

Rapport

P-17-35

Oktober 2018



Förekomsten av kolloidala artefakter i tidsserierna för ytnära grundvatten i Oskarshamn

Pasi Peltola

SVENSK KÄRNBRÄNSLEHANTERING AB

SWEDISH NUCLEAR FUEL
AND WASTE MANAGEMENT CO

Box 3091, SE-169 03 Solna
Phone +46 8 459 84 00
skb.se

SVENSK KÄRNBRÄNSLEHANTERING

ISSN 1651-4416

SKB P-17-35

ID 1437576

Oktober 2018

Förekomsten av kolloidala artefakter i tidsserierna för ytnära grundvatten i Oskarshamn

Pasi Peltola, Hifab AB

Nyckelord: Kemi, Monitorering, Markvattenrör, Ytnära grundvatten, Kolloider.

Denna rapport har gjorts på uppdrag av Svensk Kärnbränslehantering AB (SKB). Slutsatser och framförda åsikter i rapporten är författarens egen. SKB kan dra andra slutsatser, baserade på flera litteraturkällor och/eller expertsynpunkter.

Data i SKB:s databas kan ändras av olika skäl. Mindre ändringar i SKB:s databas kommer nödvändigtvis inte att resultera i en reviderad rapport. Revideringar av data kan också presenteras som supplement, tillgängliga på www.skb.se.

En pdf-version av rapporten kan laddas ner från www.skb.se.

© 2018 Svensk Kärnbränslehantering AB

Sammanfattning

Denna studie beskriver och söker orsakerna till förhöjda halter av spårmetaller i tidsserier med analysresultat för ytliga grundvatten i Laxemar och Simpevarp (markvattenrör med benämningar som börjar på SSM). I fokus står tio SSM-rör med längre tidsserier (2004–2012) av vilka fyra av rören fortfarande följs upp regelbundet. Artefakterna består främst av förhöjda koncentrationer av aluminium, övergångselement samt lantanider i början av flera tidsserier (starteffekt) samt även i vissa fall vid senare tidpunkter i tidsserierna (sena artefakter). För att hitta orsaker till dessa artefakter har befintliga data från SICADA undersökts och utvärderats. Dessutom har tidigare rapporter, erfarenheter från provtagningarna, variationer i grundvattennivåer samt eventuell påverkan av pumpningar och interferenstest tagits i beaktande. Vidare har en översiktlig kemisk modellering genomförts samt en utvärdering av huruvida kvoterna mellan olika element i artefakterna liknar bentonit (som använts som tätning kring rören) eller någon jordtyp som återfinns lokalt.

Resultaten från modelleringen bekräftar att artefakterna består av kolloidalt bundna element. Granskningen av installationsbeskrivningarna för de olika SSM-rören visade att flertalet av dessa saknar en rördel (bottensump) under inloppsfilteret. Detta kan betyda att eventuellt sedimenterat material lättare rörs upp vid provtagningar, speciellt om provtagningen görs med för högt pumpflöde. Orsaken till starteffekten (förhöjda koncentrationer initialt i tidsserierna) kunde inte bestämmas. Starteffekten kan bero på den omrörande effekt som installationen av markvattenrören medför. Varken variation i grundvattennivån eller genomförda pump- och interferenstest verkar förorsaka störningar i den omfattning som observerats. Elementkvoterna antyder att kolloidhaltiga vatten uppvisar större likhet med de lokala jordtypernas kemi (framförallt torv) än med bentonit.

De viktigaste slutsatserna är att betydelsen av avsaknad av bottensump för provtagningens resultat behöver utredas och utvärderas. Efter detta kan test med olika pumpflöden under provtagningar göras för att utvärdera om detta påverkar mobiliseringen av kolloider.

Summary

This study describes and seeks the causes for artifacts found in the near surface groundwater time-series data from Laxemar and Simpevarp (SSM soil water tubes). The main focus is the 10 longer series (2004–2012) among which four tubes are still monitored. The artifacts consist mainly of elevated concentrations of aluminum, transition elements and lanthanides (REE) in the beginning of several time series (“start effect”) and also in some cases later in the series (late artifacts). In order to find the causes, the existing data in SICADA, earlier reports, user experiences, groundwater level influence and the influence of pumping and interference tests are taken into account. A chemical modeling was performed to verify the colloidal nature of water chemistry. Bentonite, used as sealing material, and local soils were also evaluated as potential colloid sources by comparing elemental factors of the various media.

The results from the modeling confirm that the artifacts consist of colloidally bounded elements. The examination of the installation reports for the soil-water tubes revealed that a bottom piece, functioning as a sedimentation space for suspended particles, is missing from most of the installed tubes. This implies that potentially settled sediment material is more easily brought into suspension at samplings, especially if a too high sampling flow rate is used. The reason for the start effect could not be established, however, it could perhaps be due to the disturbance of soil layers at drilling. Neither, the variation of the groundwater level nor the pump- and interference tests seems to cause any direct disturbances of the observed magnitude. The chemistry (element factors) of the colloidal artifacts shows greater similarity with the chemistry of the local soils, especially peat, than with bentonite.

The most important conclusion is that the missing bottom piece and its potential effects must be investigated further. After this, other tests with variable pumping speeds can be done in order to investigate the impact on colloid mobilization.

Innehåll

1	Introduktion	7
1.1	Syfte och målsättning	7
2	Material och metoder	9
2.1	Provpunkter och dataunderlag	9
2.2	Kemisk modellering	10
2.3	Jämförelsedata för bentonit- och markkemi	11
3	Resultat och diskussion	13
3.1	Installationer och provtagningar	13
3.1.1	Installationer	13
3.1.2	Provtagningar	16
3.2	Utredningar baserat på kemidata	16
3.2.1	Koncentrationen av aluminium	16
3.2.2	Modellering av aluminiumets kemi i Oskarshamn	18
3.2.3	Tidsserier med aluminium, pH och konduktivitet	18
3.2.4	Den kolloidala komponentens inverkan på andra element	21
3.2.5	Effekter av provtagning och omsättningspumpningar på artefakter	23
3.2.6	Potentiell betydelse av pH förändringar på grund av avgasning	23
3.2.7	Effekter av slugtest, pumpningar och interferenstest	27
3.2.8	Källan till kolloiderna – möjligt inslag från bentonit?	28
4	Avslutande diskussion och slutsatser	31
4.1	Förslag på nya studier	31
	Efterord	33
	Referenser	35
	Bilaga 1 Frågor som ställts till handhavande av provtagningen	37

1 Introduktion

Syftet med denna studie är att utreda förekomsten och orsakerna till vissa avvikande koncentrationer och trender för spårmetaller i analyserade tidsserier för ytnära grundvatten (SSM-provpunkter) vid Oskarshamn (Åspö, Laxemar och Simpevarp). Dessa avvikande trender antas med stor sannolikhet vara orsakade av förekomsten av kolloider.

Individuella kolloider kan vara större än molekyler, men kan inte ses med blotta ögat. Kolloider i boreala marknära vatten består av minerogena och/eller organiska suspenderade material, vanligen i storleksfraktionen $< 1 \mu\text{m}$ (1–1 000 nm). Kolloider sedimenterar inte eftersom de hålls i suspension av Brownsk rörelse. Kolloider förekommer naturligt i alla vatten och deras bildning och transport påverkas av ett stort antal faktorer som t ex själva kolloidproduktionen, salinitet, pH, flödes hastighet och elektrostatiska faktorer. Förekomsten av naturliga kolloider kan vara påverkad av externa faktorer, som t ex av människan inducerad ändring i markens pH som i sin tur påverkar andra faktorer. (DeNovio et al. 2004, Kretzschmar och Schäfer 2005.)

Vid provtagning av naturliga vatten är den vanligaste filterstorleken $0,45 \mu\text{m}$ vilket gör att kolloider vanligen passerar filtret och ingår i analysresultaten. En analys av kemiska element innebär därför inte att resultaten anger den sanna jonkoncentrationen. En analys av t ex calcium (Ca) är inte per automatik detsamma som en analys av verkligt löst calcium (Ca^{2+}), såvida man inte specifikt analyserat just jonkoncentrationen (med jonselektiva metoder). Denna problematik är något som man ofta behandlar på ett relativt sätt eller t.o.m. förbiser helt eftersom utredningen av den kolloidala respektive lösta fraktionen är både kostsamt och tidskrävande för många element. Problematiken tillför även ytterligare dimensioner till svar på enkla frågor om kemisk sammansättning av vatten. I vissa sammanhang där total elementtransport är av betydelse, t ex transporten av föroreningar, kan det dock vara så att den totala koncentrationen ska innehålla alla tänkbara elementformer, inklusive kolloidala fraktioner.

Eftersom kolloider delvis är av minerogent ursprung har det visat sig att vissa kemiska element direkt indikerar förekomsten av kolloider. Sådana element är t ex aluminium i lermineral (Degueldre et al. 1999) samt järn och löst organiskt kol (Riise et al. 2000). Detta betyder att alla element som bildar eller adsorberas på lermineral eller organiska kolloider kan ingå i kolloidala artefakter.

Vid all provtagning och analys finns åtminstone tre faktorer som kan påverka analysresultaten och som bör undvikas. Dessa faktorer är i princip självklara men i praktiken alltid utmaningar i varje enskilt fall. Den första faktorn är direkt kontamination. Den andra är att undvika skapandet av artificiella trender i tidsserier, vilket kan ske t ex vid byte av analysinstrument, provtagningsteknik eller analysstandarder, vilket för SKB:s del diskuteras av t ex Nilsson (2005). Den tredje faktorn är att man önskar producera resultat utan att påverka själva provtagningsmediet (här grundvatten) på ett okontrollerat sätt, t ex en störning av provtagningsmediets naturliga tillstånd. Detta är i princip omöjligt att undvika helt eftersom vattnets naturliga kemi påverkas i samband med att man borrar hål, installerar rör och pumpar upp vatten. Frågan är snarare hur stor omfattningen av störningen blir och om denna störning är kontrollerbar och hanterbar.

1.1 Syfte och målsättning

I denna rapport behandlas förekomsten av artefakter i analysresultat för tidsserier (2003–2012) från ytnära grundvatten (SSM-rör) i Oskarshamn (figur 2-1). Dessa artefakter består primärt av förhöjda koncentrationer av aluminium, övergångselement och lantanider samt avvikande mönster i början av tidsserierna (starteffekt) och enstaka senare artefakter. De huvudsakliga avsikterna med studien är att:

- 1 Gå igenom befintliga installationsbeskrivningar av samtliga 42 SSM-markvattenrör med kemidata i Oskarshamn med avsikt att jämföra installationerna med SKB:s gällande metodbeskrivningar.
- 2 Utföra en utvärdering av analysdata för speciellt aluminium, men även övergångsmetaller och lantanider, i befintliga kemidata från SSM-rör i Oskarshamn, med fokus på 10 längre tidsserier i syfte att beskriva och tolka artefakter i tidsserierna, samt om möjligt finna orsaken till dessa artefakter.
- 3 Ge förslag på vidare åtgärder baserat på erhållna resultat.

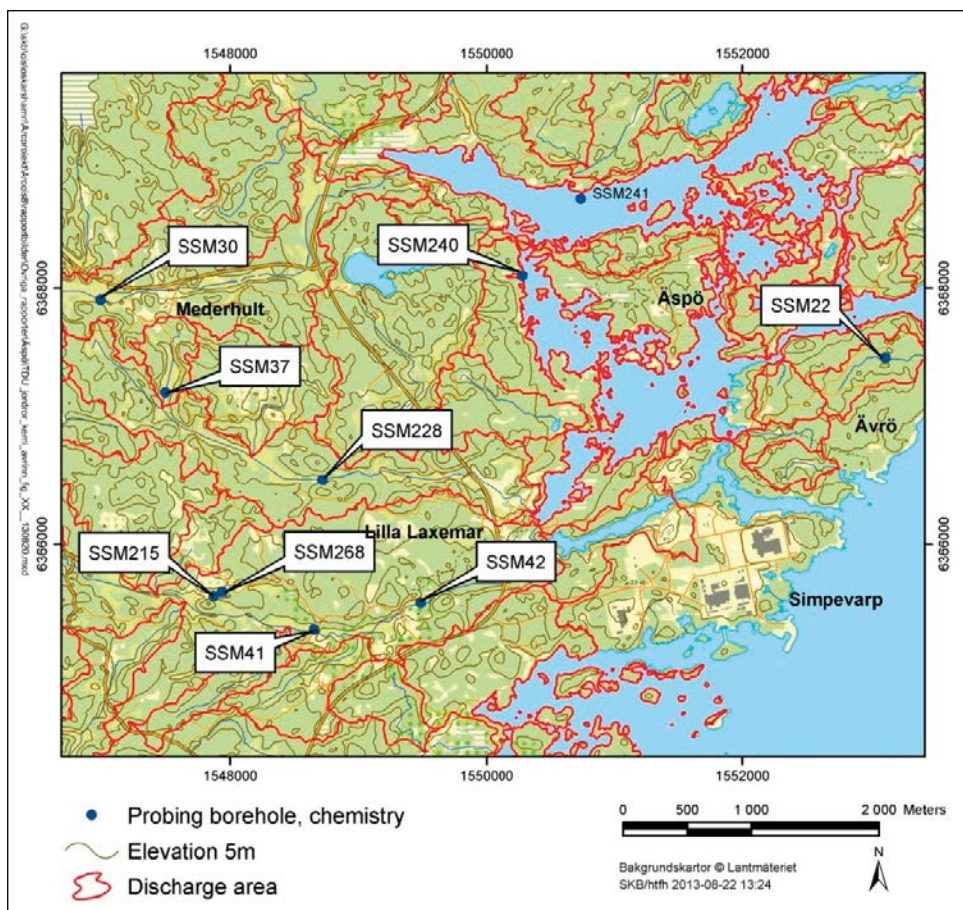
2 Material och metoder

2.1 Provpunkter och dataunderlag

Studien begränsar sig materialmässigt till befintliga data från SKB:s databas SICADA (2003–2012), SKB:s rapporter och metodbeskrivningar samt diskussioner med personal vid Äspölaboratoriet under projektets gång (maj 2013 till februari 2014). För projektet beställdes alla kemi- och grundvattennivådata gällande samtliga SSM-rör från Oskarshamn (dataleverans Sicada_13_040). Beställningen omfattade data inrapporterade fram till och med december 2012. Totalt omfattar det erhållna datasetet från SICADA information från 66 markvattenrör (SSM-punkter), av vilka 42 har ett eller flera prov med kemidata (åtminstone någon parameter utöver pH och konduktivitet) och 24 punkter har i princip enbart pH och konduktivitet (figur 2-1). Fokus ligger på markvattenrör med kemidata i längre tidsserier nämligen SSM000022, SSM000030, SSM000037, SSM000041, SSM000042, SSM000215, SSM000228, SSM000240, SSM000241, SSM000268 (figur 2-2). Begränsningen till dessa längre serier beror på att de ingår i pågående provtagnings- och analysprogram, eller att de har fleråriga tidsserier sedan tidigare med avseende på kemiska variabler. För att förenkla nomenklaturen anges markvattenrören här efter utan nollor (SSM22 osv). För jämförelser beställdes även markvatten-data från Forsmark (dataleverans Sicada_13_048). Rapporterna där installationsbeskrivningarna beskrivs finns listade i figur 3-3.



Figur 2-1. Lokalisering av samtliga 42 SSM-rör med vattenkemidata omfattande fler parametrar än pH och konduktivitet. På kartan finns dessutom SSM17 och 19, som förutom pH och konduktivitet enbart har var sin HCO_3^- analys och därför utelämnades i utredningen.



Figur 2-2. Lokaliseringen av 10 SSM-rör med vattenkemidata i längre tidsserier. Rör SSM241 är placerad i havssediment nordost om SSM240. De bruna och röda isolinjerna anger höjdkurvor respektive lokala avrinningsområden.

Som indikator för kolloider används främst aluminium, vars förekomst i kolloidal form i naturen är välkänd, men komplex, se t ex Neal et al. (2011) eller Degueldre et al. (1999). Förekomsten av kolloider är nära förknippat med det vanliga problemet med filtrering av vattenprov, och vad som kan anses vara löst, se t ex Horowitz et al. (1996). Vanligen definierar man den fraktionen som passerar ett filter med porstorleken 0,45 μm , som den lösta fraktionen, även om kolloider av olika slag kan passera filtret. Detta skapar problem, t ex i samband med elementens potentiella toxicitet, där de verkligt lösta jonerna oftast är de mest reaktiva och giftiga, framförallt jämfört med hårt komplexbundna element.

För att utvärdera detaljer i provtagningen så har en frågelista (bilaga 1) skickats ut till ansvariga för provtagningskampanjerna i både Oskarshamn och Forsmark.

2.2 Kemisk modellering

För att undersöka förekomstformer av aluminium valdes två prov inom samma pH-intervall men med mycket kontrasterande aluminiumkoncentration för kemisk modellering. Det ena provet var från rör SSM39 med pH 6,24 och Al = 7350 $\mu\text{g/l}$ (SKB prov nr 7750) och det andra provet var från rör SSM34 med pH 6,92 och Al = 58 $\mu\text{g/l}$ (SKB prov nr 7754). Modelleringen utfördes med Visual MINTEQ 3.0 (Gustafsson 2012). Analysen beaktade utfällning av typiska mineral som till exempel gibbsit, ferrihydrit, götit samt bindning till löst organiskt kol (DOC). Avsikten med modelleringen var att förklara vattenkemin utan att göra antagandet om förhöjda halter oorganiska kolloider.

2.3 Jämförelsedata för bentonit- och markkemi

En jämförelse av grundvattnets kemi med de huvudsakliga material som finns i anslutning till installationerna skulle eventuellt kunna visa på kolloidernas ursprung. De material som finns, förutom relativt inerta material i installationerna, är omgivande jordlager men även den tillförda sanden (kornstorlek 0,4–0,8 mm) och bentonitlera (Volclay SG40) för tätning. I samtliga installationer i Oskarshamn har Volclay SG40 använts, dels som tätning kring rörets övre del, dels ovanför filtret och sandfyllningen, detta för att förhindra ytvatten att rinna ned längs röret (se figur 3-1 och 3-2). Sanden som har använts är grov och i princip större än filtrets maskvidd (0,3 mm) och kan därför bortses ifrån, vilket betyder att vattnets kemi främst kan jämföras med markkemin och bentoniten. För studien hittades inga kemiska analyser på SG40, men däremot omfattande analyser på MX80 som enligt uppgift ska vara kemiskt lik SG40 (Svensson D 2013, personligt meddelande).

För att jämföra kemin i mark, vatten och bentonit användes primärt kvoter mellan olika element istället för koncentrationer. Detta på grund av de vitt skilda matriserna som gör att specifika koncentrationer saknar relevans. I samtliga fall användes samma enheter och i förekommande fall omräknades oxider till elementkoncentrationer. Urvalet av element varierade beroende på vilka analysdata som var tillgängliga för olika prov (olika analyspaket och varierande detektionsgränser). De element som ingick i jämförelsen var Al, Cu, Co, Sr, Ba, Zr.

Jämförande material hämtades för markkemins del från Sohlenius och Hedenström (2008) där följande data användes från Laxemar och Simpevarp (angivna tabeller från nämnda rapport): morän (<63 µm, XRF analys) tabell 6-17 (medelvärde av 20 analyser); morän (<63 µm kungsvattenlakning) tabell 6-16 (medelvärde av 15 analyser); lera (HNO₃ lakning) tabell 6-20 (medelvärde av 9 analyser); gyttja (<2 mm, HNO₃ sam totallakning) tabell 6-23 (medelvärde av 36 analyser); torv (osiktat, HNO₃ lakning) tabell 6-24 (medelvärde av 5 analyser).

För bentoniten användes analysresultat av referensprov (det vill säga de prov som ej genomgått experiment) som presenterats i Karnland et al. (2011): bulkanalys tabell 8-5 (medelvärde av 3 analyser); fraktion <2 µm tabell 8-6 (medelvärde av 3 analyser); 5 storleksfraktioner i tabell 8-7 (<2 µm, 1–2 µm, <1 µm, 0,2–1 µm, <0,2 µm). Dessutom användes bulkanalysen från Åkesson et al. (2012), tabell 3-5 (medelvärde av 3 analyser), se vidare i avsnitt 3.2.8.

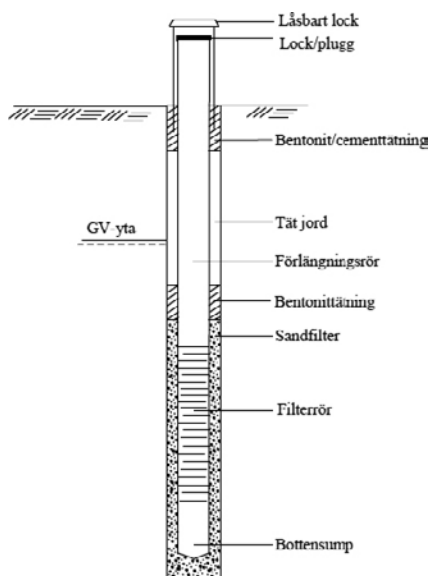
3 Resultat och diskussion

3.1 Installationer och provtagningar

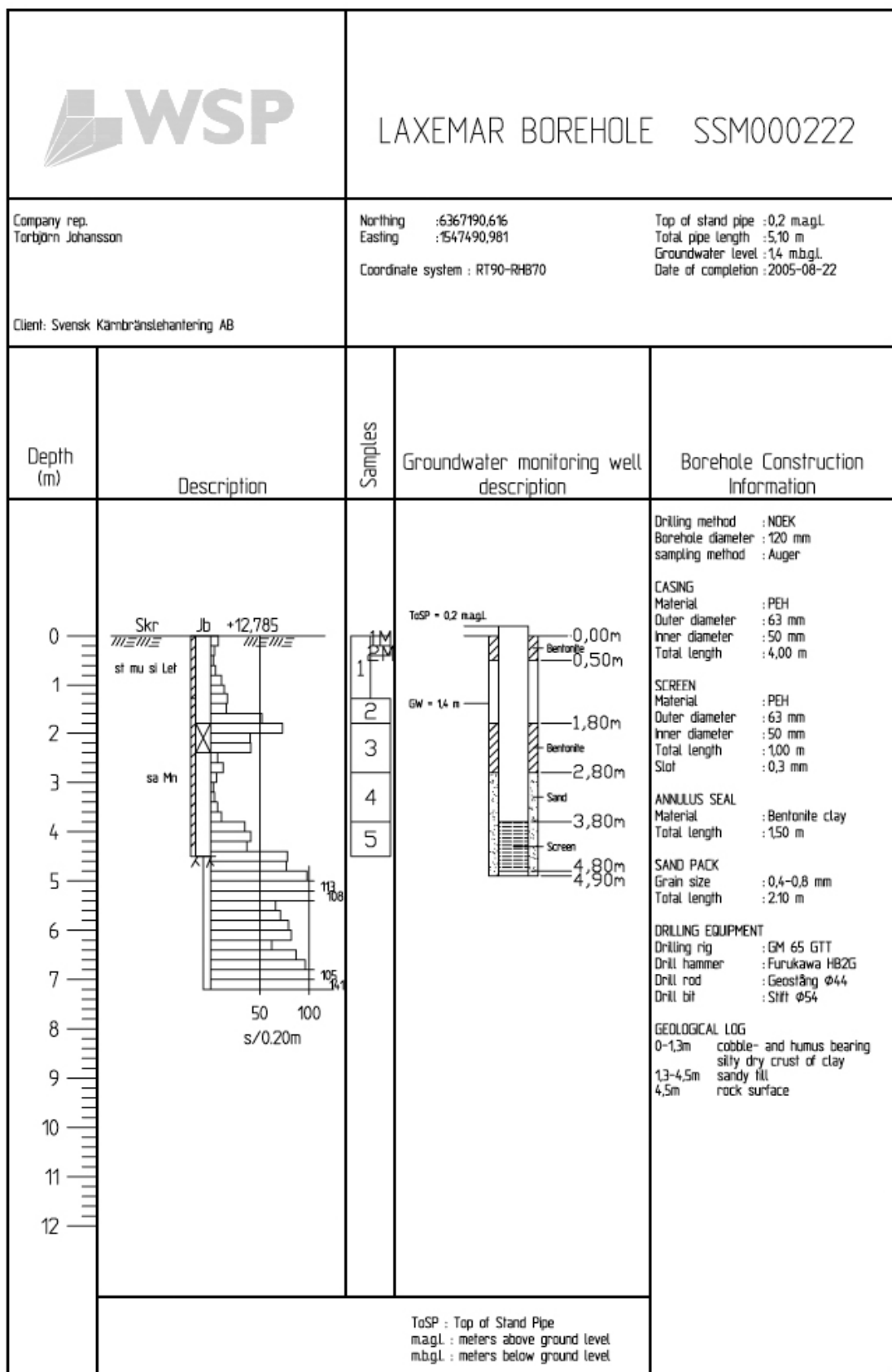
3.1.1 Installationer

I installationsrapporterna anges att installationerna följer de riktlinjer som SKB angivit i "Metodbeskrivning för jordborrning" (SKB MD 630.003). Detta avser version 1.0 från 2002. Den nu aktuella versionen är 2.0 från 2011 och således senare än alla rör som diskuteras i denna rapport. Metodbeskrivningen innehåller detaljer om rörinstallationens mått och hur dessa ska installeras samt vilka faktorer som ska beaktas i arbetet med avseende på utrustning och genomförande. Nedan jämförs specifikationerna i metodbeskrivningen och vad som presenterats i installationsrapporterna.

En betydande och systematisk skillnad mot metodbeskrivningen är att enbart fyra av 42 rörbeskrivningar (se tabell 3-1 samt figur 3-1 och 3-2) anger att en 30 cm lång rördel som bottensump installerats under filterdelen. För två rör anges den till 20 cm och för de övriga till 10 cm (eventuellt motsvarande borrhuvudets längd). Funktionen av denna rördel, kallad bottensump, anges vara "För att minska problemen med inströmning av finsediment i filterröret bör en bottensump anordnas, vilket innebär att en ca 30 cm lång rördel sätts nedanför filterröret." (SKB MD 630.003). Denna avvikelser från metodbeskrivningen får antas vara verklig (och är relativt lättkontrollerad) men orsaken till avvikelserna har inte framkommit under arbetets gång. De senast installerade rören SSM260–268 (2006) anger att en sådan sump installerats (Morosini et al. 2007). Vid en genomgång av motsvarande installationsbeskrivningar i Forsmark, kunde det noteras att samtliga dessa har en sump på 0,5–1,0 m angivet.



Figur 3-1. Illustration av markvattenrör (grundvattenrör) från "Metodbeskrivning för jordborrning" (SKB MD 630.003).



Figur 3-2. Exempel på typisk installation av markvattenrör för ytnära grundvatten samt information om jordlagerföljd, borrhjup m.m. Djup, filtrets längd samt längder av tillförd sand och bentonit varierar mellan olika markvattenrör.

Tabell 3-1. Parametrisering av 42 markvattenrör innehållande kemidata från Oskarshamns platsundersökning. För exempel och bättre överblick jämför SSM30 i tabellen med Figur 1-3. Ett streck (-) anger att det inte finns relevant information att presentera. NOEK avser installation med temporärt skydds rör och auger där en öppen borrh används. Med NOEK minskar risken för "ras" samt bättre kontroll vid införsel av filtersand och bentonittätning.

Jordör	Installation	1:a analys	Slug tests	Längd (m)	Screen längd (m)	Bentonit (nedre delen till fall två zoner) (m)	Sand (nedre delen till screen slut) (m)	Screen (m/m)	Bentonit/Screen (m/m)	Avstånd mellan bentonit och screen (m)	Screen start djup (m)	Screen slut djup (m)	Jordart under bentoniten (grov (-sand), fin (-silt) eller blandat)	Gv via vid installation >500 mg/l (m)	Al överlag	Sumpens längd (m)	Övrig återfylnad inkl ev övre bentonit-plugg	Starteffekt ja/nej, eller - ej relevant	Glapp mellan ja/nej, eller - ej relevant
SSM1	2002-10-08	2003-04-22	Auger	2005-11-01	2,2	1	0,5	NA	0,5	0,8	1,2	2,2	fin	0,40	-	-	-	-	-
SSM2	2002-10-08	2003-04-22	Auger	2005-11-01	2,1	1	0,5	NA	0,5	0,7	1,1	2,1	fin	0,60	-	-	-	-	-
SSM5	2002-12-12	2003-04-22	Grävd	2005-11-01	1,3	1	0,5	NA	0,5	0	2,6	4,6	blandat	1,40	-	-	-	-	-
SSM8	2003-12-08	2004-03-23	NOEK	2004-02-18	4,7	2	0,6	3,3	0,5	2	2,6	3,6	blandat	0,20	ja	0,1	0,0	nej	ja
SSM9	2004-01-29	2004-04-05	NOEK	2004-02-23	3,7	1	0,4	3,5	0,5	2,2	2,6	3,6	blandat	1,30	-	0,1	0,0	-	-
SSM10	2003-12-05	2004-03-23	NOEK	2004-02-18	2,5	1	0,5	1,8	0,5	0,9	1,4	2,4	blandat	0,30	ja	0,1	0,0	-	ja
SSM11	2004-01-29	2004-04-05	NOEK	2004-02-23	2,9	2	0,5	2,3	0,5	0,3	0,8	2,8	blandat	1,15	-	0,1	0,0	-	-
SSM12	2004-01-22	2004-03-23	NOEK	2004-02-20	5,8	1	0,9	3	0,5	3,8	4,7	5,7	blandat	0,60	ja	0,1	0,0	-	ja
SSM14	2003-12-09	2004-03-23	NOEK	2004-02-23	2,3	1	0,8	1,2	0,5	0,4	1,2	2,2	blandat	0,60	ja	0,1	0,0	-	ja
SSM16	2003-12-12	2004-03-23	NOEK	2004-02-20	2,6	1	0,6	1,5	0,5	0,9	1,5	2,5	grov	1,30	ja	0,1	0,0	-	ja
SSM18	2003-12-11	2004-03-23	NOEK	2004-02-19	2,9	1	0,6	1,5	0,5	1,2	1,8	2,8	fin	0,25	ja	0,1	0,0	-	ja
SSM20	2004-01-20	2004-03-23	NOEK	2004-02-18	2,6	1	0,5	1,5	0,5	1	1,5	2,5	blandat	0,40	ja	0,1	0,0	-	ja
SSM22	2004-01-13	2004-03-23	NOEK	2004-02-19	6,7	2	0,5	1,5	0,5	4,1	4,6	6,6	blandat	0,23	nej	0,1	0,0	ja	ja
SSM24	2003-12-16	2004-03-25	NOEK	2004-02-19	3,35	1	0,45	2,2	0,5	1,8	2,25	3,25	blandat	0,70	ja	0,1	0,0	-	-
SSM26	2003-12-17	2004-03-25	NOEK	2004-02-19	3,9	2	0,5	2,5	0,5	1,3	1,8	3,8	blandat	0,20	ja	0,1	0,0	-	-
SSM27	2004-06-28	2004-09-28	NOEK	2004-09-30	4,9	2	1,4	3,5	0,5	1,4	2,8	4,8	fin	1,40	ja	0,1	0,0	nej	nej
SSM29	2004-06-08	2004-09-27	Auger	2004-09-27	6,6	2	3,5	3	0,5	2	2,8	3,8	blandat	0,40	ja	0,1	0,0	ja	ja
SSM30	2004-09-10	2004-09-27	NOEK	2004-09-28	3,9	1	0,8	3	0,5	2	4,8	3,8	blandat	0,40	nej	0,1	0,0	ja	nej
SSM31	2004-06-10	2004-09-09	NOEK	2004-09-27	3,5	1	2	1,5	0,5	0,4	2,4	3,4	blandat	0,60	ja	0,1	0,0	nej	nej
SSM34	2004-06-16	2004-09-14	Auger	2004-09-29	3,6	1	2	1,5	0,5	0,5	2,5	3,5	blandat	0,50	nej	0,1	0,0	nej	nej
SSM35	2004-06-09	2004-09-23	NOEK	2004-09-30	3,6	1	2	1,5	0,5	0,5	2,5	3,5	blandat	0,50	ja	0,1	0,0	-	ja
SSM37	2004-06-22	2004-09-16	NOEK	2004-09-28	3,75	1	1,65	2	0,5	1	2,65	3,65	grov	1,30	nej	0,1	0,0	ja	nej
SSM39	2004-06-21	2004-09-09	NOEK	2004-09-28	4,5	2	1,9	2,5	0,5	0,5	2,4	4,4	grov	3,00	ja	0,1	0,0	ja	ja
SSM40	2004-06-14	2004-09-09	Auger	2004-09-29	2,2	1	0,6	1,5	0,5	0,5	1,1	2,1	blandat	0,20	ja	0,1	0,0	nej	nej
SSM41	2004-07-07	2004-09-23	NOEK	2004-09-28	3,3	2	0,7	2,5	0,5	0,5	1,2	3,2	fin	1,20	ja	0,1	0,0	nej	ja
SSM42	2004-06-17	2004-09-23	NOEK	2004-09-28	4,3	2	1,7	2,5	0,5	0,5	2,2	4,2	blandat	1,50	nej	0,1	0,0	ja	ja
SSM215	2004-12-06	2007-01-10	NOEK	2005-11-01	3,8	2	1,2	2,5	0,5	0,5	1,7	3,7	blandat	0,60	ja	0,1	0,0	nej	ja
SSM224	2005-09-06	2005-09-15	NOEK	2005-11-02	16,7	1	1	2	0,5	1	15,6	16,6	grov	1,55	nej	0,1	13,6	nej	nej
SSM226	2005-09-14	2005-09-20	NOEK	2005-11-03	4,9	1	1,2	1,6	0,5	0,6	3,7	4,7	blandat	1,60	ja	0,2	1,9	nej	nej
SSM227	2005-09-14	2005-12-09	Auger	2005-11-03	1,4	1	0,3	1	0,5	0	0,3	1,3	blandat	1,40	ja	0,1	0,0	ja	nej
SSM228	2005-09-19	2005-12-13	NOEK	2005-11-03	6,1	1	2,2	4,6	0,5	1	5	6	grov	2,00	nej	0,1	1,8	ja	nej
SSM230	2005-09-21	2005-12-13	NOEK	2005-11-03	4,7	1	1,7	2	0,5	1	3,6	4,6	grov	4,20	nej	0,1	0,9	ja	nej
SSM238	2006-02-21	2006-03-14	NOEK	2006-03-16	11,5	1	9,8	1,7	0,5	0,6	10,4	11,4	fin	0,00	nej	0,1	0,0	-	nej
SSM239	2006-02-22	2006-03-14	NOEK	2006-03-16	4,2	1	2,5	1,6	0,5	0,6	3,1	4,1	blandat	0,20	ja	0,1	0,0	-	nej
SSM240	2006-02-23	2006-03-15	NOEK	2006-03-16	5,1	1	3,5	1,5	0,5	0,5	4	5	blandat	0,00	nej	0,1	0,0	-	nej
SSM241	2006-02-15	2006-12-13	NOEK	2006-03-15	32,6	1	31	1,5	0,5	0,5	31,5	32,5	blandat	0,00	nej	0,1	0,0	nej	ja
SSM242	2006-02-07	2006-02-16	NOEK	2006-03-16	17,6	1	16,1	1,5	0,5	0,4	16,5	17,5	blandat	0,00	nej	0,1	0,0	nej	ja
SSM260	2006-10-25	2007-03-20	NOEK	2006-11-13	8,6	2	0,5	2,5	0,5	0,5	6,4	8,4	blandat	5,50	nej	0,2	5,4	ja	ja
SSM261	2006-10-24	2007-03-20	NOEK	2006-11-14	9,5	1	0,5	1,6	0,5	0,5	8,2	9,2	blandat	7,50	ja	0,3	7,2	-	ja
SSM262	2006-10-30	2007-03-22	NOEK	2006-11-14	14,1	3	0,5	3,5	0,5	0,5	10,8	13,8	blandat	10,10	nej	0,3	9,8	-	ja
SSM263	2006-11-02	2007-03-22	NOEK	2006-11-14	7,6	2	0,5	2,5	0,5	0,5	5,3	7,3	blandat	4,50	ja	0,3	4,3	-	ja
SSM268	2006-11-15	2007-01-10	NOEK	2006-11-16	3,1	1	0,5	1,8	0,5	0,5	1,8	2,8	blandat	0,85	ja	0,3	0,8	nej	ja

3.1.2 Provtagningar

Informationen om provtagningarna baseras på de uppgifter jag fått för detta arbete (se frågelista i bilaga 1). Enligt erhållna svar provtas samtliga rör i Oskarshamn med samma metodik och utrustning. Innan provtagning omsätts 3–5 rörvolym, vilket är en typisk rekommendation för den här typen av installationer. Pumpen som används har sitt intag i botten och dess pumphastighet kan inte regleras. Detta medför att det förutom risken att röra om eventuellt sediment i botten på röret även finns en risk att detta material direkt sugts upp av pumpen. Sedan början av 1990 talet har ett mycket stort antal studier behandlat flödes hastighetens inverkan på provtagningen. Dessa har visat att det är önskvärt att hålla lågt flöde (ca 500 ml/min eller lägre) samt att provta direkt vid filterdjupet utan att hela rörvolymen nödvändigtvis omsätts (se sammanfattande studie av McCarthy och McKay 2004 som hänvisar till bl.a. Puls och Powell 1992, Backhus et al. 1993, samt Puls och Barcelona 1996). Detta för att undvika kraftiga vattenrörelser i samband med provtagningen. För att utreda om kraftiga vattenrörelser påverkar kan man utföra s.k. ”stresstest”, se avsnitt 4.1. Detta förklarar dock inte nödvändigtvis starteffekten, som överlag verkar vara en avklingande effekt. Däremot kan pumpningsproceduren tillsammans med avsaknad av bottensump vara den direkta orsaken, till artefakterna senare i tidsserierna (se avsnitt 3.2.3. och 3.2.5).

3.2 Utredningar baserat på kemidata

3.2.1 Koncentrationen av aluminium

Mediankoncentrationen för samtliga aluminiumanalyser (n=269) i Oskarshamns SSM-rör är 488 µg/l, den maximala koncentrationen är 11 100 µg/l och 90:e percentilen 3 450 µg/l. I Forsmark (n=215) är medianen i motsvarande SFM rör 32 µg/l (max 904 µg/l och 90:e percentilen 124 µg/l). Mediankoncentrationen av aluminium i Oskarshamns SSM-rör är således ca 15 gånger högre än den i Forsmark, och 90:e percentilen ca 28 gånger högre. Det bör dock påpekas att pH överlag är ca 0,6 pH-steg lägre i Oskarshamn, vilket kan förklara en del av nivåskillnaderna. I tabell 3-1 framgår i vilka rör som mer än hälften av analyserna har en aluminiumkoncentration på 500 µg/l eller mer. I 23 rör är aluminiumkoncentrationen således överlag över 500 µg/l och i 13 rör är aluminiumkoncentrationen överlag under 500 µg/l. För 5 SSM-rör finns för få prov eller för få aluminiumanalyser för en bedömning.

För att avgöra om och i vilken utsträckning aluminiumkoncentrationen kan anses förhöjt görs här en kort utredning som fokuserar på förhållanden i Sverige och Fennoskandien. Vid de flesta analyser används en filtrering med 0,45 µm filter. I denna fraktion finns således stora organiska molekyler, flockar, lermineral m.m. som passerar filtret. Detta betyder att ifall sådant material finns i vattnet eller suspenderas kommer de att ingå i analysen vilket medför en osäkerhet vid alla jämförelser. Utöver detta är aluminium generellt pH-känsligt där de teoretiskt dominerande faserna vid pH 4,5–6 är AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ och $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ och vid pH-värden på 5 och lägre dominerar den verkligt lösta formen Al^{3+} (Dobbs et al. 1990). Vid pH-värden över 6 ökar förekomsten av $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Detta betyder i praktiken att kemin för aluminium till viss del är förutsägbar men även potentiellt mycket komplex. Jämförelserna nedan får därför tolkas med försiktighet.

I jordbrunnar i sydöstra Sverige (”Region C”, n=386) är mediankoncentration av aluminium 60 µg/l och den 90:e percentilen är 250 µg/l (SGU 2013). Den lösta koncentrationen av aluminium (Al^{3+}) är överlag lågt (ca 100 µg/l eller lägre) vid pH-värden som ligger över 5,5 (SGU 2013), men detta är något som inte verkar ha analyserats i detalj utan enbart anges som en rimlig nivå.

Aluminiumkoncentrationer i ytligt grundvatten (jordhorisonter) i Sverige har tidigare undersökts av bl.a. Cory et al. (2007) och Löfgren och Cory (2010). I båda dessa studier har fokus varit på kemiska variationer och processer i markprofiler och proven har tagits med lysimetrar och piezometrar. I studien från Västerbotten (Cory et al. 2007), studerades markprofiler i en transekt ned mot ett vattendrag på en sträcka av några tiotals metrar och den totala aluminiumkoncentrationen i markvattnet ökade från < 100 µg/l i högre liggande mineraljord till koncentrationer på nära 3 000 µg/l i den ripariska zonen (organiska jorden) nära vattendraget. I den senare studien (Löfgren och Cory 2010) studerades tre lokaler från Västerbotten i norr till Småland i söder. Resultaten visar att den totala aluminiumkoncentrationen i markvatten i mineraljorden är nära 2 000 µg/l. De nämnda studierna skiljer sig avseende provtagningsteknik och även till viss del avseende lokaliseringen av provpunkterna i terrängen. En gemensam faktor är dock att filtreringen tillåtit kolloider att passera till analys (studierna behandlar även speciering av aluminium med ytterligare metoder, men dessa behandlas inte här eftersom motsvarande metoder inte använts av SKB). Det är även viktigt att beakta att det maximala pH-värdet i dessa båda studier är betydligt lägre än medianvärdet (pH 6,69) för de undersökta SSM-rören i Oskarshamn.

Rör / Rapport med Installation	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
SSM1 / P-03-80	3										
SSM2 / P-03-80	3										
SSM5 / P-03-80	3										
SSM8 / P-04-121	3	5	5	5							
SSM9 / P-04-122	3				1 (5 st)						
SSM10 / P-04-121	3	5	5	5							
SSM11 / P-04-122	3				1 (5 st)						
SSM12 / P-04-121	3	5	5	5							
SSM14 / P-04-121	3	5	5	5			5	5	5	5	5
SSM16 / P-04-121	3	5	5	5							
SSM18 / P-04-121	3	5	5	5							
SSM20 / P-04-121	3	5	5	5							
SSM22 / P-04-121	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SSM24 / P-04-121	3	5	5	5					5	5	5
SSM26 / P-04-121	3	5	5	5							
SSM27 / P-04-317	5			5	5	5					
SSM29 / P-04-317	5			5	5	5					
SSM30 / P-04-317	5			5	5	5	5	5	5	5	5
SSM31 / P-04-317	5			5	5	5	5	5	5	5	5
SSM34 / P-04-317	5			5	5	5	5	5	5	5	5
SSM35 / P-04-317	5			5	5	5	5	5	5	5	5
SSM37 / P-04-317	5			5	5	5	5	5	5	5	5
SSM39 / P-04-317	5			5	5	5	5	5	5	5	5
SSM40 / P-04-317	5			5	5	5	5	5	5	5	5
SSM41 / P-04-317	5			5	5	5	5	5	5	5	5
SSM42 / P-04-317	5			5	5	5	5	5	5	5	5
SSM215 / P-08-58						1(11(2st))					
SSM224 / P-06-121				5	5	5					
SSM226 / P-06-121				5	5	5					
SSM227 / P-06-121				5	5	5					
SSM228 / P-06-121				5	5	5					
SSM230 / P-06-121				5	5	5					
SSM238 / P-06-248				5	5	5					
SSM239 / P-06-248				5	5	5					
SSM240 / P-06-248				5	5	5					
SSM241 / P-06-248				5	5	5					
SSM242 / P-06-248				5	5	5					
SSM260 / P-07-91						5					
SSM261 / P-07-91						5					
SSM262 / P-07-91						5					
SSM263 / P-07-91						5					
SSM268 / P-07-91						1(11(2st))					

- Grå zon anger månaden för installation
- Siffror anger analysklass 3 eller 5
- Räm anger månad för sluttest
- Gult fält anger förekomst av starteffekt/artefakt för de längre tidserierna där detta kanmat observeras), OBS! Starteffekter börjar sannolikt från första analys, men dessa analyser har gjorts otillgängliga i SICADA vid kvalitetsanalysen
-Rött fält anger pump/interferenstest

Figur 3-3. Översikt över de 42 SSM markvattenrören med kemianalyser. De 10 längre serierna är markerade med fetstil. Se textruta för förklaring.

3.2.2 Modellering av aluminiumets kemi i Oskarshamn

Resultatet av modelleringen med Visual Minteq finns presenterad i tabell 3-2. Modelleringen visar att båda proverna är kraftigt övermättade med avseende på aluminium och järn, vilket tyder på att någon form av Al- och Fe-kolloider (organiska eller oorganiska) förekommer i vattnet. De aktuella DOC-koncentrationerna är dock inte höga nog för att kunna binda till sig så stora mängder Al och Fe som har uppmätts i dessa prover utan organiska kolloider tycks kunna svara för högst några procent av specieringen. Baserat på lösligheten för Al och Fe i dessa vatten verkar mer än 95 % av metallerna vara bundna till oorganiska kolloider. Vid sidan av förmodad förekomst av oorganiska kolloider utgör organiska kolloider den huvudsakliga formen för aluminium i rör SSM34, medan SSM39 även innehåller rikligt med aluminium-fluorid komplex. Därmed verifieras den väntade förekomsten av oorganiska kolloider, vilket även påvisats av Rönneback et al. (2008). Rönneback et al. konstaterade att markvattnet i Oskarshamn har en hög koncentration av kolloidbundna element (REE, Fe och Al) som till stor del antagligen inte var bundna till organiska komplex (kolloider). Andelen verkligt löst aluminium kan antas vara något högre vid lägre pH-värden, men sammantaget antas kolloidala faser dominera samtliga vattenprov och således även de rapporterade aluminiumkoncentrationerna från SSM-rör i Oskarshamn.

Tabell 3-2. Resultat från modellering i Visual Minteq med avseende på aluminium och järn i två vattenprov. Förekomst av aluminium och järn anges i procent av den lösta fasen.

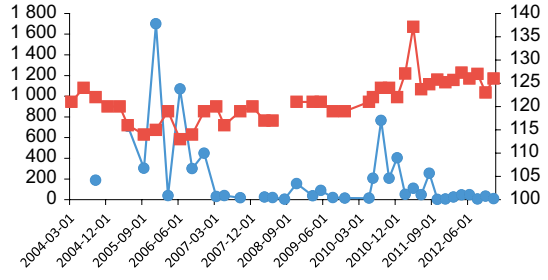
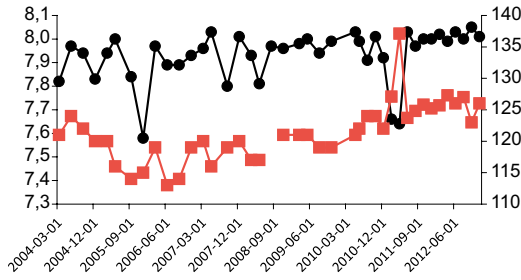
Element	Specierad kemisk form	SSM34 [% av löst fas]	SSM39 [% av löst fas]
Fe ⁺³	/FA2FeOH(aq)	99,984	99,905
	/FA2Fe ⁺ (aq)	0,015	0,087
Al ⁺³	AlOH ⁺²	0,016	0,066
	Al(OH) ₂ ⁺	0,462	0,476
	Al(OH) ₃ (aq)	1,352	0,311
	Al(OH) ₄ ⁻	6,283	0,283
	AlF ⁺²	0,031	1,96
	AlF ₂ ⁺	0,142	34,53
	AlF ₃ (aq)	0,023	19,434
	AlF ₄ ⁻		0,53
	AlH ₃ SiO ₄ ⁺²		0,017
	/FA2AlOH(aq)	89,705	37,432
/FA2Al ⁺ (aq)	1,981	4,952	

3.2.3 Tidsserier med aluminium, pH och konduktivitet

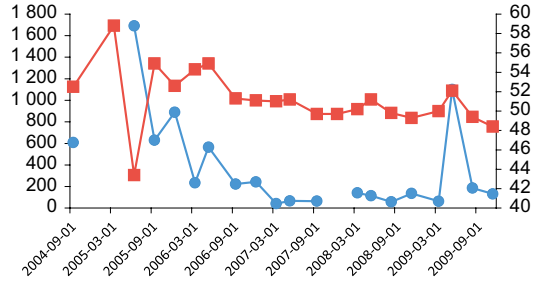
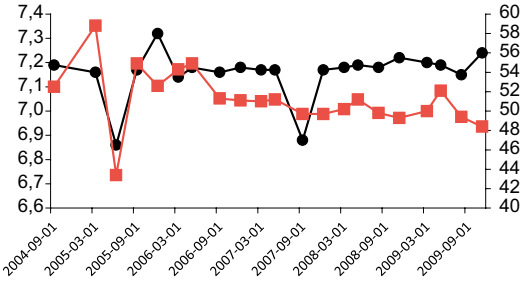
I figur 3-4 redovisas tidsserier för de 10 markvattenrören med längre tidsserier. För flertalet markvattenrör kan en utdragen starteffekt (initialt höga koncentrationer som sedan sjunker; sjunkande trend) observeras och senare i tidsserien återfinns koncentrationstoppar högt över bakgrunds-nivån. Exemplet visar följande:

- Det finns en starteffekt efter installationen av markvattenröret. Denna effekt består i månader och upp till år för något rör.
- Koncentrationen av aluminium kan anses vara mycket hög eller extremt hög då den uppnår flera mg/l. De höga koncentrationerna motsvaras inte av en sänkning av pH eller en förhöjning av konduktiviteten (där förhöjningen även skulle bero på andra mobiliserade element), vilket skulle vara väntat om aluminiumjoner var den dominerande formen.
- De förhöjda aluminiumkoncentrationerna som förekommer i ett flertal rör vid skiftet 2008/2009 beror på en okänd faktor (t ex naturlig variation/händelse, inducerat av provtagning eller annan störning, se Ericsson (2010)).
- Med tanke på punkterna A–C är det idag svårt, om inte omöjligt, att veta något om den naturliga koncentration och variationen av kolloider och de relaterade kemiska elementen i dessa markvattenrör. Resultatens värde är dock svårt att avgöra rakt av, för förekomsten av kolloider kan även, åtminstone potentiellt, avslöja fysiska och/eller hydrokemiska processer i marken, givet att kausala kopplingar kan preciseras.

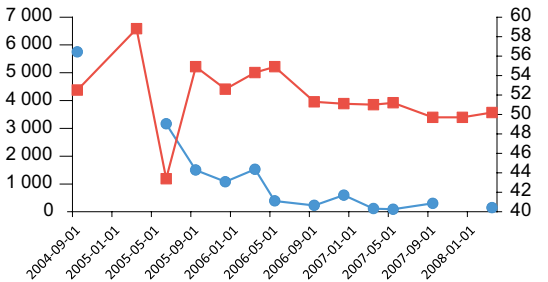
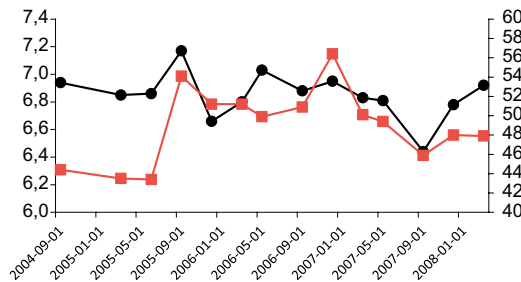
SSM22



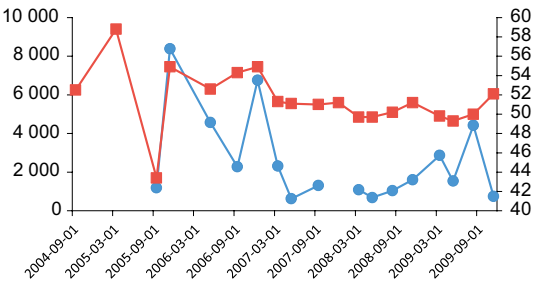
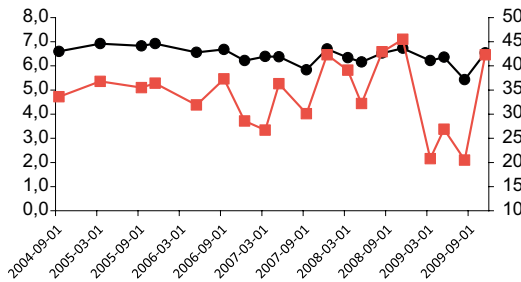
SSM30



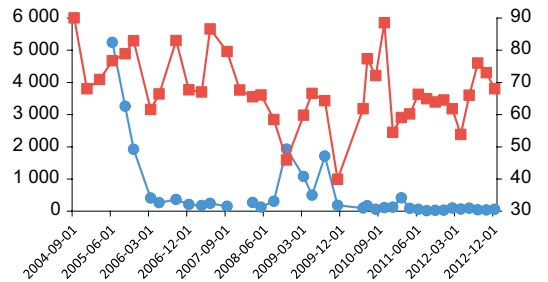
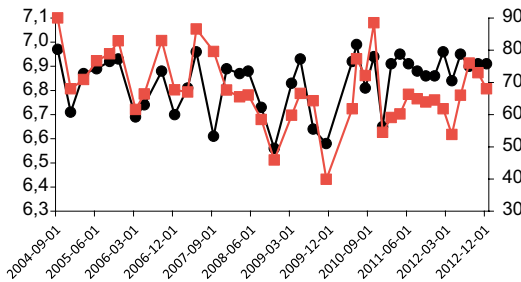
SSM37



SSM41



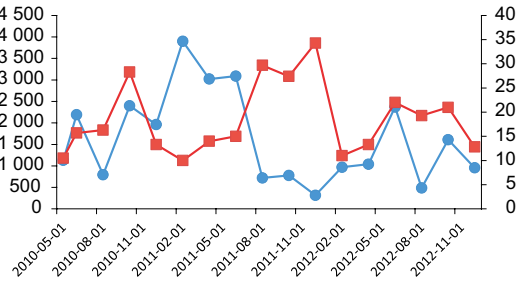
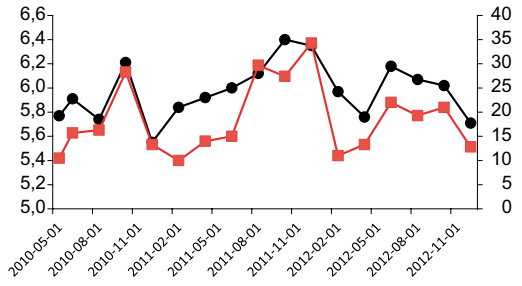
SSM42



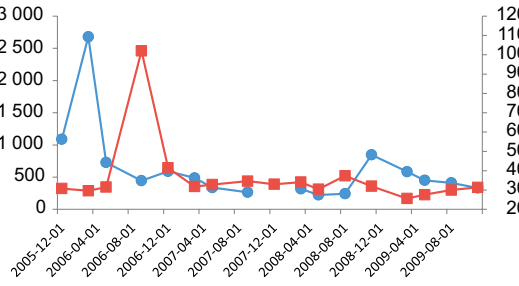
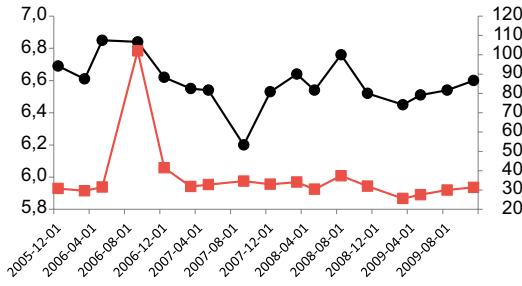
● pH ■ Konduktivitet ms/m ● Aluminium µg/l ■ Konduktivitet ms/m

Figur 3-4. Diagram med pH och konduktivitet, samt aluminium och konduktivitet mot datum för märkrör i Oskarshamn med data i långa tidsserier. Resultat från märkrören SSM22, -30, -37, -41, -42, -315, -228, -240, -241 samt -268. Figuren fortsätter på nästa sida.

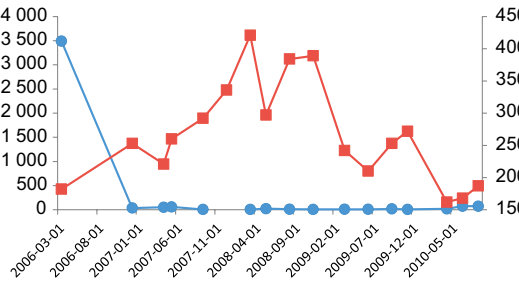
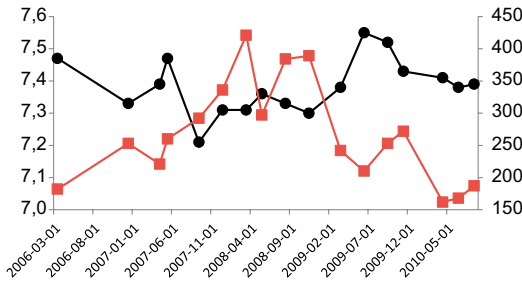
SSM215



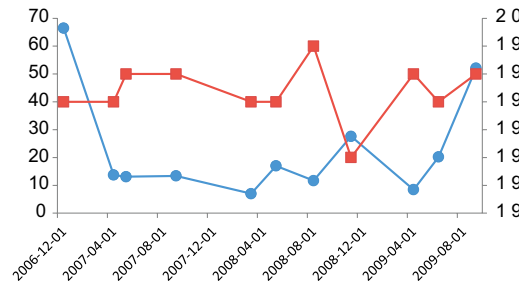
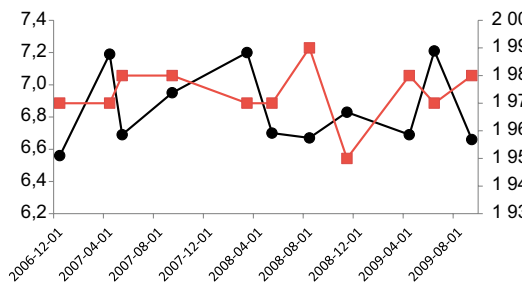
SSM228



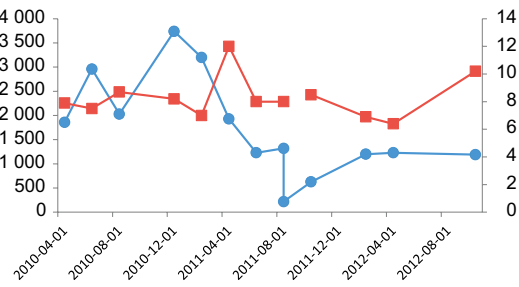
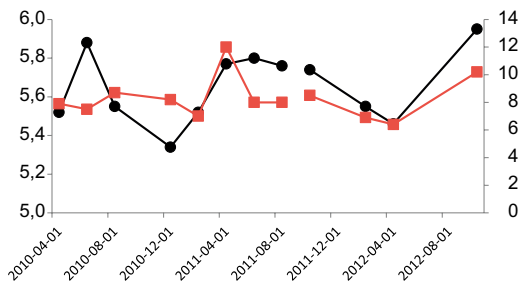
SSM240



SSM241



SSM268



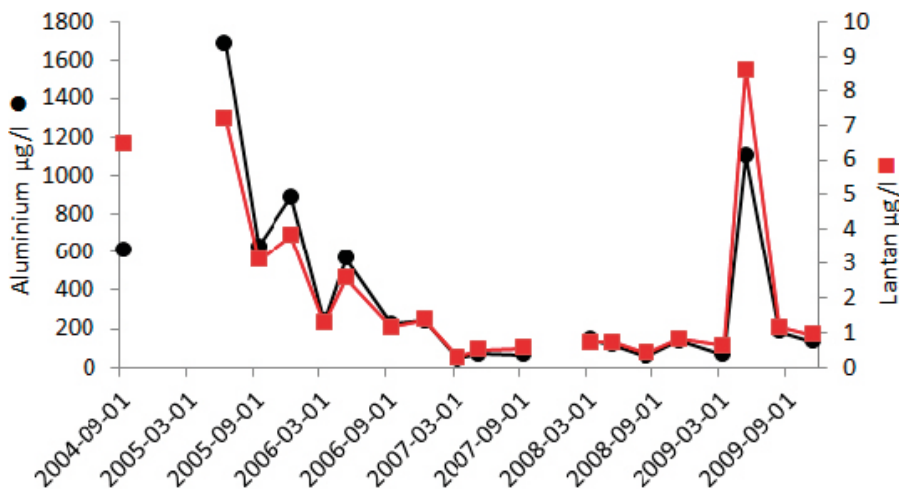
● pH ■ Konduktivitet ms/m

● Aluminium µg/l ■ Konduktivitet ms/m

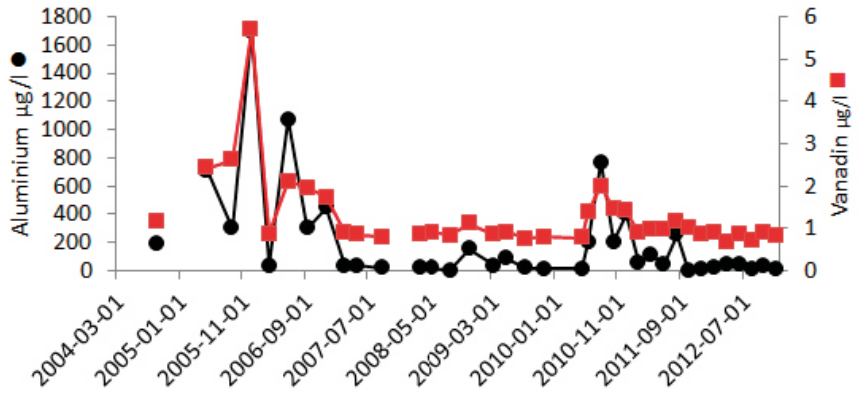
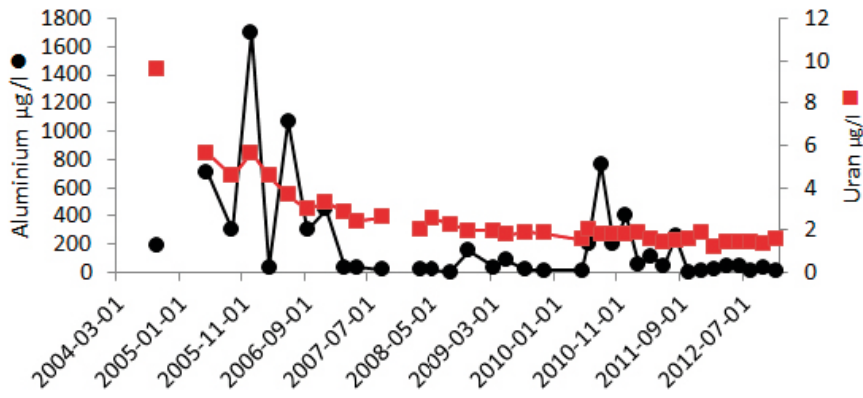
Figur 3-4. Fortsättning från föregående sida.

3.2.4 Den kolloidala komponentens inverkan på andra element

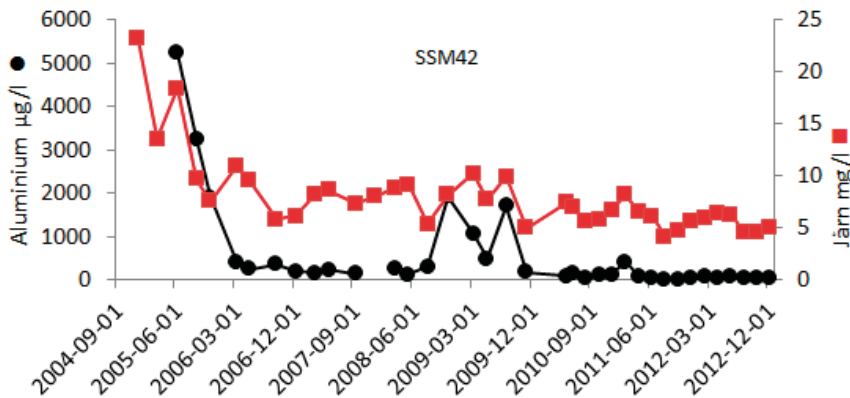
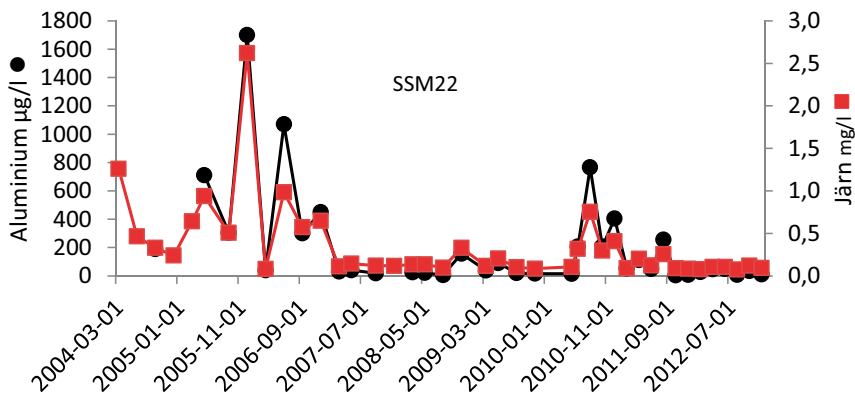
För samtliga markvattenrör med data i långa tidsserier jämfördes aluminium grafiskt med övriga spårmetaller. En sådan jämförelse ger en indikation om vilka andra kemiska variabler som påverkas eller styrs av samma kolloider som aluminium. I jämförelsen har främst starteffekten samt eventuella senare artefakter använts som indikator och enbart visuellt starka samband har beaktats. I de flesta fall finns en stark samvariation mellan aluminium och flera övergångsmetaller och lantanider (se exempel i figur 3-5). Vilka övergångsmetaller som är påverkade varierar dock från rör till rör. I vissa fall finns även samvariation med de organiska/biologiska parametrarna, främst POC (partikulärt organiskt kol), PON (partikulärt organiskt kväve) och Ptot (total fosfor). För en del element finns enbart en tydlig koppling till starteffekten men inte till senare artefakter (se exempel i figur 3-6). Vissa spårmetaller är ibland, i vissa rör, starkt kopplade till den kolloidala komponenten och ibland inte. Exempel på detta är t ex Fe i rör SSM22 och SSM30, men motsvarande koppling observerades inte i rör SSM42. Detta indikerar att starteffekten och senare artefakter eventuellt har en elementspecifik variation eller att starteffekten kan bero på flera olika faktorer. T ex är både järn och uran (figur 3-6 och 3-7) redoxkänsliga element vilket kanske kan inverka på avsaknaden av sena artefakter. Därtill har vissa element tydliga koncentrationstoppar som inte är kopplade till aluminium, vilket antyder att de inte består av kolloider eller att de består av kolloider av något annat slag. Sammantaget betyder detta att spårmetallkoncentrationerna, i alla fall de höga koncentrationerna, är starkt styrd av kolloidala komponenter, framför allt i den utdragna starteffekten men även när det gäller senare artefakter. Den sammantagna betydelsen av detta kan vara en överskattning av koncentrationen av ett stort antal element. Den sena artefakten (vars orsak inte kunnat klarläggas helt, se kapitel 4) visar även att potentiellt störande kolloidala fraktioner kan förekomma i tidsserierna även efter att starteffekten planat ut, vilket skapar en latent osäkerhet så länge orsakerna och/eller de mer exakta kausala processerna är okända.



Figur 3-5. Exempel från SSM30 på stark samvariation mellan Al och La både för starteffekten och den senare artefakten.



Figur 3-6. Exempel från SSM22 på samvariation mellan Al och U samt Al och V. För U förekommer ingen artefakt, vilket det gör för V. Därtill är starteffekten mindre uttalad för U.



Figur 3-7. Exempel på samvariation mellan Al och Fe i SSM22 och SSM42. Markröret SSM42 visar ingen artefakt för Fe.

3.2.5 Effekter av provtagning och omsättningspumpningar på artefakter

I figur 3-8 redovisas dygnsvisa minimivärden för grundvattennivån i respektive markvattenrör. Genom att presentera minimivärdet så framträder, dels grundvattenytans variation över tiden (vars värden i sig inte varierar så mycket varje dygn och avspeglar den generella grundvattennivån), dels den kortvariga effekt (minuter till dagar) som omsättningspumpningar och provtagningar har på grundvattennivån. I figurerna är observerade starteffekter och senare artefakter angivna med röda markeringar. Ur diagrammen i figur 3-8 kan man utläsa att det sker en betydande sänkning vid omsättning och provtagning i samtliga rör förutom i rören SSM228, -241 och -268. Vidare verkar varken starteffekterna eller de senare artefakterna sammanfalla med dessa sänkningar av grundvattennivåerna. Dock är det kanske fortfarande möjligt att den allmänt höga aluminiumhalten skulle kunna vara åtminstone delvis beroende på relativt kraftiga pumpningar, men själva artefakterna verkar inte vara det. Det tredje som kan observeras är att flera rör saknar både starteffekt och artefakter. Framförallt SSM241 och SSM268 är sådana rör. I den senare så finns en stor variation i vattennivån utan att några tydliga artefakter kan observeras. Det kan dock påpekas att aluminiumkoncentrationen i detta rör är generellt hög.

Puls och Barcelona (1996) m.fl. rekommenderar att grundvattennivån hålls så oförändrad som möjligt vid provtagning (gärna mindre än 15 cm avsänkning) för att undvika störningar, t ex i form av kolloidmobilisering.

Från mätningarna i figur 3-8 framgår att sådana förändringar (dvs > 15 cm) av grundvattennivån är vanliga vid provtagning och sker i flera rör. Detta sannolikt mest beroende på omsättningen av rören, snarare än själva provtagningen. Vilken eventuell inverkan dessa avsänkningar har, eller inte har, på olika parametrar är oklart och även om de indirekt kan kopplas till artefakterna. Varken trender i grundvattennivåer eller upprepade avsänkningar i samband med provtagning verkar sammanfalla med artefakterna.

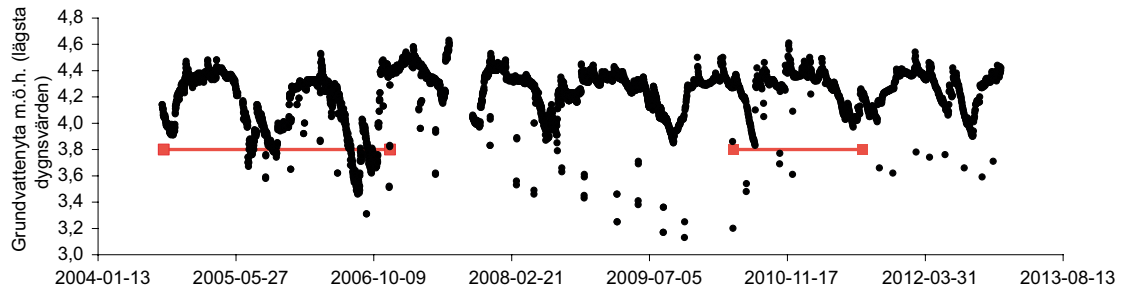
Provtagningsrutinerna har förändrats från det att provtagningarna påbörjades. Fram till december 2010 omsattes rören ena dagen och vattenprovet togs följande dag. Från och med februari 2011 sker dock omsättning och provtagning samma dag så att omsättning direkt övergår i provtagning. Tidpunkten för ändringen i provtagningsprocedur sammanfaller inte med de senare artefakterna. Detta visar eventuellt att de nya procedurerna åtminstone inte skapat ytterligare störningar.

Enligt erhållna uppgifter (Micke Borgiel, 2014-02-03) genomförs provtagningen i Forsmark med motsvarande omsättningsvolym (jämför avsnitt 3.1.2), men så att filterdelen inte blottas, dvs pumphastigheten är individuellt anpassad för respektive rör, dock max 1 l/min, så att kraftiga vattenrörelser undviks.

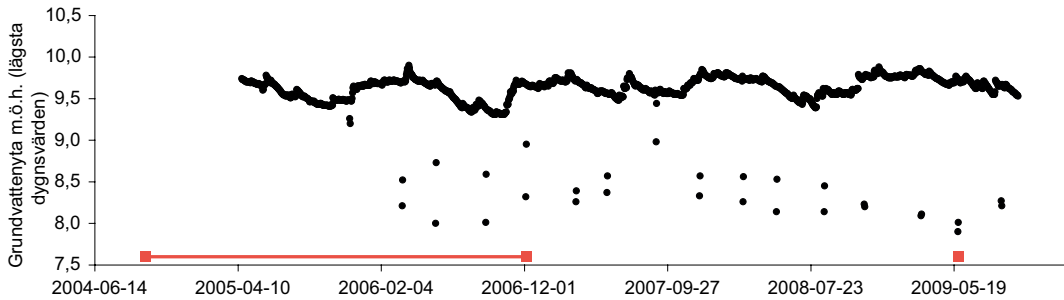
3.2.6 Potentiell betydelse av pH förändringar på grund av avgasning

Markvatten kan vara övermättat på CO₂ på grund av det högre partialtrycket som kan råda djupare i marken. Vid provtagning är det möjligt att partialtrycket sänks vilket leder till att kolsyresystemet förskjuts och pH höjs (Neal et al. 2012). En pH-höjning leder i sin tur till att mättnadsindex för mineral förskjuts vilket påverkar fällningar och således även kolloider i vatten (figur 3-9). Därför granskades 76 provpar där pH-mätningar gjorts både i fält och på laboratorium (och där de senare utförda laboriemätningarna kanske har utsatts för mer avgasning). Denna granskning har främst som avsikt att uppmärksamma effekten av förändrat gstryck. En avgasning kan ju även ske utanför själva provtagningen, t ex beroende på hydrologin.

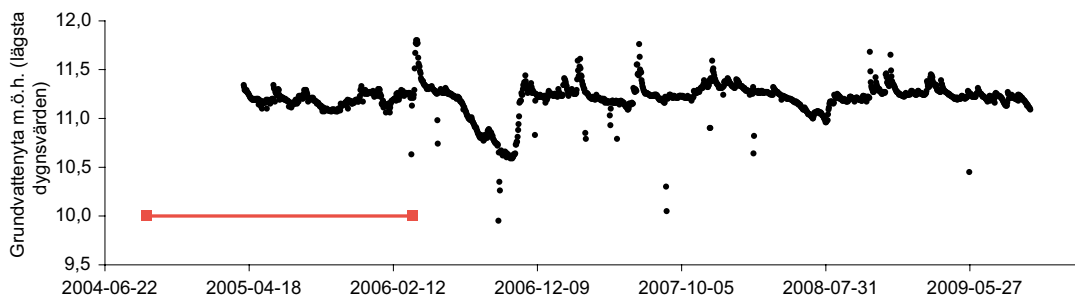
SSM22



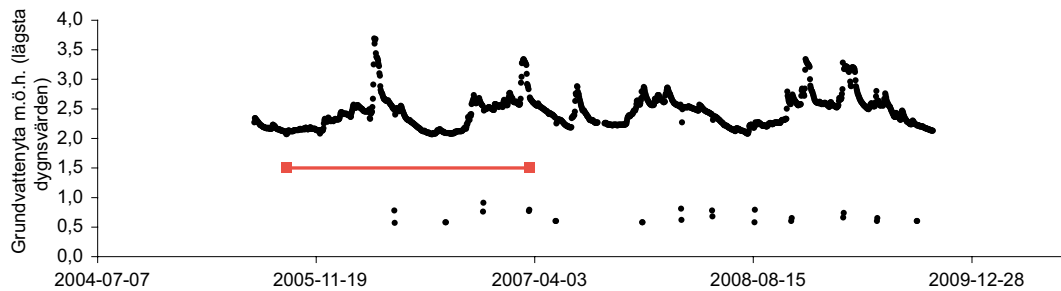
SSM30



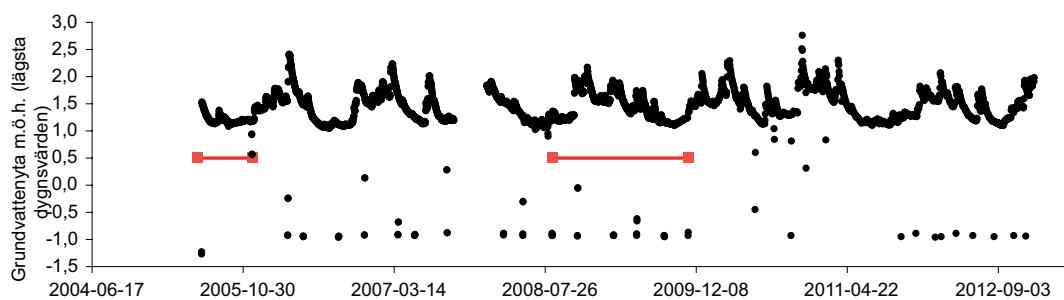
SSM37



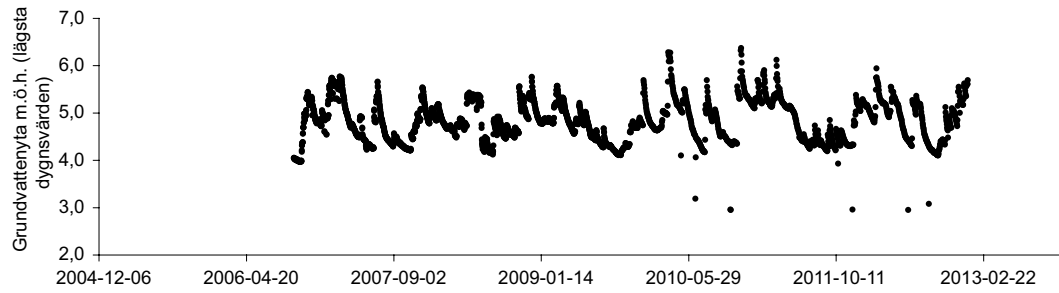
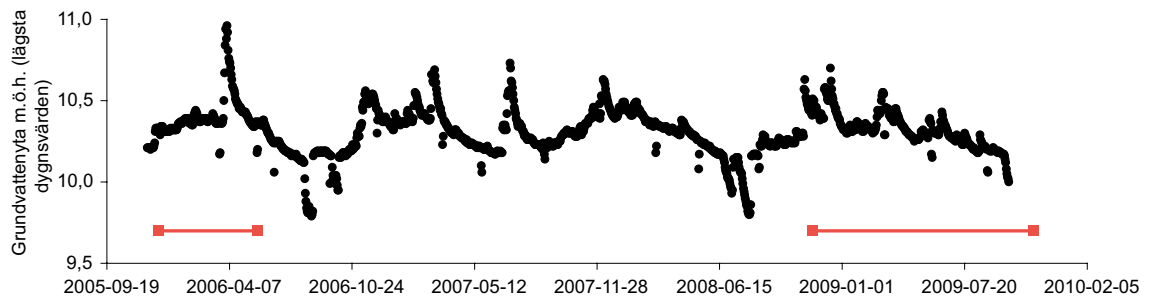
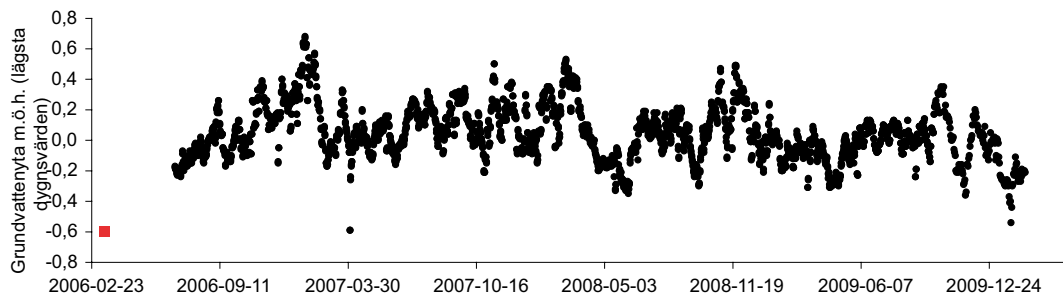
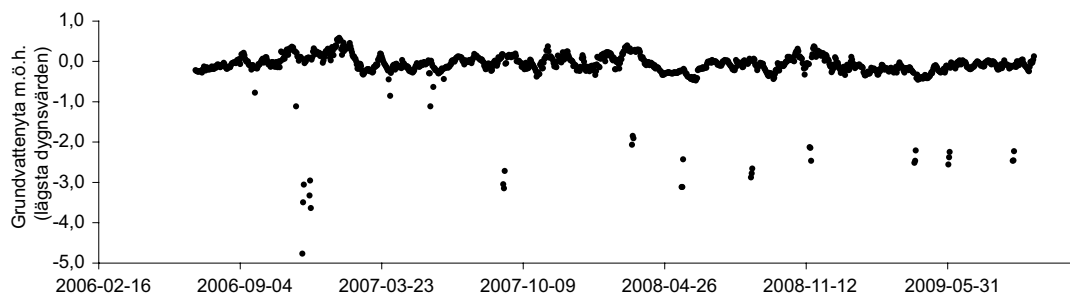
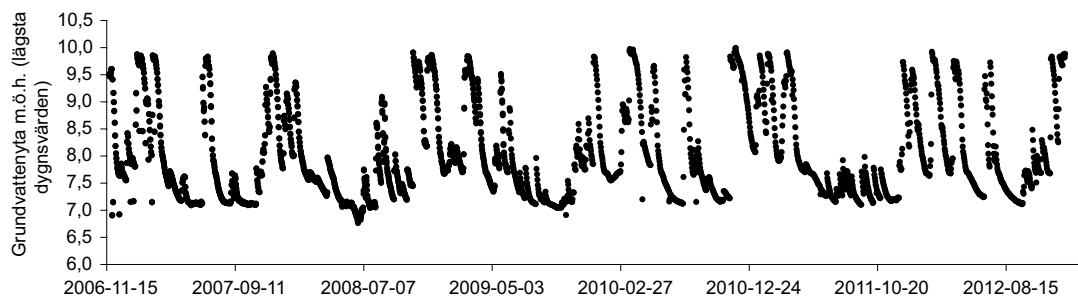
SSM41



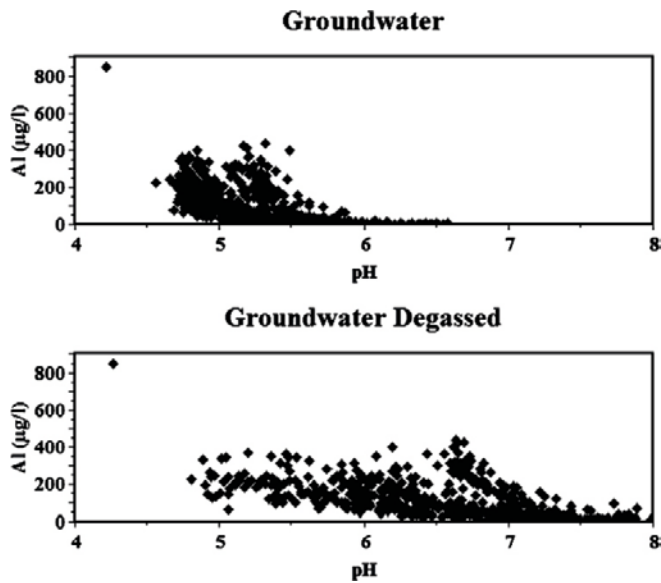
SSM42



Figur 3-8. Grundvattenytans läge (minimivärdet per dygn) i de markvattenrör i Oskarshamn som har data i längre tidsserier (SSM22, -30, -37, -41, -42, -315, -228, -240, -241 och -268). Startpunkten för varje rör har satts till rörets installationsdatum. Röd markering i början av serien anger möjlig starteffekt och röd markering senare i serien anger sen artefakt (sannolik kolloidal artefakt). De röda markeringarnas läge på y-axeln saknar betydelse.

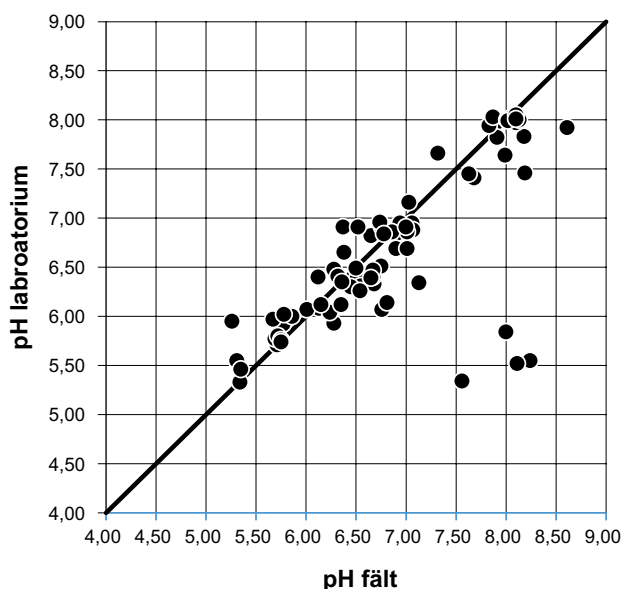
SSM215**SSM228****SSM240****SSM241****SSM268**

Figur 3-8. Fortsättning från föregående sida.



Figur 3-9. Aluminium och pH i grundvattensdata från Wales (Neal et al. 2012). Effekten av sänkt gstryck resulterar i förhöjt pH och även i förhöjd Al-koncentration vid neutrala pH värden på grund av ändrat mättnadsindex för flera Al-faser.

Jämförelsen mellan pH i fält och pH mätt i laboratorium visar generellt att pH-ändringen är inom $\pm 0,5$ pH-steg och att korrelationen är mycket stark (figur 3-10). Fyra prov avviker med en differens på över 2,0 pH-steg (2 prov vardera från rör SSM215 och -268). Dessa prov hade aluminiumkoncentrationer på 1 960, 3 900, 3 200 och 2 740 $\mu\text{g/l}$ (28 provpar visar ingen ändring eller en höjning, 48 visar en viss sänkning). Det är tänkbart att det även kunde finnas mindre dramatiska förändringar än dessa fyra prov, men det finns inga replikat med pH-skillnader mellan pH 0,7–2,2. De resulterande pH-värdena (5,34–5,84) för de fyra proven ovan var inte unikt låga och möjligen förekommer flera prov där det skett en rejäl sänkning av pH, men för dessa finns inga jämförande replikat. Dessa processers betydelse får eventuellt utvärderas i framtida undersökningar.



Figur 3-10. Jämförelse mellan pH mätningar ($N=76$) utförda på samma prov, i fält respektive på laboratorium (linjen är en 1:1 linje). Samtliga fyra avvikande prov hade höga aluminiumkoncentrationer, men betydelsen av pH-sänkningen är oklar. Motsvarande analyspar ($N=42$) för konduktivitet visar inga tydliga avvikelser.

3.2.7 Effekter av slugtest, pumpningar och interferenstest

Slugtester har genomförts i samband med installationen av markvattenrören och ibland vid senare tillfällen för att undersöka grundvattenproduktionen genom att observera förändringar i grundvattentans nivå vid pumpning och/eller vid tillförsel av vatten. Detta ingrepp är i sig mycket milt jämfört med det ingrepp som själva installationen av rören med tillhörande pumpningar utgjorde kort före slugtesterna. Möjligheten att ett slugtest skulle skapa mer betydande effekter än själva installationen måste anses som mycket små. I figur 3-3 framgår slugtestens ungefärliga placering i tid.

Ett flertal SSM-rör har ingått i interferenstest där man undersökt den hydrauliska kommunikationen mellan jord och berg genom pumpningar i djupare sektioner i berggrunden. Tre sådana försök identifierades där aktuella SSM-rör ingick på något sätt och resultaten från dessa försök presenteras kort nedan (se även figur 3-3). Ytterligare pumpningar som har sammanfattats översiktligt av Ask et al. (2009) har inte undersökts.

Svensson et al. (2008) genomförde pumpningar i HLX33 (ett djupare hammarborrhål i berggrunden) och tryckmätningar gjordes i de närliggande SSM228 och -229. I testet kunde ingen tryckrespons observeras, men däremot noterades både ett minskat flöde och ett genombrott av spårämne från SSM228 ned till provtagningspunkten i HLX33. Detta experiment utfördes mellan 2006-05-27 och 2006-10-10 och pumpningar utfördes mellan 2006-06-28 och 2006-08-07. Den observerbara sänkningen i SSM228 var några decimeter. Den nästföljande provtagningen av vattenkemi gjordes ca en månad senare 2006-09-22 och en kraftig förhöjning av konduktiviteten observerades i detta prov (sannolikt på grund av att kloridhalten ökar från ca 9 mg/l till 183 mg/l), men ingen effekt kan ses på pH eller aluminium (figur 3-3 och 3-4). Däremot visar analyserna från 2006-09-22 en tydlig koncentrationstopp för Ba, Zn, Mo och U. Detta visar på en inducerad störning av vattenkemin antingen på grund av vattenrörelser, redoxförändringar eller kontamination. Av dessa faktorer är kanske redoxförändringar det mest sannolika då dessa element är redoxkänsliga.

Gokall-Norman och Ludvigson (2007) genomförde ett test där markvattenrör användes både som pumphål och som observationshål. Pumpningar utfördes i SSM220, -224, -228, 261, -263 och -265 i samband med interferenstester och observationer gjordes även i SSM30 och -41. Den totala testperioden varade från 2007-05-02 till 2007-05-14. I SSM30 kunde en tydlig hydraulisk respons observeras 2007-05-02 då SSM261 pumpades, men i den därpå följande kemianalysen 2007-05-24 syns ingen effekt vare sig på konduktiviteten, aluminiumhalten, eller på andra element. Då SSM263 pumpades 2007-05-02 observerades även SSM41 (ingen hydraulisk respons) utan någon effekt på konduktivitet, aluminiumhalt, eller på andra element i det följande provet från 2007-05-22.

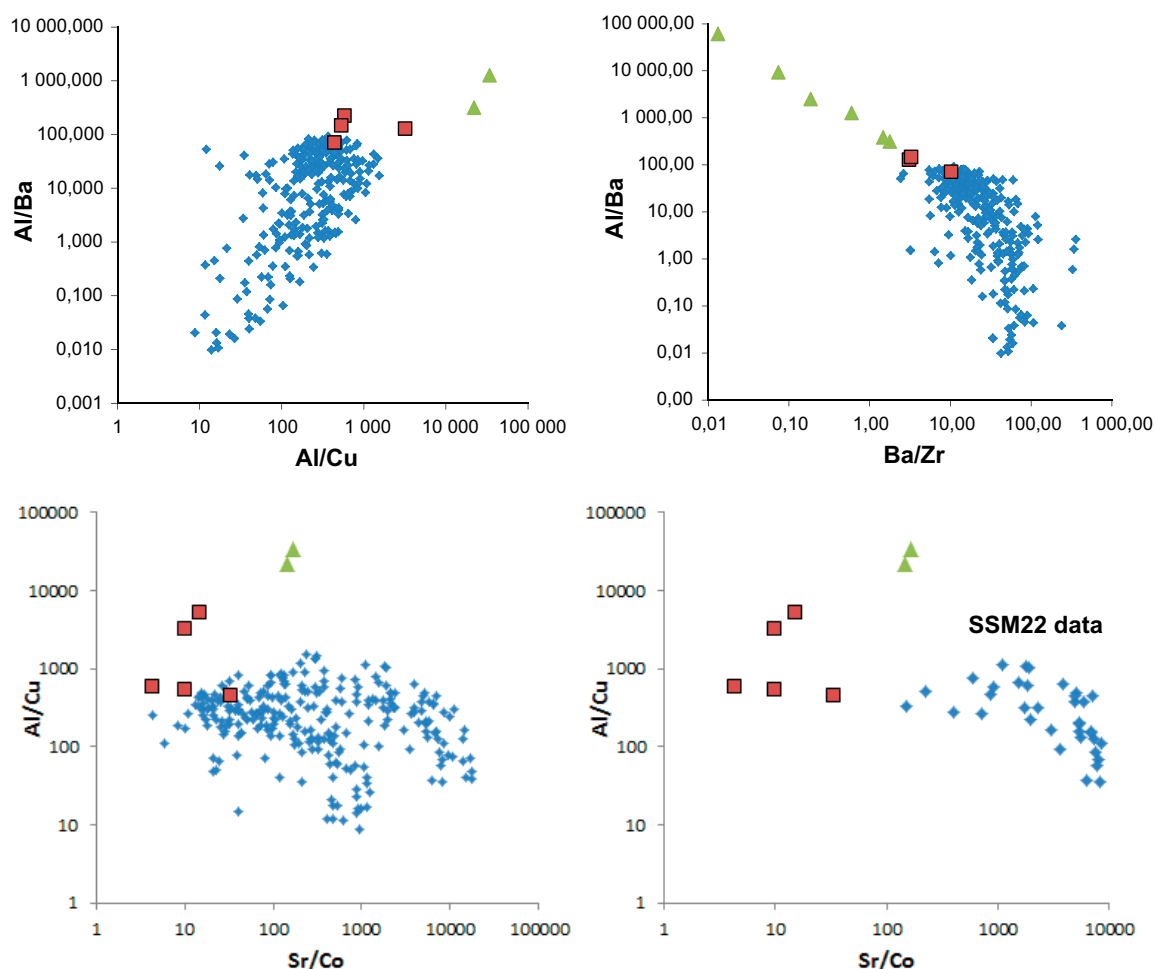
Morosini och Wass (2007) genomförde pump- och spårämnesförsök i den bergborrade HLX35 medan bl.a. SSM37 användes som observationshål. Pumpning genomfördes mellan 2006-01-16 och 2006-02-15. I samband med försöket togs två extra vattenprov från SSM37 för kemianalys men resultatet från dessa fanns inte med i rapporten¹. I det nästföljande kemiprovet (2006-03-23) som finns i SICADA kan inga avvikelser i kemin observeras.

Sammantaget visar en granskning av pumpförsöken att dessa har potential att påverka kemin i markvattnet, vilket i sig inte är förvånande, men de verkar inte kunna påverka kemin under längre tidsperioder och framförallt syns inga effekter på kolloidala artefakter. Eftersom pumpförsöken gjorts vid avgränsade tillfällen och med mycket begränsad inverkan på grundvattennivåerna, så är det inte heller sannolikt att dessa skulle förorsaka några större störningar, men exemplen visar storleksordningen på de störningar som kan förekomma, och då framförallt sådana effekter som syns i SSM228.

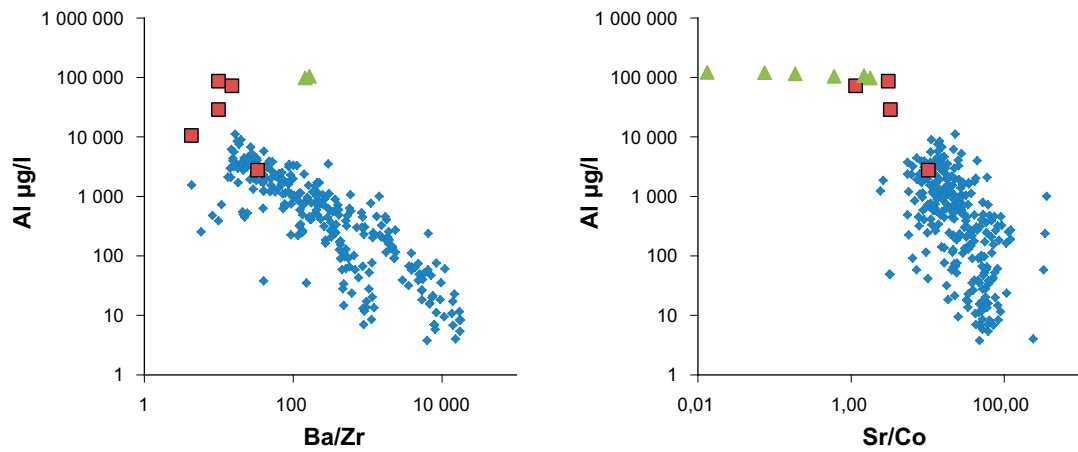
¹ I Morosini och Wass 2007 (SKB P-06-151) står på sidan 18 "Water samples were taken on January 16th (sample #: 10765) and 18th (sample #: 10766) and submitted for class five analysis to the Äspö laboratory. Results from sampling on 18th January are compiled in Table 4-2. A complete record of the analytical results is given in Appendix 8." Men dessa resultat återfinns inte Appendix 8 och dessa extra prov finns inte i dataunderlaget som hämtades ur SICADA.

3.2.8 Källan till kolloiderna – möjligt inslag från bentonit?

I figur 3-11 presenteras utvalda diagram med kvoter mellan olika elementförhållanden plottade mot varandra. I så gott som samtliga kan man se att kvoterna för jord är de som sammanfaller eller ligger närmast vattnen från SSM-rören. Även om en kvot i respektive diagram byts ut mot koncentrationen av aluminium så är mönstret i huvudsak det samma (figur 3-12). I så gott som samtliga fall visar torv den kemiska sammansättning som ligger inom eller närmast det ytnära grundvattnet. I förekommande fall så hamnar gyttja samt morän (lakat med kungsvatten) näst-närmast. Detta tyder för det första på att bentonitens kemi inte direkt överlappar med markvattnets mönster, kolloider inräknat. Vidare visar diagrammen att material med mer organiska komponenter som gyttja och torv har kvoter som direkt överlappar, eller ligger nära, de som förekommer i markvattnen. Även mineral upplösta med kungsvatten (dellakning som löser upp de flesta sekundära fällningar, organiska föreningar och en del lermineral) hamnar nära i vissa fall. I några fall visar bentoniten en trend mot jord och markvatten (figur 3-11 Al/Ba vs Ba/Zr), och då ligger bulk och de mer grovkorniga bentonitproven närmast jord och markvatten. Kornstorleken hos förekommande bentonitkomponenter i den använda Volclay SG40 är dock oklar (dvs är bentonitpartiklarna mindre än porstorleken i de använda 0,45 µm filtren), vilket betyder att relevansen av dessa resultat är osäkra. Däremot råder det inga tvivel om att inte organiska kolloider från olika jordtyper finns i mycket små storleksfraktioner, i alla fall mindre än filtrens porstorlek (0,45 µm).



Figur 3-11. Kvoter mellan olika spårmetaller för grundvatten (blått), olika typer av jord (rött) samt bentonit (grönt). Om inte annat anges så ingår alla grundvattendata från SSM-rören i Oskarshamn. Antalet jordprov och bentonitprov varierar beroende på dataunderlaget. Observera att axlarna är i log-skala.



Figur 3-12. Aluminium ($\mu\text{g/l}$) mot utvalda spårelementkvoter. Grundvatten (blått), olika typer av jord (rött) samt bentonit (grönt). Om inte annat anges så ingår alla grundvattendata från SSM-rören i Oskarshamn. Antalet jordprov och bentonitprov varierar beroende på dataunderlaget. Observera att axlarna är i log-skala.

4 Avslutande diskussion och slutsatser

Uppmätta aluminiumhalter i markvattenrör i Oskarhamn är överlag höga jämfört med motsvarande resultat i Forsmark. De neutrala, eller närapå neutrala, vatten i Oskarhamn medför att aluminium är bundet till olika kolloider, det kan handla om både organiska och minerogena kolloider. Eftersom aluminium korrelerar med flertalet variabler, framförallt övergångsmetaller och lantanider, så är det sannolikt att även dessa till betydande grad förekommer i kolloidal form samt att de styrs av samma mekanismer där artefakter förekommer för aluminium. Detta betyder att det inte handlar om ett specifikt element, det vill säga aluminium, utan om en fysikalisk fraktion som består av en rad olika element som suspenderats under olika perioder. Okritisk och oselektiv användning av kemiska analysresultat för vattenprov från SSM-rören i Oskarhamn innebär att koncentrationer av många övergångsmetaller samt lantanider riskerar att ligga på en mycket högre nivå än vad som är naturligt.

För en del rör förekommer de höga koncentrationerna genomgående medan det för flera tidsserier, framförallt längre sådana, finns förhöjda aluminiumkoncentrationer vid start och även enstaka höga värden vid senare tidpunkter, däremellan kan aluminiumkoncentrationerna sjunka till relativt låga värden, men sannolikt är den kolloidala formen fortfarande dominerande. Dessa kemiska mönster bör anses som verkliga koncentrationer i form av kolloidala artefakter. Någon exakt gräns för var naturligt producerade och inducerade kolloidkoncentrationer övergår i artefaktiska koncentrationer har inte gjorts. Detta är något som kanske bäst avgörs experimentellt tillsammans med utförligare specieringsstudier.

Starteffekten kan bero på en avklingande effekt från omrörda jordlager i anslutning till borrhålet som avger högre koncentrationer suspenderade partiklar initialt efter borrhåningen. Exakt vad i installationen som ger effekten är inte klarlagt. Det är rimligt att anta att partiklar och material kan mobiliseras lättare från omrörda jordlager. Även en ökad porvolym till följd av ingreppen kan eventuellt bidra till ökad transport och eventuell påverkan på redoxförhållanden. Effekten är i vissa fall utdragen över flera år vilket betyder att mer pålitliga resultat i sådana fall inte kan erhållas förrän efter en längre tid och efter en mer omfattande tidsserie som visar att starteffekten planat ut. Orsaken till de senare artefakter som förekommer i en del av rören har inte kunnat förklaras i denna studie. De senare artefakterna sammanfaller inte med tidpunkten för ändringen av provtagningsfrekvens (jämför figur 3-3) eller med tidpunkterna för pump- och interferenstester.

Grundvattennivåändringar i rör med sena artefakter ser inte avvikande ut jämfört med andra rör. I installationerna finns en eventuellt betydande avvikelse från metodbeskrivningen eftersom rördelen under filtret, den s.k. sumpen, saknas för nästan alla rör. Detta behöver inte ha påverkat starteffekten men kan ha en betydelse för rörens funktion över tid ifall fällningar och sediment ansamlas i rören och sedan grumlas upp av någon orsak, t ex vid omsättning eller provtagning. Därtill finns en osäkerhet i provtagningen i och med att pumphastigheten kan ha varit för hög, vilket tillsammans med avsaknad av bottenump eventuellt är orsaken till de senare artefakterna.

En jämförelse av kvoter mellan olika spårelement visar att dessa i flertalet undersökta fall mer liknar kvoterna för olika jordlager, främst torv, än kvoterna för bentonit. Detta utesluter dock inte att bentonit från rörinstallationer kan ha förekommit i vattenproverna men jämförelsen ger i vart fall mindre stöd för det antagandet.

Pumpförsök och interferenstest, som gjorts vid en del rör, verkar kunna ge vissa kemiska signaler i markvattnet, men dessa undersökningar är sannolikt inte en bidragande orsak till artefakterna. Störningarna från pumpförsök och interferenstest verkar vara snabbt övergående.

4.1 Förslag på nya studier

För att vidare undersöka SSM-rören samt ytterligare utreda förekommande tidsmässiga variationer i vattenkemin i Oskarhamn föreslås följande:

1. Granskning av samtliga rör med avseende på konstruktionen och bottenump, samt eventuell förekommande sediment i bottendelen.

2. Provtagning med inducerad störning. Störningen kan bestå stegvis ökande pumphastighet samt även avsiktliga påverkan på sumpen.
3. Kemisk analys av partiklar (t ex i samband med 1 och 2 ovan). Då kan även bentoniten från installationerna provtas för att ingå i undersökningen.
4. Mer detaljerad kemisk speciering av vatten och eventuella partiklar. Detta kan göras i samband med provtagningarna ovan och kan bestå av ultrafiltrering och även jonanalys av utvalda element, vilket möjliggör bättre kemisk modellering.
5. Med tanke på den störning som avgasning av CO₂ kan ha på pH-värdet samt på kemin så skulle även dessa aspekter kunna kopplas till förslagen ovan. Detta är även i linje med aktuell forskning på området.

Efterord

Under arbetets gång har jag haft givande diskussioner med Linda Alakangas och Tobias Berger. Helen Hultgren och Lars Andersson tackas för information om provtagningar vid Äspö. Maria Jaremalm, Hifab AB genomförde den kemiska modelleringen. Daniel Svensson konsulterades för bentonittypernas betydelse. Anna-Carin Sanfridsson hjälpte till med att sortera datat från Forsmark som en del av hennes studiepraktik vid Hifab. Rapporten har granskats av Louise Björkvald (FD, Hifab AB) och Ann-Chatrin Nilsson (Geosigma AB) där bägge bidrog med korrigeringar och förslag.

Referenser

Publikationer utgivna av SKB (Svensk Kärnbränslehantering AB) kan hämtas på www.skb.se/publikationer. SKBdoc-dokument lämnas ut vid förfrågan till dokument@skb.se.

- Ask H, Tiberg L, Morosini M, 2009.** Oskarshamn site investigation. Summary of water pumping and release. Hydraulic disturbances from drilling and investigations during the site investigation in Oskarshamn, subareas Simpevarp and Laxemar, 2002–2009. SKB P-07-174, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Backhus D A, Ryan J N, Groher D M, MacFarlane J K, Gschwend P M, 1993.** Sampling colloids and colloid-associated contaminants in groundwater. *Ground Water* 31, 467–479.
- Cory N, Laudon H, Köhler S, Seibert J, Bishop K, 2007.** Evolution of soil solution aluminium during transport along a forested boreal hillslope. *Journal of Geophysical Research* 112, G03014. doi:10.1029/2006JG000387
- Deguedre C, Scholtis A, Pearson F J, 1999.** Effect of sampling conditions on colloids and ground water chemistry. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 92, 105–114.
- DeNovio N M, Saiers J E, Ryan J N, 2004.** Colloid movement in unsaturated porous media: recent advances and future directions. *Vadose Zone Journal* 3, 338–351.
- Dobbs A J, French P, Gunn A M, Hunt D T E, Winnard D A, 1990.** Aluminium speciation and toxicity in upland waters. I Lewis T E (red). *Environmental chemistry and toxicity of aluminium* Chelsea, MI: Lewis, 209–228.
- Ericsson U, 2010.** Oskarshamn site investigation. Monitoring of shallow groundwater chemistry 2009. SKB P-10-17, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Gokall-Norman K, Ludvigson J E, 2007.** Oskarshamn site investigation. Hydraulic pumping- and interference tests in soil monitoring wells on Laxemar, spring of 2007. SKB P-07-173, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Gustafsson J P, 2012.** Visual MINTEQ 3.0. Tillgänglig: <https://vminteq.lwr.kth.se/download/>
- Horowitz A J, Lum K R, Garbarino J R, Hall, G E M, LeMieux C, Demas C R, 1996.** Problems associated with using filtration to define dissolved trace element concentrations in natural water samples. *Environmental Science & Technology* 30, 954–963.
- Karnland O, Olsson S, Sandén T, Fälth B, Jansson M, Eriksen T E, Svärdström K, Rosborg B, Muurinen A, 2011.** Long term test of buffer material at the Äspö HRL, LOT project. Final report on the A0 test parcel. SKB TR-09-31, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Kretzschmar R, Schäfer T, 2005.** Metal retention and transport on colloidal particles in the environment. *Elements* 1, 205–210.
- Löfgren S, Cory N, 2010.** Groundwater Al dynamics in boreal hillslopes at three integrated monitoring sites along a sulphur deposition gradient in Sweden. *Journal of hydrology* 380, 289–297.
- McCarthy J F, McKay L D, 2004.** Colloid transport in the subsurface: past, present, and future challenges. *Vadose Zone Journal* 3, 326–337.
- Morosini M, Wass E, 2007.** Oskarshamn site investigation. Hydraulic interference and tracer testing of a rock-soil aquifer system between HLX35 and HLX34, SSM000037, SSM000222 and SSM000223 Subarea Laxemar. SKB P-06-151, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Morosini M, Jenkins C, Simson S, Ahlbrecht J, Zetterlund M, 2007.** Oskarshamn site investigation. Hydrogeological characterization of deepest valley soil aquifers and soil-rock transition zone at Laxemar, 2006. Subarea Laxemar. SKB P-07-91, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Neal C, Rowland P, Neal M, Jarvie H P, Lawlor A, Sleep D, Scholefield P, 2011.** Aluminium in UK rivers: a need for integrated research related to kinetic factors, colloidal transport, carbon and habitat. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 2153–2164.

- Neal C, Rowland P, Neal M, 2012.** Linking groundwaters of high CO₂ to aluminium levels in rivers: the case for the upper Severn in mid-Wales. *Journal of Environmental Monitoring* 14, 34–40.
- Nilsson A-C, 2005.** Platsundersökningar i Forsmark och Oskarshamn. Översikt över provhanterings- och analysrutiner för vattenprov. SKB P-05-198, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Puls R W, Powell R M, 1992.** Acquisition of representative ground water quality samples for metals. *Ground Water Monitoring & Remediation* 12, 167–176.
- Puls R W, Barcelona M J, 1996.** Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures. EPA/540/5-95/504, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Solid Waste and Emergency Response.
- Riise G, Van Hees P, Lundström U, Tau Strand L, 2000.** Mobility of different size fractions of organic carbon, Al, Fe, Mn and Si in podzols. *Geoderma* 94, 237–247.
- Rönnback P, Åström M, Gustafsson J-P, 2008.** Comparison of the behaviour of rare earth elements in surface waters, overburden groundwaters and bedrock groundwaters in two granitoidic settings, Eastern Sweden. *Applied Geochemistry* 23, 1862–1880.
- SGU, 2013.** Bedömningsgrunder för grundvatten. SGU-rapport 2013:01, Sveriges geologiska undersökning.
- SKB MD 630.003, 2002.** Metodbeskrivning för jordborrning. SKBdoc 1229478 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Sohlenius G, Hedenström A, 2008.** Description of regolith at Laxemar-Simpevarp Site descriptive modelling, SDM-Site Laxemar. SKB R-08-05, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Svensson T, Ludvigson J-E, Walger E, Thur P, Gokall-Norman K, Wass E, Morosini M, 2008.** Oskarshamn site investigation. Combined hydraulic interference and tracer test in HLX33, SSM000228 and SSM000229. SKB P-07-187, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Åkesson M, Olsson S, Dueck A, Nilsson U, Karnland O, Kiviranta L, Kumpulainen S, Lindén, J, 2012.** Temperature buffer test. Hydro-mechanical and chemical/mineralogical characterizations. SKB P-12-06, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Frågor som ställts till handhavande av provtagningen

1. Proceduren i korthet, t ex generella tidsåtgångar osv (här kan de hänvisa till SKB rapport eller internt dokument sida x-y, länka eller bifoga materialet).
2. Hur många rörvolymers omsätts innan provtagning? Pumphastighet vid omsättning och provtagning? Sker omsättningen så att vattennivån i röret sjunker helt eller enbart delvis? Variationer i dessa rutiner över tid?
3. Vilken utrusning används vid provtagningen (slang, bailer, pump nere i hålet etc) och ev växling i användning av detta?
4. Provtas alla rör på samma sätt eller behövs olika tekniker vid vissa rör (vilka?)
5. Från vilket djup tas provet (t ex ytan eller screendjup eller botten eller varierande)?
6. Enligt installationsbeskrivningarna finns det ingen betydande sump (rördel under filtret) för SSM-rören. Känner du till ifall det skett avsättning av sediment i botten på röret? Ifall så skett så verkar det som detta material grumlats upp och varför detta i så fall skett?
7. Hur lång period går mellan omsättning och tills att själva provet tas och varierar denna tidsperiod?
8. Annat som kan tänkas påverkar provtagningen eller resultaten eller nåt som du tycker är bra att veta? T ex händelser som inte finns i SICADA, skador eller åkommor på installationer osv.

SKB:s uppdrag är att ta hand om använt kärnbränsle och radioaktivt avfall från de svenska kärnkraftverken så att människors hälsa och miljö skyddas på kort och lång sikt.

skb.se