Anrikning av metaller och aciditet i sulfidrika estuariesediment i Södra stadsfjärden, Vasa

Pro gradu-avhandling
i geologi och mineralogi
Fakulteten för naturvetenskaper och teknik
Åbo Akademi, våren 2017
Björn Lindqvist, 35685

Lindqvist Björn, 2017. *Anrikning av metaller och aciditet i sulfidrika estuariesediment i Södra stadsfjärden, Vasa*. Pro gradu-avhandling i geologi och mineralogi för filosofie magisterexamen. 50 sidor, 21 figurer och en tabell. Åbo Akademi. Fakulteten för naturvetenskaper och teknik. Handledare Peter Österholm och Krister Dalhem.

Abstrakt

I denna studie undersöktes anrikning av metaller och aciditet i sulfidrika estuariesediment utsatta för metallutsläpp från avrinningsområdet där oxidation av sura sulfatjordar förekommer. En del av studieområdet, Södra stadsfjärden i Vasa, har muddrats för att förbättra utflödet till havet och muddermassorna har deponerats på land intill stadsfjärden.

Hypotesen i denna avhandling var att utfällning av metaller sker i stor utsträckning genast när det sura vattnet från avrinningsområdet kommer in i stadsfjärden, vilket skulle innebära att de sulfidrika muddermassorna skulle vara anrikade på lättlösliga metaller. Detta kunde innebära en miljörisk för omgivningen då lättlösliga metaller mobiliseras samt ytterligare metaller löses upp då de sulfidrika muddermassorna utsätts för oxidation.

Sedimentprov tagna från olika delar i och utanför stadsfjärden har analyserats för cesium (åldersbestämning), magnetisk suskeptibilitet, aciditet samt metaller för att kunna skapa en överblick hur metaller tillförs stadsfjärden och när metallutsläppen börjat. Därtill har spatiotemporala vattenkvalitetsvariationer i stadsfjärden studerats.

Resultaten visade ingen sedimentation av metaller vid mynningen till stadsfjärden trots att salinitet och pH i vattnet verkar vara tillräckligt höga för att fälla ut metallerna vid åmynningen. Mynningen är mycket grund vilket gör att metaller inte sedimenteras förrän längre ut i stadsfjärden, vid utloppet till havet där en stor mängd metaller ackumulerats i sedimenten. Metallhalterna i sedimenten vid mynningen till havet har antagligen börjat öka sedan slutet av 1950-talet, då stora dikningsprojekt påbörjades i avrinningsområdet till stadsfjärden.

Innehållsförteckning

1. Introduktion 1

2. Beskrivning av studieområdet 5

3. Material och metoder 6

3.1 Vattenkvalitet 6

3.2 Sediment 9

3.2.1 Fältarbete 9

3.2.2 Laboratoriearbete 11

4. Resultat 15

4.1 Vattenkvalitet 15

4.2 Sediment 22

4.2.1 Åldersbestämning med cesiumanalys 22

4.2.2 Magnetisk suskeptibilitet 23

4.2.3 Skrymdensitet och organiskt material (LOI) 24

4.2.4 Svavel och aciditet 27

4.2.5 Metaller 31

5. Diskussion 40

5.1 Vattenkvalitet 40

5.2 Sediment 42

6. Slutsatser 45

Erkännande 47

Litteraturförteckning 48

1. Introduktion

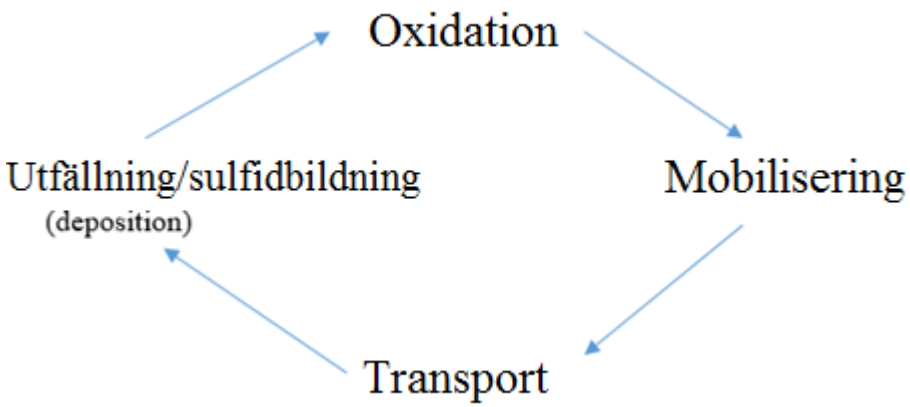
I denna avhandling undersöktes anrikning av metaller och aciditet i sulfidrika estuariesediment som bildats i anaeroba förhållanden genom mikrobiell reduktion av havsvattensulfat till sulfider. Sulfidsedimenten i Östersjön bildades främst efter senaste istiden, i Littorina-skedet, för ca 7500 år sedan. Denna process pågår även i dag då det råder syrefattiga förhållanden i havsbotten. Fenomenet är inte begränsat till Östersjön, utan pågår även på andra ställen i världen. Problem uppstår då dessa sulfidsediment vid kustområden utsätts för oxiderande förhållanden, främst genom antropogen verksamhet (Österholm & Åström, 2004). Sediment av denna typ klassas som potentiella sura sulfatjordar (Boman, 2008).

Sulfidrika sediment som nu är belägna ovanför havsytan, sura sulfatjordar, finns det ca 17 miljoner hektar av i världen, t.ex. i Australien och Kina (Andriesse & Van Mensvoort, 2005). I Finland finns det sulfidrika sediment längs med kusten med en uppskattad area av minst 300 000 hektar, varav ca 70 % av är belägna i Österbotten (Beucher, 2015). Kännetecknande för sulfidrika sediment i Österbotten är dess svarta färg, som indikerar förekomsten av metastabila järnsulfider (Boman, 2008). När sura sulfatjordar oxideras löses metaller, t.ex. aluminium, och transporteras från avrinningsområdet till estuarier och hav till följd av bl.a. vårflöden. Estuarier är bland de mest produktiva livsmiljöerna i naturen då havsvatten och sötvatten blandas i estuarier och medför höga mängder näringsämnen.

Mobiliseringen av metaller från sulfidrika sediment och dess konsekvenser kan beskrivas som ett kretslopp som börjar med att sulfidrika sediment utsätts för oxidation, genom naturliga orsaker eller antropogena orsaker (Figur 1). Naturliga orsaker kan vara den postglaciala landhöjningen medan antropogena orsaker kan vara lagring av muddermassor på land eller sänkning av grundvattennivån genom dikning för att idka jordbruk eller torvproduktion. Oxidationen av sulfidsediment gör att det bildas surhet, i form av svavelsyra, i markvattnet. Svavelsyran gör att metaller börjar lösas upp från fyllosilikater i sedimenten samtidigt som pH sjunker. När dessa sura och metallrika vatten mobiliseras genom nederbörd eller vårflöden, kommer de att transporteras med åar och floder ut till havet (Roos & Åström, 2005).

Den största miljörisken uppkommer när vattnet i vattendragen har för låg pH. Redan när pH sjunker under 5,5 kommer fiskar att ha svårt att överleva de sura förhållanden då metallerna i vattnet är i löst, biotillgänglig form. Höga metallhalter är dessutom ännu farligare; aluminium i lösning kommer att fastna på fiskars gälar, vilket leder till att de kvävs (Sutela m.fl. 2012). Det har tidigare skett stora fiskdödar i tiotals estuarier i samband med stora flöden av surt, metallrikt vatten ut i vattendrag, t.ex. i Larsmosjön (Toivonen, 2013) samt i Vörå å år 2006 (Teppo & Pakkala, 2014).

När det sura vattnet når havet kommer det att spädas ut med havsvatten (högre pH och salinitet) och metallerna fälls ut när pH stiger över gränsen för att metaller hålls i lösning, t.ex. aluminium fälls ut när pH stiger över 4-4,5 (Nystrand m.fl. 2016). Beroende på metallen i fråga fälls de ut i olika skeden av utspädningen; först fälls aluminium ut, följd av t.ex. kadmium, nickel, zink och mangan vid högre pH (Nordmyr m.fl. 2007). Organiskt material kan binda metaller såsom aluminium (Boman, 2008). Senare kan kretsloppet börja på nytt ifall de sulfidrika sedimenten anrikade på metaller utsätts för oxidation.



Figur 1. Kretsloppet för metaller i kustnära sulfidrika sediment i landhöjningsområden.

Mikrober såsom Desulfovibrio, Desulfotomaculum och Desulfobacter är sulfatreducerande bakterier i syrefattiga förhållanden, t.ex. vid havsbotten. (Chestworth, 2008). Vätesulfider (H_2S) bildas där det sker sulfatreduktion (Sulfidbildande reaktionsförlopp, reaktion 1) där syre konsumeras vid nedbrytning av organiskt material som bildar koldioxid. Vätesulfider reagerar med järn för att bilda metastabila järnsulfider (allmän formel FeS_{1+x},) i sulfatfattiga system (reaktion 2 a)) och i sulfatrika

system (reaktion 2 b)). Sedan kan pyrit ($FeS_{2)}$ bildas genom två reaktioner (reaktion 3 a) och b)) och det är den dominerande formen av reducerade sulfidspecies (Boman, 2008). Reaktanterna för att bilda pyrit kan vara vätesulfider eller reducerade metastabila järnsulfider beroende på syreförhållanden (Butler m.fl. 2004; Rickard 1997).

Sulfidbildande reaktionsförlopp:

(1) $SO_4^{2-} + 2CH_2O \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$

(2) a) $Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+$

b) $Fe^{2+} + 2HS^- \rightarrow Fe(HS)_{2} + H_2S$

(3) a) $FeS + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2$

b) $FeS + S_n^{2-} \rightarrow FeS_2 + S_{n-1}^{2-}$

(Goldhaber 2003; Boman 2008)

Greigit (Fe_3S_4) och mackinavit ($(Fe,Ni)_{1+x}S$) är de mest förekommande formerna av metastabila järnsulfider i estuariesediment enligt Boman (2008). Problemen med dessa sulfidrika sediment uppstår när de utsätts för oxidation genom naturliga eller antropogena orsaker. När grundvattenytan sänks utsätts ett djupare sedimentlager för oxidation. Oxidation av metastabila järnsulfider är en snabb reaktion där järnet mobiliseras och sulfat bildas samt vätejoner frigörs enligt följande reaktion:

$FeS + O_2 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2H^+$ (Blowes m.fl. 2014.)

Vid oxidation av pyrit sker oxidationsreaktionen i tre steg; i första skedet (Oxidation av sulfidsediment, reaktion I) reagerar pyrit med syre och vatten, vilket bildar divalent järn och svavelsyra, vilket leder till att pH i markvattnet sjunker och metaller börjar lösas. Samtidigt börjar divalent järn oxideras till trivalent järn (reaktion II) och sulfatet frigörs. Om pH sjunker under 4,5 i markvattnet kommer syre inte att vara den största oxidanten utan järnets oxidation är den begränsande reaktanten för att reaktionen skall kunna fortsätta. Om detta sker kommer det att vara svårt att försöka återskapa reducerande förhållanden då oxidationen ”matar sig själv” när trivalent järn oxiderar pyrit. När det sura vattnet når estuariet späds vattnet ut med havsvatten och järnet hydrolyseras och fälls ut som hydroxider i den tredje (III) reaktionen (Lottermoser, 2007).

Oxidation av sulfidsediment:

(I) $FeS_2 + O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2SO_4$

(II) $Fe^{2+} + O_2 + H \rightarrow Fe^{3+} + H_2O$

(III) $Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$

Total reaktion: $FeS_2 + 3¾\ O_2 + 3½\ O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + Fe(OH)_3 + 4H^+$

I oxidation av pyrit produceras det aciditet, fyra vätejoner för varje oxiderad pyritmolekyl. Vätejonerna löser upp metaller från sedimenten. Metaller som ofta associeras med urlakning från sura sulfatjordar är aluminium, kobolt, kadmium, koppar, mangan, nickel och zink (Nordmyr m.fl. 2007).

Under vintern 2016 påbörjades ett muddringsprojekt i Södra stadsfjärden (nu: stadsfjärden) i Vasa och Korsholm, för att öka flödet från avrinningsområdet ut till estuariet och vidare till havet. Ungefär 115 000 m^3 sediment har muddrats från mynningen av Toby å och Solf å, längst in i stadsfjärden. Muddringen avlägsnade ca en (1) meter av sediment från en ca två kilometers sträcka från mynningarna till åarna. Dessa muddermassor har transporterats och deponerats på landområden längs mynningen av Toby å på en total area av ca 30 hektar, med syfte att idka jordbruk på dem i framtiden (Västra Finlands miljötillståndsverk, 2008). Detta kunde potentiellt bli ett miljöproblem beroende på aciditeten och metallhalterna i sedimenten som muddrats.

Syftet med denna avhandling var att undersöka anrikning av metaller och aciditet i sulfidrika estuariesediment som också tar emot metallutsläpp från avrinningsområdet där oxidation av sura sulfatjordar förekommer. I studien undersöktes hur surt, metallrikt vatten tillförs till stadsfjärden och var i stadsfjärden det sker utspädning och neutralisering med havsvatten vilket gör att metallerna fälls ut och sedimenteras. Utöver detta undersöktes *in situ* sedimenten i stadsfjärden för att försöka bestämma dess aciditet och metallhalter, som kan orsaka ytterligare försurning vid oxidation av dessa sediment, t.ex. genom uppläggning av muddermassor på land.

Stadsfjärden i Vasa valdes som studieområde för att det representerar ett översvämningskänsligt riskområde som är typiskt för Österbotten då området är mycket låglänt och påverkas av landhöjningen. Området i fråga har dessutom nyligen muddrats. Denna studie kunde även tillämpas som en modell för muddringsprojekt i framtiden

med tanke på eventuella miljörisker som muddringen av sulfidrika sediment kunde innebära i områden med sulfidsediment.

Hypotesen i denna avhandling är att utfällning av metaller sker i stor utsträckning genast när det sura vattnet från avrinningsområdet kommer in i stadsfjärden, där blandningen mellan åvatten och havsvatten är relativt hög på havsvatten vilket skulle medföra att en relativt snabb utspädning och sedimentation sker. Detta skulle innebära att muddermassorna skulle vara anrikade på lättlösliga metaller från avrinningsområdet, samt att *in situ* sulfidrika sediment som genom oxidation skulle lösa upp ännu mera metaller. Detta kunde innebära en miljörisk för omgivningen.

2. Beskrivning av studieområdet

Stadsfjärden är belägen söder om Vasa stad i Mellersta Österbotten. Berggrunden i området består av granodiorit och paragnejs, vars åldrar är ca 1,8–1,9 Ga. Jordmånen i kringliggande området består främst av sandmorän och siltlera (Maankamara, GTK). Ovanpå berggrunden i stadsfjärden finns det ett 10-40 meter tjockt lager av sediment (lera) varav de tjockare lagren är belägna längst ut i stadsfjärden (Aromaa, 2010). Områdets topografi är mycket låglänt och det förekommer landhöjning som är ca 9 mm per år och hör till områden i Finland som höjs mest.

Området söder om stadsfjärden domineras av åkermark och skogsmark medan i norr är Vasa stad belägen. Den innersta delen av stadsfjärden blev utsedd som fågelskyddsområde år 1982. Senare har området också blivit Natura 2000-skyddområde (Västra Finlands miljöcentral, 2004). Jordmånen i området runt stadsfjärden domineras av sura sulfatjordar, vilket skapar problem när området används till jordbruk. För att skapa bättre odlingsförhållanden samt bättre skogsvård har stora markarealer dikats i avrinningsområdet som mynnar i stadsfjärden. Detta leder till att grundvattennivån sjunker vilket ökar oxidationen av sulfidrika sediment. Enligt uppgifter från Närings-trafik- och miljöcentralen i Mellersta Österbotten utfördes stora dikningsprojekt i Toby ås och Solf ås avrinningsområden under 1950-1970-talen (Eva-Stina Bredgård, pers. kom.). Under 1920-talet (1919-1927) torrlades Söderfjärden, en stor meteoritkrater, som

idag är ett stort odlingsområde (2300 ha) i Solf ås avrinningsområde (Molander & Järvinen, 2008).

Stadsfjärden är recipient till två åar i området: Toby å samt Solf å. Både Toby å och Solf å rinner i sydost-nordväst riktning mot stadsfjärden. Åarna har ett avrinningsområde på 506 km^2 respektive 140 km^2. Även små mängder vatten kommer från gamla Vasa kanal norr om stadsfjärden (30 km^2 avrinningsområde) samt andra mindre källor (25 km^2 avrinningsområde). Avrinningsområden till stadsfjärden domineras av skogsmark och jordbruksmark. Toby ås avrinningsområde består för det mesta av skogsmark (61 %) medan jordbruksmarker (21 %) har en mindre andel. I Solf ås avrinningsområde är fördelningen så gott som identisk; skogsområden är större än jordbruksområden (55 % respektive 36 %) (Molander & Järvinen, 2008).

Stadsfjärden är ca sex kilometer lång och tre kilometer bred, vilket ger bassängen en area på 16 km^2. Vattenvolymen i stadsfjärden är beräknad till ca 19,2 miljoner m^3. Medeldjupet är beräknat till 1,2 meter och djupet varierar mycket från inre delarna där djupet är under en (1) meter till de yttersta delarna där djupet kan vara upp till fyra meter. Stadsfjärden är ändpunkten för ett totalt avrinningsområde på ca 700 km^2 (Västra Finlands miljöcentral, 2004). Den genomsnittliga avrinningen in i stadsfjärden är 8 L/s medan genomströmningstiden är ca 40 dygn (Västra Finlands miljötillståndsverk, 2008).

3. Material och metoder

3.1 Vattenkvalitet

För att få en bild över vattenkvaliteten och vattenflödet in i stadsfjärden från avrinningsområdet har nationella Hertta-databasen (Ympäristötiedon hallintajärjestelmä Hertta) använts, där mätningar om vattentillstånd från olika mätpunkter har samlats under långa tidsperioder.

Datat som använts i denna studie är taget från tidsintervallet 1990-2016. Provtagningsdata som använts är taget från ca 1 meters vattendjup från fem olika mätpunkter i stadsfjärden (Figur 2). För att få information om variabler och

flödeshastigheter för vatten som rinner ut i stadsfjärden har en mätpunkt i Toby ås nedre del valts där det finns medeltalsmätningar för flödet för varje dygn från hela studieintervallet samt andra tillgängliga mätvariabler.

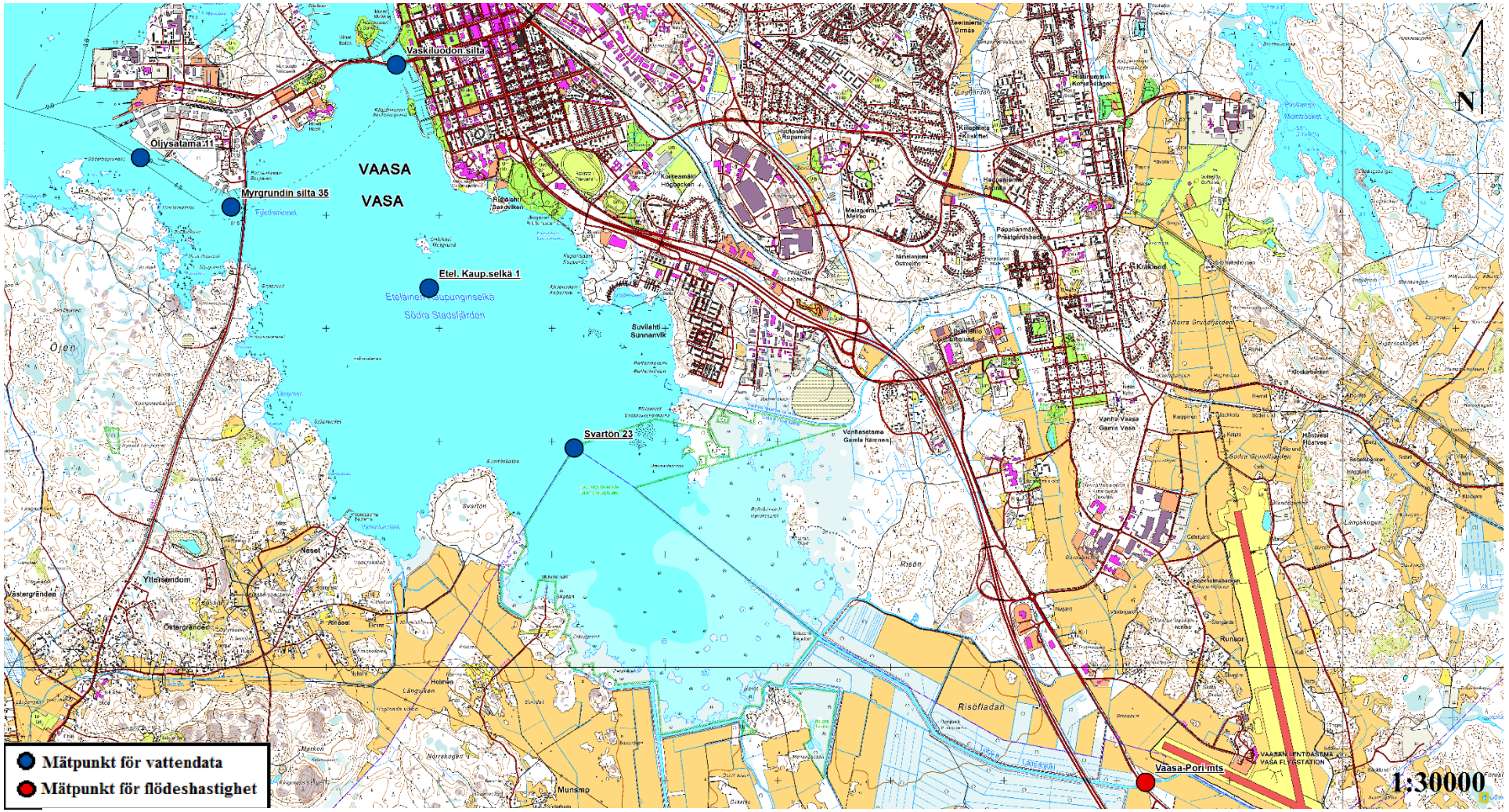
Mätningarna från mätpunkterna består av bl.a. temperatur, pH, konduktivitet, syremättnad, lösligt syre, totalkväve och fosfor, medelflöde för dygnet samt ställ- och tidvis metallhalter i vattnet (aluminium, arsenik, kadmium, krom, koppar, bly, nickel, järn, zink). Från data undersöktes om det fanns mätningar av metaller från alla mätpunkter med avsikt undersöka om metallernas utfällning i estuariet kunde bestämmas utgående från detta.

För att förstå hur vattnet blandas i stadsfjärden skapades ett diagram för ett teoretiskt blandningsförhållande mellan åvatten som rinner in i stadsfjärden och havsvatten. För att skapa ett diagram över ett teoretiskt blandningsförhållande har ett medianvärde för konduktivitet (EC) tagits från mätpunkten i Toby å (”Vaasa-pori mts”, för att simulera värden för 100 % åvatten) och de högsta mätvärden från en mätpunkt i stadsfjärden (”Et. Kaup. Selkä”, för att simulera 100 % havsvatten, dvs. 0 % åvatten). Utgående från dataserien kan ett teoretiskt blandningsförhållande för vattnet i stadsfjärden beräknas. Detta ger en mätskala för hurdana pH och konduktivitetsvärden råder i olika förhållanden då mängden å- och havsvatten varierar i stadsfjärden och man borde i teorin också kunna se var i stadsfjärden metallerna borde fällas ut när pH och salinitet inte mera tillåter metallerna att vara i lösning.

Mätpunkterna i stadsfjärden är placerade så att vi får data med jämna mellanrum från mynningen till Toby å via mitten av stadsfjärden (”Svartön” och ”Et. Kaup. Selkä”) till utloppet till havet (”Myrgrundin silta” och ”Öljysatama”). Även en annan mätpunkt (”Vaskiluodon silta”) belägen i stadsfjärden är inkluderad.

Från modellen borde man också kunna se mönster för hur de olika variablerna påverkas av olika årstider, t.ex. hur vårflöden transporterar surare vatten in i stadsfjärden varefter metallerna fälls ut när blandningsförhållandet mellan havs- och åvatten gör att pH stiger. På vintern borde det finnas mera havsvatten i stadsfjärden då flödet från avrinningsområdet är mindre. Av data framställdes en tabell över årstidsvariationer som anger medianvärden och 5 % och 95 % percentiler för pH, konduktivitet, aluminiumhalt samt mängden åvatten (med data om konduktivitet och teoretiska blandningsförhållanden).

Mätpunkter, Vattenkvalitet (Hertta-databasen)



Figur 2. Mätpunkter för mätningar av vattenkvalitet från Hertta-databasen.

3.2 Sediment

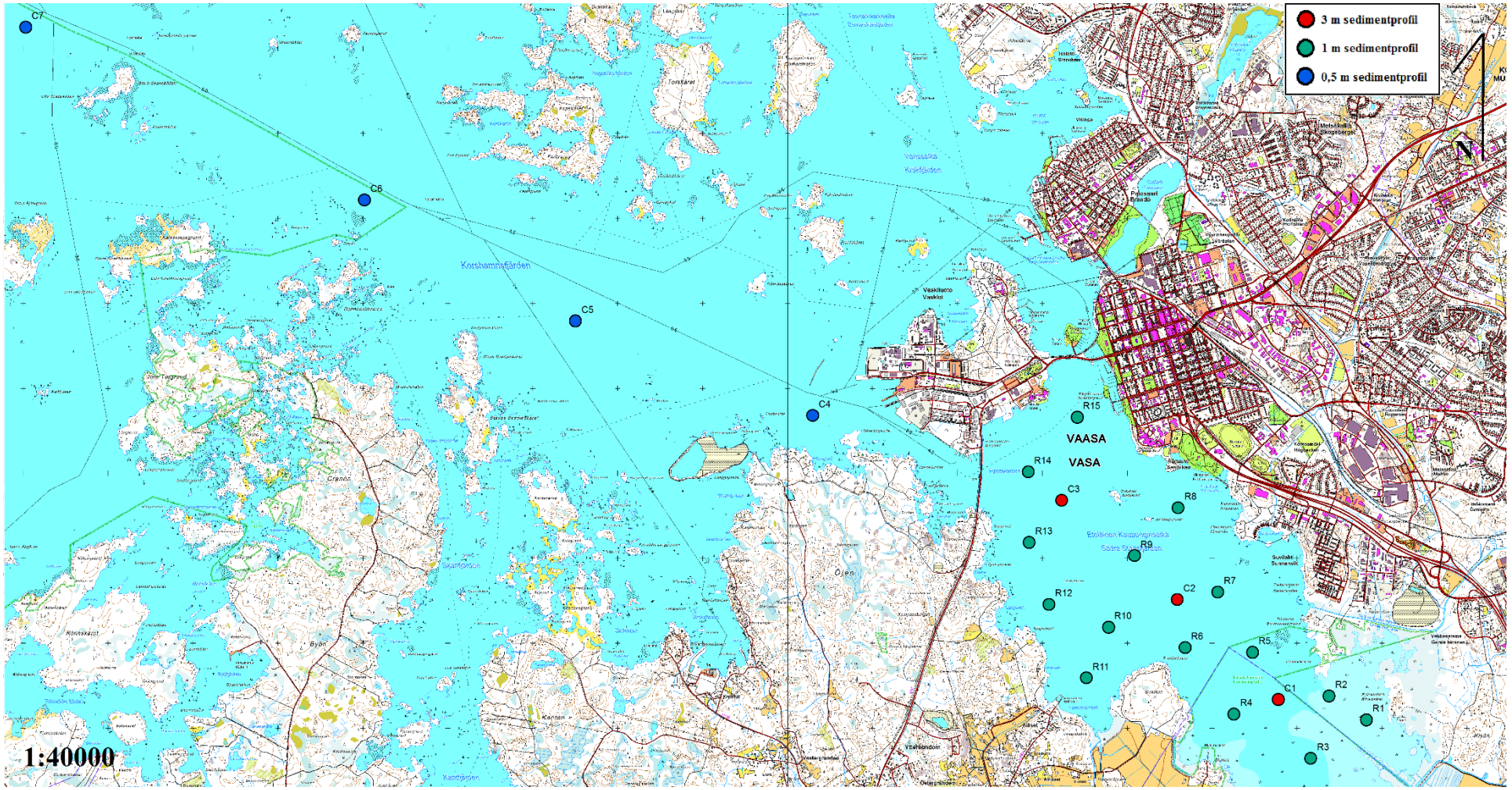
3.2.1 Fältarbete

Fältarbetet utfördes i mars 2016 då stadsfjärden ännu var isbelagd. Detta för att det är lättare att få bra och ostörda sedimentprover från en stadig plattform, vilket är lämpligt i det finska klimatet är när sjöar och hav är täckta av is. Från varje provtagningspunkt noterades punktens koordinater samt mättes vattendjup, vattnets pH och konduktivitet före provtagningen. Proven togs med regelbundna intervall från hela stadsfjärden för att få en så omfattande analys av sedimenten som möjligt.

Från stadsfjärden togs prover med tre olika slags metoder; tre stycken ca tre (3) meter djupa sedimentprofiler med en Livingstone provtagare (eng. *piston corer)* (C1-C3) samt 15 stycken en (1) meters sedimentprofiler med en rysk torvprovtagare (R1-R15) (Figur 3). De kortare sedimentproven styckades till mindre prover i fält, homogeniserades och frystes ned för senare analyser. De djupa profilerna transporterades som hela provrör till Åbo universitets geologiska avdelnings kylrum, där de förvarades för senare provpreparering och analys.

Under sommaren 2016 togs ytterligare prover utanför utloppet till havet med forskningsfartyget Geomari i samarbete med Geologiska forskningscentralen (GTK). För att få en bättre bild av vad som sker från utloppet till havet och längre ut till havs togs fyra stycken halv meters (0,5 m) profiler från de översta sedimentlagren (C4-C7). Proven styckades i fält och transporterades senare till Åbo för analys. Analyser påbörjades även *in situ*.

Provtagningspunkter, sedimentprov



Figur 3. Provtagningspunkter för sedimentprov.

3.2.2 Laboratoriearbete

Före analyser klyvdes de djupa sedimentprofilerna (3 meter) i två delar på längden och provmaterialet delades upp i mindre delar för noggrannare analys. För mätning av skrymdensitet togs provmaterial upp i plastkuber för att inte påverka materialets egenskaper. För de andra analyserna delades materialet upp i plastpåsar för vidare behandling. Provmaterialet delades in i mindre bitar enligt följande: prov med 5 cm intervall för den första metern av provröret varefter med 10 cm intervall till provrörets slut. Det provmaterial som inte användes genast frystes ned för att förhindra oxidation av provmaterialet. De klyvda sedimentprofilerna fotograferades genast när de öppnades för att förhindra att oxidation skulle påverka utseendet av sedimentprofilerna och för att senare kunna analysera utseendet av sedimenten för variationer, vilket kunde indikera ändringar i kemisk sammansättning.

3.2.2.1 Åldersbestämning med cesiumanalys

Med cesium-isotopanalys (^{137}Cs) gjordes åldersbestämning av sedimenten utgående från vilket sedimentationshastigheten i stadsfjärden kunde beräknas. Cesium-137 isotopen skapas som en fissionsprodukt av uran-235 som används i produktionen av kärnkraftsenergi. Kärnkraftsolyckan i Tjernobyl år 1986 orsakade utsläpp av radioaktiva isotopen cesium 137, vilka transporterades luftburet och med nederbörd över stora arealer, bl.a. till Finland. Cesiumisotoperna anrikades i sedimenten genom nedfall och cesiumisotoperna borde synas klart i sedimentprofilerna som förhöjda halter från när olyckan inträffade. Utgående från detta borde sedimentationshastigheten kunna beräknas.

Cesiumproven preparerades genom att dela upp sediment från de djupa sedimentprofilerna i 10 cm intervall för hela provrörets längd. Provmaterialet torkades i ugn så att en önskad mängd provmaterial, 50 gram för varje 10 cm intervall, uppnåddes. Proven skickades på analys till Geologiska forskningscentralen i Esbo, Finland. Provmaterialet analyserades med en gamma-spektrometer (Ojala m.fl. 2017).

3.2.2.2 Magnetisk suskeptibilitet

Före de djupa sedimentprofilerna klyvdes gjordes en analys av magnetisk suskeptibilitet som indikerar hur mycket magnetiserande mineral det finns i sedimenten. Vid undersökning av paleomagnetism analyseras provmaterialet före vidare provpreparering samt efter att provröret klyvts (eng. *whole-core analysis* och *split-core analysis*) för att få en jämförelse, som även nu gjordes. Provrören analyserades manuellt från ett oöppnat rör och sedan automatiserat från ytan av sedimentprofilen från ett klyvt provrör. Analys från ett öppnat prov är noggrannare än ett från ett oöppnat provrör då resolutionen är högre (mätning med 2 mm mellanrum jämfört med 1 cm vid ett oöppnat provrör). Båda metoderna är icke-destruktiva former av analys. Magnetiska suskeptibiliteten mättes med sensorer av Bartington; MS2C *loop sensor* för ett oöppnat provrör samt MS2E *point sensor* för mätning från sedimentprovets yta. Mätningarna utfördes vid Åbo Universitets geologiska avdelning. I tolkningen av data användes endast resultaten från högresolutionsmätningen (*split-core analysis*).

3.2.2.3 Skrymdensitet och organiskt material (LOI)

Från de djupa sedimentproven bestämdes skrymdensiteten för att få en bild av hur tätt packat sedimenten var. Från de djupa sedimentprofilerna som klyvts i två delar togs mindre prover för skrymdensitet med små plastkuber med en specifik volym (6,9 cm^3). Prover med kuber togs med fem centimeters mellanrum för den första metern av sedimentproven och efter detta med tio centimeters mellanrum till sedimentprofilens slut.

Provkuberna vägdes och en del av innehållet togs till bestämningen av torrhalten och halten organiskt material. Skrymdensiteten av sedimenten får man genom att dividera torrvikten med volymen av provmaterialet (kubens volym). För att bestämma torrhalten togs 2,5-3 gram våtprov och torkades i en degel i 105° C i ett dygn varefter degeln vägdes. Torrhalten av materialet bestäms genom att dividera våtvikten med torrvikten.

Utöver dessa bestämdes även halten organiskt material i proven med LOI (eng. *Loss on ignition*). För LOI användes det redan torkade provet som använts till bestämningen av

torrhalten i en förbränningsugn, som värmdes upp till 550° C på två timmar och brändes i fyra timmar i 550° C varefter provdegeln vägdes efter att den svalnat. Halten organiskt material bestäms genom att dividera slutvikten efter LOI med torrvikten.

3.2.2.4 Svavel och aciditet

För att kunna bestämma aciditeten av provmaterialet måste proven först sättas i en oxiderande miljö. Aciditetsmätningar görs för att kvantifiera aciditeten i sedimenten både när de är *in situ* samt om de hamnar i en oxiderande miljö, t.ex. på land som muddermassor.

Inkubationsmetoden har beskrivits av Creeper m.fl. (2012) medan aciditetsbestämningen beskrivs av Österholm och Nystrand (2016) vid Åbo Akademi. Metoden går ut på att provet sätts i ett kärl i rumstemperatur där det får oxidera i 16 veckor. I denna studie gjordes aciditetsmätningar för vecka noll (sedimentet i reducerat stadium) samt efter 16 veckors oxidation. Oxidationsprocessen uppföljdes med pH-mätningar med en pH elektrod modell Hamilton Flatrode med förhandsbestämda intervall (0,2,4,8 och 16 veckor). Proven homogeniserades före varje mätningstidpunkt.

När 16 veckor har gått kan aciditetsmätningen utföras. Först bestämdes torrhalten av sedimentprovet genom torkning varefter vägdes upp ett våtprov som motsvarar ca 1,5 gram torrprov i ett provglas som fylldes med ca 60 ml kaliumklorid (KCl). Provet sattes på ett skakbord i fyra timmars tid varefter provet skulle stå stilla i 12-16 timmar före titrering. Provet titrerades med en 0,015M lösning av natriumhydroxid till pH 5,5 samt 6,5 under omrörning. Lösningens molaritet bestämdes före mätningen genom att väga upp 30-60 mg kaliumbiftalat och tillsätta 50 ml ultrapurt vatten i ett provglas varefter provet titrerades till pH 8,3 med natriumhydroxid. Molariteten bestäms genom att dividera mängden kaliumbiftalat med mängden tillsatt natriumhydroxid.

Metoden går ut på att få fram den utbytbara aciditeten ur sedimenten genom att tillsätta ett salt (KCl) som gör att det sker ett katjonutbyte där H^+ och Al^{3+} löses från sedimentet (och Al hydrolyseras och producerar H^+) till markvattnet och saltet adsorberas i sedimentet. På detta sätt får man fram den potentiella aciditeten som oxidation av sedimentet kan medföra. Titreringarna gjordes till både pH 5,5 och 6,5 eftersom vi i

Finland använder pH 5,5 som referensmått då detta motsvarar närmare naturliga tillstånd i jordar i Finland. I Australien används pH 6,5 som referensmått och i denna studie gjordes titreringar till båda referensmåtten så att de kan jämföras sinsemellan.

Från de korta en (1) meters profilerna (R1-R15) togs provmaterialet för pH samt aciditetsbestämningarna från provintervallet 40-60 cm, då pågående och framtida muddringsprojekt i studieområdet görs till detta djup. I de djupa sedimentprofilerna (3 meter, C1-C3) togs provmaterialet från djupen 0-5 cm, 25-30 cm, 50-55 cm, 75-80 cm, 105-115 cm, 155-165 cm, 205-215 cm, samt 255-265 cm. I profilerna tagna utanför stadsfjärden (C4-C7) togs proven från djupen 10-15 cm samt 30-35 cm.

För att kunna göra jämförelser mellan hur oxidationen påverkar pH och aciditet i sedimenten gjordes analyser av s.k. nollprover från det frysta provmaterialet som inte ännu oxiderat. Detta skedde före inkubationsproven preparerades när provmaterialet tinades för första gången efter själva provtagningen. För att ha kontroll på precisionen av metoden gjordes även dubbelprov för varje enskild provtagningspunkt.

Svavelhalterna bestämdes med ICP-OES analys som beskrivs närmare i delmomentet om metallanalyser.

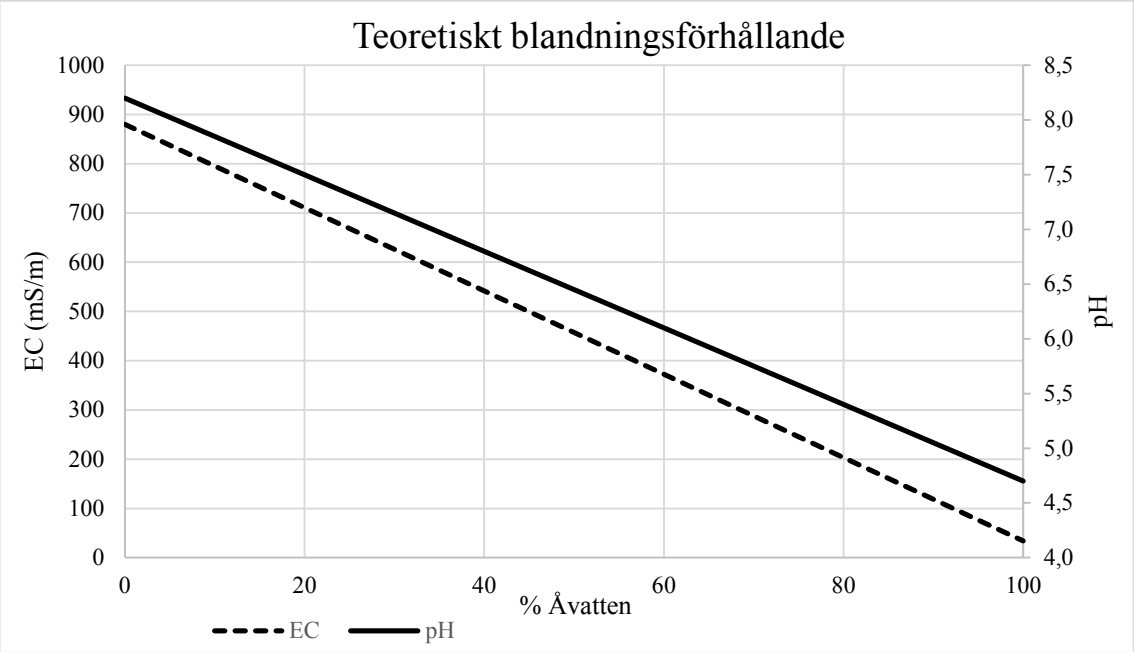
3.2.2.5 Metaller

Metallanalyser gjordes för att se variationer i spridningen av metaller i stadsfjärden samt hur mycket svavel det fanns i sedimenten ursprungligen. Metallproven togs med 5 cm intervall för första metern av sedimentprofilen och därefter med 10 cm intervall till profilens slut. Sedimentproven preparerades genom att torka proverna så att önskad mängd torrprov återstod (5 gr för metallanalys). Metallproven skickades på analys till Acme Lab i Kanada. Provmaterialet analyseras med ICP-MS samt ICP-OES (Acme Lab). Av analyserna gjordes en noggrannare granskning av elementen aluminium, järn, koppar samt zink.

4. Resultat

4.1 Vattenkvalitet

Teoretiska blandningsförhållandet (Figur 4) anger hur blandningsförhållandet mellan åvatten och havsvatten påverkar pH och konduktiviteten (EC). I ett teoretiskt fall där vattnet i stadsfjärden skulle endast bestå av åvatten borde pH ligga runt 4,7 medan konduktiviteten borde vara 34 mS/m. Då vattnet i stadsfjärden endast skulle bestå av havsvatten borde värden ligga runt 8,2 respektive 880 mS/m. Utgående från pH och EC kan andelen åvatten i stadsfjärden uppskattas.



Figur 4. Sambandet mellan andelen åvatten i stadsfjärden med pH och EC.

Årstidsvariationerna är sammanställda i Tabell 1. Under våren var pH och konduktivitet lägre än på vintern. Utgående från medianvärden bestod vattnet vid mätpunkten ”Et kaup.selkä” (inne i stadsfjärden) teoretiskt av 31 % åvatten medan ”Öljysatama” (vid utloppet till havet) vid samma årstid bestod av 21 % åvatten. Samtidigt var aluminiumhalterna höga jämfört med vintern. Under sommaren steg pH medan konduktiviteten sjönk en aning på båda mätpunkterna. Vattnet bestod teoretiskt av 36 % respektive 22 % åvatten medan aluminiumhalterna halverats sedan våren. Under hösten var pH ungefär samma som på sommaren medan konduktiviteten stigit inne i

stadsfjärden och aluminiumhalterna ökat. Vattnet bestod teoretiskt av 21 % respektive 36 % åvatten. Under vintern sjönk pH på båda mätpunkterna och konduktiviteten steg. Vattnet bestod teoretiskt av 20 % respektive 10 % åvatten. Då percentilerna granskades kunde det konstateras att det var större variationer under våren än under andra årstider för alla variabler.

Tabell 1. Medianvärden och percentiler för pH, EC och aluminiumhalter vid två mätpunkter i stadsfjärden under olika årstider. Det finns endast två provtagningar från hösten, vilka indikeras med kursiv text.

		pH			EC mS/m			Al* µg/l			Åvatten %		
Et kaup. Selkä	n	5 %	median	95 %	5 %	median	95 %	5 %	median	95 %	5 %	median	95 %
Vår	30	4,6	6,8	7,7	130	620	855	*	1695	*	89	31	3
Sommar	60	6,4	7,8	8,4	388	575	761	*	680	*	58	36	14
Höst	28	6,6	7,7	8	385	700	865	*	822	*	59	21	2
Vinter	27	*	6,7	*	*	710	*	*	*	*	*	20	*
Öljysatama													
Vår	28	6,2	7,1	7,8	410	700	925	*	1400	*	56	21	– 5
Sommar	61	7,4	7,9	8,2	512	690	839	*	*	*	44	22	5
Höst	2	*	7,4	*	*	575	*	*	*	*	*	*36*	*
Vinter	2	*	7,0	*	*	795	*	*	*	*	*	10	*

n = antal prov

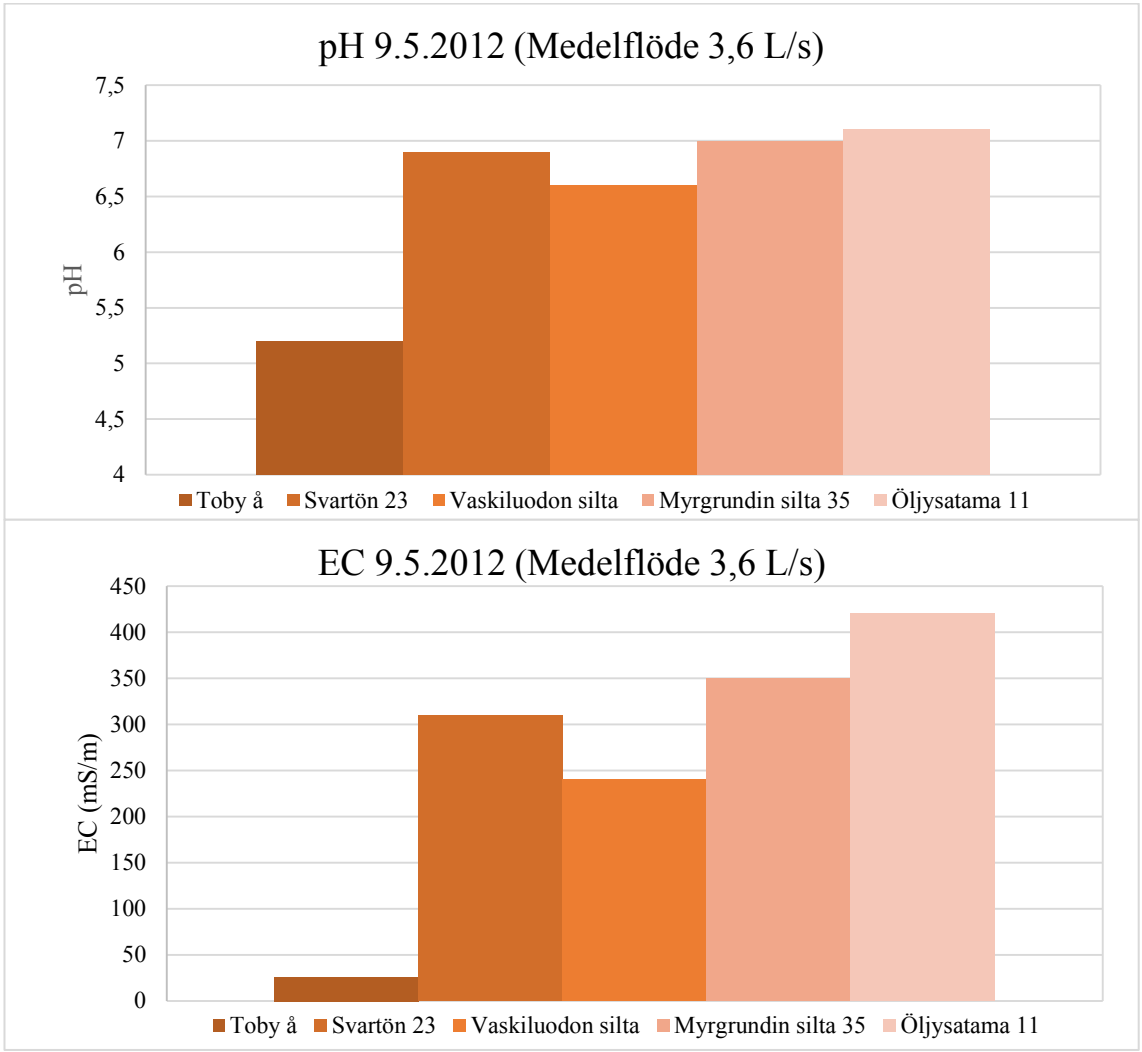
* = Data saknas

Från 9.5.2012 fanns mätdata för metaller för fyra mätpunkter i stadsfjärden och 23.5.2012 för alla mätpunkter i stadsfjärden samt en mätpunkt i Toby å (Figur 5). Utgående från data kunde det i stor utsträckning konstateras att pH och konduktivitet steg från mätpunkten i Toby å mot utloppet till havet. Samtidigt minskade metallhalterna i vattnet mot utloppet till havet.

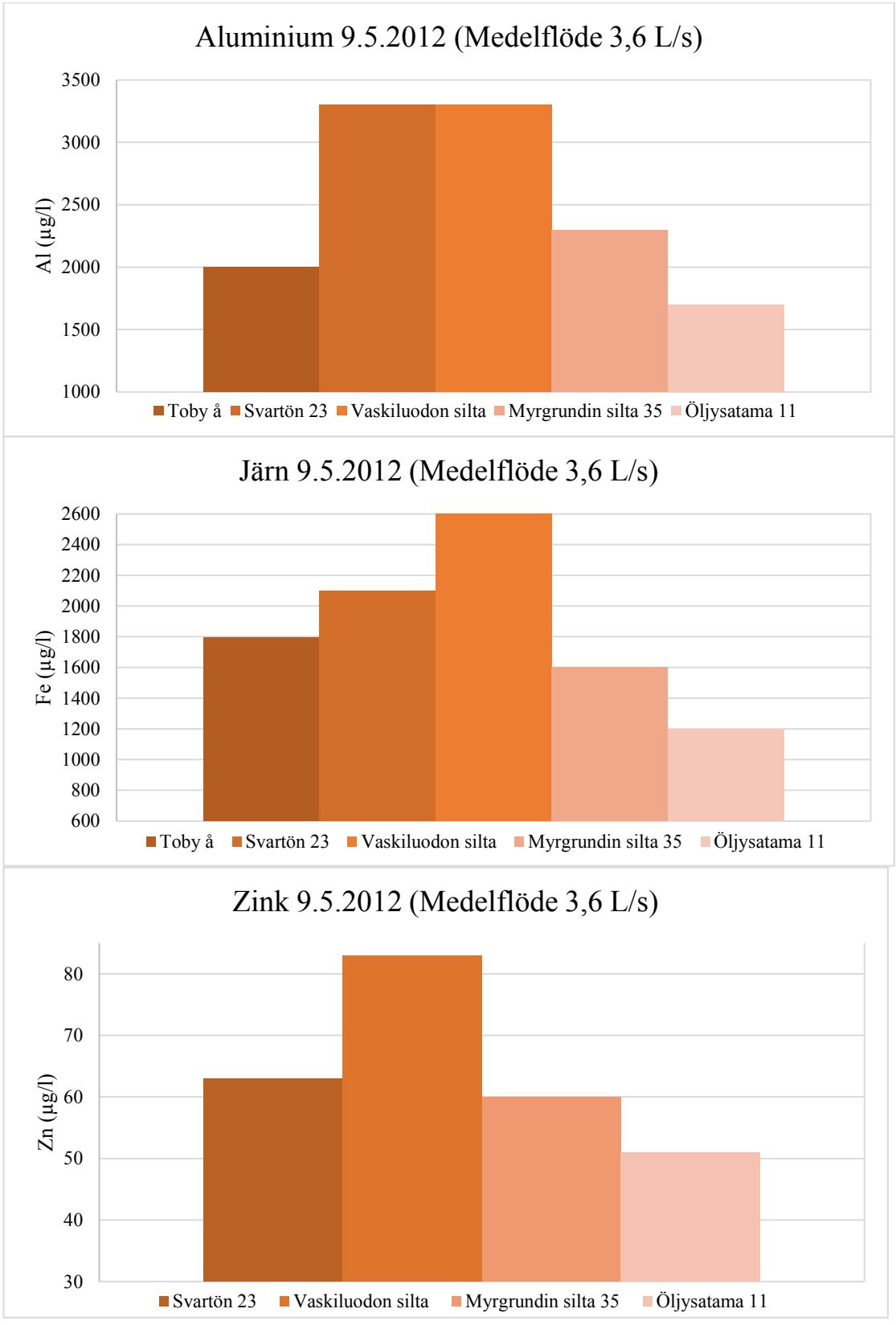
Om man tillämpar teoretiska blandningsförhållandet för mätningarna från 9.5.2012 var halten åvatten inne i stadsfjärden på basis av konduktiviteten (”Svartön”, 300 mS/m, 70 % åvatten”) mycket högre jämfört med medianvärdet för årstiden. Vid utloppet till havet fanns det även mera åvatten än medianvärdet (”Öljysatama”, 400 mS/m, 55 % åvatten) trots att pH var runt medianvärdet. Aluminiumhalterna var mycket högre inne i

stadsfjärden medan vid utloppet till havet var halterna endast lite förhöjda jämfört med medianvärdet. Metallhalterna i vattnet minskade vid utloppet till havet.

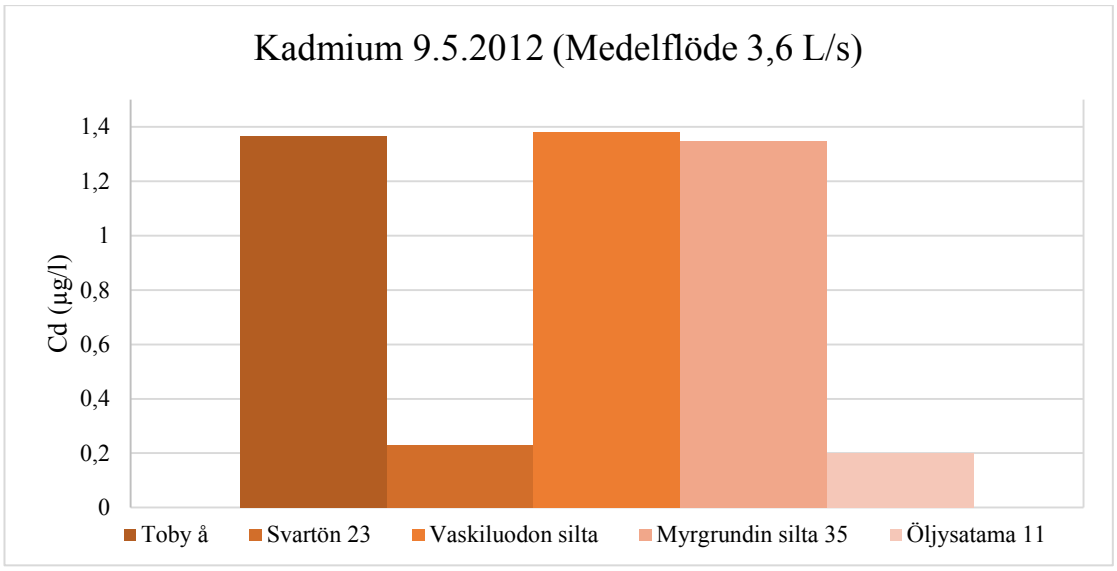
För data från 23.5.2012 kunde det konstateras att konduktiviteten var lägre inne i stadsfjärden (”Svartön”, ”Et. Kaup. Selkä”, 110-200 mS/m, 85 % åvatten) vilket tyder på att det fanns en mera havsvatten i stadsfjärden två veckor tidigare trots samma flödeshastighet som vid tidigare mättidpunkt (3,6 L/s). Vid utloppet till havet var läget ungefär samma som två veckor tidigare (”Öljysatama” och ”Myrgrundin silta”, 400-425 mS/m, 55 % åvatten). Metallhalterna i vattnet var mycket lägre än två veckor tidigare och närmare medianvärden för årstiden. Metallhalterna i vattnet minskade mot utloppet till havet på samma sätt som två veckor tidigare.

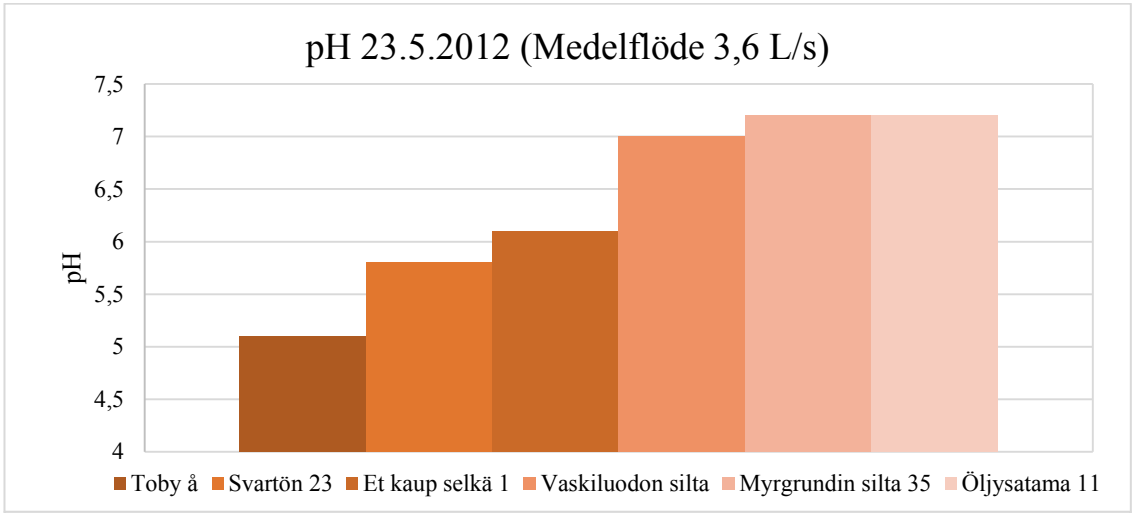


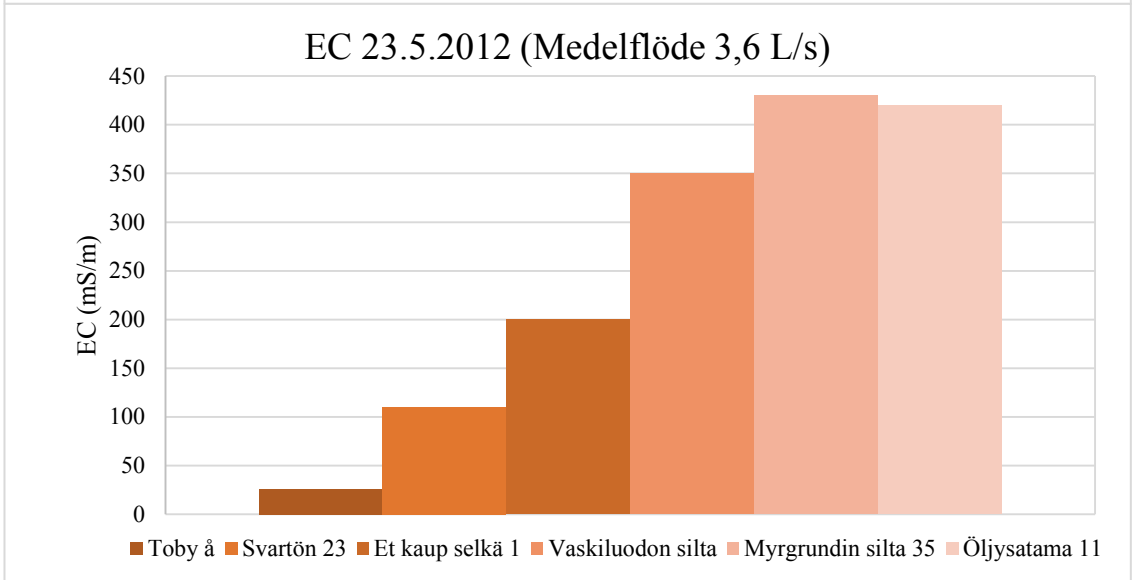
Figur 5. Metalldata från mätpunkter i stadsfjärden för olika tidpunkter.



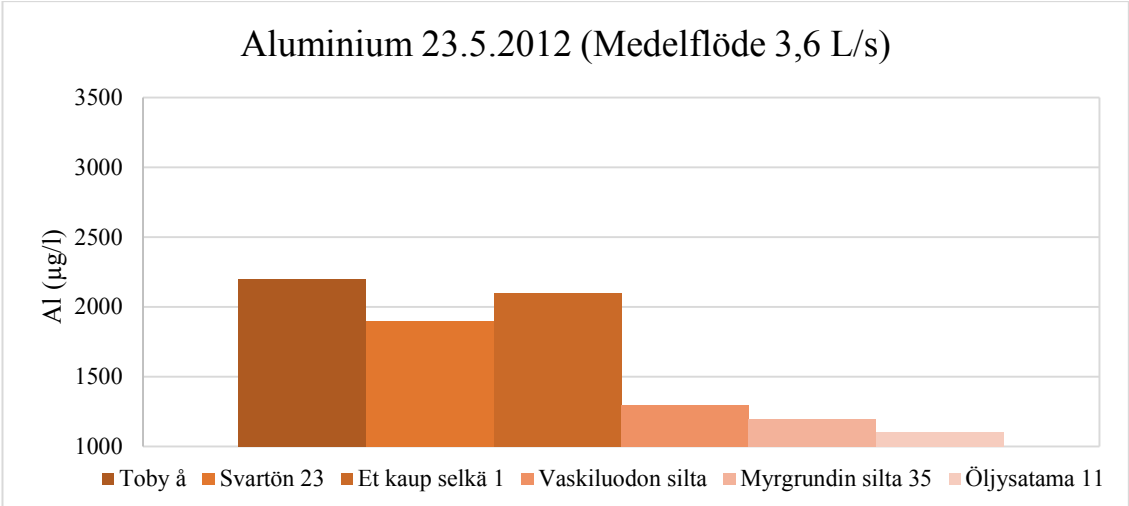
Figur 5 (forts.) Metalldata från mätpunkter i stadsfjärden för olika tidpunkter.

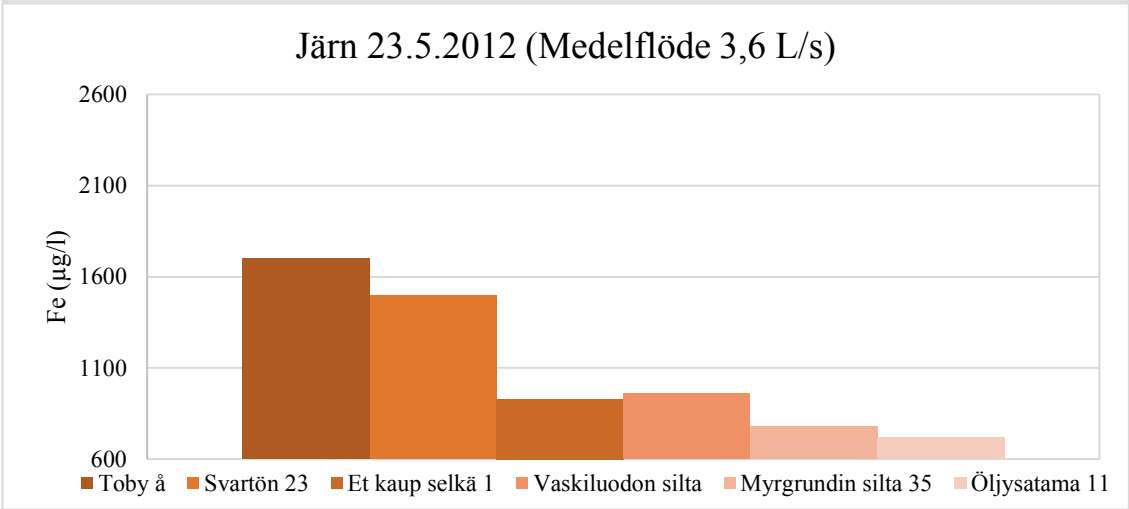


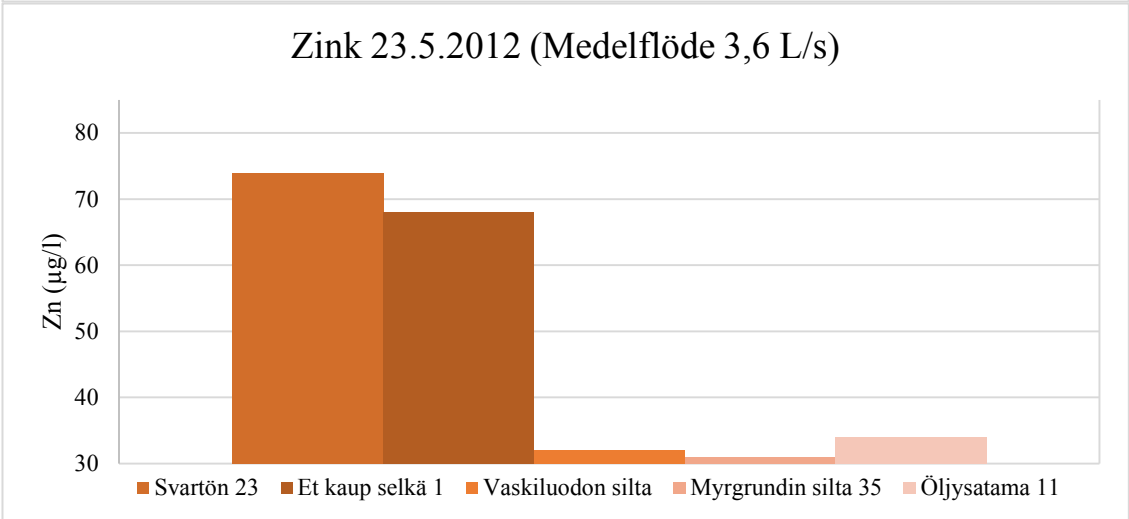




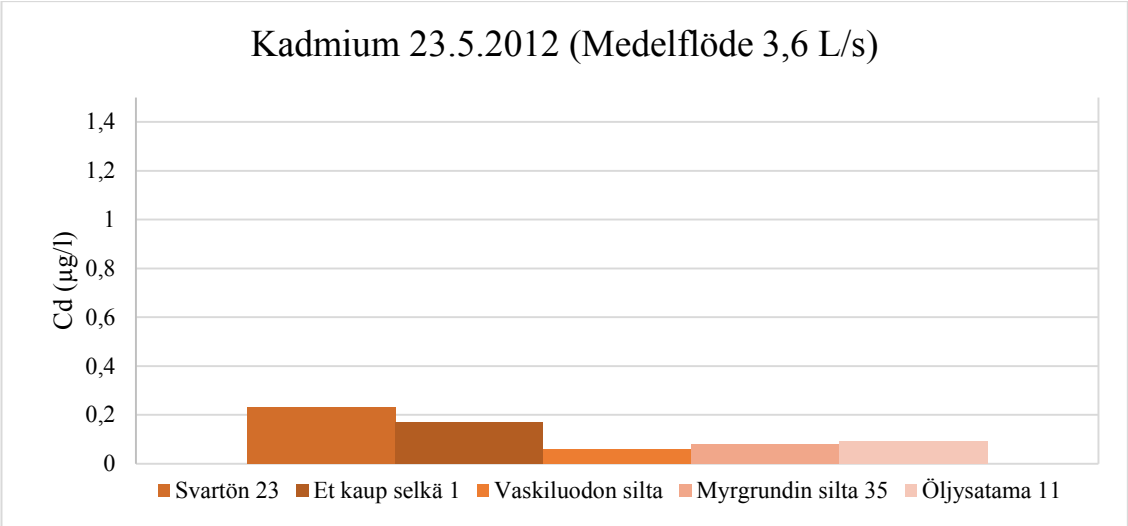
Figur 5 (forts.) Metalldata från mätpunkter i stadsfjärden för olika tidpunkter.







Figur 5 (forts.) Metalldata från mätpunkter i stadsfjärden för olika tidpunkter.

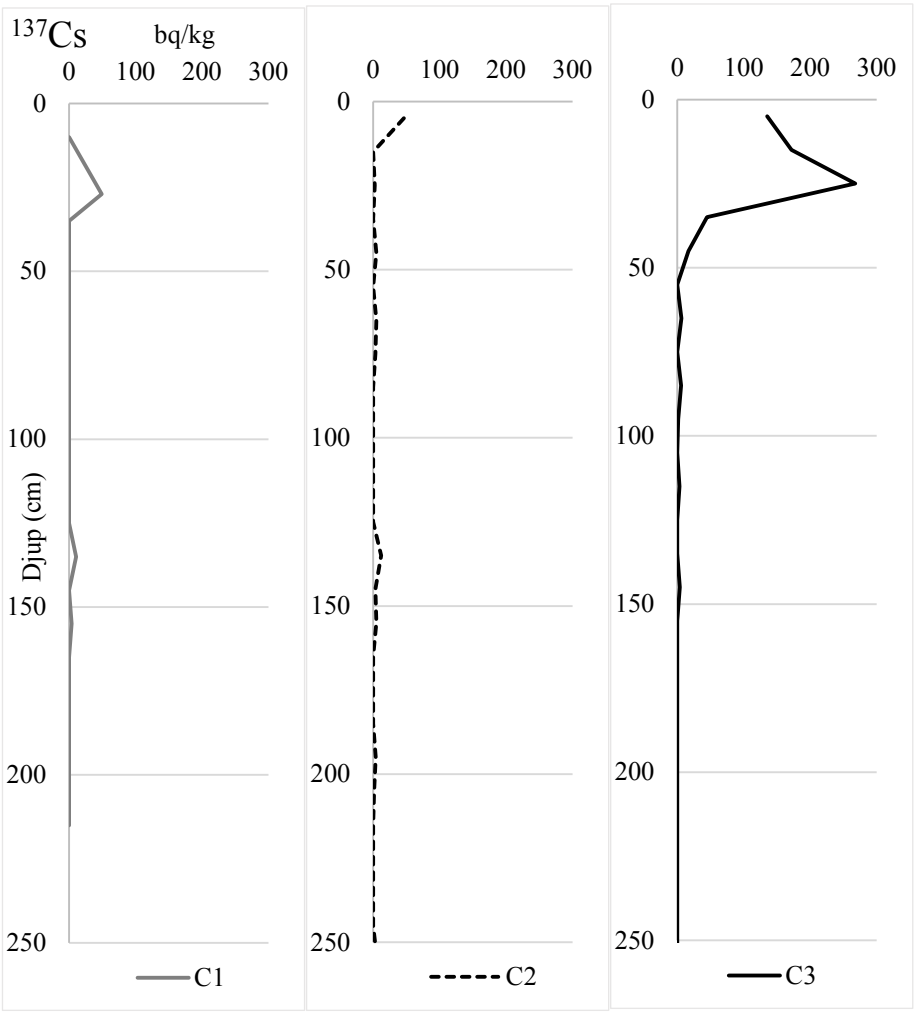


Figur 5 (forts.) Metalldata från mätpunkter i stadsfjärden för olika tidpunkter.

4.2 Sediment

4.2.1 Åldersbestämning med cesiumanalys

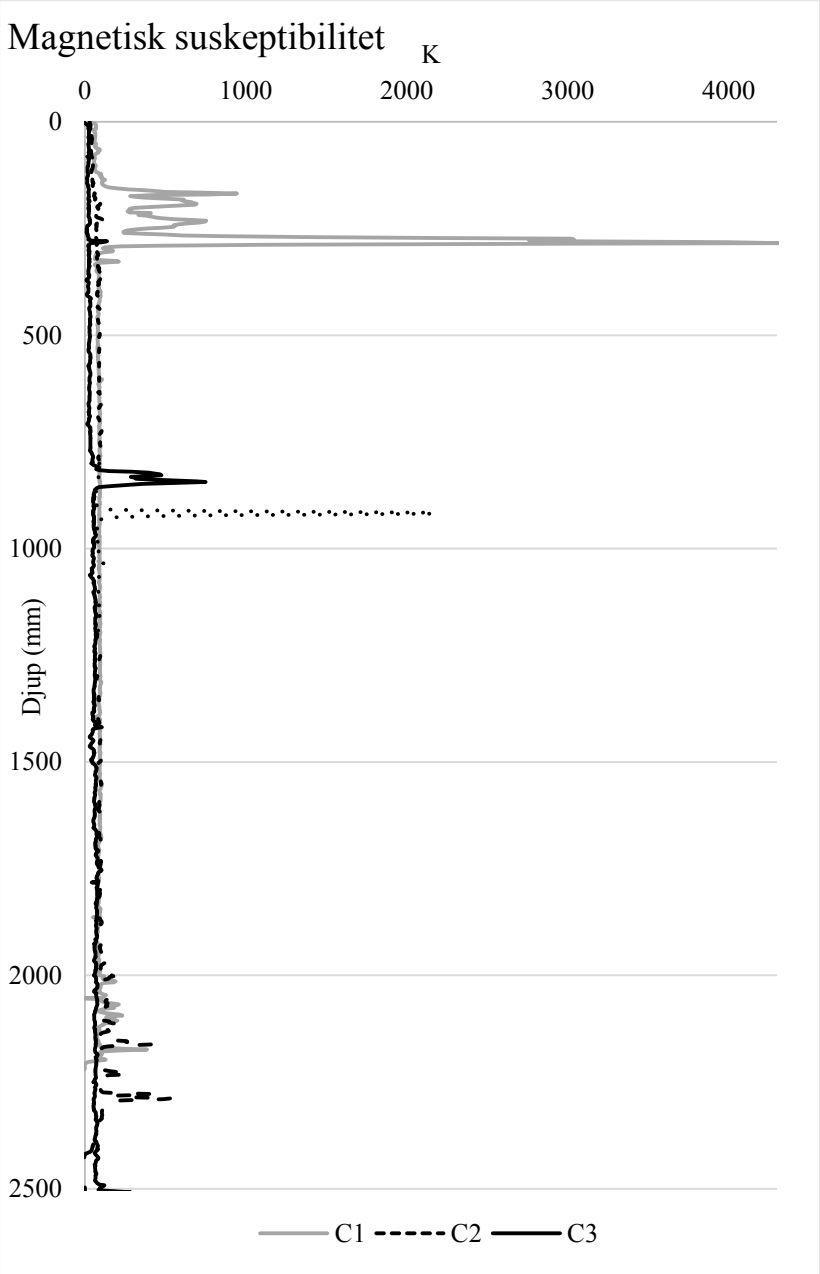
Cesiumhalterna började stiga vid ca 40-50 cm djup i profilen C3 och nådde en topp vid ca 20 cm djup (268 Bq/kg; Figur 6). I profilen C1 kunde det ses förhöjda halter vid 25 cm (49 Bq/kg), medan i profilen C2 fanns en liten topp (46 Bq/kg) vid ca 15 cm djup.



Figur 6. Cesiumisotophalter i sedimentprofilerna C1, C2 och C3.

4.2.2 Magnetisk suskeptibilitet

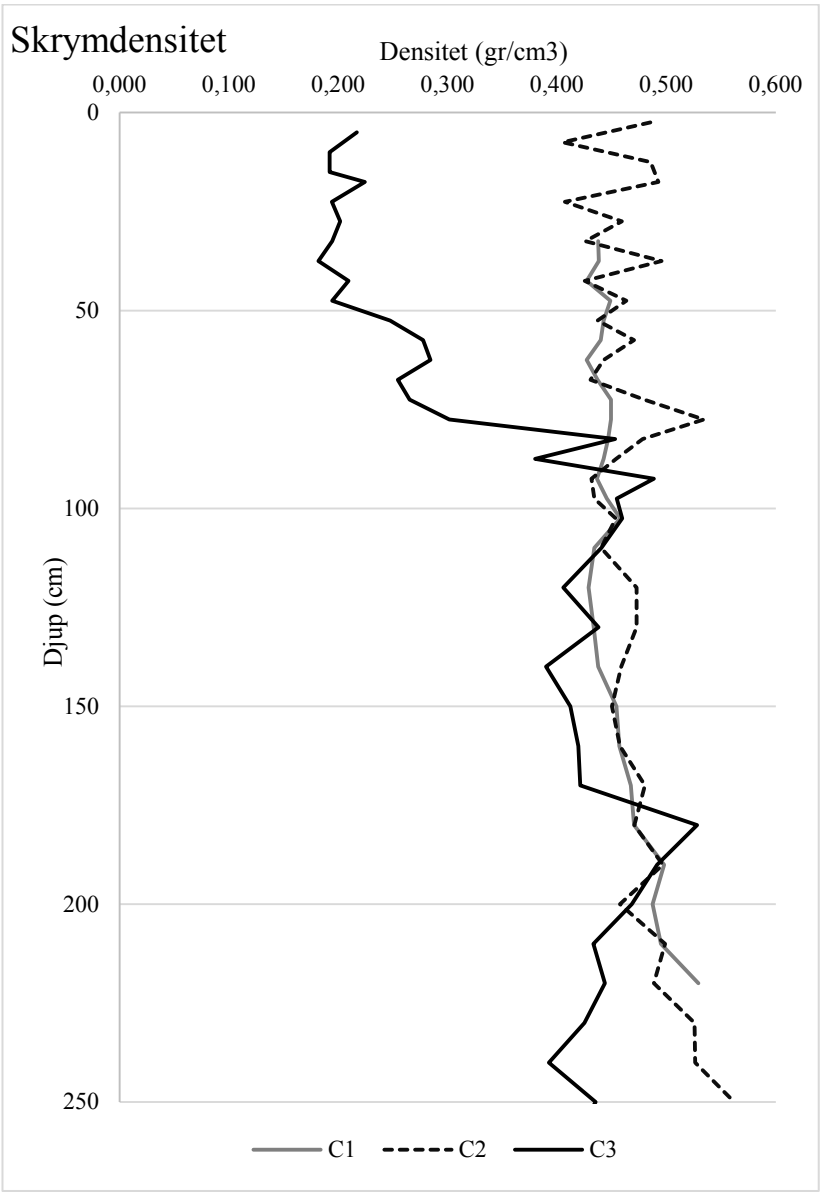
Magnetiska suskeptibiliteten var mestadels stabil, ca 100 K i profilerna (Figur 7). I profilen C1 (längst in i stadsfjärden) hittades en kraftig topp (4300 K) vid ca 15-30 cm djup, medan i profilen C2 hittades en liknande topp (2200K) vid ca 91 cm djup. I profilen C3 hittades en mindre topp (750 K) vid 84 cm djup.



Figur 7. Magnetisk suskeptibilitet i sedimentprofilerna.

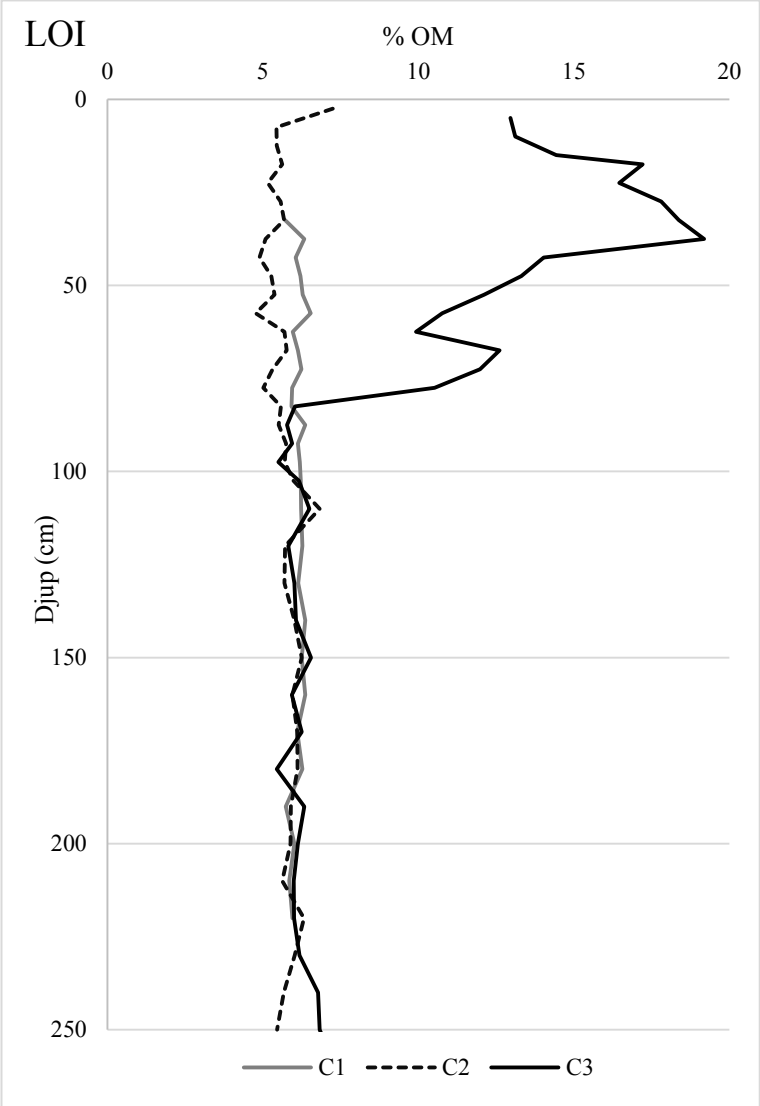
4.2.3 Skrymdensitet och organiskt material (LOI)

Skrymdensiteten för profilerna C1-C2 var relativt konstant (ca 0,45 gr/cm^3), medan profilen C3 hade låg skrymdensitet i de översta 50 cm av sedimentet (0,2-0,4 gr/cm^3), varefter skrymdensiteten ökade med djupet till samma nivå som i de andra profilerna (Figur 8).



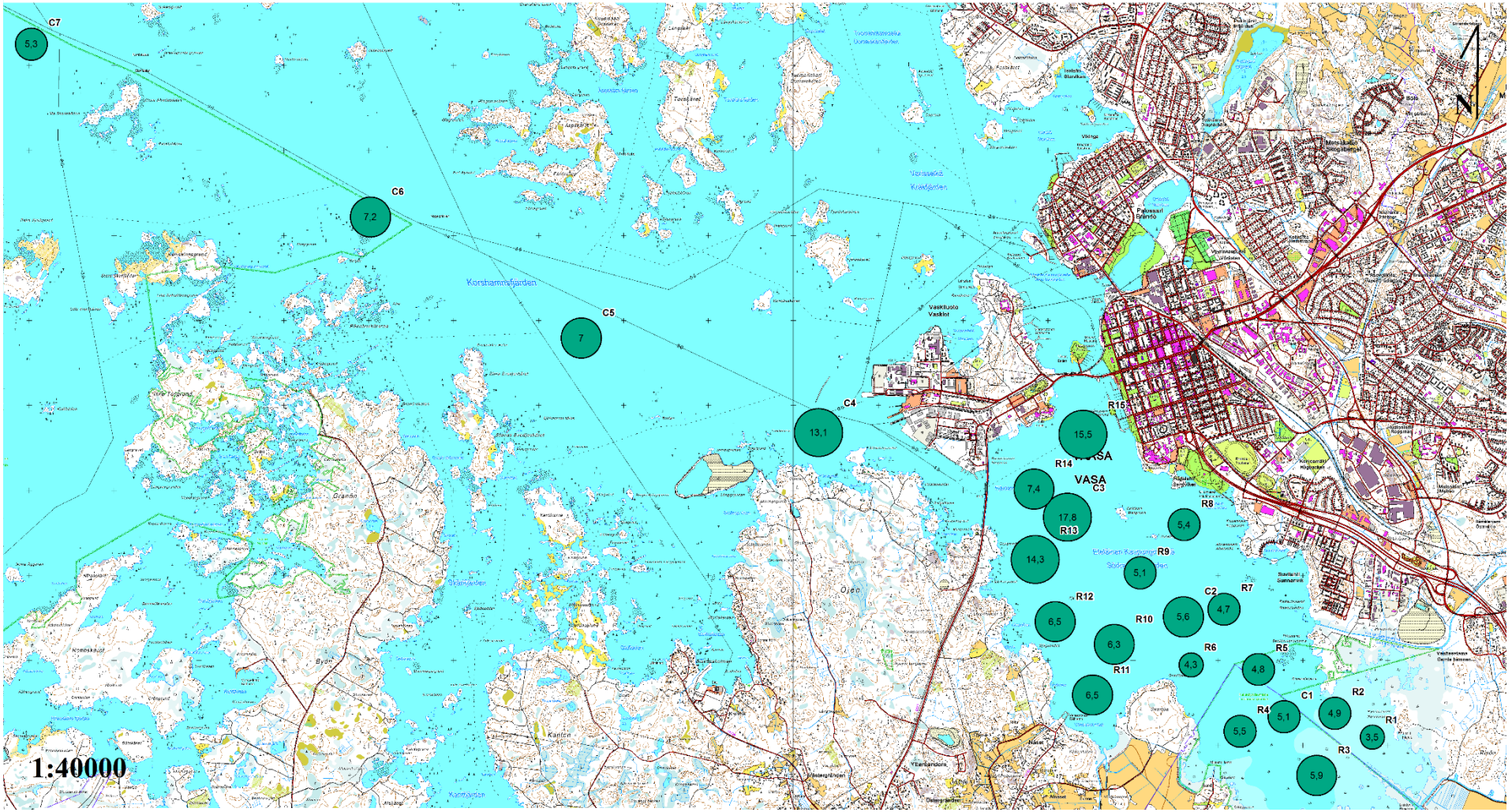
Figur 8. Skrymdensiteten i de djupa sedimentprofilerna.

Organiskt material fanns det mest i ytskiktet i profilen C3 (15-20%) varefter halten sjönk med djupet till samma nivå som de andra profilerna. I de andra profilerna var halterna av organiskt material ca 5 % genom hela sedimentprofilen (Figur 9). I de korta en (1) meters profilerna varierade halterna från ca 5 procent längst in i stadsfjärden till 14-17 procent vid utloppet till havet. Även profilerna vid utloppet till havet sjönk halterna nedåt. I 0,5 meters sedimentprofilerna utanför utloppet till havet (C4-C7) var halterna organiskt material högre med sjunkande halter ut mot havet. I Figur 10 presenteras halterna av organiskt material från 30-40 cm djup för alla provtagningspunkter.



Figur 9. Halter organiskt material i sedimentprofilerna.

LOI (% OM), för 30-40 cm djup

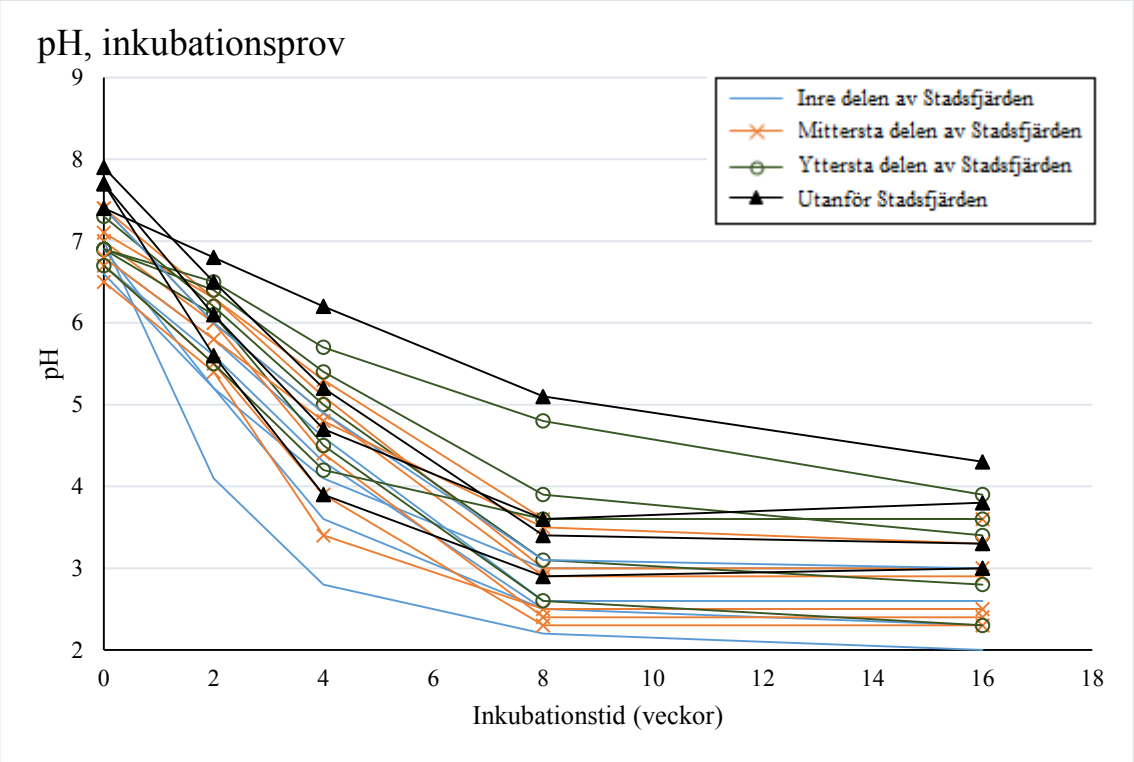


Figur 10. Halter organiskt material i sedimentproven för 30-40 cm djup.

4.2.4 Svavel och aciditet

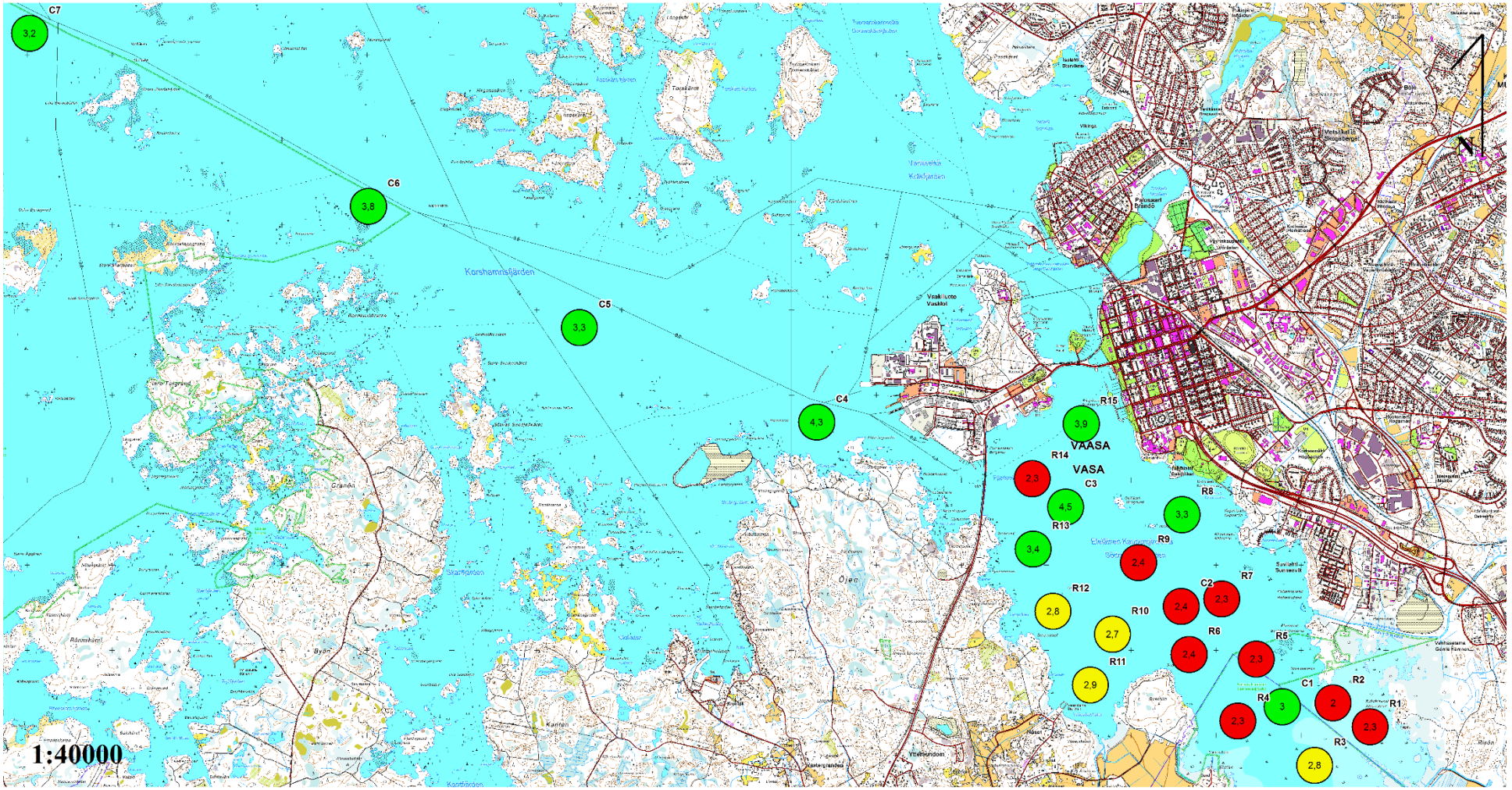
Inför inkubationen mättes pH för varje delprov, s.k. nollprover för att senare kunna jämföra förhållandet mellan icke-oxiderat och oxiderat material. pH för icke-oxiderade sediment varierade från 6,5 längst in i stadsfjärden till 7,4 vid utloppet till havet. Under den 16 veckor långa oxidationen sjönk pH för alla prov utom ett under fyra (Figur 11). pH sjönk till två som lägst i innersta delen av stadsfjärden. I figur 12 presenteras pH-mätningar för alla profiler från 30-55 cm djup, för vecka 16 av inkubationsexperimentet.

Inkubationsaciditetsmätningarna för nollproven visade att det inte fanns någon märkbar aciditet i sedimentproven i reducerat stadium. Efter 16 veckors inkubation var aciditeten överlag hög i hela stadsfjärden i sediment från 30-55 cm djup (250-500 mmol/kg) förutom de yttersta provtagningspunkterna där aciditeten var en aning lägre (Figur 13). Högsta pH-värden efter den 16 veckor långa inkubationsperioden hittades vid utloppet till havet. Utanför stadsfjärden var pH-värden också högre än i de innersta delarna av stadsfjärden.



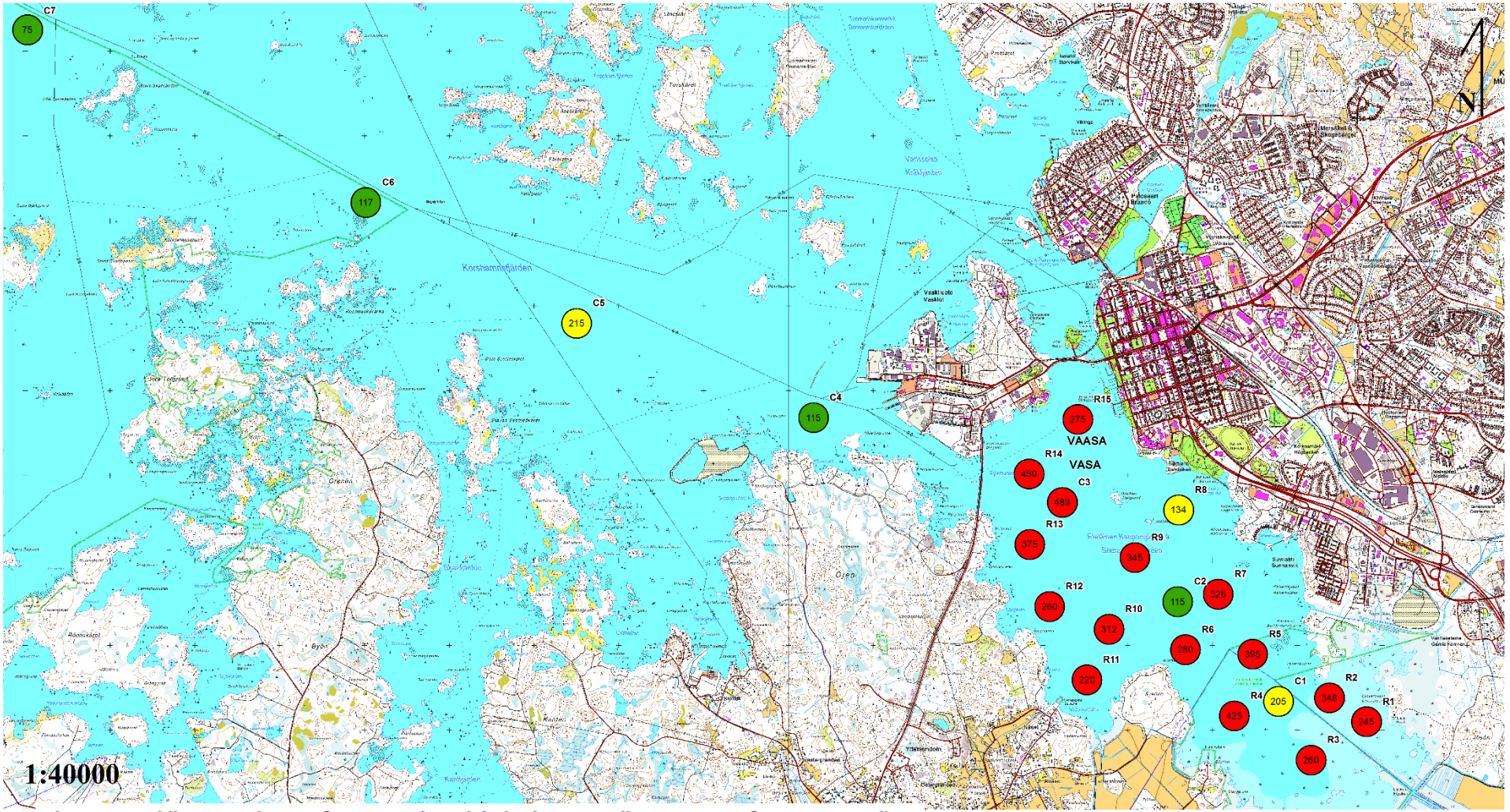
Figur 11. pH-utvecklingen under den 16 veckor långa inkubationstiden för sedimentprov från 30-55 cm djup.

pH för inkubationsprov, vecka 16, för 30-55 cm djup



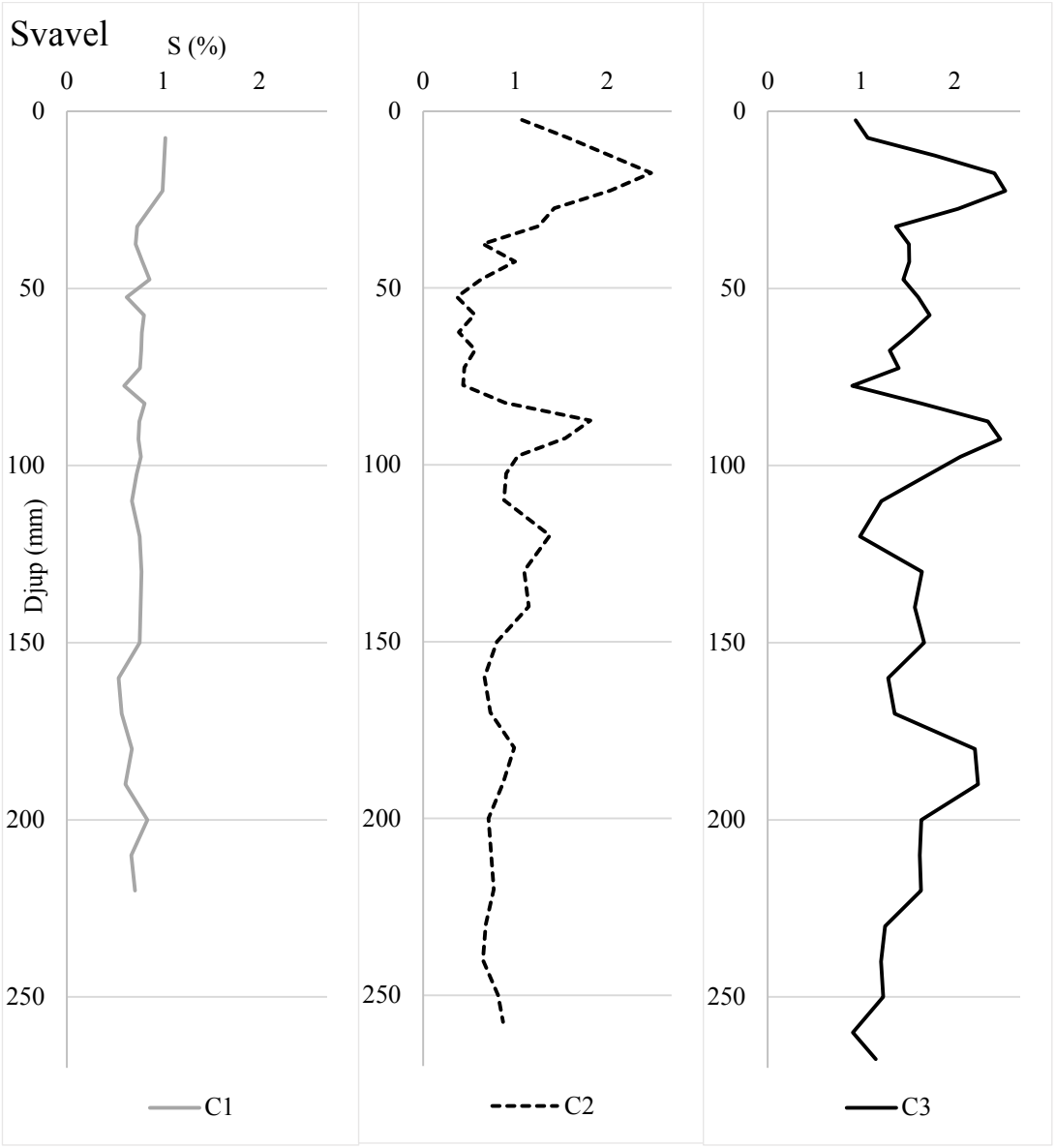
Figur 12. pH-mätningar efter en 16 veckors inkubation av sedimentproven för 30-55 cm djup.

Inkubationsaciditet (mmol/kg), vecka 16, pH 5,5, för 30-55 cm djup



Figur 13. Aciditetsmätningar efter 16 veckors inkubation av sedimentproven för 30-55 cm djup.

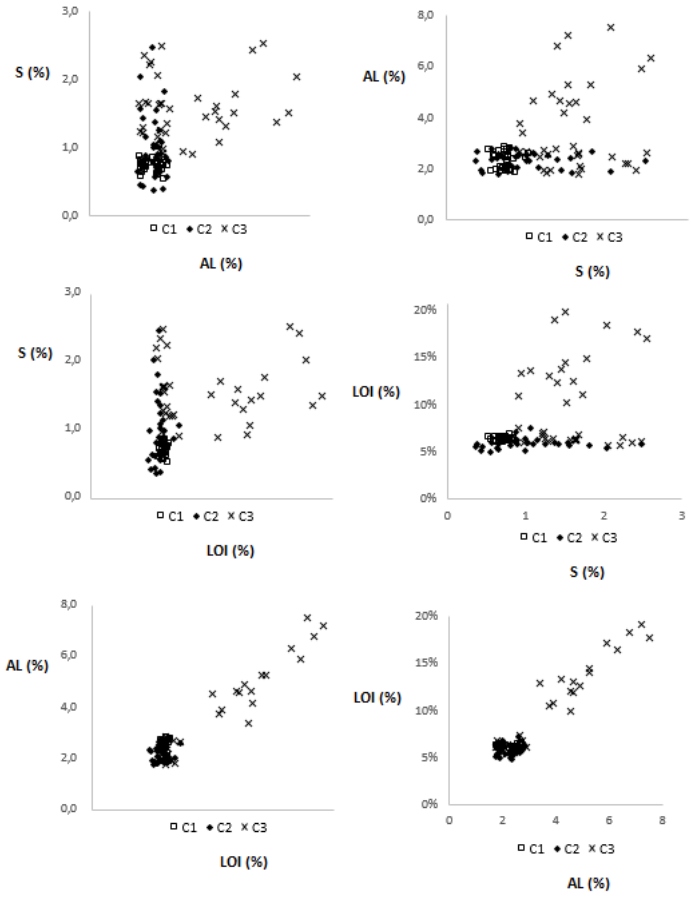
Svavelhalter i de djupa sedimentprofilerna varierade med djupet, men profilerna C2 och C3 hade mycket liknande halter av svavel genom profilerna (Figur 14).



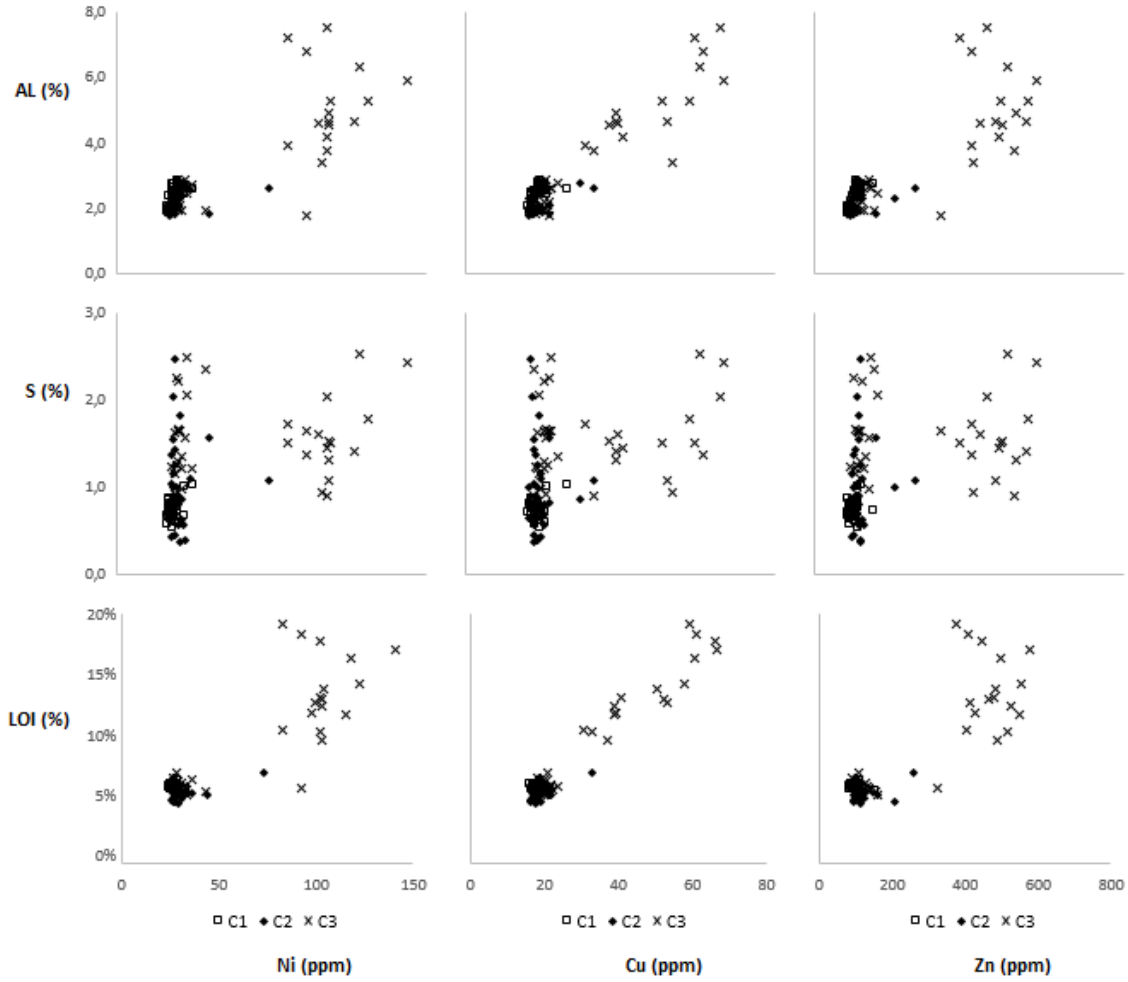
Figur 14. Svavelhalter i de djupa sedimentprofilerna C1-C3.

4.2.5 Metaller

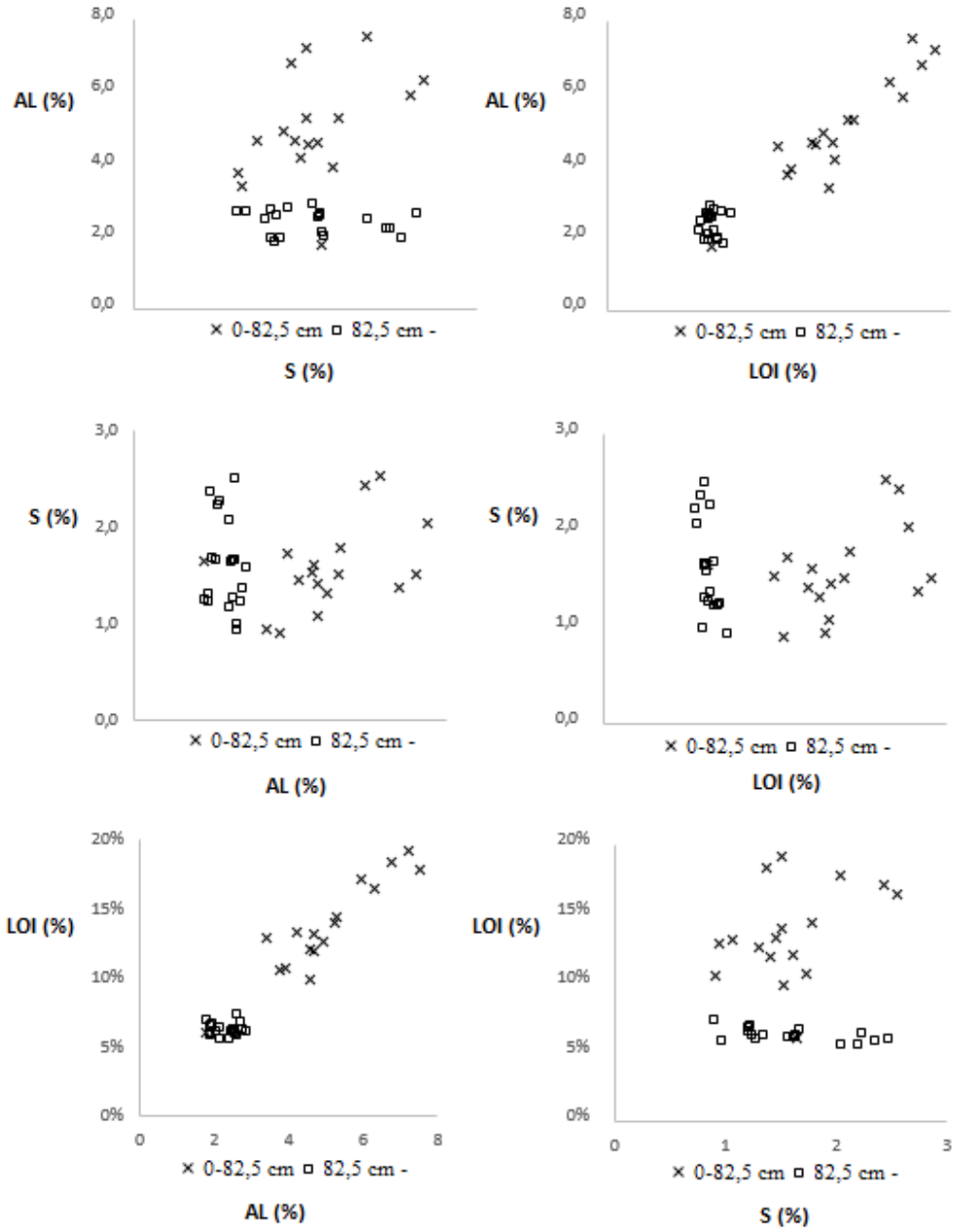
Metallanalysen visade att det fanns högre metallhalter i sedimentprofilen C3 än i C2 och C1 (Figur 15). Ökade metallhalter korrelerar med höga halter av organiskt material (LOI) i provmaterialet från profilen C3 (Figur 15). Även korrelationer mellan aluminium och andra metaller kunde konstateras. Korrelationer mellan svavel och andra variabler förekommer däremot inte. I de andra sedimentprofilerna var halterna stabila och låga jämfört med C3. Det fanns korrelationer mellan LOI och aluminium samt andra metaller i de översta 82,5 cm av profilen (Figur 16). Korrelationerna kunde även observeras i Figur 17, där LOI och metallhalter jämfördes mot provtagningsdjupet. Metaller såsom aluminium, nickel, koppar, zink, litium, lantan, yttrium, strontium och molybden hade ökade halter som korrelerar med LOI. Även bly hade en svag korrelation med LOI medan magnesium och järn visade ingen korrelation. Halterna av metallerna aluminium, järn, koppar och zink och deras utspridning i stadsfjärden (från 30-35 cm djup) beskrivs i Figurerna 18-21.



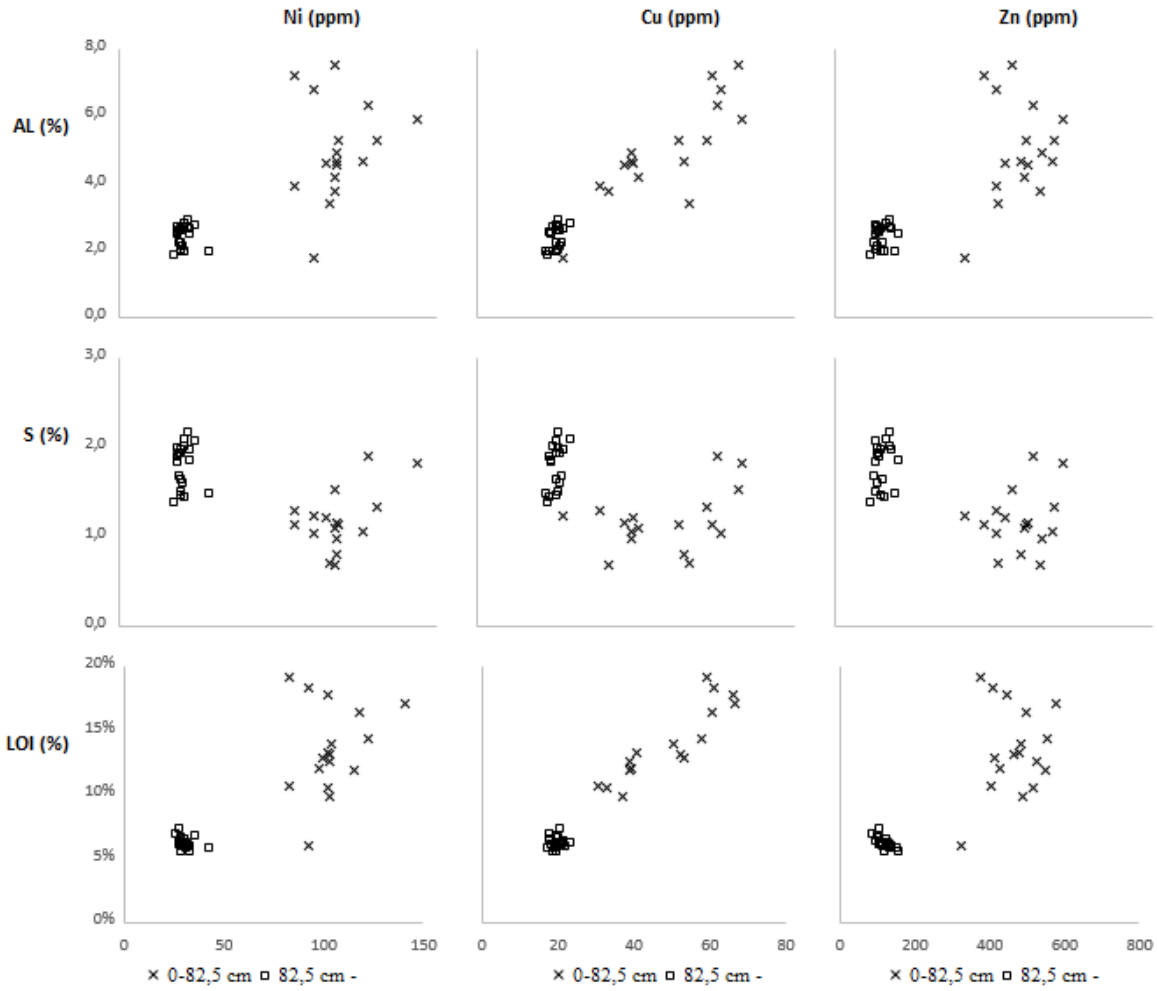
Figur 15. Samband mellan LOI, svavel och olika metaller.



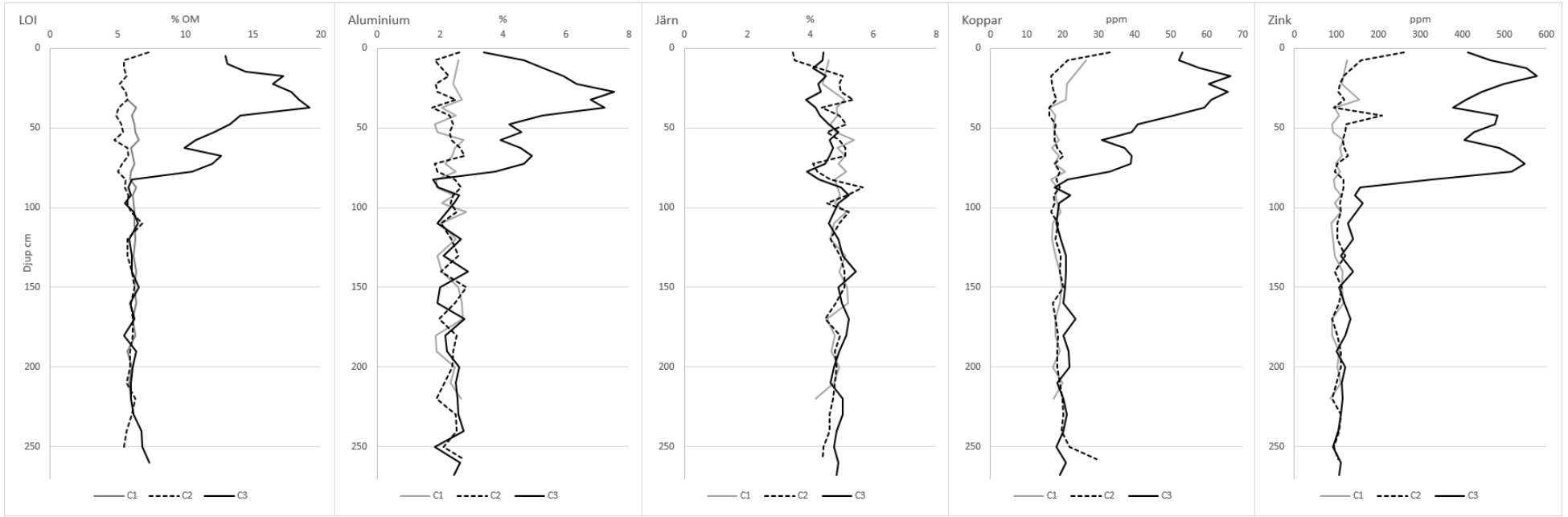
Figur 15 (forts.) Samband mellan LOI, svavel och olika metaller.



Figur 16. Samband i profilen C3; relationer mellan LOI, svavel och metaller i olika djup.

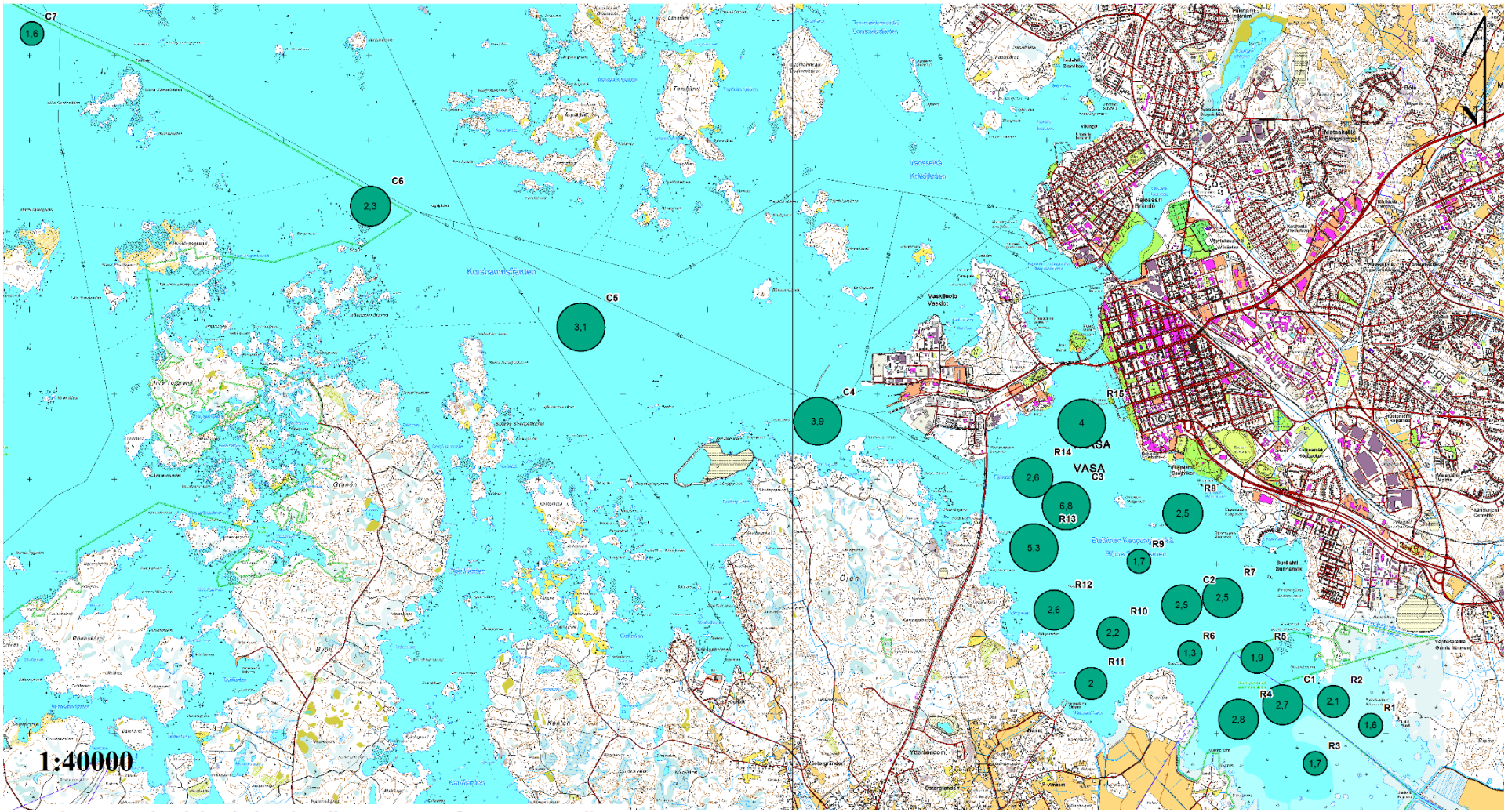


Figur 16 (forts.) Samband i profilen C3; Relationer mellan LOI, svavel och metaller i olika djup.



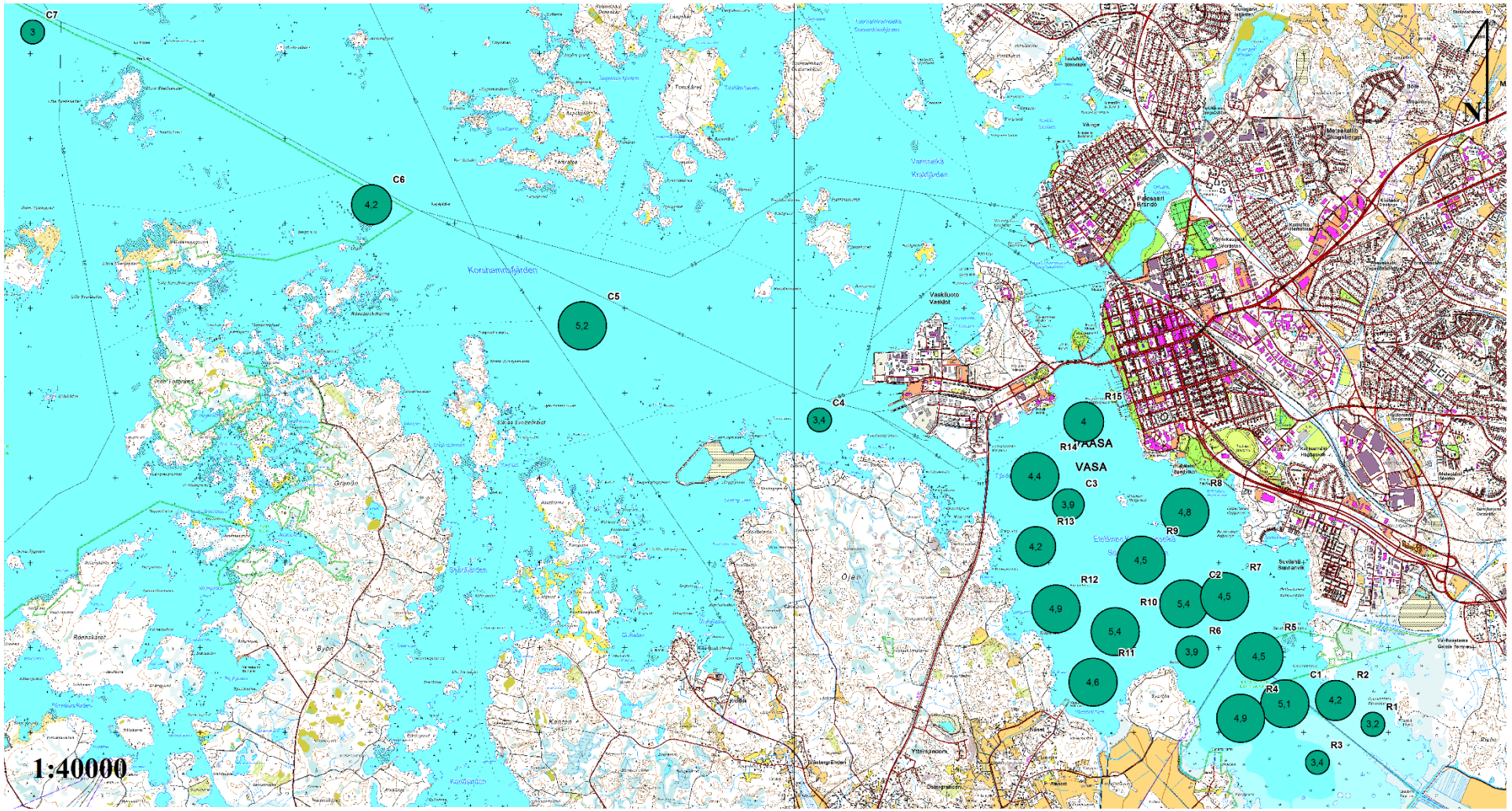
Figur 17. Halter organiskt material jämfört med metallhalter i de djupa sedimentprofilerna.

Aluminium (%), för 30-35 cm djup



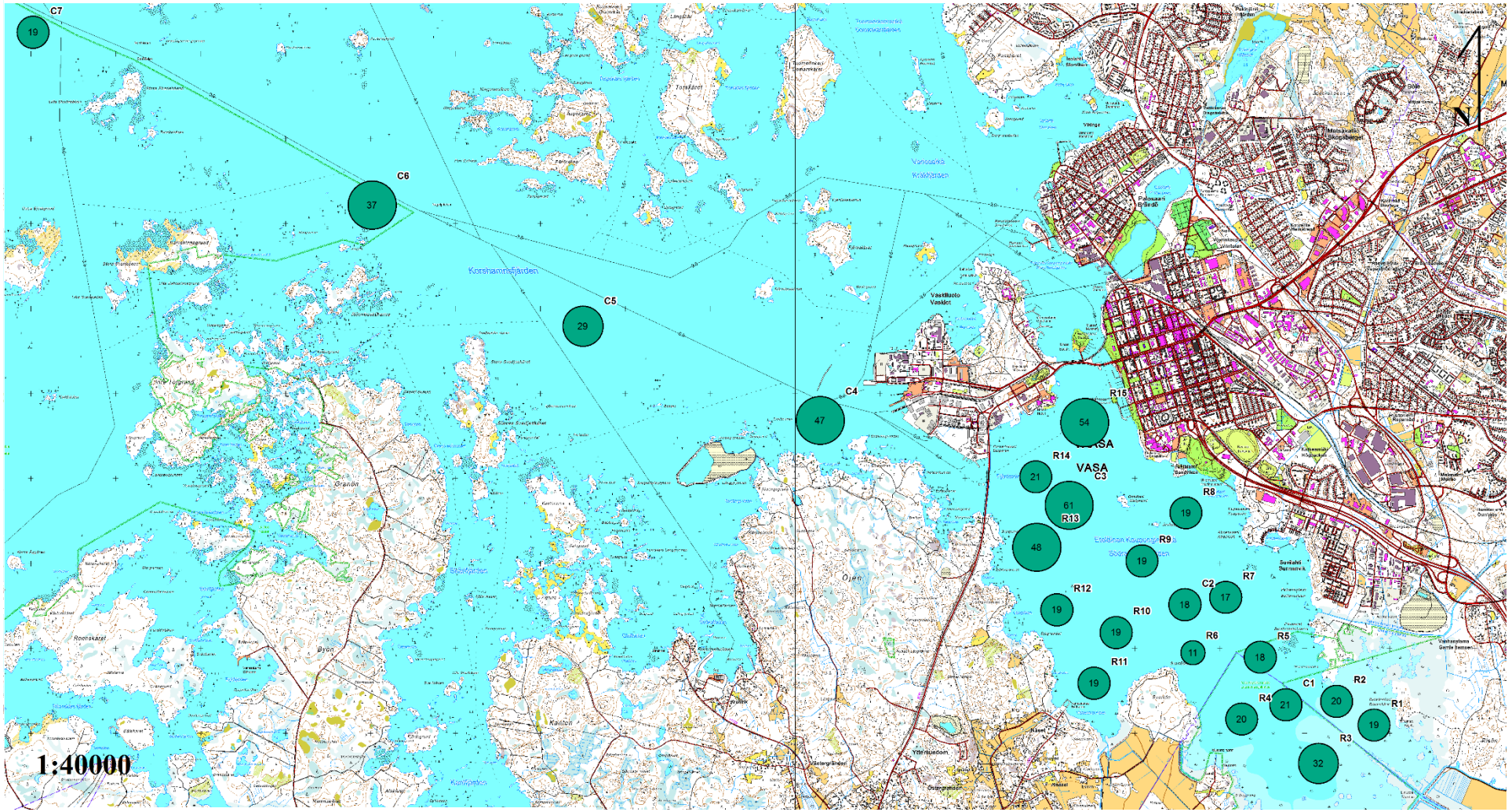
Figur 18. Aluminiumhalter i sedimentproven för 30-35 cm djup.

Järn (%), för 30-35 cm djup



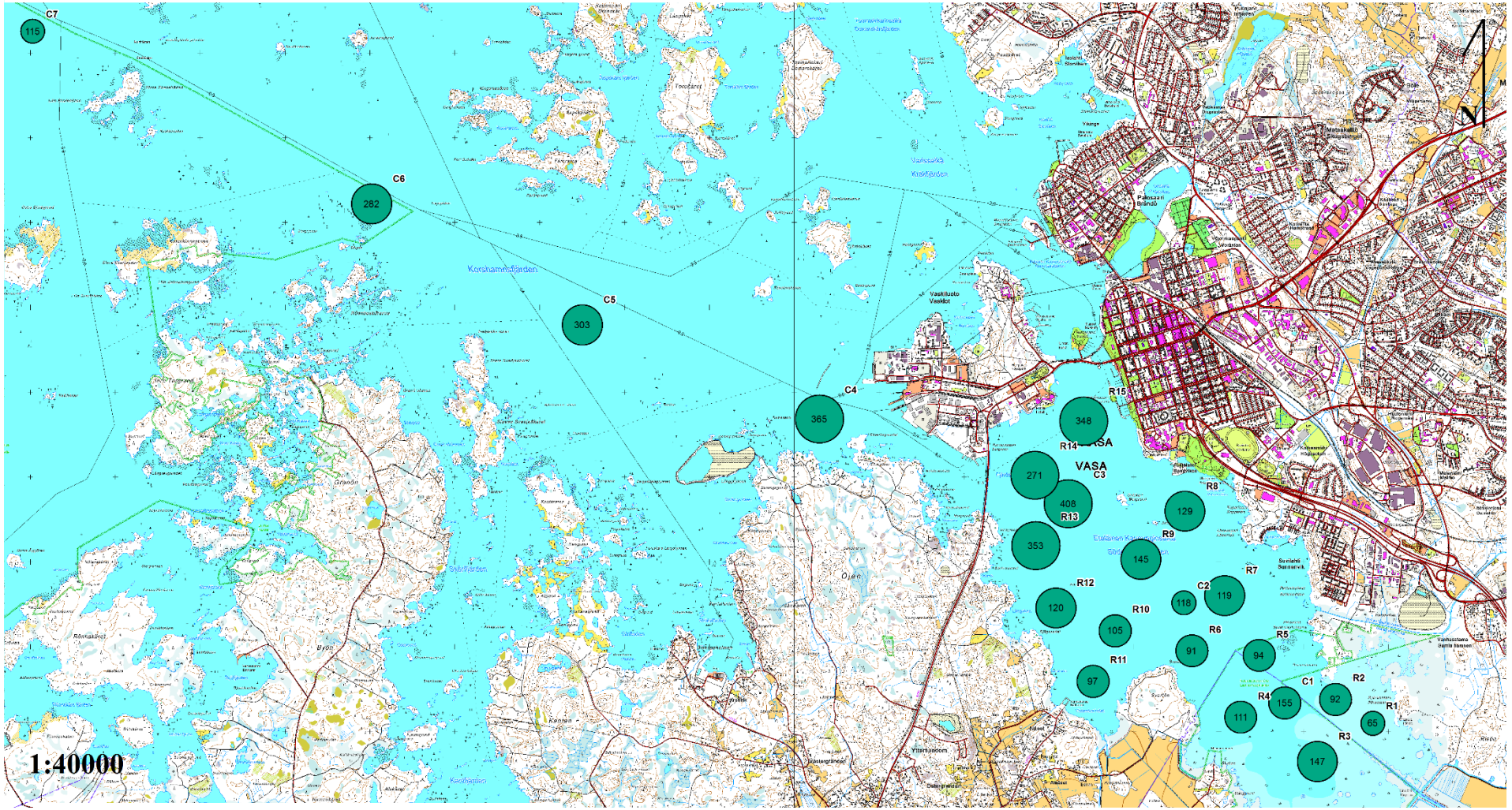
Figur 19: Järnhalter i sedimentproven för 30-35 cm djup.

Koppar (ppm), för 30-35 cm djup



Figur 20: Kopparhalter i sedimentproven för 30-35 cm djup.

Zink (ppm), för 30-35 cm djup



Figur 21: Zinkhalter i sedimentproven för 30-35 cm djup.

5. Diskussion

Målet med studien var att undersöka anrikning av metaller och aciditet i sulfidrika estuariesediment som också tar emot metallutsläpp från avrinningsområdet där oxidation av sura sulfatjordar förekommer. Hypotesen i denna avhandling var att utfällning av metaller sker så gott som genast när det sura vattnet från avrinningsområdet kommer in i stadsfjärden, vilket skulle innebära att de sulfidrika muddermassorna skulle vara anrikade på lättlösliga metaller vilket skulle innebära en miljörisk för omgivningen. Diskussionen indelas enligt analys av vattenkvalitet och sediment.

5.1 Vattenkvalitet

Utgående från data om årstidsvariationer (Tabell 1) för vattenkvaliteten kan en del trender observeras. pH och konduktivitet är lägre på våren då stora vårflöden gör att vattnet i stadsfjärden har större andel åvatten. Under sommaren stiger pH och konduktivitet med inflöde av havsvatten in i stadsfjärden. Mot hösten börjar pH och konduktivitet i stadsfjärden sjunka med ökad nederbörd varefter variablerna förblir ganska konstanta under vintern med minskat flöde från avrinningsområdet. Samtidigt kan det ses att aluminiumhalterna är höga under vårflöden, sjunker till en tredjedel under sommaren och ökar litet till hösten med ökad nederbörd. För vintern fanns det inte tillräckliga data från mätpunkterna för att få ett medianvärde.

Medianvärden för andelen åvatten inne i stadsfjärden varierar från 30-35% på våren och sommaren till ca 20 % på hösten och vintern enligt diagrammet om teoretiska blandningsförhållandet (Figur 4). Vid utloppet till havet är andelen åvatten 20 % under vår och sommar, 35 % under hösten och 10 % under vintern. Under extrema förhållanden kan dock vattnet i stadsfjärden bestå upp till 90 % av åvatten och vid utloppet till havet ca 50 % åvatten, speciellt under våren.

En utfällning av metaller påbörjas när andelen havsvatten blir tillräckligt hög. I en artikel av Nystrand m.fl. (2016) konstaterades att metallhalter för en del metaller (bl.a. aluminium, koppar, och järn) halveras redan vid ett tiotal procent havsvatten och för andra metaller (kadmium, zink, nickel, mangan) vid 20-30% havsvatten. En hög

havsvattennivå kunde även blanda in mera havsvatten i stadsfjärden medan ökad nederbörd kunde innebära att havsvatten inte kommer effektivt in i stadsfjärden. Vindarnas påverkan för området och vattnets omblandning är okänd.

Utgående från data taget 9.5.2012, kan man se att pH och konduktivitet stiger utåt mot havet, medan metallhalterna i vattnet minskar. Detta sker pga. utspädning av det metallhaltiga åvattnet med saltigt havsvatten med högre pH vilket leder till utfällning av metaller. Halterna av zink och kadmium halveras från mitten av stadsfjärden till utloppet till havet medan aluminium- och järnhalterna minskar med ca en tredjedel. Dock kan det noteras att konduktiviteten och metallhalterna är mycket högre än medianvärden för årstiden i stadsfjärden. Detta beror antagligen lägre andel åvatten i stadsfjärden och på vårflöden som för med sig mycket metaller. Liknande mönster kan ses i data taget ett par veckor senare, vid 23.5.2012, dock är metallhalterna lägre än tidigare och det fanns mera åvatten än tidigare trots samma medelflöde för båda dagarna. Nystrand m.fl. (2016) har även observerat ökade halter av metaller i vatten som rinner in i estuariet från Vörå å. När vattnet rinner in i estuariet från avrinningsområdet stiger vattnets konduktivitet och pH och det sker utspädning av vattnet, vilket leder till utfällning av metaller.

När teoretiska blandningsförhållandet kalkyleras för data kan det konstateras att mängden åvatten är högre (85 %) än medianvärdet för årstiden. Samma fenomen kan även konstateras vid utloppet till havet där halterna åvatten var mycket högre än vad medianvärdet skulle ange. Dock när percentiler granskas kan det konstateras det har förekommit liknande extrema förhållanden tidigare.

På grund av de oregelbundna provtagningstidpunkterna under alla årstider var det svårt att kunna få en helhetsbild ut ur vattendata och att kunna göra tolkningar baserat på årstidsvariationer då det inte fanns tillräckligt med mätningar från alla mätpunkter. Dessutom hade en del mätpunkter bara mätningar från vissa årstider, så det var inte möjligt att beräkna medianvärden för de önskade variablerna. Metallhalterna i vattnet har mätts bara under de senaste åren och inte alltid på samma datum mellan de olika provtagningspunkterna, vilket gör att det inte fanns mycket jämförbara data.

5.2 Sediment

Utgående från åldersbestämningsanalysen verkar sedimentet i profilen C3 vara minst påverkat av erosion. Utgående från detta kan det konstateras att kärnkraftsolyckans följder kan ses i sedimentet från ca 40-50 cm djup, varefter halterna stiger kraftigt då avrinning från avrinningsområdet transporterar mera cesiumisotoper till stadsfjärden, kanske flera år efter olyckan. I profilerna C1 och C2, där halterna stiger uppe i profilen, verkar det som om de är yngre i ålder (Joonas Virtasalo, pers. kom.). Tjernobyl-toppens varierande läge i sedimenten är antagligen beroende av erosion då vattendjupet är lågt eller eventuellt beroende av bioturbation, vindar eller is. Vid provtagningens tidpunkt hade det gått 30 år sedan olyckan och cesiumhalterna börjar stiga från ca 40-50 cm djup, vilket ger oss att sedimentationshastigheten i stadsfjärden är ca 1,5 cm per år om man antar att sedimentationen varit konstant med tiden och sedimentet inte kompakterats mycket.

Analyserna av magnetisk suskeptibilitet visar att någonting skett vid ca 80-90 cm djup i profilerna C2 och C3. I profilen C1 där de största topparna fanns redan vid ca 25 cm djup, bestod materialet mest av växtrester vilket ger ett resultat som inte borde tas i beaktande. Om man beräknar sedimentets ålder på basis av cesiumanalysen (1,5 cm sedimentation/år) kommer man fram till att toppen som syns i sedimentet är från slutet av 1950-talet. Topparna i analyserna kunde vara höga halter av mineralet greigit som är mycket magnetiskt (Timo Saarinen, pers. kom.). Tolkningen av data är beroende av om man antar att sedimentationshastigheten varit konstant, samt en del kompaktion av sedimentet skett. Ifall sedimentationshastigheten varierat eller om det inte skett någon slags kompaktion av sedimentet, kan dateringen av cesiumisotoper vara inexakt.

Skrymdensiteten och halterna av organiskt material (LOI) är stabila i profilerna C1 och C2, medan i profilen C3 är skrymdensiteten lägre i översta 82,5 cm samtidigt som halten organiskt material är mycket högre. Även utanför utloppet till havet är halterna av organiskt material högre än i de innersta delarna av stadsfjärden. Halterna sjunker utåt mot havet till samma nivå som i de innersta delarna av stadsfjärden. Det syns en korrelation mellan skrymdensiteten och halten organiskt material i sedimentprofilen C3;

där densiteten är låg är halten organiskt material hög. Skrymdensiteten ökar nedåt i sedimentprofilen till samma nivå som de andra profilerna samtidigt som halten organiskt material minskar. Liknande korrelation mellan skrymdensitet och halten organiskt material har observerats tidigare av Périé och Ouimet (2007) i terrestriala sediment.

Aciditeten i sedimenten anger om de kan anses som potentiella sura sulfatjordar. Sedimenten från 30-55 cm djup var varken sura eller innehöll liten eller ingen aciditet *in situ*, men efter en 16 veckors oxidationsperiod sjönk pH i de flesta proven under fyra förutom ett prov nära utloppet till havet där halten organiskt material var mycket högre. Även sedimenten utanför utloppet till havet hade högre pH och högre halter av organiskt material jämfört med proven i stadsfjärden, dock var resultaten inte lika entydiga. Sedimenten kan således kategoriseras som potentiella sura sulfatjordar eftersom de blev mycket sura.

Aciditeten i sedimentproverna var mycket höga efter oxidationen i hela stadsfjärden och lägre ut mot havet. Utgående från aciditetsmätningarna kan det konstateras att sedimenten blir mycket sura vilket kan leda till att mycket metaller löses upp från sedimenten. Det skulle inte vara bra att sediment av denna typ skulle utsättas för oxiderande förhållanden då det kan medföra en miljörisk. Det verkar som om det finns en direkt korrelation mellan halten organisk material och aciditet i sedimenten.

Då metallhalterna i de olika profilerna jämförs med varandra har profilen C3 högre metallhalter jämfört med C1 och C2. Då metallhalterna har börjat öka i sedimentprofilen har även en topp i mätningen av magnetisk suskeptibilitet vid samma djup observerats. Toppen som beror på en anrikning av mineralet greigit i sedimentet har ingen klar orsak. Anrikningen kunde bero på en ändring i sedimentationsmiljön.

Från metallanalyserna kan det klart ses att metallhalterna i profilen C3 är förhöjda i översta delarna av sedimentet, där även halten organiskt material i sedimentet är högre. Halterna av t.ex. aluminium, koppar, zink, nickel, litium, lantan och yttrium korrelerar mycket bra med halten organiskt material i sedimentet. Även kobolt, kadmium, strontium, bly, och molybden korrelerar någorlunda med högre halter av organiskt

material. Däremot kan det inte ses en direkt korrelation mellan järn och magnesium mot halten organiskt material. Halterna verkar vara konstanta i sedimentprofilerna. Svavelhalterna är också en del högre i hela sedimentprofilen C3 jämfört med de andra profilerna.

De ökade metallhalterna korrelerar bra med metaller som associeras med urlakning från sura sulfatjordar som observerats av Nordmyr m.fl. (2008) och Nystrand m.fl. (2016). Enligt Nystrand m.fl. (2016) adsorberar organiskt material och en del metaller i fast form (aluminium, järn och mangan) andra element, vilket kan även bevisas i denna studie då det finns starka korrelationer mellan organiskt material och metaller och metaller emellan. Sambandet mellan organiskt material och metaller kan bero på att en ökad andel av havsvatten får organiskt material att flockulera (klimpa ihop och sedimenteras) samtidigt som en utfällning av metaller sker. En annan möjlig orsak är att ökad markanvändning orsakar ökad erosion av organiskt material som sammanfaller med ökade metallutsläpp från oxidation av sulfidsediment.

Utgående från kartorna om metallernas utspridning i stadsfjärden (Figurer 18-21) kan det konstateras att aluminium-, koppar- och zinkhalterna är högst vid utloppet till havet medan järnhalterna är ganska konstanta i hela provtagningsområdet. Vattnet i stadsfjärden verkar ha tillräckligt med havsvatten oberoende av årstid eller extrema förhållanden (Tabell 1) för att en utfällning av metaller kunde ske vid mynningen till stadsfjärden. En utfällning vid mynningen kan dock inte bevisas då metallhalterna inte fördelas jämt över hela estuariet. Metallerna som tillförs stadsfjärden från avrinningsområdet anrikas i sedimenten först nära utloppet till havet. Nordmyr m.fl. (2008) och Nystrand m.fl. (2016) har dock tidigare observerat att utfällning av metaller sker genast vid åmynningen.

Nordmyr m.fl. (2008) har observerat att element som kadmium, mangan, nickel och kobolt anrikas i sediment längre utåt jämfört med aluminium, koppar, järn och zink. I denna studie konstaterades att mangan och kobolt sedimenteras längre ut i havet medan kadmium och nickel sedimenteras vid utloppet till havet. Dock är det svårt att se ett klart mönster i sedimentationen av utfällda metaller då utfällningen sker inne i stadsfjärden och sedimentationen längre ut mot utloppet till havet pga. lågt vattendjup.

Orsaken till dessa förhöjda metallhalter kan vara stora dikningsprojekt som påbörjades i avrinningsområdet i slutet av 1950-talet som pågått till slutet av 1970-talet som beskrivits av Eva-Stina Bredgård (pers. kom.). Oxidationen av sulfidrika sediment skulle ha mobiliserat metaller till stadsfjärden. En annan möjlig orsak till ökade metallutsläpp kunde vara torrläggningen av Söderfjärden, som avslutades i slutet av 1920-talet som har beskrivits av Molander och Järvinen (2008). Metallhalterna skulle ha ökat pga. oxidation av metastabila järnsulfider och pyrit från sulfidsediment som ligger i avrinningsområdet till stadsfjärden.

6. Slutsatser

Denna studie gjordes för att undersöka anrikning av metaller och aciditet i sulfidrika estuariesediment som påverkas av metallutsläpp från avrinningsområdet. Sulfidrika sediment har bildats i anaeroba förhållanden under Littorina-skedet. Sulfidsedimenten innebär en risk ifall sedimenten hamnar i oxiderande miljö, då det bildas surhet och metaller löses från sediment. Metallerna i markvattnet transporteras med nederbörd till estuarier där de fälls ut och sedimenteras. Kretsloppet kan börja om ifall dessa metallanrikade sulfidsediment utsätts för oxidation, vilket medför en miljörisk.

Hypotesen i studien var att metallerna i vattnet som tillförs stadsfjärden fälls ut och sedimenteras när vattnet når estuariet och späds ut med havsvatten som har högre pH och salinitet. Muddring av dessa sediment kunde vara en ökad miljörisk då de möjligen innehåller höga halter av lättlösliga metaller. Material som använts i studien är data om vattenkvalitet från Hertta-databasen samt sedimentprov som analyserats med olika metoder.

Sedimentanalyserna visar att vid utloppet till havet är halten organiskt material högre medan skrymdensiteten är lägre än i sedimenten inne i stadsfjärden. Det organiska materialet buffrar emot pH-sänkning, vilket gör att inkubations pH är högre där halten organiskt material är högre. Aciditeten i sedimenten är överlag höga i stadsfjärden och minskar ut mot havet. Metallerna har anrikats vid utloppet till havet och utåt, där även halten organiskt material är högre än i inre delarna av stadsfjärden.

Resultaten tyder på att metallutsläppen till stadsfjärden har ökar kraftigt efter 1950-talet, antagligen till följd av dikningsprojekt i avrinningsområdet varefter metallhalterna i sedimenten i stadsfjärden stigit under senaste tiotal år till denna dag. Utgående från vattendata verkar det finnas tillräckligt med havsvatten för att en utfällning av metaller kunde ske nära mynningen till stadsfjärden. Mynningen till Toby å och innersta delen av stadsfjärden är dock mycket grund, vilket gör att ingen sedimentation av lättlösliga metaller kan påvisas. Sedimenten transporteras längre ut i stadsfjärden till utloppet till havet där sedimentation av metaller sker.

Hypotesen om utfällning av metaller genast vid åmynningen kan således inte bekräftas medan hypotesen om sedimentation vid åmynningen kan förkastas då en anrikning av metaller inte syns i sedimenten. Sedimenten som muddrades under år 2016 innehåller inte förhöjda halter av lättlösliga metaller vilket betyder att miljöriskerna var lägre än förväntat. Detta innebär att miljöriskerna är mindre än för sedimenten vid utloppet till havet där metallerna anrikats. Muddring och deponering av muddermassor från de yttersta delarna av estuariet bör övervägas noggrant.

För studier i andra estuarier skulle det vara viktigt att göra utförlig forskning för att kunna förstå metallernas utfällning och sedimentation och miljöriskerna med sedimenten som anrikas med dessa metaller.

Erkännande

Ett tack riktas till finansiären, VIMLA-projektet (del av EU-programmet Botnia-Atlantica 2014-2020), för att ha gjort studien möjlig. Ett stor tack vill jag personligen rikta till Peter Österholm och Krister Dalhem för handledningen samt till Stefan Mattbäck och Andreas Sandfält för hjälpen med laboratoriearbetet. Jag vill även tacka Sören Fröjdö för hjälpen med behandlingen av data samt Timo Saarinen och Arto Peltola för hjälpen med provtagningen och provprepareringen. Ett tack går också till personalen på NTM-centralen i Södra Österbotten, speciellt till Anna Bonde, Eva-Stina Bredgård och Vincent Westberg för kommunikation och hjälp med data.

Jag vill även rikta en stor tack till alla mina studiekompisar som gjort studietiden till en rolig och angenäm tidsperiod i mitt liv. Till sist vill jag tacka mina föräldrar för deras odelade stöd och uppmuntran för mina studier upp till denna punkt.

Litteraturförteckning

Acme Lab. Beskrivningar för analysmetoder. Elektronisk, tillgänglig; http://acmelab.com/services/method-descriptions/soil-till-and-sediment/ Besökt 8.2.2017

Andriesse, W., Van Mensvoort, M.E.F. (2005). Acid sulfate soils: distribution and extent. I: Lal, R. (red.). *Encyclopaedia of Soil Science*, Marcel Dekker, Inc, New York, ss. 14-19.

Aromaa, J. (2010). *Selvitys ruovikkorantojen hoitomenetelmistä Vaasan hietalahdessa.* Diss. Vaasan ammattikorkeakoulu. 120 s.

Beucher, A. (2015). Spatial modeling techniques for mapping and characterization of acid sulfate soils. Diss. Åbo Akademi. 50 s.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G., Paktunc, D., Gould, W.D., Johnson, D.B. (2014). *The geochemistry of acid mine drainage.* Elsevier. 612 s.

Boman, A. (2008). *Sulphur dynamics in boreal potential and actual acid sulphate soils rich in metastable iron sulphide.* Diss. Åbo Akademi. 70 s.

Butler, I.B., Böttcher, M.E., Rickard, D., Oldroyd, A. (2004). Sulfur isotope partitioning during experimental formation of pyrite via the polysulfide and hydrogen sulfide pathways: implications for the interpretation of sedimentary and hydrothermal pyrite isotope records. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 228, ss. 495-509.

Chesworth, W. (2008). *Encyclopedia of Soil Science*. Springer Netherlands. 902 s.

Creeper, N., Fitzpatrick, R., Shand, P. (2012). A simplified incubation method using chip-trays as incubation vessels to identify sulphidic materials in acid sulphate soils. *Soil use and management*, vol. 28, ss. 401-408.

Goldhaber, M.B. (2003). Sulfur-rich sediments. I: Mackenzie, F.T. (red.). *Treatise on Geochemistry, Volume 7*. Elsevier, ss. 257-288.

Lottermoser, B. (2007). *Mine wastes - Characterization, treatment, and environmental impacts.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 400 s.

Maankamara, GTK. Elektonisk, tillgänglig; http://gtkdata.gtk.fi/maankamara/ Besökt 11.01.2017

Molander, L.L., Järvinen, C. (2008). Landskapsvårdsplan för Söderfjärden. Västra Finlands miljöcentrals rapporter, 2/2008.

Nordmyr, L., Åström, M., Peltola, P. (2007). Metal pollution of estuarine sediments caused by leaching of acid sulphate soils. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 76, ss. 141-152.

Nystrand, M.I., Österholm, P., Yu, C., Åström, M. (2016). Distribution and speciation of metals, phosphorus, sulfate and organic material in brackish estuary water affected by acid sulfate soils. *Applied Geochemistry*, vol. 66, ss. 264-276.

Ojala, A.E.K., Luoto, T.P., Virtasalo, J.J. (2017). Establishing a high-resolution surface sediment chronology with multiple dating methods – Testing ^{137}Cs determination with Nurmijärvi clastic-biogenic varves. *Quaternary Geochronology*, vol. 37, ss. 32-41.

Périé, C., Ouimet, R. (2007). Organic carbon, organic matter and bulk density relationships in boreal forest soils. *Canadian Journal of Soil Science*, vol. 88, ss. 315-325.

Rickard, D. (1997). Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25°C and 125°C: The rate equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 61, ss. 115-134.

Roos, M., Åström, M. (2005). Hydrochemistry of rivers in an acid sulphate soil hotspot area in western Finland. *Agricultural and Food Science*, vol. 14, ss. 24-33.

Sutela, T., Vuori, K-M., Louhi, P., Hovila, K., Jokela, S., Karjalainen, S.M., Keinänen, M., Rask, M., Teppo, A., Urho, L., Vehanen, T., Vuorinen, P.J., Österholm, P. (2012). Happamien sulfaattimaiden aiheuttamat vesistövaikutukset ja kalakuolemat Suomessa. Suomen ympäristö, 14/2012.

Teppo, A., Pakkala, J. (2014). *Försurningsläget i de österbottniska åarna och älvarna har försämrats.* Pressmeddelanden 2014, NTM-centralen i Södra Österbotten. Elektonisk, tillgänglig; https://www.ely-keskus.fi/sv/web/ely/-/pohjanmaan-jokien-happamuustilanne-on-huonontunut-etela-pohjanmaan-ely-keskus-#.WHXuNFwqyZY Besökt 11.01.2017

Toivonen, J. (2013). *Effects on anthropogenic and natural hydrological changes on the behavior of the acidic metal discharge from acid sulfate soils in a river- and lake system in western Finland.* Diss. Åbo Akademi. 56 s.

Västra Finlands miljöcentral (2004). Översvämningsskyddet för Toby Ås och Solf ås nedre lopp. Fnro LSU-2004-V-30(331).

Västra Finlands miljötillståndsverk (2008). Tillståndsbeslut Nr 97/2008/3. Dnr LSY-2005-Y-76. 31.10.2008, 54 s.

Åström, M., Björklund, A. (1997). Geochemistry and acidity of sulphide-bearing postglacial sediments of western Finland. *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 19, ss. 155-164.

Österholm, P., Nystrand, M. (2016). *Titratable incubation acidity for acid sulfate soil materials*. Framlades vid 8th International Acid Sulfate Soil Conference, 17–23.7.2016, Maryland, USA.

Österholm, P., Åström, M. (2004). Quantification of current and future leaching of sulphur and metals from Boreal acid sulphate soils, W. Finland. *Australian Journal of Soil Research*. vol. 42, ss. 547-551.