doi: 10.1016/B978-012656446-4/50009-8

Stadling, K. och Johansson, E. (2021). Konsulter Envix Nord AB. Videosamtal 18 februari

Sternbeck, J. (2000). *Uppträdande och effekter av koppar i mark*. Tekn. rapport. Stockholm: IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Sterner, O. (2010). *Förgiftningar och miljöhot*. Uppl. 2.1. Studentlitteratur AB, Lund

Stewart, W.A., Miller, S.D. and Smart, R (2006). Advances in Acid Rock Drainage (ARD) Characterisation of Mine Wastes. Paper presented at the 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), St. Louis, Missouri.

Stumm, W. och Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Uppl. 3. John Wiley and Sons, Inc., New York

Svenska Geotekniska Föreningen (2013). *Fälthandbok: Undersökningar av förorenade områden*. Rapport 2:2013. Stockholm: Svenska Geotekniska Föreningen

Sveriges geologiska undersökning (2013). *Bedömningsgrunder för grundvatten*. Tekn. rapport. Uppsala: Sveriges geologiska undersökning

Sveriges geografiska undersökning (u.å.). *Kartvisaren*. Tillgänglig: <https://apps.sgu.se/kartvisare/> Hämtad 2021-04-19

Trafikverket (2011). *Vägdagvatten - Råd och rekommendationer för val av miljöåtgärd*. Tekn. rapport. TDOK 2011:356. Borlänge: Trafikverket

Trafikverket (2020). *Projektering och byggande av enskilda vägar*. Tekn. rapport. Borlänge: Trafikverket

Trafikverket (2020). *Tillgångsstrategi vägkropp*. Opublicerat material.

Wang, J., Shi, L., Zhai, L., Zhang, L., Wang, S., Zou, J., Shen, Z., Lian, C. och Chen, Y. (2021). Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 207:111261 doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111261

Wright, D.A. och Welbourn, P. (2002). *Environmental Toxicology*. Cambridge University Press, Cambridge

Åkeson, U. (2021). Specialist inom bergteknik, Trafikverket. Videosamtal 11 februari.

Öhlander, B., Chatwin, T. och Alakangas, L. (2012). Management of Sulfide-Bearing Waste, a Challenge for the Mining Industry. *Minerals* 2: 1-10 doi: 10.3390/min2010001

BILAGOR

APPENDIX A RESULTAT FRÅN SHAPIRO-WILKS TEST

I detta appendix presenteras eventuell normalfördelning hos den data som använts. Fördelningen har undersökts med Shapiro-Wilks normality test. Om $p < 0.05$ kan testets nollhypotes förkastas, vilket innebär att datasetet inte är normalfördelat. Om W ligger mellan 0.9 och 1 kan datasetet ändå vara normalfördelat, eftersom att $W = 1$ är optimalt.

1.1. Shapiro-Wilks test av data från punkt A

Tabell A.1. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med pH i punkt A

Parameter	p	W	Normalfördelat?
pH	$5,04 * 10^{-5}$	0,927	Ja/Nej
Cd	$8,24 * 10^{-13}$	0,692	Nej
Co	$1,21 * 10^{-14}$	0,603	Nej
Cu	$1,68 * 10^{-13}$	0,661	Nej
Ni	$3,06 * 10^{-15}$	0,57	Nej
Pb	$1,88 * 10^{-5}$	0,919	Ja/Nej
Zn	$1,67 * 10^{-14}$	0,597	Nej

Tabell A.2. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med järn i punkt A

Parameter	p	W	Normalfördelat?
Fe	$3,48 * 10^{-10}$	0,748	Nej
Cd	$1,34 * 10^{-10}$	0,73	Nej
Co	$1,04 * 10^{-12}$	0,626	Nej
Cu	$7,35 * 10^{-12}$	0,67	Nej
Ni	$3,21 * 10^{-13}$	0,597	Nej
Pb	$9,32 * 10^{-6}$	0,894	Nej
Zn	$2,1 * 10^{-12}$	0,642	Nej

Tabell A.3. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med nitrat i punkt A

Parameter	p	W	Normalfördelat?
NO ₃	$2,50 * 10^{-14}$	0,611	Nej
Cd	$9,21 * 10^{-13}$	0,684	Nej
Co	$1,76 * 10^{-14}$	0,599	Nej
Cu	$1,98 * 10^{-13}$	0,653	Nej
Ni	$3,90 * 10^{-15}$	0,562	Nej
Pb	$2,68 * 10^{-5}$	0,919	Ja/Nej
Zn	$2,17 * 10^{-14}$	0,604	Nej

Tabell A.4. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med fosfat i punkt A

Parameter	p	W	Normalfördelat?
PO ₄	$2,44 * 10^{-20}$	0,203	Nej
Cd	$1,06 * 10^{-12}$	0,694	Nej
Co	$1,58 * 10^{-14}$	0,605	Nej
Cu	$1,95 * 10^{-13}$	0,660	Nej
Ni	$3,73 * 10^{-15}$	0,570	Nej
Pb	$1,72 * 10^{-5}$	0,917	Ja/Nej
Zn	$1,69 * 10^{-14}$	0,606	Nej

Tabell A.5. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med sulfat i punkt A

Parameter	p	W	Normalfördelat?
SO ₄	0,0048	0,898	Ja
Cd	$6,69 * 10^{-4}$	0,863	Nej
Co	$4,52 * 10^{-5}$	0,808	Nej
Cu	0,379	0,966	Ja
Ni	$1,48 * 10^{-4}$	0,833	Nej
Pb	$1,49 * 10^{-4}$	0,833	Nej
Zn	$3,74 * 10^{-5}$	0,803	Nej

Tabell A.6. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med DOC i punkt A

Parameter	p	W	Normalfördelat?
DOC	0,00721	0,900	Nej
Cd	$9,51 * 10^{-4}$	0,863	Nej
Co	$1,69 * 10^{-4}$	0,827	Nej
Cu	0,336	0,962	Ja
Ni	$5,56 * 10^{-4}$	0,852	Nej
Pb	$1,50 * 10^{-4}$	0,824	Nej
Zn	$1,12 * 10^{-4}$	0,818	Nej

1.2. Shapiro-Wilks test av data från punkt B

Tabell A.7. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med pH i punkt B

Parameter	p	W	Normalfördelat?
pH	$2,79 * 10^{-11}$	0,77	Nej
Cd	$1,16 * 10^{-6}$	0,898	Nej
Co	$3,7 * 10^{-07}$	0,887	Nej
Cu	$3,07 * 10^{-9}$	0,834	Nej
Ni	$9,19 * 10^{-7}$	0,896	Nej
Pb	$9,51 * 10^{-7}$	0,896	Nej
Zn	$2,33 * 10^{-9}$	0,905	Ja/Nej

Tabell A.8. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med järn i punkt B

Parameter	p	W	Normalfördelat?
Fe	$2,16 * 10^{-12}$	0,647	Nej
Cd	$6,78 * 10^{-6}$	0,891	Nej
Co	$8,15 * 10^{-7}$	0,867	Nej
Cu	$4,13 * 10^{-9}$	0,793	Nej
Ni	$6,27 * 10^{-7}$	0,864	Nej
Pb	$1,13 * 10^{-6}$	0,871	Nej
Zn	$3,34 * 10^{-6}$	0,883	Nej

Tabell A.9. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med fosfat i punkt B

Parameter	p	W	Normalfördelat?
PO ₄	$4,29 * 10^{-22}$	0,0855	Nej
Cd	$1,42 * 10^{-6}$	0,899	Nej
Co	$4,53 * 10^{-7}$	0,888	Nej
Cu	$3,69 * 10^{-9}$	0,834	Nej
Ni	$1,13 * 10^{-6}$	0,897	Nej
Pb	$1,02 * 10^{-6}$	0,892	Nej
Zn	$1,83 * 10^{-6}$	0,905	Nej

Tabell A.10. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med nitrat i punkt B

Parameter	p	W	Normalfördelat?
NO ₃	$1,60 * 10^{-12}$	0,714	Nej
Cd	$1,20 * 10^{-7}$	0,889	Nej
Co	$3,08 * 10^{-7}$	0,882	Nej
Cu	$1,83 * 10^{-9}$	0,822	Nej
Ni	$6,77 * 10^{-7}$	0,890	Nej
Pb	$7,99 * 10^{-7}$	0,892	Nej
Zn	$1,26 * 10^{-6}$	0,896	Nej

Tabell A.11. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med sulfat i punkt B

Parameter	p	W	Normalfördelat?
SO ₄	0,441	0,971	Ja
Cd	0,0103	0,919	Ja/Nej
Co	0,0312	0,935	Ja/Nej
Cu	0,479	0,972	Ja
Ni	0,0359	0,937	Ja/Nej
Pb	$1,15 * 10^{-3}$	0,885	Nej
Zn	0,0354	0,936	Ja/ Nej

Tabell A.12. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med DOC i punkt B

Parameter	p	W	Normalfördelat?
DOC	0,233	0,961	Ja
Cd	0,0240	0,928	Ja/Nej
Co	0,0738	0,944	Ja/Nej
Cu	0,468	0,971	Ja
Ni	0,0803	0,945	Ja/Nej
Pb	0,00242	0,892	Nej
Zn	0,0782	0,945	Ja

1.3. Shapiro-Wilks test av data från punkt C

Tabell A.13. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med pH i punkt C

Parameter	p	W	Normalfördelat?
pH	$2,49 * 10^{-7}$	0,882	Nej
Cd	$1,26 * 10^{-5}$	0,819	Nej
Co	$5,41 * 10^{-10}$	0,807	Nej
Cu	$4,81 * 10^{-11}$	0,771	Nej
Ni	$7,07 * 10^{-10}$	0,811	Nej
Pb	$5,55 * 10^{-12}$	0,736	Nej
Zn	$2,73 * 10^{-10}$	0,797	Nej

Tabell A.14. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med järn i punkt C

Parameter	p	W	Normalfördelat?
Fe	$6,98 * 10^{-13}$	0,63	Nej
Cd	$3,47 * 10^{-6}$	0,757	Nej
Co	$2,75 * 10^{-10}$	0,753	Nej
Cu	$8,26 * 10^{-11}$	0,731	Nej
Ni	$3,27 * 10^{-10}$	0,756	Nej
Pb	$4,08 * 10^{-11}$	0,717	Nej
Zn	$1,04 * 10^{-10}$	0,735	Nej

Tabell A.15. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med nitrat i punkt C

Parameter	p	W	Normalfördelat?
NO ₃	$1,68 * 10^{-9}$	0,821	Nej
Cd	$1,66 * 10^{-9}$	0,819	Nej
Co	$6,86 * 10^{-10}$	0,806	Nej
Cu	$4,65 * 10^{-11}$	0,766	Nej
Ni	$8,72 * 10^{-10}$	0,810	Nej
Pb	$8,88 * 10^{-12}$	0,739	Nej
Zn	$3,04 * 10^{-10}$	0,795	Nej

Tabell A.16. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med fosfat i punkt C

Parameter	p	W	Normalfördelat?
PO ₄	8,57 * 10 ⁻²²	0,0952	Nej
Cd	1,89 * 10 ⁻⁹	0,822	Nej
Co	7,90 * 10 ⁻¹⁰	0,810	Nej
Cu	6,64 * 10 ⁻¹¹	0,774	Nej
Ni	1,02 * 10 ⁻⁹	0,814	Nej
Pb	8,46 * 10 ⁻¹²	0,741	Nej
Zn	3,87 * 10 ⁻¹⁰	0,800	Nej

Tabell A.17. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med sulfat och DOC i punkt C

Parameter	p	W	Normalfördelat?
SO ₄	0,249	0,961	Ja
Cd	3,60 * 10 ⁻⁸	0,630	Nej
Co	9,55 * 10 ⁻⁸	0,66	Nej
Cu	2,5 * 10 ⁻⁶	0,75	Nej
Ni	8,49 * 10 ⁻⁶	0,78	Nej
Pb	1,38 * 10 ⁻¹⁰	0,424	Nej
Zn	1,62 * 10 ⁻¹⁰	0,431	Nej
DOC	0,669	0,977	Ja

1.4. Shapiro-Wilks test av data från punkt D

Tabell A.18. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med pH i punkt D

Parameter	p	W	Normalfördelat?
pH	0,0106	0,965	Nej
Cd	2,30 * 10 ⁻⁹	0,815	Nej
Co	1,91 * 10 ⁻¹⁴	0,6	Nej
Cu	0,274	0,983	Ja
Ni	5,75 * 10 ⁻⁹	0,828	Nej
Zn	1,67 * 10 ⁻¹⁴	0,597	Nej

Tabell A.19. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med järn i punkt D

Parameter	p	W	Normalfördelat?
Fe	$4,92 * 10^{-5}$	0,91	Ja/Nej
Cd	$3,65 * 10^{-7}$	0,853	Nej
Co	$2,38 * 10^{-13}$	0,548	Nej
Cu	0,117	0,974	Ja
Ni	$1,58 * 10^{-8}$	0,809	Nej
Pb	$8,14 * 10^{-6}$	0,891	Nej
Zn	$8,29 * 10^{-14}$	0,556	Nej

Tabell A.20. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med nitrat i punkt D

Parameter	p	W	Normalfördelat?
NO ₃	$6,55 * 10^{-8}$	0,865	Nej
Cd	$1,17 * 10^{-9}$	0,806	Nej
Co	$2,51 * 10^{-14}$	0,607	Nej
Cu	0,348	0,985	Ja
Ni	$3,41 * 10^{-9}$	0,821	Nej
Pb	$2,32 * 10^{-9}$	0,816	Nej
Zn	$8,95 * 10^{-15}$	0,582	Nej

Tabell A.21. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med fosfat i punkt D

Parameter	p	W	Normalfördelat?
PO ₄	0,0141	0,967	Ja/Nej
Cd	$1,11 * 10^{-9}$	0,809	Nej
Co	$1,04 * 10^{-14}$	0,595	Nej
Cu	0,305	0,984	Ja
Ni	$3,18 * 10^{-9}$	0,824	Nej
Pb	$2,64 * 10^{-9}$	0,821	Nej
Zn	$1,29 * 10^{-14}$	0,600	Nej

Tabell A.22. Resultat från Shapiro-Wilks test av dataserie för korrelationstest med SO_4 och DOC i punkt D

Parameter	p	W	Normalfördelat?
SO_4	$2,22 * 10^{-11}$	0,359	Nej
Cd	$5,66 * 10^{-6}$	0,752	Nej
Co	$2,35 * 10^{-6}$	0,728	Nej
Cu	0,0311	0,928	Ja/Nej
Ni	0,408	0,966	Ja
Pb	$2,58 * 10^{-6}$	0,731	Nej
Zn	$5,39 * 10^{-10}$	0,435	Nej
DOC	0,223	0,961	Ja

APPENDIX B RESULTAT FRÅN KORRELATIONSANALYSER

I detta appendix presenteras eventuella korrelationer mellan valda metaller och övriga parametrar. Korrelationen har undersökts med Kendall's τ . Om $p < 0,05$ kan testets nollhypotes förkastas, vilket innebär att korrelation mellan parametrarna statistiskt kan säkerställas. Om W ligger mellan 0,9 och 1 kan datasetet ändå vara normalfördelat, eftersom att $W = 1$ är optimalt.

2.1. Korrelationsanalys i punkt A

Tabell B.1. Resultat av korrelationsanalys mellan kadmium och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt A. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Cd och pH	0,644	-0,034	Nej
Cd och Fe	0,0042	-0,230	Ja
Cd och NO ₃	$7,81 * 10^{-8}$	0,427	Ja
Cd och PO ₄	0,398	-0,066	Nej
Cd och SO ₄	0,605	0,066	Nej
Cd och DOC	0,326	-0,129	Nej

Tabell B.2. Resultat av korrelationsanalys mellan kobolt och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt A. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Co och pH	0,002	0,223	Ja
Co och Fe	0,141	0,115	Nej
Co och NO ₃	$8,12 * 10^{-4}$	0,259	Ja
Co och PO ₄	0,3854	-0,0665	Nej
Co och SO ₄	$3,84 * 10^{-9}$	0,733	Ja
Co och DOC	$3,72 * 10^{-5}$	-0,530	Ja

Tabell B.3. Resultat av korrelationsanalys mellan koppar och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt A. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Cu och pH	0,734	-0,025	Nej
Cu och Fe	0,352	-0,074	Nej
Cu och NO ₃	$3,65 * 10^{-7}$	0,398	Ja
Cu och PO ₄	0,177	-0,104	Nej
Cu och SO ₄	0,755	-0,039	Nej
Cu och DOC	0,321	0,128	Nej

Tabell B.4. Resultat av korrelationsanalys mellan nickel och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt A. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Ni och pH	$8,43 * 10^{-5}$	0,286	Ja
Ni och Fe	0,616	0,039	Nej
Ni och NO ₃	$1,15 * 10^{-3}$	0,252	Ja
Ni och PO ₄	0,103	-0,125	Nej
Ni och SO ₄	$1,48 * 10^{-9}$	0,752	Ja
Ni och DOC	$5,81 * 10^{-5}$	-0,516	Ja

Tabell B.5. Resultat av korrelationsanalys mellan bly och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt A. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Pb och pH	$1,002 * 10^{-6}$	-0,372	Ja
Pb och Fe	0,237	0,098	Nej
Pb och NO ₃	$3,31 * 10^{-3}$	-0,238	Ja
Pb och PO ₄	0,0899	0,136	Nej
Pb och SO ₄	$7,71 * 10^{-8}$	-0,705	Ja
Pb och DOC	$2,94 * 10^{-9}$	0,809	Ja

Tabell B.6. Resultat av korrelationsanalys mellan zink och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt A. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Zn och pH	0,686	0,029	Nej
Zn och Fe	0,410	-0,065	Nej
Zn och NO ₃	$3,37 * 10^{-5}$	0,323	Ja
Zn och PO ₄	0,434	-0,0603	Nej
Zn och SO ₄	$1,39 * 10^{-4}$	0,475	Ja
Zn och DOC	$2,02 * 10^{-3}$	-0,397	Ja

2.2. Korrelationsanalys i punkt B

Tabell B.7. Resultat av korrelationsanalys mellan kadmium och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt B. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare $\pm 1 \tau$ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Cd och pH	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,705	Ja
Cd och Fe	0,52	0,050	Nej
Cd och NO ₃	$8,24 * 10^{-4}$	0,234	Ja
Cd och PO ₄	$4,93 * 10^{-4}$	0,249	Ja
Cd och SO ₄	$1,52 * 10^{-3}$	0,369	Ja
Cd och DOC	0,237	-0,142	Nej

Tabell B.8. Resultat av korrelationsanalys mellan kobolt och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt B. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare $\pm 1 \tau$ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Co och pH	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,695	Ja
Co och Fe	0,249	0,089	Nej
Co och NO ₃	0,0456	0,140	Ja
Co och PO ₄	$6,82 * 10^{-5}$	0,284	Ja
Co och SO ₄	$3,10 * 10^{-5}$	0,484	Ja
Co och DOC	0,0351	-0,253	Ja

Tabell B.9. Resultat av korrelationsanalys mellan koppar och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt B. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare $\pm 1 \tau$ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Cu och pH	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,767	Ja
Cu och Fe	0,141	0,115	Nej
Cu och NO ₃	0,0134	0,173	Ja
Cu och PO ₄	$1,59 * 10^{-3}$	0,226	Ja
Cu och SO ₄	$2,46 * 10^{-3}$	0,353	Ja
Cu och DOC	0,0847	-0,208	Nej

Tabell B.10. Resultat av korrelationsanalys mellan nickel och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt B. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Ni och pH	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,727	Ja
Ni och Fe	0,329	0,076	Nej
Ni och NO ₃	0,0450	0,140	Ja
Ni och PO ₄	$1,47 * 10^{-4}$	0,271	Ja
Ni och SO ₄	$2,34 * 10^{-5}$	0,490	Ja
Ni och DOC	0,0328	-0,256	Ja

Tabell B.11. Resultat av korrelationsanalys mellan bly och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt B. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Pb och pH	$4,73 * 10^{-9}$	-0,426	Ja
Pb och Fe	$1,88 * 10^{-4}$	0,301	Ja
Pb och NO ₃	0,0874	-0,0124	Nej
Pb och PO ₄	$3,531 * 10^{-7}$	0,376	Ja
Pb och SO ₄	$2,46 * 10^{-4}$	0,441	Ja
Pb och DOC	0,0321	-0,266	Ja

Tabell B.12. Resultat av korrelationsanalys mellan zink och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt B. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Zn och pH	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,762	Ja
Zn och Fe	0,733	0,026	Nej
Zn och NO ₃	0,0113	0,177	Ja
Zn och PO ₄	$1,02 * 10^{-3}$	0,235	Ja
Zn och SO ₄	$1,26 * 10^{-5}$	0,510	Ja
Zn och DOC	0,0244	-0,271	Ja

2.3. Korrelationsanalys i punkt C

Tabell B.13. Resultat av korrelationsanalys mellan kadmium och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt C. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare $\pm 1 \tau$ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Cd och pH	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,758	Ja
Cd och Fe	$1,87 * 10^{-6}$	0,369	Ja
Cd och NO ₃	0,854	0,0130	Nej
Cd och PO ₄	$4,79 * 10^{-6}$	0,343	Ja
Cd och SO ₄	0,966	0,0053	Nej
Cd och DOC	0,614	-0,0626	Nej

Tabell B.14. Resultat av korrelationsanalys mellan kobolt och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt C. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare $\pm 1 \tau$ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Co och pH	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,723	Ja
Co och Fe	$2,58 * 10^{-5}$	0,32	Ja
Co och NO ₃	0,972	0,00245	Nej
Co och PO ₄	$8,84 * 10^{-6}$	0,330	Ja
Co och SO ₄	0,386	-0,104	Nej
Co och DOC	0,614	-0,0626	Nej

Tabell B.15. Resultat av korrelationsanalys mellan koppar och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt C. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare $\pm 1 \tau$ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Cu och pH	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,728	Ja
Cu och Fe	$9,66 * 10^{-11}$	0,49	Ja
Cu och NO ₃	0,185	-0,0930	Nej
Cu och PO ₄	$2,37 * 10^{-10}$	0,471	Ja
Cu och SO ₄	$9,43 * 10^{-5}$	-0,471	Ja
Cu och DOC	$2,43 * 10^{-4}$	0,446	Ja

Tabell B.16. Resultat av korrelationsanalys mellan nickel och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt C. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Ni och pH	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,675	Ja
Ni och Fe	0,0024	0,232	Ja
Ni och NO ₃	0,756	0,0218	Nej
Ni och PO ₄	$1,25 * 10^{-4}$	0,284	Ja
Ni och SO ₄	0,341	-0,113	Nej
Ni och DOC	0,638	0,0563	Nej

Tabell B.17. Resultat av korrelationsanalys mellan bly och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt C. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Pb och pH	$3,28 * 10^{-15}$	-0,580	Ja
Pb och Fe	$< 2,2 * 10^{-16}$	0,751	Ja
Pb och NO ₃	$2,05 * 10^{-3}$	-0,229	Ja
Pb och PO ₄	$7,09 * 10^{-16}$	0,634	Ja
Pb och SO ₄	0,713	0,0508	Nej
Pb och DOC	0,679	0,0541	Nej

Tabell B.18. Resultat av korrelationsanalys mellan zink och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt C. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Zn och pH	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,836	Ja
Zn och Fe	$2,12 * 10^{-8}$	0,429	Ja
Zn och NO ₃	0,317	-0,0702	Nej
Zn och PO ₄	$1,13 * 10^{-7}$	0,393	Ja
Zn och SO ₄	0,987	-0,0017	Nej
Zn och DOC	0,679	-0,0498	Nej

2.4. Korrelationsanalys i punkt D

Tabell B.19. Resultat av korrelationsanalys mellan kadmium och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt D. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Cd och pH	$3,63 * 10^{-4}$	-0,277	Ja
Cd och Fe	0,476	0,057	Nej
Cd och NO ₃	$3,46 * 10^{-8}$	0,432	Ja
Cd och PO ₄	0,0200	0,181	Ja
Cd och SO ₄	0,210	-0,159	Nej
Cd och DOC	0,0239	0,291	Ja

Tabell B.20. Resultat av korrelationsanalys mellan kobolt och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt D. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Co och pH	$3,63 * 0,013$	-0,198	Ja
Co och Fe	$4,61 * 10^{-4}$	0,278	Ja
Co och NO ₃	$4,47 * 10^{-5}$	0,305	Ja
Co och PO ₄	0,0540	0,143	Nej
Co och SO ₄	0,0586	-0,249	Nej
Co och DOC	0,329	0,131	Nej

Tabell B.21. Resultat av korrelationsanalys mellan koppar och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt D. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Cu och pH	$8,12 * 10^{-5}$	-0,303	Ja
Cu och Fe	0,182	0,107	Nej
Cu och NO ₃	$7,42 * 10^{-3}$	0,193	Ja
Cu och PO ₄	$2,57 * 10^{-8}$	0,400	Ja
Cu och SO ₄	$1,94 * 10^{-3}$	-0,388	Ja
Cu och DOC	$3,011 * 10^{-4}$	0,461	Ja

Tabell B.22. Resultat av korrelationsanalys mellan nickel och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt D. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Ni och pH	0,009	-0,199	Ja
Ni och Fe	0,258	-0,0,09	Nej
Ni och NO ₃	0,0989	0,118	Nej
Ni och PO ₄	0,702	-0,0272	Nej
Ni och SO ₄	0,194	-0,162	Nej
Ni och DOC	$7,82 * 10^{-3}$	0,339	Ja

Tabell B.23. Resultat av korrelationsanalys mellan bly och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt D. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Pb och pH	0,393	-0,0736	Nej
Pb och Fe	$9,09 * 10^{-9}$	0,46	Ja
Pb och NO ₃	0,853	0,0150	Nej
Pb och PO ₄	$2,67 * 10^{-4}$	0,294	Ja
Pb och SO ₄	0,127	-0,213	Nej
Pb och DOC	0,125	0,218	Nej

Tabell B.24. Resultat av korrelationsanalys mellan zink och pH, järn, nitrat, fosfat, sulfat respektive DOC med Kendalls τ i punkt D. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
Zn och pH	0,007	-0,204	Ja
Zn och Fe	0,016	0,190	Ja
Zn och NO ₃	$2,33 * 10^{-3}$	0,218	Ja
Zn och PO ₄	0,320	0,0708	Nej
Zn och SO ₄	0,314	-0,126	Nej
Zn och DOC	0,922	0,0125	Nej

APPENDIX C KORRELATIONSANALYSER MED DATA FRÅN BIOTILLGÄNGLIGHETSMODELLERING

I detta appendix presenteras eventuella korrelationer mellan biotillgängligheten hos koppar, nickel, bly respektive zink samt pH och DOC. Korrelationen har undersökts med Kendall's τ . Om $p < 0.05$ kan testets nollhypotes förkastas, vilket innebär att korrelation mellan parametrarna statistiskt kan säkerställas. Om W ligger mellan 0.9 och 1 kan datasetet ändå vara normalfördelat, eftersom att $W = 1$ är optimalt.

Tabell C.1. Resultat av korrelationsanalys mellan pH och koppar, nickel, bly respektive zink med Kendalls τ i punkt D. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
pH och Cu	0,791	0,0173	Nej
pH och Ni	$< 2,2 * 10^{-16}$	0,56	Ja
pH och Pb	$1,34 * 10^{-5}$	0,285	Ja
pH och Zn	0,0059	-0,18	Ja

Tabell C.2. Resultat av korrelationsanalys mellan DOC och koppar, nickel, bly respektive zink respektive DOC med Kendalls τ i punkt D. $p < 0,05$ innebär att ett signifikant samband finns och desto närmare ± 1 τ ligger, desto starkare är sambandet.

Parametrar	p	τ	Korrelation?
DOC och Cu	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,550	Ja
DOC och Ni	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,737	Ja
DOC och Pb	$< 2,2 * 10^{-16}$	-0,906	Ja
DOC och Zn	$5,05 * 10^{-14}$	-0,489	Ja