



Kemakta Konsult AB

Utredning av förekomstformer av uran i vatten vid Gåsgruvan

Kemakta AR 2021-31

Lars Olof Höglund, Karin Norrfors, Magnus Sidborn
Kemakta Konsult AB

2021-11-10

Kemakta Konsult AB

Adress/Address:
Box 12655
S-112 93 Stockholm
Sweden

Besöksadress/
Visiting address:
Warfvinges väg 33
Stockholm

Tel:

Nat: 08-617 67 00
Int: +46 8 617 67 00

Fax:

Nat: 08-652 16 07
Int: +46 8 652 16 07

Bankgiro:

354 3048

Org.nr:

556181-7650

Styrelsens säte:

Stockholm

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	3
2	BAKGRUND.....	3
3	GEOLOGISKT URSPRUNG FÖR URAN.....	7
3.1	ALLMÄNT	7
3.2	PEGMATIT OCH GRANITPEGMATIT.....	7
3.3	IDENTIFIERADE URANMINERAL VID GÅSGRUVAN	8
3.4	VITTRING OCH SPRIDNING	9
3.5	SORPTION AV URANYLJONER PÅ MINERALYTOR.....	10
3.6	LÖSLIGA URANYLKOMPLEX	10
3.6.1	Uranylkomplex med karbonat och alkalimetaller.....	11
3.6.2	Uran i havsvatten	11
4	TOXISK PÅVERKAN AV URAN I AKVATISK MILJÖ	12
4.1	RADIOTOXICITET OCH KEMISK TOXICITET	14
4.2	VATTENKEMISKA PARAMETRARS INVERKAN PÅ TOXICITETEN.....	14
4.2.1	pH	14
4.2.2	Hårdhet.....	15
4.2.3	Alkalinitet.....	16
4.2.4	Naturliga organiska ämnen (NOM)	16
4.2.5	Temperatur.....	16
4.2.6	Toxiska interaktioner med andra ämnen och metaller.....	17
4.2.7	Jämförelser med andra riktlinjer och skyddskoncentrationer.....	17
4.3	TOXTESTER VID REPRESENTATIVA VATTENKVALITETER	18
5	INDATA TILL BERÄKNINGAR.....	25
5.1	TOTALHALTER AV URAN I VATTEN	25
5.2	HALTER AV DOC I VATTEN	26
6	RESULTAT FRÅN SPECIERINGSBERÄKNINGAR MED PHREEQC	29
6.1	BERÄKNINGAR FÖR PROVPUNKT 1. BÄCK UPPSTRÖMS GÅSTJÄRN.....	29
6.2	BERÄKNINGAR FÖR NEDSTRÖMS PUNKT 8. INLOPP STAMPBÄCKEN	30
6.3	ÖVERGRIPANDE RESULTAT FRÅN BERÄKNINGAR FÖR ALLA PROVPUNKTER.....	31
7	RESULTAT FRÅN SPECIERINGSBERÄKNINGAR MED VISUALMINTEQ	32
7.1	RESULTAT FÖR PROVER MED ANALYSERAD DOC HALT.....	32
7.2	RESULTAT FÖR PROVER MED UPPSKATTAD DOC HALT FRÅN COD ANALYSER.....	33
7.2.1	Inverkan av DOC i provpunkt 1. Bäck uppströms Gåstjärn	35
7.2.2	Inverkan av DOC i provpunkterna 2. Utlopp Gåstjärn, 3. Igeltjärn och 4. Kotjärn.....	36
7.2.3	Inverkan av DOC i provpunkterna 5. Utlopp länshållningsdamm, 6. Orenat länshållningsvatten och 7. Rävbacken Gammelkroppavägen	40
7.2.4	Inverkan av DOC i provpunkt 8. Inlopp Stampbäcken och 9. Utlopp Stampbäcken	44
7.3	ÅRSMEDELVÄRDEN AV TOTALHALTEN AV URAN SAMT HALTEN TOXISKT URAN	47
8	SLUTSATSER.....	49
9	REFERENSER	50

1 Inledning

Kemakta har på uppdrag av Tyréns AB genomfört en utredning av förekomstformer av uranjoner i vatten vid Gåsgruvan. Gåsgruvan är ett kalkbrott som drivs av SMA Mineral AB. Utredningen bildar underlag för tillståndsansökan för fortsatt och utvidgad brytning vid gruvan. Denna rapport redovisar resultat från geokemiska beräkningar som baseras på mätresultat från provtagningar inom recipientövervakningen under perioden 2017–2021.

2 Bakgrund

Bedömningsgrunder gällande miljö kvalitetsnormer (MKN) har införts för inlandsvatten genom föreskrift (HVMFS 2019:25). Uran har identifierats som ett särskilt förorenande ämne (SFÄ) och en haltgräns avseende god status för uran har satts till 0.17 µg/L i vattenprov filtrerat med 0.45 µm filter. Värdet gäller som årsmedelvärde. En maxhalt, uttryckt som momentanvärde, har satts till 8.6 µg/L. Vid bedömning ska hänsyn tas till naturlig bakgrund för uran (HVMFS 2013:19).

Halterna av uran i länshållningsvatten som avleds till Rävbacken från klarningsdammen vid Gåsgruvan till recipient ligger idag högre än SFÄ-värdet. Även i nedströms mätpunkter i recipienten Stampbacken som omfattas av miljö kvalitetsnormen överskrider halterna SFÄ-gränsen under perioden 2016-2021. Bakgrundshalten i uppströms punkter Gåsbacken och Gåstjärnen beaktas i bedömningen mot SFÄ-värdet.

Aktuell frågeställning

Tyréns har kontaktat Kemakta för att få hjälp med utredning av förekomstformer av uranjoner i länshållningsvatten, lakvatten från bergupplag och recipientvatten vid SMA Minerals anläggning vid Gåsgruvan nära Filipstad. Vid Gåsgruvan bryts kalksten. Kalkstenen innehåller med enstaka undantag endast låga halter av uran, men vissa inslag av sidoberg med svagt förhöjda uranhalter förekommer, bland annat skiffer, gneiss-granit och hematit-klorit. Länshållningsvattnet från olika djup i gruvan (dagbrott) har förhöjda uranhalter. En misstanke finns att även lakvatten från upplagen av sidoberget, som bryts för åtkomst av kalkstenen, kan ge upphov till diffusa läckage med förhöjda uranhalter till Kotjärnen och Igeltjärnen innan det flödar samman med Rävbacken. Uppgifter finns också att det förekommer rester från historisk brytning av mindre fyndigheter av bland annat zinkmalm inom de markområden som idag omfattas av den aktuella verksamheten, vilket kan vara en källa till uranläckage. Vattnet från gruvan och bergupplagen har dock hög alkalinitet och hög kalciumhalt, något som påvisats minska uranets toxicitet i den akvatiska miljön. Markområdena kring Gåsgruvan och Rävbacken har även betydande inslag av torv och myrmarker vilket är en källa för organiskt kol i vattnet, något som är känt att bilda lösta komplex med uran. Observationerna leder till frågor kring grunderna för och tillämpligheten av det definierade SFÄ-värdet för uran i de aktuella recipienterna. En hypotes är att endast en mindre andel av uranet utgörs av toxiska former i de aktuella recipientvattnen.

Omfattning

Utredningsarbetet omfattar en beskrivning av de kemiska och toxiska egenskaperna hos uran baserat på litteratordata för uranjoner i olika kemiska miljöer med fokus på förhållanden relevanta för länshållnings- och recipientvatten vid Gåsgruvan.

I det aktuella uppdraget har den kemiska formen hos det lösta uranet i olika vattenprov på länshållningsvatten, lakvatten från bergupplag och i recipienter beräknats med geokemiska beräkningsmodeller, så kallad speciering. Utredningen omfattar en beskrivning av egenskaper hos de olika jonformerna av uran, om möjligt även vad som är känt om förmågan hos de olika formerna att passera biologiska membran (biotillgänglighet, bioupptag). Viktiga kemiska

parametrar för uran i naturliga vatten är bland annat pH, alkalinitet, vattnets hårdhetsgrad (Ca och Mg) och bindning till löst organiskt kol (DOC), vilket belyses i geokemiska modellberäkningar baserade på tillgängliga kemiska analyser.

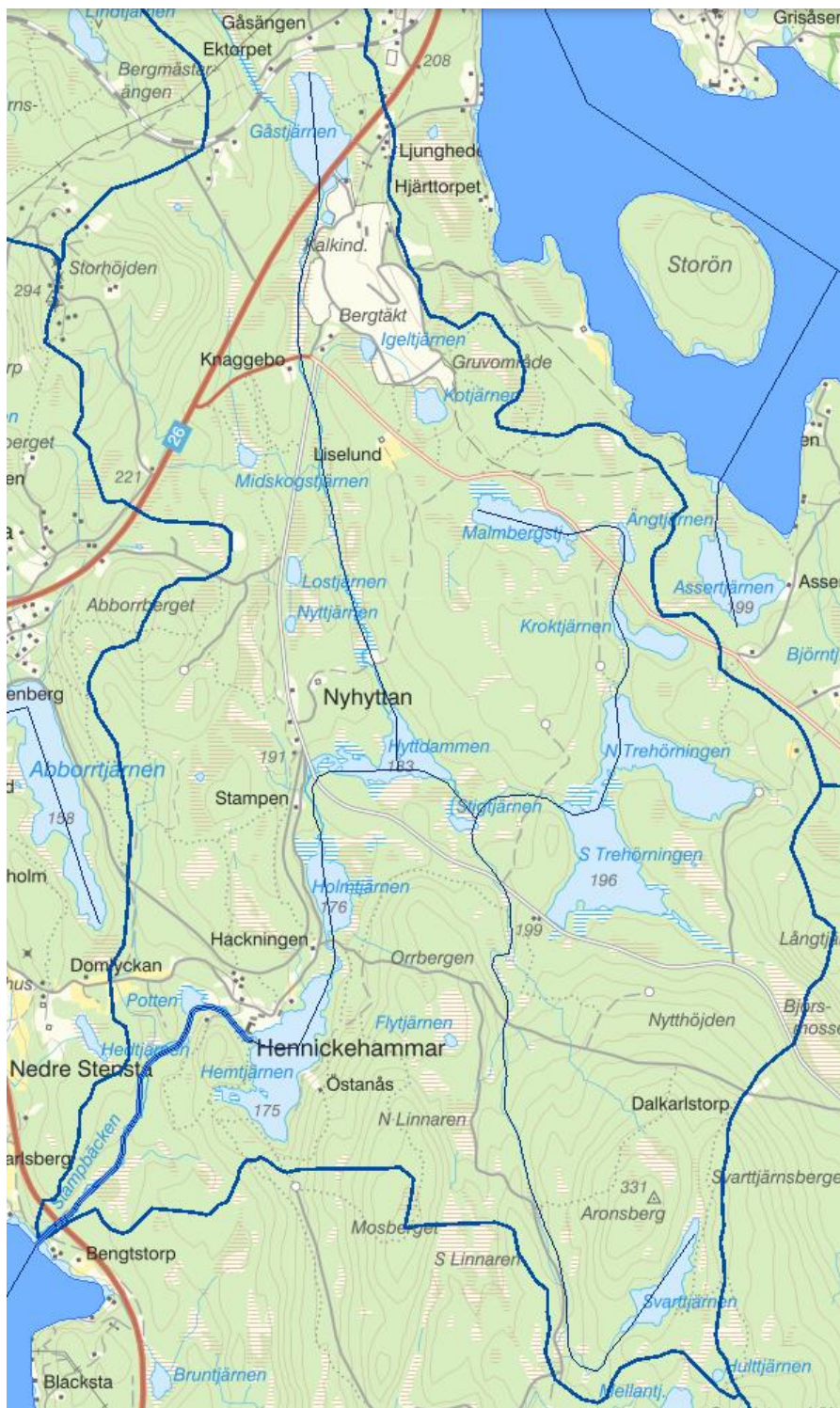
Baserat på resultaten från den geokemiska modelleringen görs en jämförelse av de former av uranjoner som bedöms relevanta för uranets toxicitet, i recipientvatten, med SFÄ-värdet för uran. Hänsyn tas till uppskattningar av bakgrundshalter i recipienten som tas fram baserat på analyserade halter i uppströms provtagningspunkt i Gåsbäcken före utloppet i Gåstjärnen, samt halter i Gåstjärnen, se Figur 2-1. Jämförelser görs även med mätningar från Midskogstjärnen som är en av Havs- och vattenmyndighetens mätpunkter inom ramen för projektet Sjöar omdrevsstationer. Beräkningar genomförs för samtliga analyserade vattenprov (ca. 220 st.) där tillräckligt kompletta uppsättningar av parametrar rapporterats.



Figur 2-1 Provpunktslägen i recipientkontrollprogrammet för Gåsgruvan.

Avrinningsområdet kring Gåsgruvan är cirka 22.8 km² (huvuddelen nedströms gruvan vilket medför att en viss utspädning bedöms ske före utloppet av Stampbäcken) och visas i Figur 2-2.

En grov uppskattning från kartan kan vara att cirka 2/3 till 3/4 av avrinningsområdet ligger nedströms Gåsgruvan. Överslagsberäkningar baserade på halterna av ett urval kemiska komponenter i vattenproven (Na och Cl) visar att cirka 3/4 av avrinningsområdet ligger nedströms gruvan. De båda uppskattningarna är osäkra men ger likartade resultat vilket ger en fingervisning att storleksordningen är relevant.



Figur 2-2 Avrinningsområde och rinnsträckor för ytvatten vid Gåsgruvan. Stampbäcken som omfattas av miljö kvalitetsnorm har markerats. (Viss - Vattenkartan).

Så långt möjligt har de genomförda specieringsberäkningarna baserats på alla analyserade parametrar i de olika vattnen, vilket ökar kvaliteten i beräkningsresultaten. I vissa fall har uppskattningar av parametervärden varit nödvändiga. Känslighetsanalyser kan ge information om osäkerheter som introduceras av sådana uppskattningar. För vattenprov där analyser av någon enstaka analysparameter saknats, har uppskattningar gjorts baserat på korrelationsanalys med andra parametrar.

Resultaten presenteras i grafer för individuella vattenprov, samt sammanställda som årsmedelvärden av totalhalter respektive beräknade toxiska halter av uran. För ett urval av intressanta fall presenteras detaljerade resultat från den kemiska specieringen och kommenteras i text. Enklare statistiska beräkningar har gjorts av årsmedelvärden i recipientvattnen. Statistiska tolkningar har gjorts av bakgrundshalterna i uppströms provpunkter i Gåsbäcken och Gåstjärnen. Summan av SFÄ-värdet och uppskattad bakgrundshalt har använts som bedömningsgrund vid jämförelse av resultaten för uranhalterna i nedströms recipientpunkter. I rapporten redovisas slutsatser och rekommendationer baserat på utredningsresultaten.

SMA Mineral AB/Gåsgruvan och Tyréns har tillhandahållit relevant underlagsmaterial, såsom översiktliga beskrivningar av vattenhanteringen, kemiska analyser på recipientvatten och annat relevant underlagsmaterial.

3 Geologiskt ursprung för uran

3.1 Allmänt

Uran förekommer i naturen i huvudsak i två oxidationstillstånd:

- Som fyrvärt uran i syrefattiga miljöer, vanligen med låg löslighet, exempelvis som mineralet uraninit ($\text{UO}_2(\text{s})$).
- Som sexvärt uran i syrerika miljöer, vanligen i lösligare form exempelvis som uranyljoner (UO_2^{2+}).

Uran är ett relativt vanligt förekommande ämne i jordskorpan med en genomsnittlig halt på cirka 2,3 g/ton. Uran är vanligen anrikad i silikatrika bergarter såsom granit (Langmuir 1997). I svensk berggrund förekommer uran tämligen utbrett i något förhöjda halter, medelhalten i svensk granit är cirka 4,8 g/ton.

Uranmineraliseringar bildas vanligen genom upplösning under oxiderande förhållanden av uran som förekommer i bergmassan, uranet transporteras i löst form genom berggrunden och utfällning sker i lägre oxidationstillstånd i reducerande miljö. På många platser har det upplösta uranet i form av UO_2^{2+} (och olika lösliga komplex med främst karbonatjoner) reagerat med pyrit (en järnsulfid) i en mycket smal zon i berget och bildat en fällning av uraninit eller pechblände. Uranmineraliseringarna förekommer därför ofta tillsammans med järnsulfider och andra sulfidmineral i berggrunden. (Nationalencyklopedin 2010). Uran kan även uppträda som svårösliga fosfater av fyrvärt och sexvärt uran i fosfathaltiga mineral som fosforit, apatit och monazit (Nationalencyklopedin 2010). Autunit, kalciumuranylfosfat, är det vanligaste fosfatmineralet. Uranet kan även förekomma i vissa mineral där relativt svårösliga föreningar bildats med exempelvis vanadin. De vanligaste formerna av naturligt förekommande uranmineral är uraninit, UO_2 (vanliga föreningar Th, Zr, Pb, Ra, Ac, Po, Ce m.fl.), och pechblände som är en likartad amorf eller mindre kristallin fas (Langmuir 1997) med något varierande sammansättning mellan UO_2 och U_3O_8 . Uran förekommer även som exempelvis schoepit ($(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$), koffinit $(\text{U,Th})[(\text{OH})_{4x}(\text{SiO}_4)_{1-x}]$ (vanliga föreningar Al, Fe, As, V, Pb), karnotit $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2[\text{VO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, autinit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (vanliga föreningar Ba, Mg), meta-autinit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 6-8\text{H}_2\text{O}$ (vanliga föreningar Ba, Mg) (Källa: Mindat.org). Uran förekommer även som tucholit, vilket är naturligt förekommande asfalt/bitumen med inblandning av uranoxider (Hägg 1973).

3.2 Pegmatit och granitpegmatit

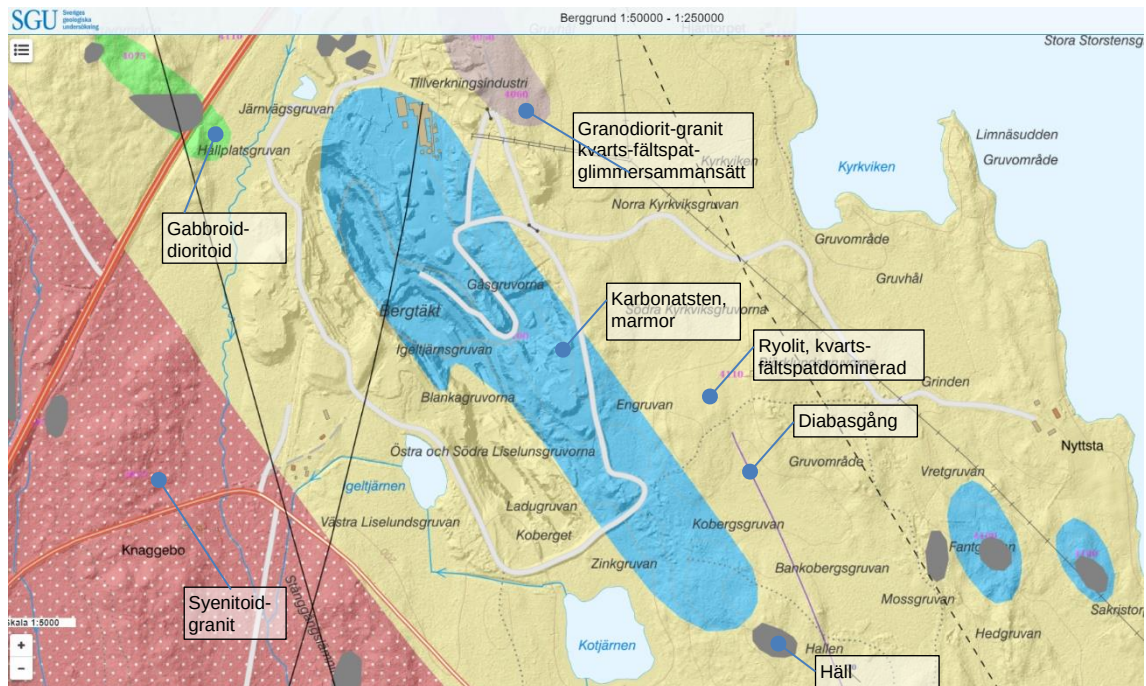
I anslutning till malmförekomster kan ibland förekomma inslag av mer diversifierad geologi. Förhöjda halter av olika mindre vanliga metaller och udda kombinationer av olika ämnen har lett till att fler olika mineral än normalt har bildats.

Magmatiska bergarter, till exempel pegmatiter, kan vara anrikade på ovanliga element och därför uppvisa en speciell mineralogi (SGU 2018).

Granitpegmatiter uppvisar ofta en stor mångfald av mineral. Vanligen bildas de när vattenrika bergartssmältor, magmor, tar sig ut i sprickor där de stelnar och bildar gångar. Pegmatit är en gångbergart och granitpegmatit har en granitisk sammansättning, vilket gett namnet.

Den vattenrika magman innehåller ofta många olika lösta komponenter utöver de vanliga, bergartsbildande mineralen, exempelvis litium, beryllium, bor, tenn, mangan, uran, torium, niob och tantal (SGU 2018). Uran anrikas därför ofta i pegmatiter.

Figur 3-1 ger en översikt över berggrunden kring Gåsgruvan. Granit förekommer sydväst om Gåsgruvan och dominerar berggrunden längs Rävbacken och Stampbacken nedströms gruvan.

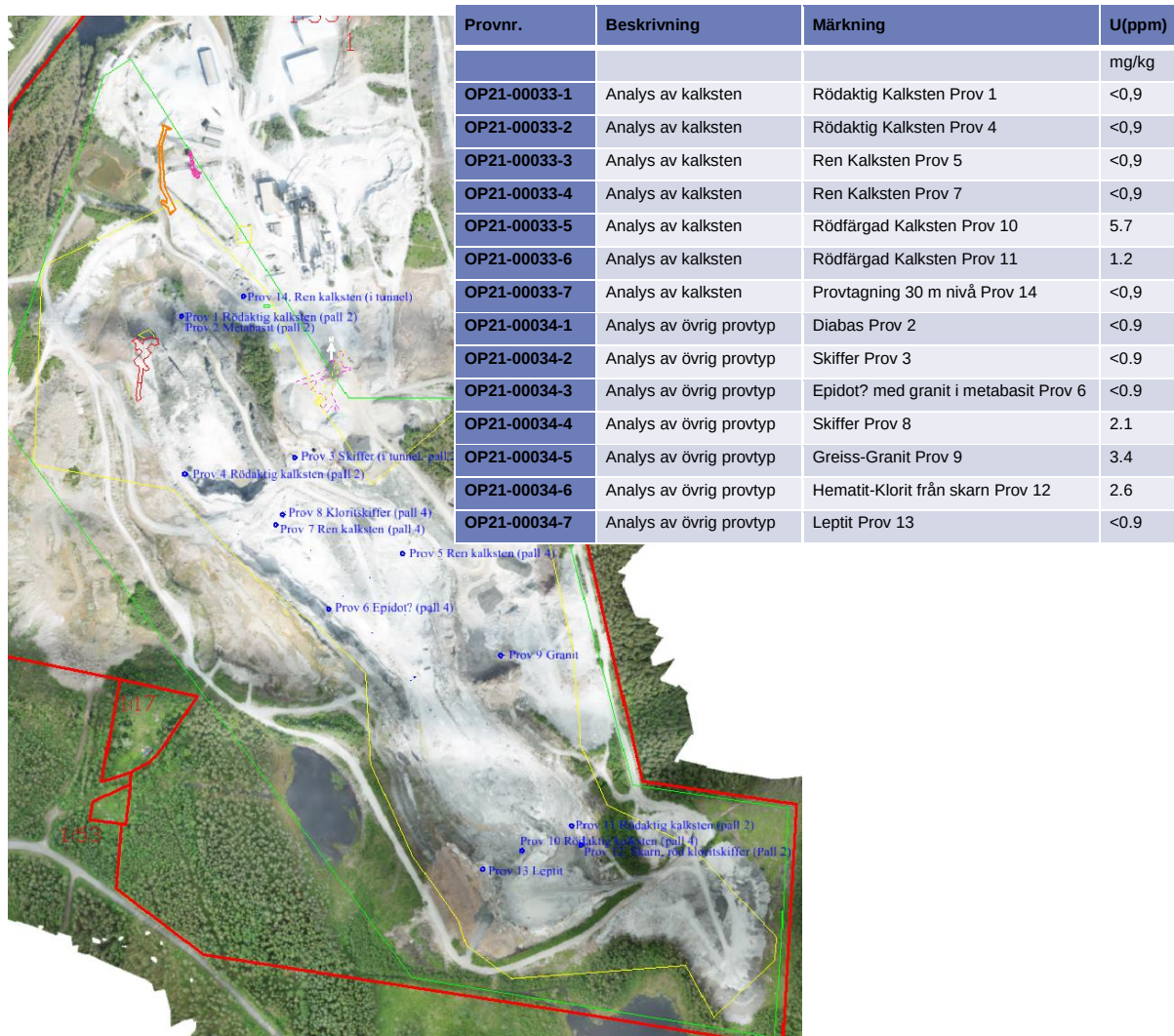


Figur 3-1 Geologisk översikt av berggrunden vid Gåsgruvan (Modifierad från utdrag ur SGU:s berggrundskarta).

3.3 Identifierade uranmineral vid Gåsgruvan

Gåsgruvan omfattar idag även flera äldre gruvor där brytning skett av bland annat zink. Mer än 90 olika mineral har identifierats, bland vilka förekommer uranmineralen uraninit/pechblände (UO_2) och uranofan ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), samt mineralet allanit-Ce ($\{\text{CaCe}\}\{\text{Al}_2\text{Fe}^{2+}\}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$) som ofta innehåller små mängder uran (Mindat.org).

Kemiska analyser av bergmaterialprover från Gåsgruvan visar på låga halter av uran, under rapporteringsgränsen, i kalkstenen. I några prover är dock uranhalterna något förhöjda. Provtagningspunkter och analyserade uranhalter redovisas i Figur 3-2.



Figur 3-2 Provtagningspunkter och analyserade uranhalter i bergmaterialprover vid Gåsgruvan (SMA Mineral AB).

3.4 Vittring och spridning

Uran är svårslösligt i reducerande miljö och spridningstendenserna är små. Lösligheten begränsas vanligen av uraninit/pechblände eller koffinit.

I ytnära berg med oxiderande förhållanden kan uran i mer oxiderade former lösas upp genom inverkan av karbonatjoner i grundvattnet. I sexvärd (oxiderad) form uppträder uranyljoner som bildar relativt starka uranylkarbonatkomplex. Uran komplexbinds även starkt av humus- och fulvosyror. Komplexbildning ökar uranets löslighet. Grundvatten i granitisk berggrund har ofta förhöjda uranhalter på upp till 20 µg/L (Langmuir 1997).

Uran i ytliga förekomster i berggrunden kan frigöras genom inverkan av syre och koldioxid som tränger ner med infiltrerande grundvatten i marken och ytligt berg. Det upplösta uranet kan sedan transporteras med grundvattnet i lättlöslig form och med ringa fastläggning. En förnyad fastläggning kan därefter ske om grundvatten exempelvis träffar på en sulfidförekomst i berget, där en reduktion av uranet kan ske genom reaktion med exempelvis pyrit. Uranet utfälls då i en ganska smal zon i närheten av sulfidmineraliseringen och bildar uraninit, pechblände etc. Genom denna process sker en uppkoncentrering av uran från den ursprungliga låga uranhalt i den ytnära graniten till en mer koncentrerad uranmineralisering intill den ursprungliga sulfidmineraliseringen. Detta är en av de bildningsmekanismer som finns till uranmineraliseringar. I området kring Gåsgruvan har sulfidmineraliseringar förekommit, vilket kan ha utgjort gynnsamma betingelser för en uranmineralisering.

3.5 Sorption av uranyljoner på mineralytor

Spridning av olika ämnen i vatten regleras förutom av lösligheten även i hög grad av adsorption till olika fasta mineralytor i berggrund och jord. Mineralytor har förmåga att adsorbera olika joner från vattenfasen. Beroende på vilka joner som adsorberats får mineralytan olika elektrisk laddning. Detta leder till attraktion eller repulsion av andra laddade joner till dessa mineralytor. Vid lågt pH finns en stor övervikt av vätejoner, H^+ , i vattnet, vilka binds till mineralytorna som därvid får en positiv nettoladdning. Vid alkaliska förhållanden binds istället hydroxidjoner, OH^- , till mineralytorna som då får en negativ nettoladdning. Uran i sexvärd form bildar vid låga pH uranyljoner, UO_2^{2+} , vilka är positivt laddade katjoner. Eftersom mineralytorna vid lågt pH är positivt laddade leder detta till repulsion, dvs en låg tendens till adsorption på de fasta ytorna. Vid högre pH bildar uranet olika uranylkarbonatkomplex ($UO_2CO_3^0$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$), vilka är neutrala eller negativt laddade joner. Även här medför jonernas laddning en svag eller repellerande verkan varför adsorptionen är låg. Sammantaget medför detta att uran i sexvärd form, i neutral till svagt alkalisk miljö, även komplexbunden med karbonat, har en hög mobilitet i grundvatten och ytvatten. Upplöst uran kan därför transporteras långa sträckor med grund- och ytvatten.

Uranspecieringens betydelse för sorptionen på olika mineralytor har rapporterats för sorption till kvarts (Nair och Merkel 2011; Fox m.fl. 2006), ferrihydrit (Fox m.fl. 2006), Na- och Ca-bentonit (Meleshyn m.fl. 2009), syntetiska och naturliga sediment (Stewart m.fl. 2010). Kalcium i jord har visats främja bildningen av ternära kalciumuranylkarbonatkomplex, vilket minskar i vilken grad och med vilken hastighet uranyljoner kan reduceras och adsorberas på mineralytor (Hinck m.fl. 2010).

3.6 Lösliga uranylkomplex

Uran kan förekomma i tre-, fyr-, fem- och sexvärd form i vattenlösning. Den trevärda formen existerar bara under kort tid i vattenlösning innan den oxideras till fyrvärd form under samtidig vätgasbildning (Nationalencyklopedin 2010). Den femvärda formen förekommer vid låga pH men är instabil i förhållande till de fyr- och sexvärda formerna. Uran i femvärd form bildas i intermediära redoxstal vid låga pH, bildar relativt svaga komplex och är instabil i förhållande till de fyrvärda och sexvärda formerna (Langmuir 1997). Den fyrvärda formen dominerar under syrefria förhållanden medan den sexvärda formen dominerar under syresatta förhållanden (Langmuir 1997).

I fyrvärd form dominerar olika hydrolyskomplex, främst $U(OH)_4^0$, UOH^{3+} (Langmuir 1997). Lösligheten i reducerad miljö är dock låg, vanligen lägre än 10^{-8} M (2 µg/L).

Uran i sexvärd form bildar uranyljoner, UO_2^{2+} . Uranyljonen bildar beroende på pH och halt av övriga joner i lösningen ett flertal komplex med hydroxidjoner (UO_2OH^+ , $UO_2(OH)_2^0$, $UO_2(OH)_3^-$), karbonatjoner ($UO_2CO_3^0$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$), sulfatjoner ($UO_2SO_4^0$, $UO_2(SO_4)_2^{2-}$, $UO_2(SO_4)_3^{4-}$) m.fl. (Langmuir 1997). Vid pH <5,5 dominerar den fria uranyljonen UO_2^{2+} , medan vid neutralt pH och alkaliskt pH olika uranylkarbonat komplex är mest framträdande. Sexvärd uran är relativt lösligt i komplexbunden form. Oxidation av uran sker relativt lätt i oxiderande miljö och underlättas av närvaro av karbonatjoner.

I likhet med många andra metaller är uranets miljöpåverkan och uppträdande i miljön beroende av de geokemiska betingelserna, såsom pH, hårdhet, alkalinitet och naturligt organiskt material. Dessa faktorer påverkar biotillgängligheten, toxiciteten och rörligheten genom att ändra uranets speciering eller fysikaliskt-kemiska form i akvatiska system. Även om uranets sammansättning i vatten är komplex visar modelleringsresultat att förhållanden som gynnar bildandet av den fria uranyljonen UO_2^{2+} inkluderar lågt pH och låga koncentrationer av naturligt organiskt material och eventuellt låg alkalinitet (Gilbin m.fl. 2003; Markich m.fl. 2000; Riethmuller m.fl. 2001 refererade av CCME 2011).

3.6.1 Uranylkomplex med karbonat och alkalimetaller

En signifikant påverkan av främst kalciumjoner på uranets speciering i akvatisk miljö har rapporterats. Förekomsten av lösliga uranylkomplex med karbonatjoner och kalciumjoner, främst $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$ i gruvvatten har rapporterats av Bernhard m.fl. (2001). Strukturen för det lösliga speciet $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$ bestämdes med flera metoder inklusive time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) och laser-induced photoacoustic spectrum (LIPAS) (Bernhard m.fl. 2001). Komplexbildningskonstanter bestämdes med två oberoende metoder till $\log \beta_{213}^0 = 30.45 \pm 0.35$ och $\beta_{213}^0 = 30.77 \pm 0.25$ (Bernhard m.fl. 2001).

Termodynamiska data för $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$ ($\log \beta_{213}^0 = 30.7 \pm 0.05$) och $\text{Ba}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$ ($\log \beta_{213}^0 = 29.75 \pm 0.07$), samt för $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ($\log \beta_{113}^0 = 27.18 \pm 0.06$), $\text{BaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ($\log \beta_{113}^0 = 26.68 \pm 0.04$), $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ($\log \beta_{113}^0 = 26.11 \pm 0.06$) och $\text{SrUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ($\log \beta_{113}^0 = 26.86 \pm 0.04$) har bestämts av Dong och Brooks (2006).

Experimentella undersökningar visar att då det neutrala speciet $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$ bildas så adsorberas inte längre uran till anjonbytarmassa (Dong och Brooks 2006). Detta kan vara en indikation på att detta species har en generellt låg tendens till adsorption och bindning till fasta ytor, inklusive bindning till biologiskt aktiva bindningssiter.

3.6.2 Uran i havsvatten

Havsvatten utgör den största kända reserven av uran, ca $4,5 \cdot 10^9$ ton (Nationalencyklopedin 2010). Medelhalten av uran i Östersjön är starkt korrelerad med salthalten och varierar från $\sim 0.15 \mu\text{g/L}$ i Bottenviken till $1 \mu\text{g/L}$ i Bälten (Löfvendahl 1987). Uran förekommer i havsvatten i världshaven i halter på cirka 2 till $4 \mu\text{g/L}$ (Langmuir 1997). Uran tillförs kontinuerligt via floder till haven. Till följd av att uranet endast i låg omfattning binds till sedimentterande material sker därför en långsam anrikning av uran i havsvattnet och uranhalterna ökar gradvis.

$\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$ har visats vara det dominerande uranspeciet i havsvatten tillsammans med $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ (Beccia m.fl. 2017).

4 Toxisk påverkan av uran i akvatisk miljö

En grundlig genomgång av tillgänglig information rörande uranets toxiska verkan i akvatiska miljöer har rapporterats av CCME (2011). Nedan följer ett utdrag av väsentliga bakgrundsfakta och slutsatser från CCME:s rapport tillsammans med ett urval kompletterande litteraturreferenser.

Förutom att ändra uranets uppträdande i den akvatiska miljön kan de vattenkemiska förhållandena (såsom pH, hårdhet, alkalinitet och naturligt organiskt material) påverka toxiciteten hos uran för vattenlevande organismer. För många oorganiska metaller är den mest biotillgängliga formen den fria metalljonen, som ofta är den mest giftiga formen, varför förståelse av vilka kemiska förhållandena som leder till bildande av den fria formen av metalljon underlättar förutsägelsen av toxicitet. För uran ger flertalet undersökningar stöd för att den fria uranyljonen UO_2^{2+} är den mest toxiska formen, även om vissa studier tyder på undantag vid olika pH-värden (Fortin m.fl. 2004; Gilbin m.fl., 2003 refererade av CCME 2011; Fournier m.fl. 2004; Markich m.fl., 2000). Möjliga förklaringar till dessa avvikelser med pH inkluderar konkurrens för bioupptaget mellan vätejoner och uranyljonen (Franklin m.fl. 2000) och bidraget från uranylhydroxidkomplexet UO_2OH^+ till observerad toxicitet (Markich m.fl. 2000). Med ökande vattenhårdhet, definierad¹ som den viktade summan av kalcium (Ca^{2+}) och magnesium (Mg^{2+}), minskade i vissa fall uranets toxicitet, men visades i andra studier ha ingen effekt på toxiciteten; några av dessa resultat är dock svåra att tolka eftersom vattnets hårdhet varierar med alkaliniteten. Få studier har dokumenterat effekter av alkalinitet och naturligt organiskt material. Inga kvantitativa samband kunde styrkas mellan någon av dessa faktorer och uranets toxicitet. Komplexbildning med fosfatjoner har visats minska uranets biotillgänglighet och uranyl-fosfatkomplex bidrar inte till ökat bioupptag (Fortin och Garnier-Laplace 2002).

Även om bioackumulering är en viktig faktor för många miljöföroreningar är tolkningen av kvantiteter som biokoncentrationsfaktorn problematisk för metaller (McGeer m.fl. 2003 refererad av CCME 2011). Baserat på undersökningar av metaller som zink, kadmium, koppar, bly, nickel och silver bedöms att mätvärden som biokoncentrationsfaktorer inte är tillförlitliga riskindikatorer. Även om tillräckliga data saknas för uran, är det rimligt att anta att en liknande slutsats skulle kunna gälla. Trots denna osäkerhet finns det bevis för att uran inte biomagnifierar i näringskedjorna och inga bevis för att det gör det (Environment Canada and Health Canada 2003, Simon and Garnier-Laplace 2004, 2005; Swanson 1985 refererade av CCME 2011).

Uran betraktas som ett icke-essentiellt grundämne och saknar såvitt känt metabolisk funktion i akvatiska organismer (CCME 2011; Markich 2002). Det finns dock evidens för att uran av misstag tas upp istället för kalcium på celltytor (Markich 2002).

I kemiska toxicitetstester är uranysulfat ($\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) och uranylnitrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de vanligaste testade urankemikalierna, även om uranylacetat ($\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) också förekommer. Dessa salter är lösliga och förväntas bilda den hexavalenta uranyljonen (UO_2^{2+}) vilket är den förväntat mest toxiska formen av uran.

Forskare har föreslagit att för korttidstoxicitet hos fisk kan bioupptaget ske i gälarna, vilket är vanligt för tungmetaller (Bywater² m.fl. 1991). På cellulär nivå kan toxicitet uppstå som ett resultat av bindning av uran till enzymer (Khangarot 1991), vilket skulle leda till inaktivering av enzymfunktionen. UO_2^{2+} kan möjligen, i likhet med en mängd andra övergångsmetaller, ersätta kalciumjoner, Ca^{2+} (Foulkes 1990 refererad av CCME 2011), och därigenom ge en toxisk påverkan på cellulär nivå genom att störa kalciumomsättningen i en organism.

I undersökningar av biokinetiken hos däggdjur (absorption, distribution, transformation och eliminering) av uran, har njurarna identifierats som kritiskt organ (ATSDR 1999, Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water 2001, refererade av CCME 2011). Studier på insjöfisken Kanadasik (*Coregonus clupeaformis*) tyder på att upptag av uran via föda vid

¹ Hårdhet ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$) = $2.497 \cdot [\text{Ca}^{2+} (\text{mg/L})] + 4.118 \cdot [\text{Mg}^{2+} (\text{mg/L})]$

² Tester utförda vid urankoncentrationer 293-5820 $\mu\text{g/L}$.

långvarig exponering orsakar njurskador som den troliga primära effekten, men även leverskador rapporteras (Cooley m.fl. 2000).

Reproduktionsskador (EC25) registrerades vid 3 µg/L för kräftdjuret *Ceriodaphnia dubia* (Pickett m.fl. 1993 refererad av Borg och Wällstedt 2011). För en del andra arter finns uppgifter om reproduktionsskador vid 15 – 50 µg/L (Riethmuller m.fl. 2001 refererade av Borg och Wällstedt 2011; Semaan m.fl. 2001; Hyne m.fl. 1993; Charles m.fl. 2002). Biologiska effekter av uran kan relateras delvis till aktiviteten av uranyljonen (UO_2^{2+}), med vilken Ca^{2+} och Mg^{2+} konkurrerar om komplexbindningsställen på t ex gälmembran i vattenmiljön. Även UO_2OH^+ kan bidra till toxiciteten, särskilt vid låg alkalinitet i vattnet (Riethmuller m.fl. 2001, refererad av Borg och Wällstedt 2011; Markich m.fl. 2000). Känsligheten för uran är därmed generellt högre hos djur och växter i mjuka vatten med låg alkalinitet.

För fjädermygglarver (*Chironomus tentans*) har registrerats ökad kroppsbelastning och tillväxthämning efter 10 dagars exponering för 157 µg/L (LOEC), men ingen påverkan vid 39 µg/L (NOEC). Vidare observerades tillväxthämningar på nästa generation, även om endast föräldragenerationen var exponerad för uran. Uran som ackumulerats i larvstadier elimineras inte helt vid metamorfosen till adulta myggor (Muscatello och Liber 2009).

I ytvatten beror biotillgängligheten hos uran på dess speciering. Enligt den fria jonaktivitetsmodellen (FIAM) är metalltoxiciteten i akvatiska system bättre korrelerad med koncentrationen av fri jon än med den totala metallkoncentrationen, även om det finns rapporter om tydliga undantag till denna modell (Campbell 1995 refererad av CCME 2011). För uran finns några studier som har undersökt dessa antaganden och eventuella undantag från FIAM. Enligt Markich (2002) tycks UO_2^{2+} och UO_2OH^+ vara de huvudsakliga jonformer som är tillgängliga för vattenlevande organismer. Deras komplexbildning med oorganiska ligander eller adsorption till kolloidala eller partikelformiga ämnen minskar aktiviteten hos UO_2^{2+} och UO_2OH^+ och därmed biotillgängligheten av uran (Markich 2002).

Baserat på regressionsanalys av modellerad uranspeciering fann Markich m.fl. (2000) att både UO_2^{2+} och UO_2OH^+ var signifikanta prediktorer för subletal korttidstoxisk verkan (i detta fall skalrörelser i en sötvattenmussla under 48 h exponering). Tillsammans förklarar UO_2^{2+} och UO_2OH^+ 97,5% av variationen i den toxiska responsen, medan enskilda kemiska species är dåliga prediktorer för toxisk påverkan (Markich m.fl. 2000). Författarna drar slutsatsen att dessa resultat visar på ett undantag från FIAM med uran. Denna typ av experiment har inte upprepats på andra species, och andra slutsatser baserade på speciering utgår från att UO_2^{2+} är den toxiska jonformen. Algstudier har fokuserat på upptaget av uran, i motsats till toxicitet (Fortin m.fl. 2004, 2007 refererade av CCME 2011). Först observerades att upptaget av uran påverkades av pH, där högre upptag observerades vid pH 7 jämfört med pH 5 (Fortin m.fl. 2007 refererad av CCME 2011). Baserat på detta drogs slutsatsen att den enkla konkurrensen mellan proton- och metallupptag som vanligtvis beskrivs av den biotiska ligandmodellen (BLM) inte tillräckligt väl kunde förklara upptaget av uran i alger vid ändrat pH. Vid konstant pH och i närvaro av tre olika ligander förutspådde FIAM på ett tillförlitligt sätt uranupptaget som fri uranyljon, vilket tyder på att uranylkomplex inte är biotillgängliga (Fortin m.fl. 2004). En annan studie visade att hög koldioxidhalt (276 µmol/L) minskade biotillgängligheten för uran i gälar och mantelvävnad hos asiatisk mussla (Tran m.fl. 2004). Författarna angav att detta var troligt eftersom uran-species bundna till karbonater inte är särskilt biotillgängliga.

En tydlig fördel med att utnyttja FIAM i tolkningen är att den delvis tar hänsyn till skillnaderna i metalltoxicitet som observeras för olika vattenkemiska förhållanden. Oavsett i vilken utsträckning uran motsvarar eller inte överensstämmer med antaganden i FIAM, förbättrar en undersökning av de observationsbaserade effekterna av vattenkemi på uranets toxicitet förmågan att förutsäga toxiciteten (CCME 2011).

Den stora molekylstorleken och ogynnsamma koordinationskemin hos polymera uranylhydroxidkomplex, exempelvis $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ och $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, eller ternära komplex med flera ligander, exempelvis $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$, förhindrar deras bindning och upptag på fysiologiskt aktiva siter på celltytor (Markich 2013).

4.1 Radiotoxicitet och kemisk toxicitet

^{238}U , vilket är den helt dominerande isotopen av uran i naturliga system, är en alfastrålare. Alfastrålning har en extremt kort penetration, varför den joniserande strålningen från uran dämpas av ca 50 μm film av vatten eller biologisk vävnad (Bleise m.fl. 2003; Kuhne m.fl. 2002; Whicker och Schultz 1982 refererade av CCME 2011). Som ett resultat av uranstrålningens låga penetrerande förmåga och eftersom ^{238}U är en svag emitterare (vilket visas av den långa halveringstiden) förväntas uranets radiotoxicitet från exponering i akvatisk miljö vara minimal. Riskerna för uranets kemiska toxicitet i sötvattenekosystem är därför i allmänhet högre än riskerna för dess radiotoxicitet (Mathews m.fl. 2009 refererad av CCME 2011). I toxicitetstester på kräftdjuret *Daphnia magna* (Zeman m.fl. 2008), bekräftades att den kemiska toxiciteten hos uran dominerar över dess radiotoxicitet. Vattenlevande organismer som livnär sig på sediment eller organismer som är förorenade med uran kan dock utsättas för en radiologisk fara. Vissa forskare (se Kuhne m.fl. 2002 och referenser däri) har dock angett att intag av en stor mängd uran skulle krävas för att den radiologiska risken skulle överstiga den kemiska risken.

4.2 Vattenkemiska parametrars inverkan på toxiciteten

I akvatiska toxicitetstester tillsätts uran i olika former, såsom uranyl nitrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), uranlylsulfat ($\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) och uranylacetat ($\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Koncentrationen av uranyljonen i vattnet är ofta målkoncentrationen för att indikera toxicitet, men specieringsmodeller används ofta för att bestämma olika urankomplex i vattnet. Uranets speciering vid de givna betingelserna (t ex hårdhet, pH, temperatur) är mer indikativ för toxiciteten än den nominella koncentrationen och typen av förening som används för att få uran i vattnet.

Vattenkemiska data kan spela en viktig roll vid framtagning och tillämpning av vattenkvalitetsnormer, speciellt för metaller, eftersom metallernas biotillgänglighet och toxicitet kan modifieras av vattnets hårdhet, alkalinitet, pH och löst organiskt kol. Eftersom dessa vattenparametrar är viktiga vid tillämpningen av vattenkvalitetsnormer bör utvecklingen av riktlinjerna också vara lyhörd för vanliga vattenkemiska förhållanden (CCME 2011).

Fyra huvudsakliga vattenkemiska parametrar (pH, hårdhet, alkalinitet och NOM) som är kända för att påverka metallers toxicitet diskuteras nedan specifikt för uran. Om möjligt beaktas dessa variabler i samband med kemisk speciering. Även inverkan av temperaturen berörs kort.

4.2.1 pH

Studier indikerar att pH kan påverka uranets toxicitet och bioupptag via två huvudmekanismer. Ett ökande pH kan öka komplexbildningen av uranyljonen med hydroxid- och karbonatjoner, vilket resulterar i en minskande biotillgänglighet. Ökning i pH resulterar dock även i minskad konkurrens mellan protoner och uranyljoner för de fysiologiskt aktiva membranytorna hos organismen (Fortin m.fl. 2007 refererad av CCME 2011). Data för effekterna av pH på uranets toxicitet är begränsade och inkonsekventa. Vissa data tyder på att vid lågt pH kan den tropiska färskvattenmusslan *Velesunio angasi*, grönalgen *Chlamydomonas reinhardtii* och sötvattenmusslan *Corbicula fluminea* vara känsligare, förmodligen eftersom de resulterande förändringarna i speciering ger hög andel av den giftiga fria jonen UO_2^{2+} (och UO_2OH^+ i ett fall) (Gilbin m.fl. 2003; Markich m.fl. 2000; Simon och Garnier-Laplace 2004 refererade av CCME 2011). En separat studie visade lägre toxicitet hos grönalgen *Chlorella sp.* vid lågt pH, förmodligen eftersom H^+ konkurrerar med UO_2^{2+} på de fysiologiskt aktiva membranytorna och därigenom ger en skyddande effekt (Franklin m.fl. 2000).

Slutsatsen som drogs av CCME (2011) var att det vid den tidpunkten inte fanns tillräckligt med information om effekterna av pH för uranets toxicitet för att på ett tillförlitligt sätt justera eller normalisera toxicitetsdata.

4.2.2 Hårdhet

Vattnets hårdhet definieras³ vanligtvis som den viktade summan av kalcium- (Ca^{2+}) och magnesium (Mg^{2+}) i lösning. Alkalinitet definieras som vattnets kapacitet att neutralisera syra. I många ytvatten beror alkaliniteten främst på karbonatkoncentrationen.

En huvudsaklig källa för både hårdhet och alkalinitet är upplöst kalksten (CaCO_3), vilket skapar förhållanden där hårdhet och alkalinitet kan samvariera (dvs både kalciumjoner och karbonatjoner frigörs samtidigt då kalkstenen löses upp). Såväl vattnets hårdhet som dess alkalinitet förändrar dock toxiciteten hos metaller genom olika mekanismer. Både hårdhet och alkalinitet minskar koncentrationen av metaller vid den biologiska receptorn. Kalciumjonen Ca^{2+} minskar allmänt toxiciteten genom konkurrens vid den biologiska receptorn, medan karbontjonerna CO_3^{2-} och HCO_3^- bildar metallkomplex som generellt inte ger en toxisk verkan. Många studier har rapporterat att vatten med "hög hårdhet" kan förbättra uranets kortsiktiga och långsiktiga toxicitet; i många av dessa studier är dock den förhöjda hårdheten även förknippad med förhöjd alkalinitet eftersom Ca^{2+} tillsattes som CaCO_3 (Charles m.fl., 2002). Resultat från Riethmuller m.fl. (2001) antyder att vattenhårdheten är viktigare än alkaliniteten vid minskning av uranets toxicitet.

I studier där enbart inverkan av vattnets hårdhet har undersökts (t.ex. genom att tillsätta Ca^{2+} i form av CaSO_4) har ökad hårdhet visat sig minska långtidstoxicitet mot alger och makrofyten *Lemna minor* (andmat) (Vizon SciTec Inc. 2004 refererad av CCME 2011; Charles m.fl. 2002). Grönalgen *Chlorella sp.* uppvisade en mer konsekvent effekt av hårdhet än mikroalgen *Selenastrum capricornutum* (numera benämnd *Raphidocelis subcapitata*, även *Pseudokirchneriella subcapitata*) (Vizon SciTec Inc. 2004 refererad av CCME 2011; Charles m.fl. 2002). För *Chlorella sp.* gav en 50-faldig ökning i hårdhet en 4.8-faldig minskning av toxiciteten hos uran (Charles m.fl. 2002). Denna minskning av toxiciteten berodde troligtvis på konkurrens mellan uran och Ca^{2+} och/eller Mg^{2+} vid de biologiskt aktiva bindningsställena, eftersom Charles m.fl. (2002) har visat att uranspecieringen inte förändrades signifikant med ökande hårdhet. Tillväxthämning, EC25, för planktonalger (*Chlorella sp.*) har konstaterats vid 14 – 80 $\mu\text{g/L}$ med ökande hårdhet hos vattnet (Charles m.fl. 2002; Franklin m.fl. 2000 refererad av Borg och Wällstedt 2011).

I ett test på ryggradslösa djur, där den isolerade effekten av ökad hårdhet undersöktes, visades en dramatisk ändrad effekt för långvarig urantoxicitet mot kräftdjuret *Hyalella azteca*; en 16-faldig hårdhetshöjning minskade urantoxiciteten 12 gånger i ett 14-dagars tillväxt- och överlevnadstest (Vizon SciTec Inc. 2004 refererad av CCME 2011). Andra studier där hårdheten ökades samtidigt med alkaliniteten har rapporterats ge minskad korttidstoxicitet mot kräftdjuret *Daphnia magna* (Barata m.fl. 1999, Poston m.fl. 1984) och minskad långtidstoxicitet mot nässeldjuret grön hydra, *Hydra viridissima* (Riethmuller m.fl. 2001). För fisk är data tvetydiga rörande effekten av hårdhet på urantoxicitet. Vissa bevis från äldre studier tyder på att ökad hårdhet (med samtidig ökning av alkalinitet) modifierar korttidstoxicitet för fisk (t ex Parkhurst m.fl. 1984). I nyare studier där den isolerade inverkan av hårdheten undersökts (ingen samtidig ökning av alkaliniteten) tyder på att man inte ser någon effekt av ökad hårdhet på korttidstoxiciteten för uran, och ingen eller måttlig effekt av hårdhet på långtidstoxicitet för uran (Vizon SciTec Inc. 2004 refererad av CCME 2011).

Sheppard m.fl. (2005) beräknade värden för så kallad Predicted No-Effect Concentration (PNEC), dvs den koncentration som förväntas vara säker för de vattenlevande djur och växter som lever där, för urantoxicitet för olika grupper av organismer. De härledde också en ekvation för att förutse PNEC-värden för uran för sötvattensfisk baserat på vattenhårdheten, enligt följande:

$$(\text{effektkoncentration, mg U/L}) = 0.26 * (\text{hårdhet, mg CaCO}_3/\text{L})$$

Slutsatsen som drogs av CCME (2011) var att det baserat på dessa resultat verkar tydligt att förändringar i hårdhet ensam eller i samvariation med alkalinitet kan påverka urantoxiciteten för vattenlevande organismer. Uppgifterna om hårdhetseffekter på urantoxicitet är dock inte

³ Hårdhet ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$) = $2.497 \cdot [\text{Ca}^{2+} (\text{mg/L})] + 4.118 \cdot [\text{Mg}^{2+} (\text{mg/L})]$

konsekventa och ingen konstant effekt av hårdhet på toxicitet kunde fastställas när alla relevanta data undersöktes. Från den tillgängliga informationen kunde inte beläggas att skyddseffekten av hårdhet är likartad och generaliserad mellan olika arter. Det fanns således vid den aktuella tidpunkten inte tillräckligt med information om effekterna av hårdhet på urantoxicitet för att på ett pålitligt sätt justera eller normalisera toxicitetsdata med en generisk korrigering baserad på ett kvantitativt samband mellan hårdhet och urantoxicitet. RIVM (2014) resonerade på ett liknande sätt och konstaterade att inverkan av vattnets hårdhet på toxiciteten är oklar på en generell nivå, men att det i specifika fall kan finnas en påverkan.

4.2.3 Alkalinitet

Data för alkalinitetens effekt på uranets toxicitet är begränsade. Det finns ett antal studier som föreslår att ändring av toxiciteten sker genom bildning av karbonat- eller hydroxikarbonat-komplex under betingelser som gynnar hög alkalinitet (t ex högre pH-värden). Detta är emellertid indirekta bevis, eftersom andra vattenkemiska parametrar inte hållits konstanta och den toxicitetsreducerande mekanismen tolkats från modelleringsresultat. Endast en toxicitetsstudie visades som delvis manipulerade alkalinitet med konstant hårdhet. Även om alkalinitet förändrades från 4 till 102 mg CaCO₃/L, förändrades inte toxiciteten hos *Hydra viridissima* vid jämförelse av medianvärdena av effektiva koncentrationer (EC50) (Riethmuller m.fl. 2001). Författarna förklarar att ingen minskning av toxiciteten observerades eftersom modelleringsövningar visar att koncentrationen av det förmodat toxiska speciet UO₂²⁺ förändrades minimalt med en 26-faldig ökningen av alkaliniteten (från 6% relativ andel vid låg alkalinitet till 1% relativ andel vid hög alkalinitet). Andra studier tyder på att karbonat- eller hydroxidkarbonatkomplex uppträder i hög andel (Barata m.fl. 1998; Markich m.fl. 2000) under förhållanden som gynnar hög alkalinitet (t.ex. neutrala eller höga pH-värden), men eftersom även andra vattenkemiska parametrar varierade i dessa experiment (pH, fulvosyror, hårdhet med alkalinitet), kunde de direkta effekterna av alkalinitet på uranets toxicitet inte utläsas.

Slutsatsen som drogs av CCME (2011) var att det enda pålitliga exemplet på effekten av alkalinitet på urantoxiciteten visade att denna faktor inte modifierade toxiciteten. Denna information om effekterna av alkalinitet på urantoxicitet bedömdes vid det aktuella tillfället inte tillräcklig för att på ett tillförlitligt sätt justera eller normalisera toxicitetsdata för alkalinitet. RIVM (2014) resonerade på ett liknande sätt och konstaterade att kunskapen om inverkan av vattnets alkalinitet på toxiciteten är otillräcklig på en generell nivå, men att det i specifika fall kan finnas en påverkan.

4.2.4 Naturliga organiska ämnen (NOM)

Data för effekten av NOM på urantoxicitet är begränsade. På liknande sätt som en ökad alkalinitet har NOM potential att binda de toxiska, fria jonformerna av en metall och därigenom minska toxiciteten. Till skillnad från alkalinitet består emellertid NOM av en utomordentligt heterogen klass av organiska molekyler med olika fysikaliska och kemiska egenskaper, inklusive bindingsaffinitet för metaller (Aiken m.fl. 1985; Markich och Brown 1999 refererade av CCME 2011). En forskningsgrupp har visat att en ökning av fulvosyra (en typ av NOM) från 0 till 7.91 mg/L minskade urantoxiciteten för en sötvattensmussla med en faktor 2-3 (Markich m.fl. 2000). En separat studie utförd av Hogan m.fl. (2005) visade att ökad halt av upplöst organiskt material (DOM) kan minska uranets toxicitet, vilket observeras i tester på *Chlorella sp.*

Slutsatsen som drogs av CCME (2011) var att det vid den aktuella tidpunkten inte fanns tillräckligt med information om effekterna av NOM på urantoxicitet för att på ett tillförlitligt sätt justera eller normalisera toxicitetsdata för NOM. Studien som undersökte effekten av fulvosyra på en sötvattensmussla (Markich m.fl. 2000) bedömdes inte tillämplig för framtagning av riktvärde eftersom studien utfördes på en icke-inhemsk art vid temperaturer högre än vad som är representativt för kanadensiska vatten. Därför justerades uppgifterna inte för NOM.

4.2.5 Temperatur

Urantoxicitet kan också teoretiskt bero på vattentemperatur, genom förändringar i löslighet, speciering eller kinetik eller i organismens metaboliska hastighet. Det finns dock inga studier

som dokumenterar effekten av temperatur på uranspeciering eller toxicitet. Många nyligen gjorda högkvalitativa toxicitetstest på uran har genomförts i Australien, där rutinvärden för testning av fisk, ryggradslösa djur och alger är cirka 27 °C. Extrema och förhöjda temperaturer kan öka metallers toxicitet potentiellt på grund av att metallavgiftning blir mer energikrävande för de exponerade organismerna (Chapman 2008 refererad av CCME 2011). Suter (1993) föreslår att den kemiska toxiciteten ökar 2-4 gånger för en 10 °C temperaturhöjning. Även Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, och Resource Management Council of Australia and Nya Zeeland (ANZECC och ARMCANZ 2000) konstaterar att toxiciteten hos kemikalier generellt ökar med ökande temperatur.

Slutsatsen som drogs av CCME (2011) var att det vid den aktuella tidpunkten inte fanns tillräckligt med information om effekterna av temperaturen på urantoxicitet för att på ett tillförlitligt sätt justera eller normalisera toxicitetsdata för temperatur.

4.2.6 Toxiska interaktioner med andra ämnen och metaller

En studie har dokumenterat de toxiska interaktionerna av uran i en mix av metaller (Hamilton och Buhl 1997 refererad av CCME 2011). I detta experiment var de formulerade metallblandningarna baserade på koncentrationer i miljön i San Juan River (New Mexico och Colorado, USA); exponeringarna var kortsiktiga, och testorganismen var den inhemska sugmunsfisken *Catostomus latipinnis*. I tre separata blandningar innehållande varierande mängder koppar, zink, selen, bor, vanadin, uran och arsenik uppvisade alla resultat en additiv toxicitet, dvs ingen synergi eller antagonism observerades (Hamilton och Buhl 1997 refererad av CCME 2011).

Sheppard m.fl. (2005) beräknade värden för så kallad Predicted No-Effect Concentration (PNEC), dvs den koncentration som förväntas vara säker för de vattenlevande djur och växter som lever där, för urantoxicitet från data publicerad i litteratur. De erhållna värdena justerades inte med användning av säkerhetsfaktorer, utan härleddes direkt från litteraturen och är inte officiella riktlinjer. De värden de erhållit är följande, samtliga för sötvattenorganismer:

Växter:	5 µg U/L vatten
Ryggradslösa djur:	5 µg U/L vatten
Fisk vid vattenhårdhet på:	<10 mg CaCO ₃ /L (mycket mjukt vatten) - 100 µg U/L vatten
	10-100 mg CaCO ₃ /L (mjukt vatten) - 2800 µg U/L vatten
	> 100 mg CaCO ₃ /L (hårt vatten) - 23 000 µg U/L vatten

4.2.7 Jämförelser med andra riktlinjer och skyddskoncentrationer

PNEC-värdena som erhållits av Sheppard m.fl. (2005) för sötvattensfisk är högre än CCME's riktvärden. Detta beror främst på olika kriterier och hur värdena tagits fram, en mer specifik gruppering av taxa, samt en ökning av mängden tillgängliga data. Många av de studier som använts för att beräkna dessa värden var för icke-stationära arter och gäller för förhållanden som inte är möjliga som bas för framtagning av riktvärden. PNEC för sötvattensväxter härleddes med hjälp av en säkerhetsfaktor på det geometriska medelvärdet av EC25s, och fler värden hittades för framtagning av nationella riktvärden. När det gäller sötvattensfisk, konstaterades vid denna tidpunkt att hårdhet inte var en pålitlig modifierande faktor. Det fanns också andra studier som inkluderades i framtagningen av riktvärden som hade lägre värden än de som rapporterades i Sheppard m.fl. (2005), och många av de som använts i härledningen av PNEC-värden bedömdes vara oacceptabla som bas för riktvärden.

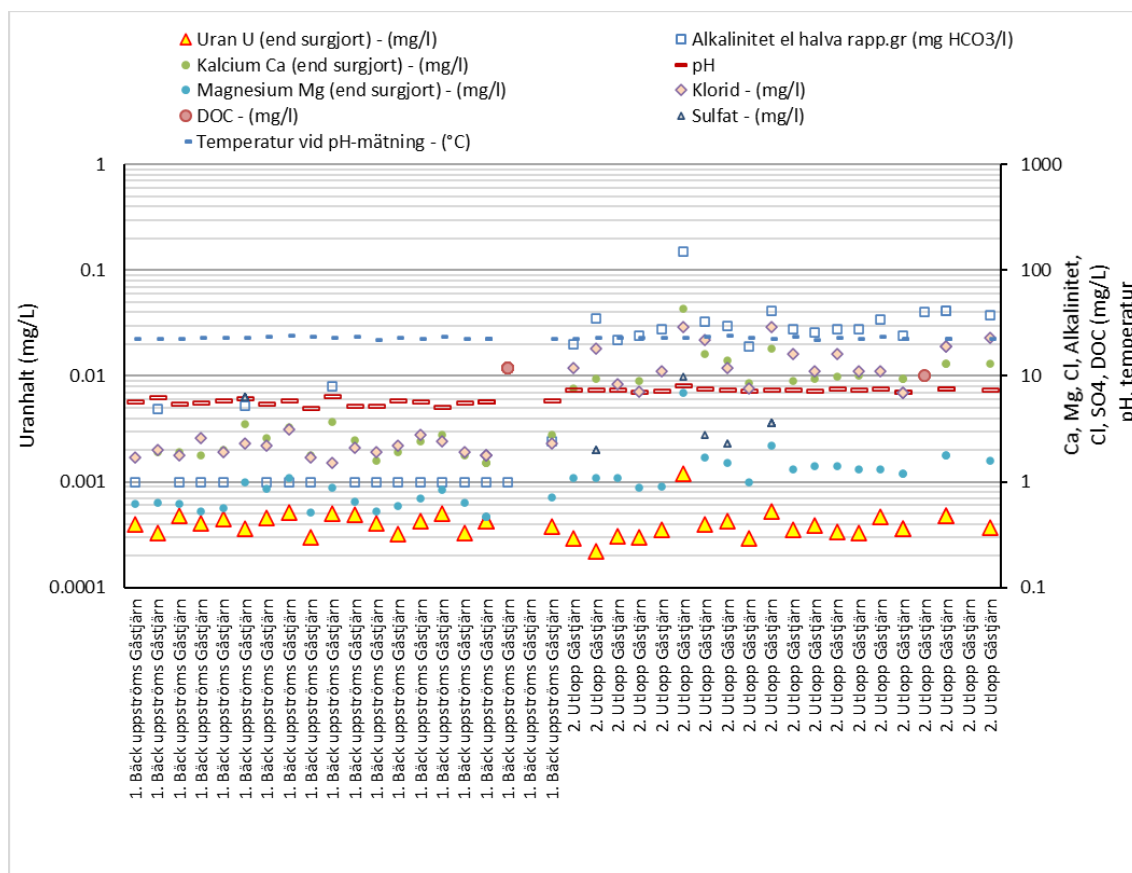
Eftersom såväl de kanadensiska riktvärdena som de föreslagna inom EU (RIVM 2014) är avsedda att skydda allt vattenlevande liv bestäms värdet med hjälp av mer toleranta arter, såsom fiskarter, liksom mycket känsliga arter, såsom alger och ryggradslösa djur. Alla dessa värden beaktas för att ge ett värde som är skyddande för alla arter. Detta värde är lägre, men fortfarande inom intervallet av de PNEC-värden som togs fram av Sheppard m.fl. (2005). Det långsiktiga kanadensiska riktvärdet (CWQG) på 15 µg U/L motsvarar riktlinjerna för vattenkvalitet från andra myndigheter. RIVM (2014) har med olika statistiska metoder, där det antagits att allt uran

i lösningen är biotillgängligt, beräknat ett riktvärde för skydd mot kronisk toxicitet på 0.17 µg U/L. RIVM (2014) refererar dock även EU:s Vattendirektiv där det noteras att utvecklingen inom Biotic Ligand Modelling (BLM) kan komma att användas för bedömning av biotillgänglighet hos uran och för beräkning av lokala vattenkvalitetsnormer då bättre dataunderlag blir tillgängligt.

4.3 Toxtester vid representativa vattenkvaliteter

En stor mängd toxtester för olika species har sammanställts av RIVM (2014) som underlag för utarbetat förslag till vattenkvalitetsnormer inom ramen för EUs Vattendirektiv. Data som tagits med i sammanställningen har i första hand valts för tester med låg halt DOC (vanligen < 2 mg/L), pH lägre än 7, vattnets hårdhet och alkalinitet på nivåer som bedöms ge liten påverkan på toxiciteten. I många fall är de rapporterade toxiska nivåerna av uran höga, dock i några få fall mycket låga, vilket får genomslag i de föreslagna MKN-värdena.

De vattenkemiska förhållandena i uppströms vattendrag vid Gåsgruvan (Gåsbäcken/Gåstjärn), karakteriseras av låg halt av kalciumjoner (Gåsbäcken 2.3 mg Ca/L, Gåstjärn 12.8 mg Ca/L), hårdhet (Gåsbäcken 8.6 mg Ca/L, Gåstjärn 38 mg CaCO₃/L) och alkalinitet⁴ (Gåsbäcken 5 mg Ca/L, Gåstjärn 36.3 mg HCO₃/L) samt pH (Gåsbäcken 5-6.4 mg Ca/L, Gåstjärn 7.1-8.1) under perioden 2017-2021. DOC är analyserat för endast ett mätillfälle och visar 12 mg/L. En sammanställning av analyserade vattenprover från uppströms vatten redovisas i Figur 4-1.



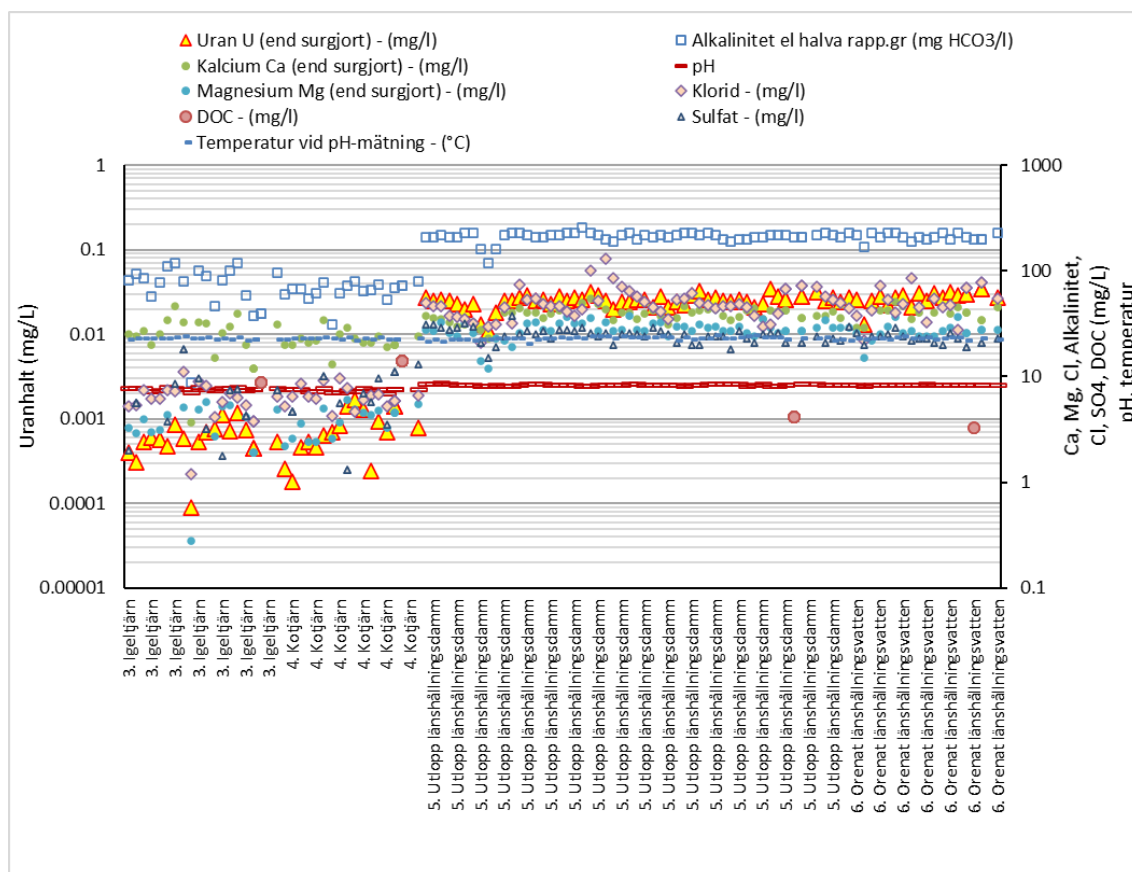
Figur 4-1 Vattenanalyser i Gåsbäcken och Gåstjärn uppströms Gåsgruvan 2017-2021.

De vattenkemiska förhållanden som råder i SMA Minerals länshållningsvatten (punkt 5 Utlöpp länshållningsvatten och punkt 6 orenat länshållningsvatten) och dränagevatten (punkt 3 Igeltjärnen och punkt 4 Kotjärnen) vid Gåsgruvan är mycket olika de förhållanden för vilka de lägsta värdena för urantoxicitet uppmäts i publicerade toxicitetsstudier. En sammanställning av

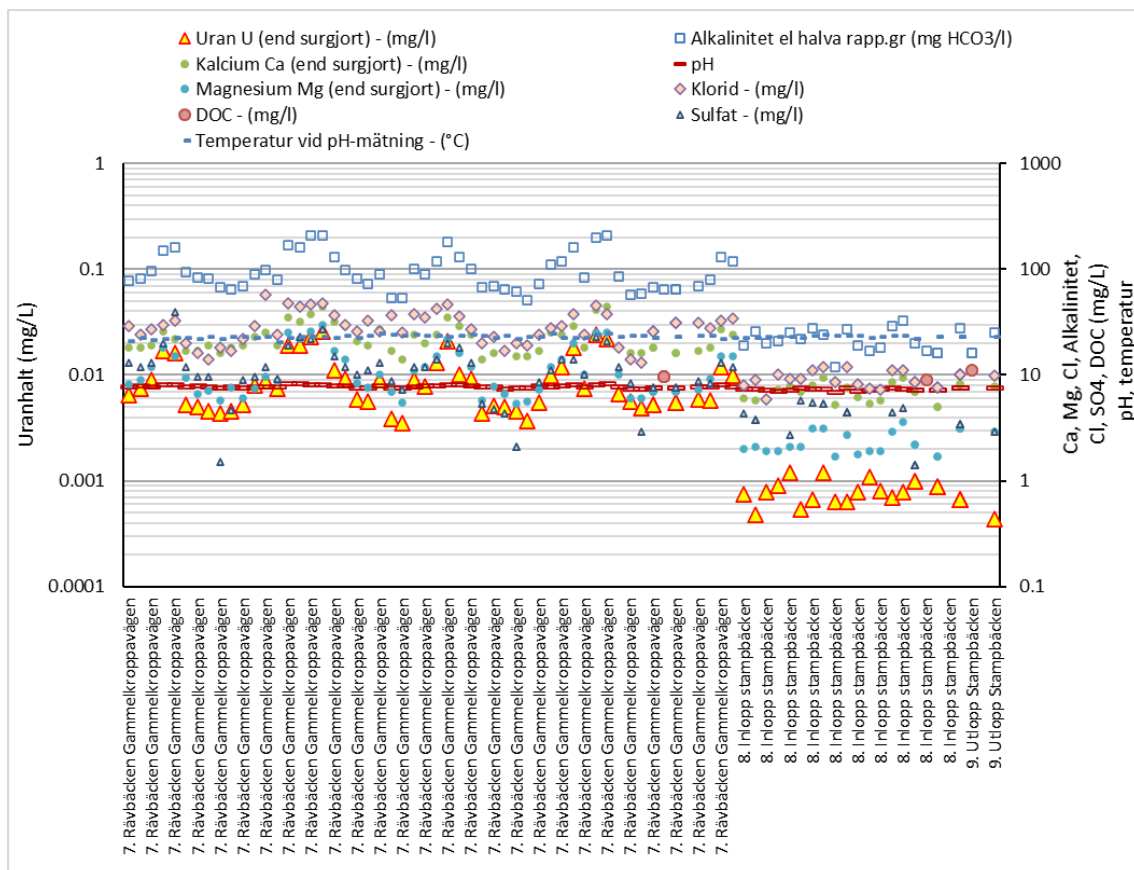
⁴ Endast 4 kvantifierbara värden för alkalinitet i prover i Gåsbäcken, övriga under rapporteringsgränsen 1 mg/L pga lågt pH

uppmätta halter för perioden 2017-2021 visas i Figur 4-2 för mätpunkterna 3-6. Länshållningsvatten (punkt 5 och 6) är likartade och karakteriseras av en halt av kalciumjoner (39 mg Ca/L), hårdhet (212 mg CaCO₃/L) och alkalinitet (213 mg HCO₃/L) samt pH (8.1-8.7) under perioden 2017-2021. Ytvatten som påverkas av dränagevatten (punkt 3 och 4) är även de likartade och karakteriseras av en genomsnittlig halt av kalciumjoner (24.6 mg Ca/L), hårdhet (78 mg CaCO₃/L) och alkalinitet (72 mg HCO₃/L) samt pH (6.9-8) under perioden 2017-2021. Endast ett mätillfälle för DOC visar värden på 8.7 (punkt 3) och 14 mg/L (punkt 4) respektive 4.1 (punkt 5) och 3.3 (punkt 6).

Motsvarande halter i recipientvatten i Rävbacken och Stampbacken redovisas i Figur 4-3, vilka karakteriseras av en medelhalt av kalciumjoner (Rävbacken 22.8 mg/l, Stampbacken 7 mg Ca/L), hårdhet (Rävbacken 106 mg/l, Stampbacken 27 mg CaCO₃/L) och alkalinitet (Rävbacken 102 mg/l, Stampbacken 22 mg HCO₃/L) samt pH (Rävbacken 7.5-8.3 mg/l, Stampbacken 6.9-7.7) under perioden 2017-2021. Endast ett mätillfälle för DOC visar halter på 9.7 i Rävbacken respektive 8.9 och 11 mg/L i Stampbacken.



Figur 4-2 Vattenanalyser i länshållningsvatten och dränagevatten vid Gåsgruvan 2017-2021.



Figur 4-3 Vattenanalyser i recipientvatten i Rävbacken och Stampbacken nedströms Gåsgruvan 2017-2021.

Som jämförelse har ett urval gjorts bland de toxdata som redovisas av RIVM (2014) för kronisk toxicitet för sötvattenlevande organismer, där endast data för tester utförda i vatten med en hårdhet motsvarande ≥ 10 mg CaCO_3/L (godtyckligt vald nivå) och/eller alkalinitet motsvarande ≥ 10 mg CaCO_3/L (godtyckligt vald nivå). Båda dessa parametrar är i paritet med de lägsta uppmätta värden i recipienterna nedströms utflödet av länshållningsvatten och dränagevatten i Rävbacken och Stampbacken, samt i Igeltjärnen och Kotjärnen som är påverkade av dränage från upplagsytor för bergmassor. Urvalet redovisas i tabell 4-1. Sammanställningen visar att för dessa vattenkemiska sammansättningar, vilka kan bedömas rimligt representativa för recipienten nedströms utflödespunkten för Gåsgruvans länshållnings- och dränagevatten, är det lägsta uppmätta värdet på urantoxiciteten $0.86 \mu\text{g}/\text{L}$ gällande för kräftdjuret *Moinodaphnia macleayi* (utvärderingen anges av RIVM som osäker). Ett uppskattat 5-percentilvärde för detta urval av de redovisade studierna ger ett värde på $\sim 3.5 \mu\text{g}/\text{L}$. Om endast de vanligtvis känsligaste grupperna (alger eller kräftdjur) tas med i beräkningen erhålls ett 5-percentilvärde på $4.2 \mu\text{g}/\text{L}$ för alger respektive $2 \mu\text{g}/\text{L}$ för kräftdjur. Flertalet undersökningar redovisar dock väsentligt högre värden för de uranhalter som bedöms toxiska. Toxikologiska data sammanfattas i percentilfördelningar för samtliga data, samt för alger och kräftdjur i Figur 4-4.

Tabell 4-1 Urval av toxicitetstester för uran avseende kronisk toxicitet för sötvattenlevande organismer. Urvalet har gjorts bland de tester som redovisas av RIVM där vattnets hårdhet ≥ 10 mg CaCO_3/L och/eller alkalinitet ≥ 10 mg CaCO_3/L .

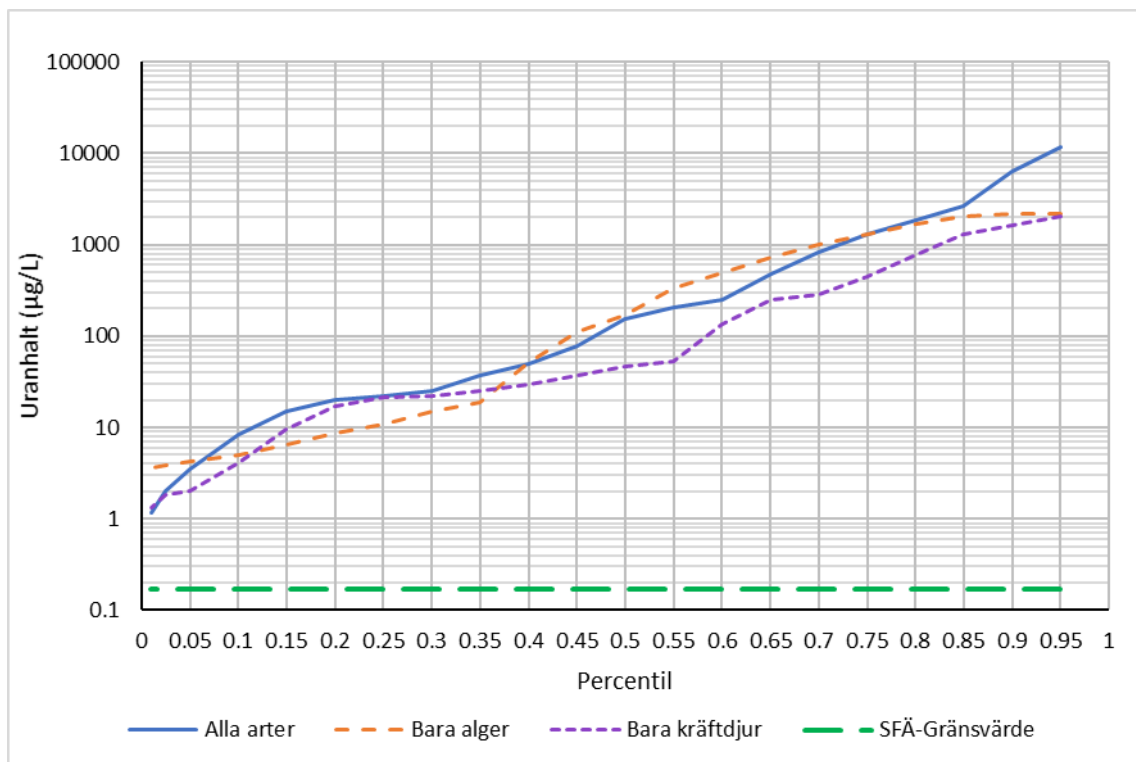
Species	Hårdhet mg CaCO_3/L	Alkalinitet mg CaCO_3/L	Kritisk parameter	Värde $\mu\text{g U/L}$
Bakterier				
Anaerobt slam			EC10 (nitratreduktion)	7100
Anaerobt slam			EC10 (nitratreduktion)	16000
Anaerobt slam			EC10 (nitratreduktion)	12000
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>			NOEC (tillväxt)	2618
<i>Escherichia coli</i>	204		NOEC (syrabildning)	1700-2200
Blandkultur			EC10 (metanproduktion)	2600
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	40		NOEC/EC10 (tillväxt)	<10000
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	204		NOEC (tillväxt)	1120
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	165		EC10 (oxidation)	50000
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>			EC10 (syreförbrukning)	1740000
<i>Zoogloea ramigera</i>	81		EC10 (tillväxthastighet)	0.87
<i>Zoogloea ramigera</i>	81		NOEC (fördrojning)	<1000
<i>Zoogloea ramigera</i>	81		EC10 (tillväxthastighet)	2100
Cyanobakterier				
<i>Fischerella muscicola</i>			NOEC (mortalitet)	<119000
Alger				
<i>Chlorella sp.</i>	400		EC10	3.5
<i>Chlorella sp.</i>	2-4		EC10 (tillväxthastighet)	21
<i>Chlorella sp.</i>	2-4		EC10 (tillväxthastighet)	11
<i>Cryptomonas erosa</i>	101	52	NOEC	1310
<i>Cryptomonas erosa</i>	101	52	EC10 (tillväxt)	172
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	70	64	NOEC	570
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	70	64	EC10 (tillväxt)	57
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	5-228	7-8	EC10 (tillväxt)	5.4-120
<i>Scenedesmus quadricauda</i>			NOEC (tillväxt)	2200
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	204		NOEC (tillväxt)	2200
Protozoer				
<i>Microregma heterostoma</i>	214		NOEC (födokonsumtion)	28000
Makrofyter				
<i>Lemna aequinoctialis</i>	40		LOEC (tillväxthastighet)	112
<i>Lemna aequinoctialis</i>	3,9-4,8		NOEC (tillväxthastighet)	82
<i>Lemna aequinoctialis</i>	3,9-4,8		EC10 (tillväxthastighet)	189
<i>Lemna aequinoctialis</i>	3,9-4,8		NOEC (tillväxthastighet)	221
<i>Lemna aequinoctialis</i>	3,9-4,8		EC10 (tillväxthastighet)	234
<i>Lemna aequinoctialis</i>	3,9-4,8		NOEC (tillväxthastighet)	226
<i>Lemna aequinoctialis</i>	3,9-4,8		EC10 (tillväxthastighet)	244
<i>Lemna aequinoctialis</i>	3,9-4,8		NOEC (tillväxthastighet)	80
<i>Lemna aequinoctialis</i>	3,9-4,8		EC10 (tillväxthastighet)	191
<i>Lemna gibba</i>			NOEC (utbyte)	<100
<i>Lemna gibba</i>	29		NOEC (tillväxthastighet)	<50
Fungi				
<i>Hansenula fabianii</i>			NOEC (tillväxt)	<23800
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>			NOEC (tillväxt)	<23800
Kammaneter				
<i>Hydra viridissima</i>			NOEC (populationstillväxt)	<200
<i>Hydra viridissima</i>			NOEC (populationstillväxt)	150

Species	Hårdhet mg CaCO ₃ /L	Alkalinitet mg CaCO ₃ /L	Kritisk parameter	Värde µg U/L
<i>Hydra viridissima</i>			NOEC (populationstillväxt)	<150
<i>Hydra viridissima</i>	165		NOEC (populationstillväxt)	<90
<i>Hydra viridissima</i>	165		NOEC (populationstillväxt)	<42
<i>Hydra viridissima</i>	330		NOEC (populationstillväxt)	<62
<i>Hydra vulgaris</i>			LOEC (populationstillväxt)	≤400
Mollusker				
<i>Amerianna cumingi</i>	2,7-3,7		NOEC (äggproduktion)	60
<i>Amerianna cumingi</i>	2,7-3,7		EC10 (äggproduktion)	20
<i>Amerianna cumingi</i>	2,7-3,7		NOEC (äggproduktion)	29
<i>Amerianna cumingi</i>	2,7-3,7		EC10 (äggproduktion)	5
<i>Amerianna cumingi</i>	2,7-3,7		NOEC (äggproduktion)	155
<i>Amerianna cumingi</i>	2,7-3,7		EC10 (äggproduktion)	13
<i>Amerianna cumingi</i>	2,7-3,7		NOEC (äggproduktion)	16
<i>Amerianna cumingi</i>	2,7-3,7		EC10 (äggproduktion)	15
Kräftdjur				
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	3,4-3,7	1,7-2,1	NOEC (reproduktion)	<7
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	3,4-3,7		EC10 (reproduktion)	9
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	3,1-4,0		NOEC (reproduktion)	<6
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	3,1-4,0		EC10 (reproduktion)	5
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	2,6-3,6	1,3-3,6	NOEC (reproduktion)	2
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	2,6-3,6	1,3-3,6	EC10 (reproduktion)	18
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	5,0-5,1		NOEC (reproduktion)	50
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	5,0-5,1		EC10 (reproduktion)	52
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	3,4-4,0		NOEC (reproduktion)	21
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	3,4-4,0		EC10 (reproduktion)	0.02 ⁵
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	190	148	NOEC (reproduktion)	1970
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	190		EC10 (reproduktion)	4950
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	76		EC10 (reproduktion)	1900
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	76		NOEC	1540
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	17		EC10 (reproduktion)	59
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	124		EC10 (reproduktion)	22
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	252		EC10 (reproduktion)	25
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	NOEC (mortalitet)	<520
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	EC10 (mortalitet)	330
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	NOEC (mortalitet)	200
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	EC10 (mortalitet)	840
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	NOEC (reproduktion)	<520
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	EC10 (reproduktion)	380
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	NOEC (reproduktion)	<520
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	EC10 (reproduktion)	180
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	NOEC (reproduktion)	1290
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	EC10 (reproduktion)	2080
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	NOEC (reproduktion)	1290
<i>Daphnia magna</i>	66-73	54-60	EC10 (reproduktion)	1240
<i>Daphnia magna</i>			EC10 (reproduktion)	14
<i>Daphnia magna</i>	75		EC10 (reproduktion)	570
<i>Hyaella azteca</i>	157	137	LC50 (överlevnad)	1520
<i>Hyaella azteca</i>	157		LC10 (överlevnad)	230
<i>Hyaella azteca</i>	73	80	EC10 (tillväxt)	12
<i>Hyaella azteca</i>	17-238		LC10 (överlevnad)	55-88

⁵ Troligen är värdet feltolkat från referensen Pickett mfl. 1993. Korrekta värden bör vara 2 µg/L (NOEC) och 6 µg/L (LOEC).

Species	Hårdhet mg CaCO ₃ /L	Alkalinitet mg CaCO ₃ /L	Kritisk parameter	Värde µg U/L
<i>Hyalella azteca</i>	124	84	LC50 (mortalitet)	1651
<i>Hyalella azteca</i>	120		LC10 (mortalitet)	72
<i>Hyalella azteca</i>	120		LC10 (mortalitet)	290
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (reproduktion)	8
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (reproduktion)	46
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		EC10 (reproduktion)	0.86
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		EC10 (reproduktion)	39.1
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		EC10 (reproduktion)	39.1
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (reproduktion)	25
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (reproduktion)	29
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		EC10 (reproduktion)	25.4
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (reproduktion)	22
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (reproduktion)	31
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		EC10 (reproduktion)	35.6
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		EC10 (reproduktion)	21.2
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		EC10 (reproduktion)	21.2
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (mortalitet)	4
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (mortalitet)	46
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		EC10 (mortalitet)	1.6
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (mortalitet)	25
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (mortalitet)	29
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		EC10 (mortalitet)	16.7
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (mortalitet)	22
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	4-6		NOEC (mortalitet)	31
<i>Moinodaphnia macleayi</i>			NOEC (reproduktion)	10
<i>Procambarus clarkii</i>			NOEC (mortalitet)	≥8340
<i>Simocephalus serrulatus</i>	78		NOEC	460
<i>Simocephalus serrulatus</i>	78		EC10 (reproduktion)	480
Insekter				
<i>Chironomus tentans</i>	132-136	65-66	LOEC (emerging)	≤31
<i>Chironomus tentans</i>	132-136	65-66	EC10 (emerging)	25
<i>Chironomus tentans</i>	132-136	65-66	EC10 (torrvikt)	11.2
<i>Chironomus tentans</i>	125	84	EC10 (torrvikt)	10200
<i>Chironomus tentans</i>	80		EC10 (torrvikt)	4320
<i>Chironomus riparius</i>	38.5		EC10 (torrvikt)	24.8
Fisk				
<i>Catostomus commersoni</i>	72	68	NOEC (överlevnad)	6400
<i>Catostomus commersoni</i>	72	68	NOEC (längd)	6400
<i>Catostomus commersoni</i>	72	68	NOEC (torrvikt)	6400
<i>Danio rerio</i>	48.4		NOEC (kläckningstid)	138.2
<i>Danio rerio</i>	48.4		LOEC (längd)	≤16.8
<i>Danio rerio</i>	48.4		LOEC (torrvikt)	≤16.8
<i>Danio rerio</i>	48.4		LOEC (mortalitet)	≤16.8
<i>Danio rerio</i>	48.4		NOEC (embryoutveckling)	≥212
<i>Danio rerio</i>			NOEC (tillväxt)	≥483
<i>Danio rerio</i>		20	NOEC (äggproduktion)	<30
<i>Danio rerio</i>		20	NOEC (mortalitet)	<300
<i>Danio rerio</i>			NOEC (äggproduktion)	<100
<i>Esox lucius</i>	63	60	NOEC	1510
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	61	6-7	EC10 (livsduglighet)	480
<i>Pimephales promelas</i>	23	10-14	EC10 (tillväxt)	1200
<i>Pimephales promelas</i>	72	10-14	EC10 (tillväxt)	1300

Species	Hårdhet mg CaCO ₃ /L	Alkalinitet mg CaCO ₃ /L	Kritisk parameter	Värde µg U/L
<i>Pimephales promelas</i>	131	10-14	EC10 (tillväxt)	760
<i>Pimephales promelas</i>	244	10-14	EC10 (tillväxt)	980
<i>Salvenius fontinalis</i>	201	189	NOEC (kläckning, dödlighet tillväxt)	≥9080
<i>Salvenius namaycush</i>	74-80		NOEC (multipel)	6050
Groddjur				
<i>Xenopus laevis</i>	177-226		NOEC (utvecklingshastighet)	<13090
<i>Xenopus laevis</i>	177		EC50	>77720



Figur 4-4 Percentilfördelningar av toxikologiska data valda från RIVM:s sammanställning. Urvalet omfattar toxicitetsstudier där alkaliniteten >10 mg CaCO₃/L och hårdheten >10 mg CaCO₃/L, vilket bedöms representativt för de vattenkemiska betingelserna nedströms Gåsgruvan.

5 Indata till beräkningar

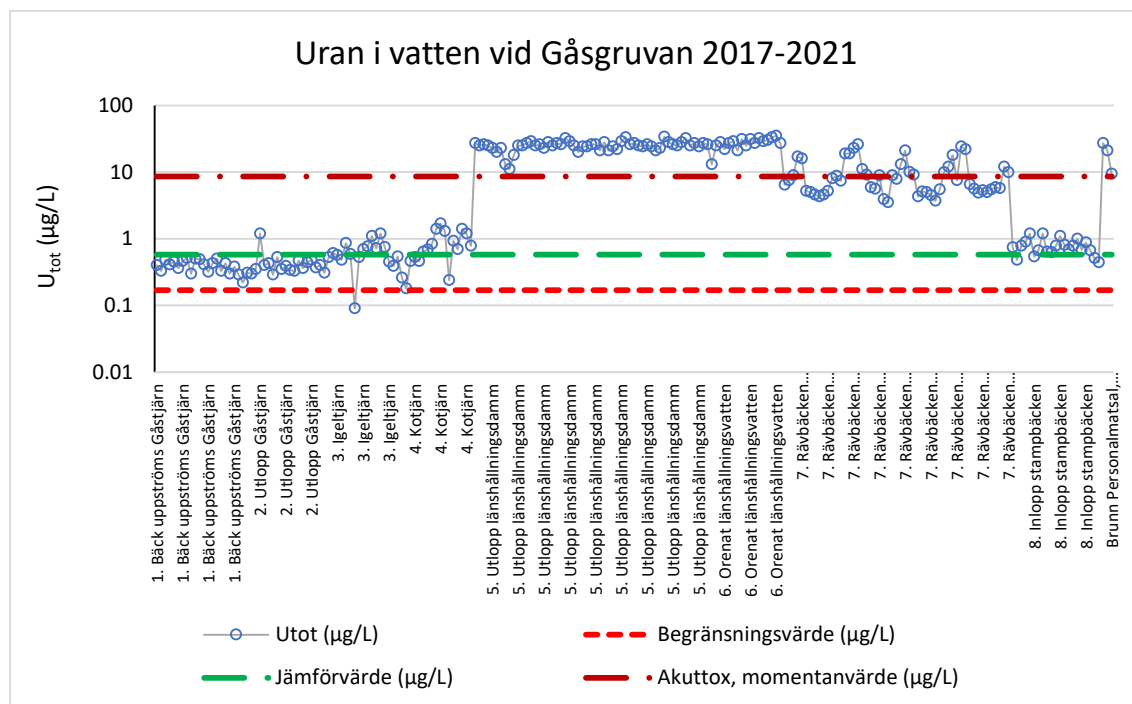
5.1 Totalhalter av uran i vatten

Beräkningarna har baserats på uppmätta halter av uran i vatten från SMA Mineral:s kontrollprogram i Gåsgruvan. Läget av olika provtagningspunkter i recipientkontrollprogrammet visas i Figur 2-1.

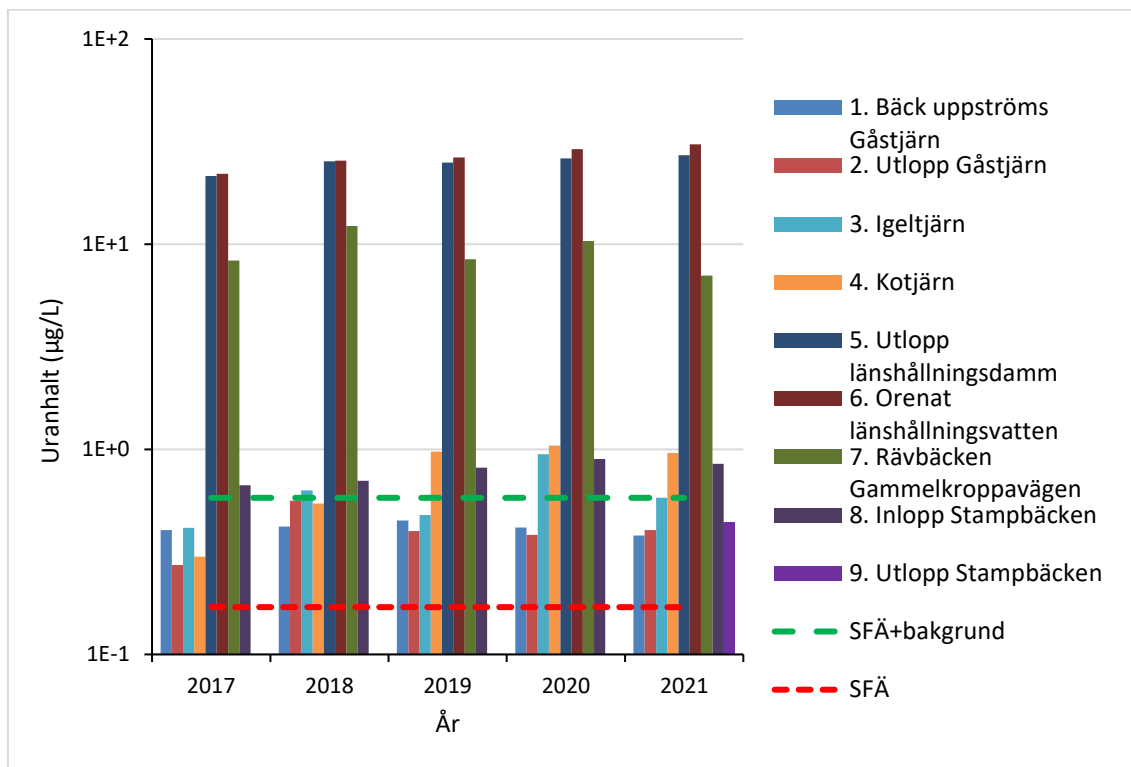
Sammanställda uranhalter (uttryckt i totalhalter) för perioden 2017-2021 för alla mätpunkter kring Gåsgruvan visas i Figur 5-1 (logaritmisk haltskala). I figuren jämförs de uppmätta halterna med begränsningsvärdet (0,17 µg/L), jämförvärdet (0,58 µg/L) och gränsvärdet för akuttoxicitet för momentanvärden (8,6 µg/L). Figuren visar att totalhalten av uran överstiger både jämförvärdet och gränsvärdet för akuttoxicitet för momentanvärden i flertalet mätningar nedströms gruvan.

Årsmedelvärden för totalhalten av uran för åren 2017-2021 har beräknats för respektive mätpunkt uppströms och nedströms Gåsgruvan och redovisas i Figur 5-2. Medelhalten i uppströms punkt (1. Bäck uppströms Gåstjärn) betraktas som naturlig lokal bakgrundshalt, men då värdena varierar något mellan olika år föreslås att medelvärdet för hela mätperioden 2017-2021 används bakgrundsvärde, dvs. 0,41 µg/L. Som jämförelse är uranhalterna i Midskogstjärnen 0.19 respektive 0.34 µg U/L vid de två mättillfällen som redovisats av Havs- och vattenmyndigheten (utdrag ur SLUs databas 20210621). Dessa värden bedöms ligga väl i nivå med den valda genomsnittliga bakgrundshalten i Gåsbäcken. För provpunkterna 5. Utlopp länshållningsdam, 6. Orenat länshållningsvatten, 7. Rävbacken Gammelkroppavägen samt 8. Inlopp Stambäcken, visar Figur 5-2 att alla årsmedelvärdena överstiger jämförvärdet (SFÅ+bakgrund) på 0,58 µg/L tidsperioden.

För att avgöra hur stor del av totalhalten uran som utgörs av toxiska specier utfördes specieringsberäkningar på alla prover där nödvändiga kemiska parametrar, såsom alkalinitet, pH etc, har analyserats. Specieringsberäkningar utfördes utan och med hänsyn till DOC (löst organiskt kol) halter i vattenproverna. Specieringsberäkningarna exklusive DOC utfördes med PhreeqC (Parkhurst och Appelo, 2013) och beräkningarna inklusive DOC utfördes med Visual Minteq (Gustafsson, 2015).



Figur 5-1 Uppmätta totalhalter av uran under perioden 2017-2021 i filtrerade vattenprov i alla mätpunkter uppströms och nedströms Gåsgruvan.

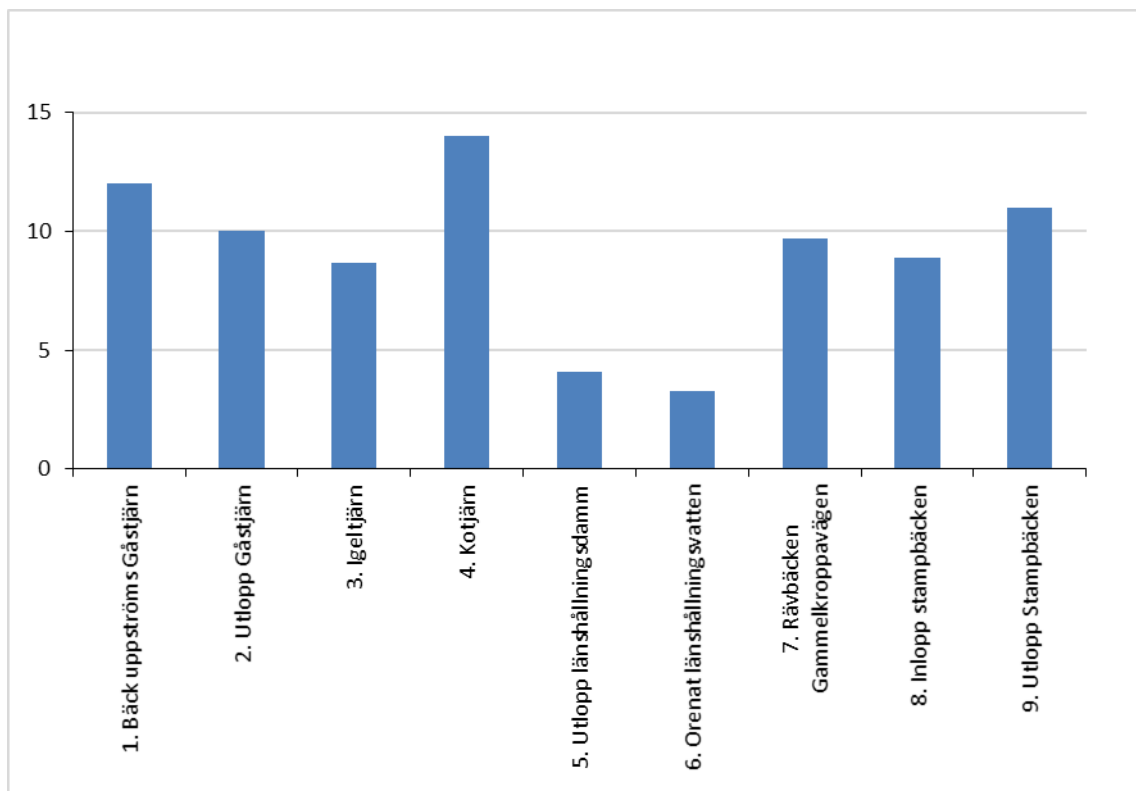


Figur 5-2 Årsmedelvärden för totalhalter av uran under perioden 2017-2021 i filtrerade vattenprov i alla mätpunkter uppströms och nedströms Gåsgruvan.

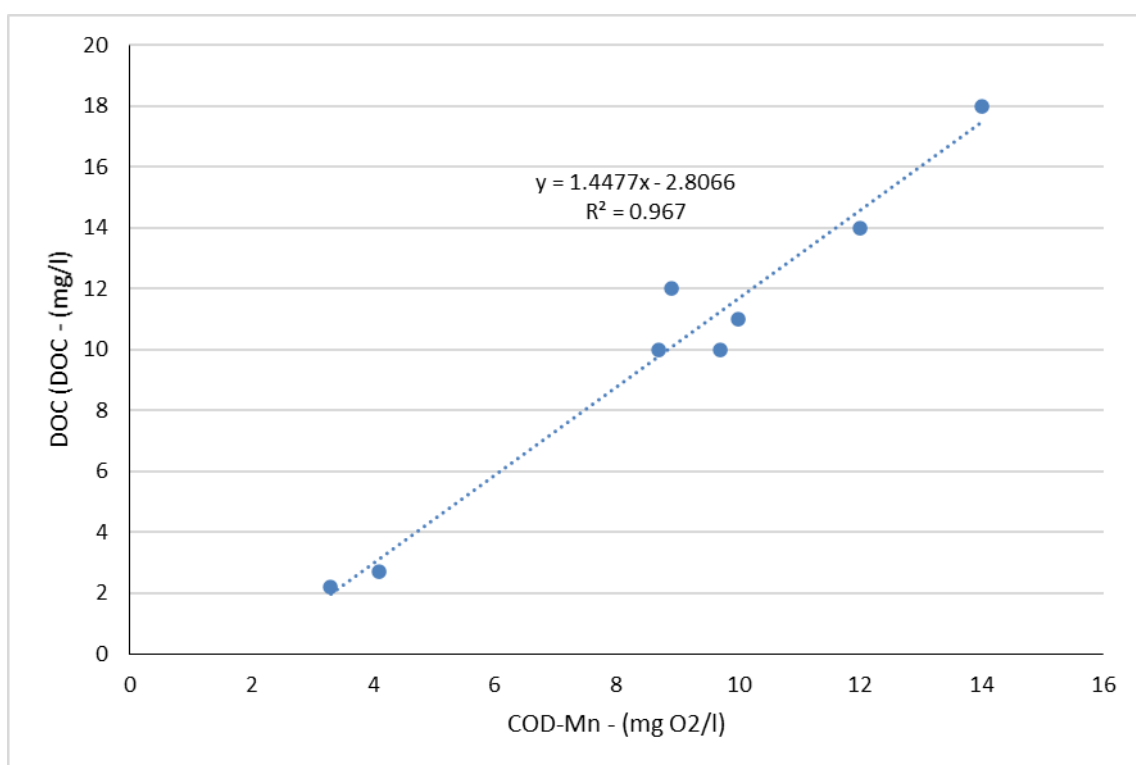
5.2 Halter av DOC i vatten

DOC (löst organiskt kol) är uppmätt i prov uttagna den 2021-04-12 för alla provpunkter (1-9) och redovisas i Figur 5-3. Andelen organiskt kol i vatten kan även i vissa fall relateras till den uppmätta halten COD (Chemical Oxygen Demand), ett mått på den mängd syre som förbrukas vid fullständig kemisk nedbrytning (totaloxidation) av organiska ämnen i vatten. COD är uppmätt i ytterligare 214 rapporterade vattenprover från mätpunkterna runt Gåsgruvan. Då toxiciteten av uran ofta är starkt beroende av andelen löst organiskt kol i vatten jämfördes halten DOC och COD i proverna uttagna 2021-04-12, vilken användes för att uppskatta halten DOC i övriga 214 prover. Korrelationssambandet mellan DOC och COD presenteras i Figur 5-4. Alla uppskattade DOC halter för övriga 214 prover presenteras i Figur 5-5.

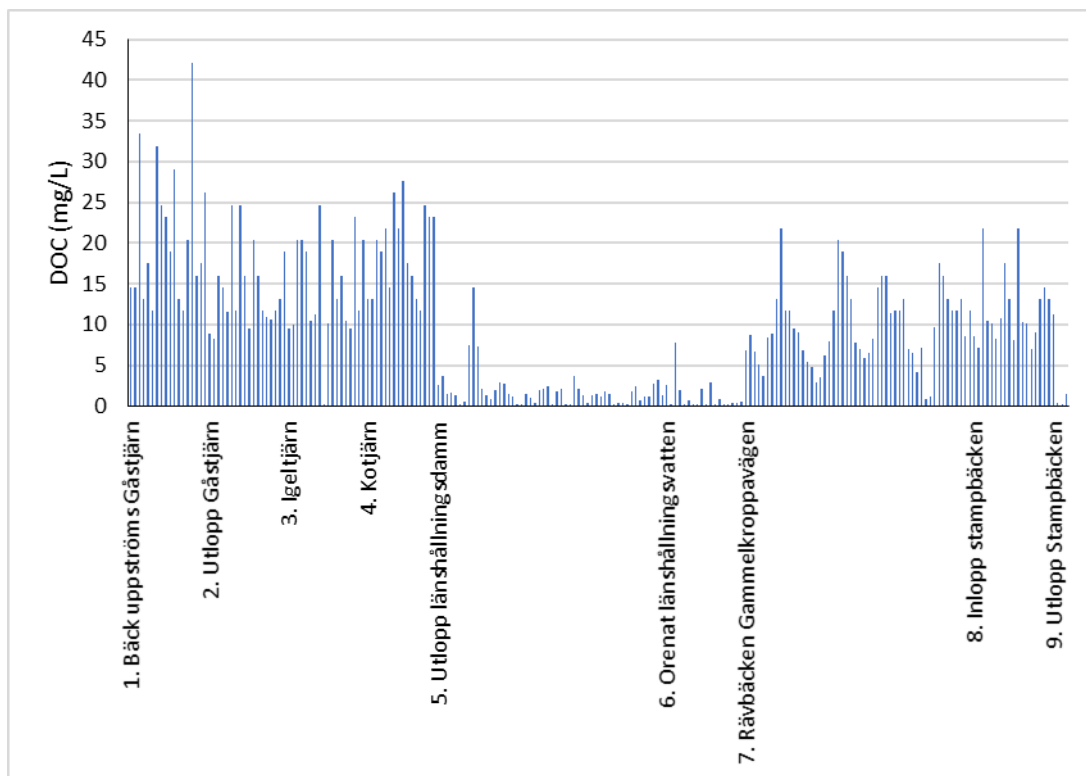
En sammanställning av medelhalter av några huvudparametrar för specieringsberäkningarna presenteras i Figur 5-6 för respektive provpunkt.



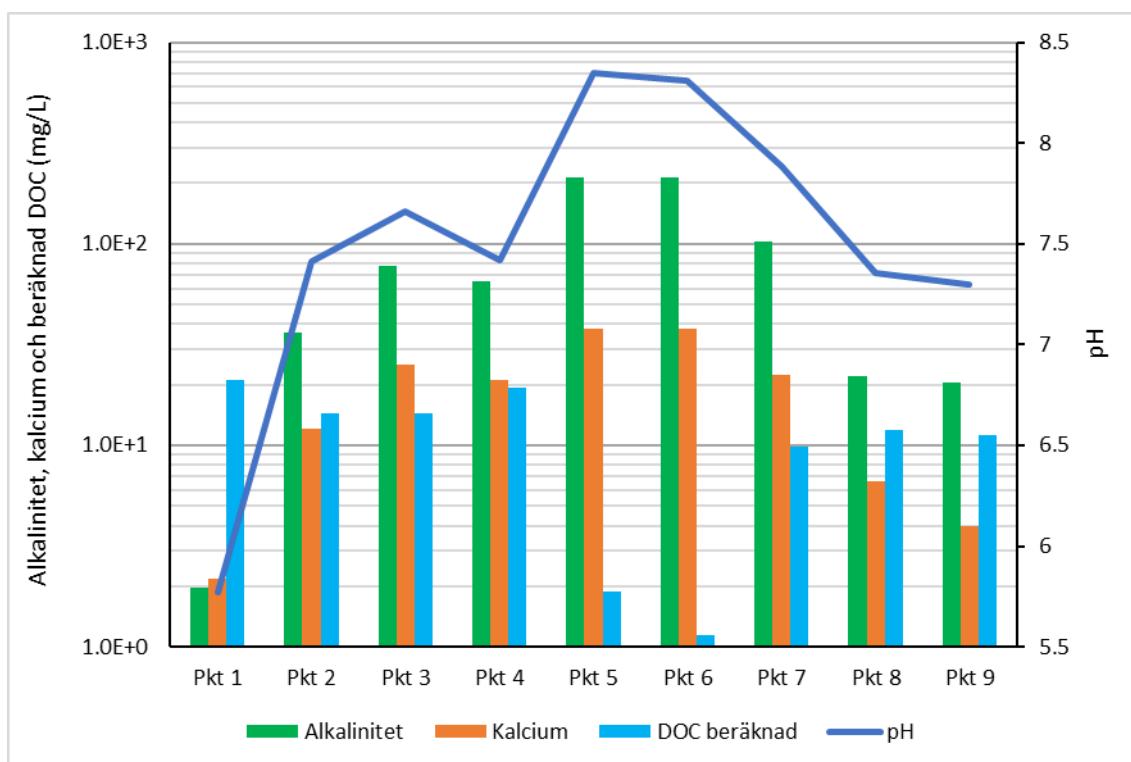
Figur 5-3 Uppmätta DOC halter den 2021-04-12 för respektive provpunkt.



Figur 5-4 Relation mellan DOC och COD i vattenprover uttagna 2021-04-12. Sambandet används för att uppskatta halten DOC i övriga 214 prover där endast COD är uppmätt.



Figur 5-5 DOC halter uppskattade från sambandet mellan DOC och COD (redovisat i Figur 5-4) för de 214 prover där endast COD var uppmätt.



Figur 5-6 Jämförelse av ett urval huvudparametrar i de geokemiska beräkningarna. Medelvärden för alkalinitet, kalciumhalt och beräknade DOC-halter i respektive provpunkt. Även ett indicativt medelvärde för pH har inkluderats i diagrammet.

6 Resultat från specieringsberäkningar med PhreeqC

I detta kapitel redovisas beräkningar som utförts med det geokemiska beräkningsprogrammet PhreeqC (Parkhurst och Appelo 2013) med den termodynamiska databasen Thermochimie v9 (Giffaut m.fl. 2014). Beräkningarna baseras på analyserade halter för samtliga prover tagna under perioden 2017-2021. Beräkningsresultat redovisas för såväl enskilda prover som årsmedelvärden.

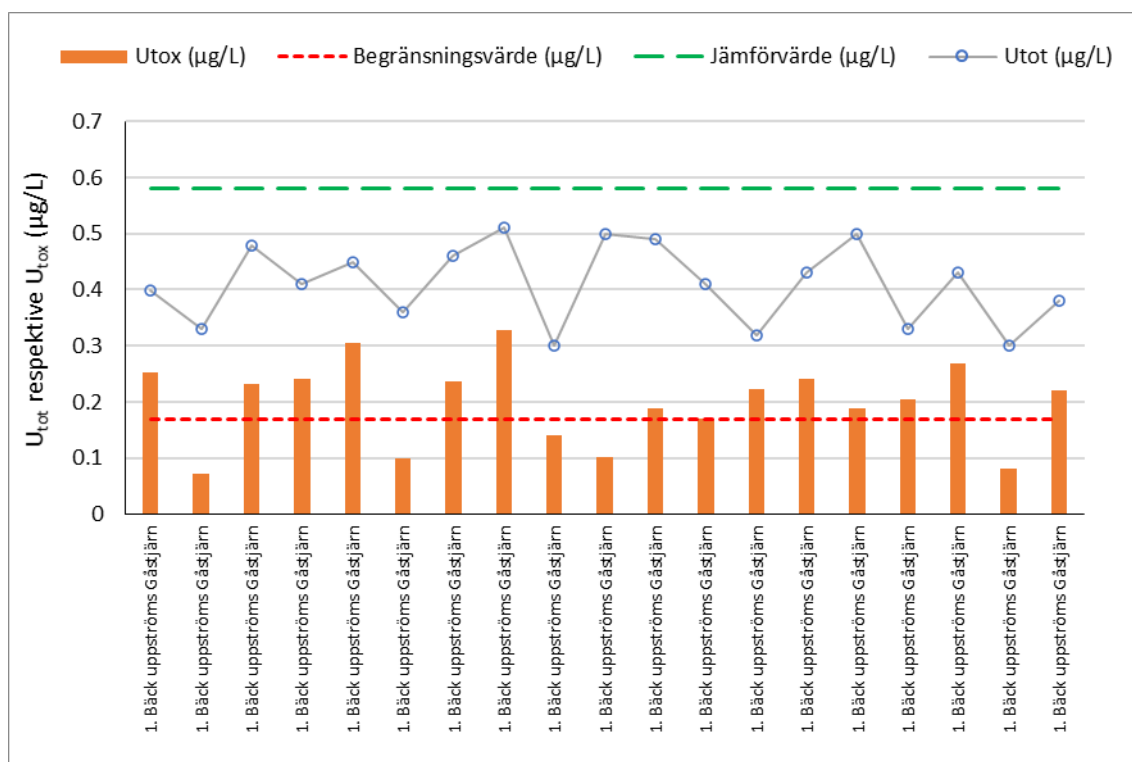
Följande parametrar och ämnen har beaktats vid beräkningen av olika lösta kemiska komplex: pH, temperatur, alkalinitet, Ca, Cl, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, ammoniumkväve, nitritkväve, nitratkväve, Na, fosfatfosfor, sulfat och U.

I de fall som mätvärden rapporteras som under rapporteringsgränsen så används halva rapporteringsvärdet, utom vid låga pH (gäller endast provpunkt 1.) där alkaliniteten sätts till noll i de fall som de rapporterats som under rapporteringsgränsen.

6.1 Beräkningar för provpunkt 1. Bäck uppströms Gåstjärn

Totalhalterna av uran uppströms i provpunkt 1. Bäck uppströms Gåstjärn överskrider begränsningsvärdet 0,17 µg/L vid samtliga mätillfällen med ett medelvärde över alla mätpunkter på 0,41 µg/L (se Figur 6-1). Då denna provpunkt ligger uppströms Gåsgruvan används dessa värden för totalhalten av uran som bakgrundshalter inom avrinningsområdet. Begränsningsvärdet på 0,17 µg/L tillsammans med bakgrunden på 0,41 µg/L ger ett jämförvärde på 0,58 µg/L som analysresultaten nedström Gåsgruvan jämförs emot.

Andelen toxiskt uran (UO_2^{+2} och $\text{UO}_2(\text{OH})^+$) i vattenproverna varierar mellan 0,07 och 0,33 µg/L under mätperioden med ett årsmedelvärde på 0,20 µg/L utifrån specieringsberäkningarna i PhreeqC, se Figur 6-1.

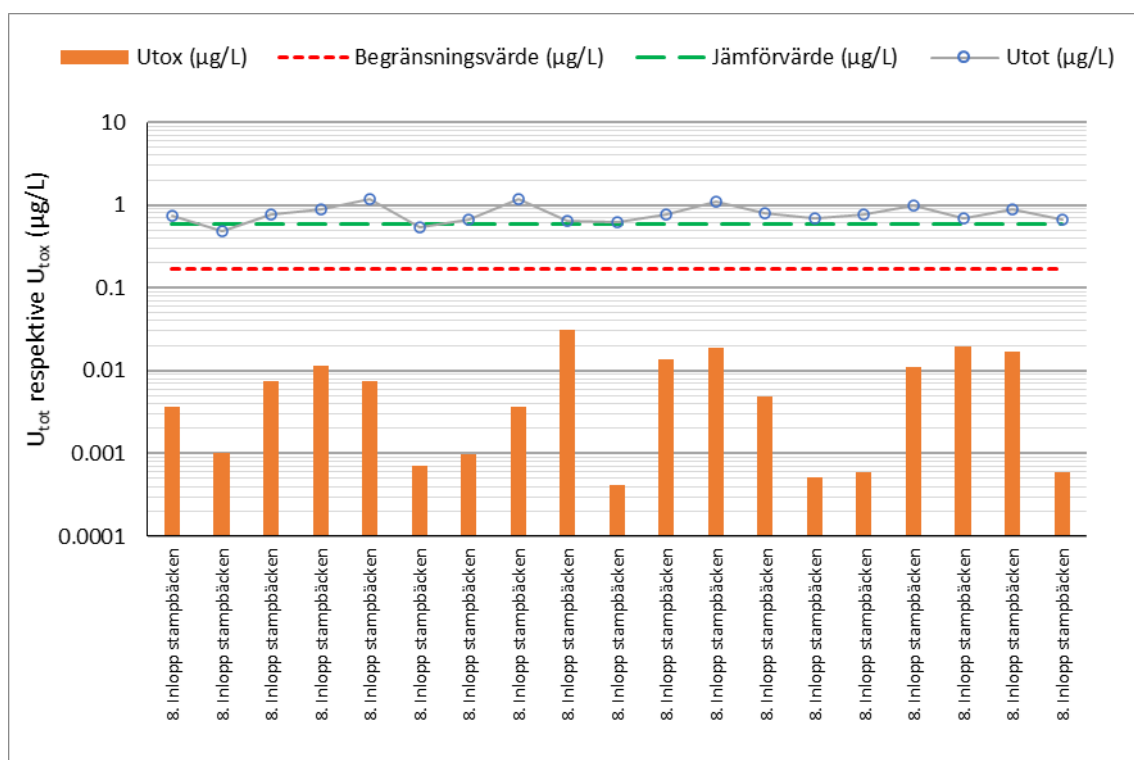


Figur 6-1 Totalhalt av uran och beräknad toxisk halt uran i provpunkt 1. Bäck uppströms Gåstjärn. Linjär haltskala.

6.2 Beräkningar för nedströms punkt 8. Inlopp Stampbäcken

Provpunkten 8. Inlopp Stampbäcken ligger nedströms Gåsgruvan och representerar uranhalten på det vatten som flödar in i Stampbäcken, vilken omfattas av miljökvalitetsnormen. Stampbäcken är belägen i nedre delen av avrinningsområdet. Totalhalten av uran i denna mätpunkt varierar kring jämförvärdet på 0,58 µg/L (begränsningsvärdet och bakgrundshalt uppströms adderat), se Figur 6-2. Årsmedelvärdet för totalhalten uran ligger på 0,80 µg/L för mätpunkten, vilket är över jämförvärdet. Alla analysresultat är dock under värdet för akuttoxicitet på 8,6 µg/L med bred marginal.

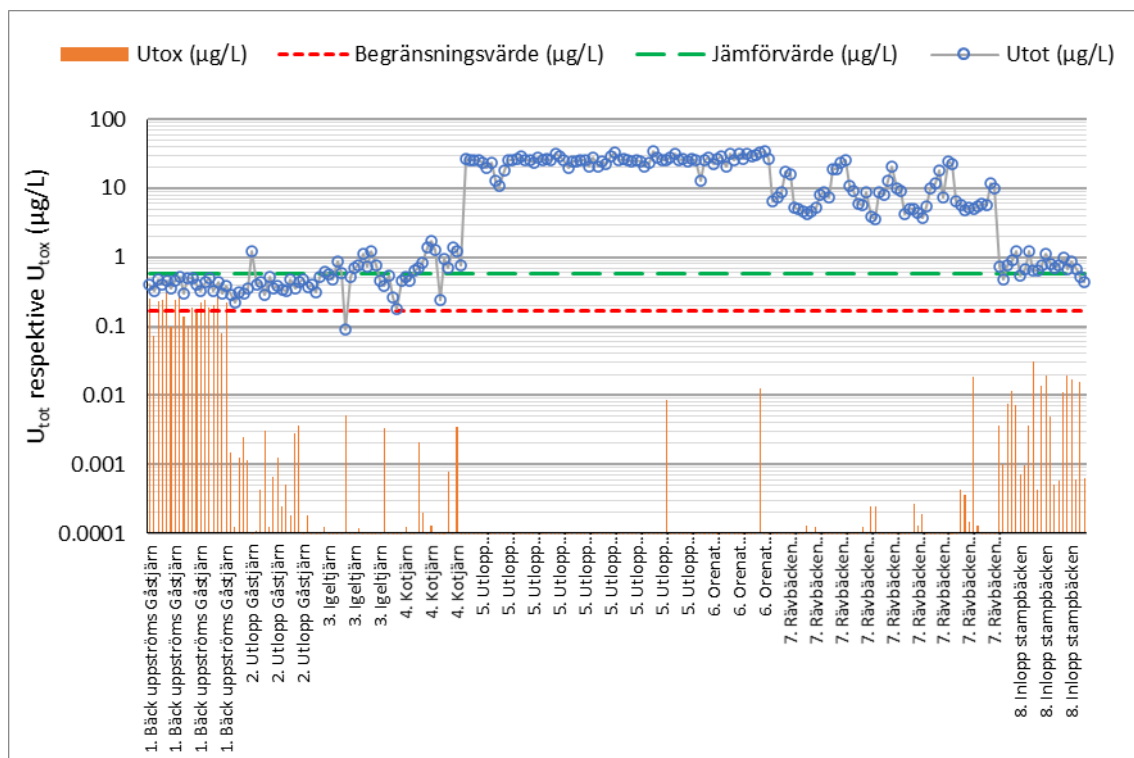
Från specieringsberäkningarna har även halterna av toxiskt uran beräknats för provpunkt 8. Dessa presenteras i logaritmisk skala i Figur 6-2. Det är tydligt att de fysikaliska parametrar som uppmätts i vattenproverna från mätpunkten är fördelaktiga och medför låga halter av toxiskt uran. Årsmedelvärdet för toxiskt uran på 0,01 µg/L är därför betydligt lägre än totalhalten uran.



Figur 6-2 Totalhalt av uran och beräknad toxisk halt uran i provpunkt 8. Inlopp Stampbäcken. Logaritmisk haltskala.

6.3 Övergripande resultat från beräkningar för alla provpunkter

Specieringsberäkningar har utförts för alla vattenprover uttagna i alla provpunkter. Resultaten är tydligt påverkade av var i avrinningsområdet som provpunkten är placerad, se Figur 6-3. Totalhalten av uran är i genomsnitt över begränsningsvärdet på 0,17 µg/L för alla provpunkter. För provpunkterna 3-8 är totalhalten av uran även högre än jämförvärdet på 0,58 µg/L. Däremot är koncentrationen av toxiska uranspecies med marginal under begränsningsvärdet i alla provpunkter, förutom punkten 1. Bäck uppströms Gåstjärn, som ligger uppströms Gåsgruvan. De sammanställda resultaten visar att vattenkemin i provpunkterna 2-9 resulterar i att andelen toxisk uran i dessa prover motsvarar endast en bråkdel av totalhalten av uran. I punkt 1, där pH är lågt, kan uranet förekomma i högre andel toxiska former.



Figur 6-3 Totalhalt av uran och beräknad toxisk halt uran i alla analyserade vattenprover i alla provpunkter. Värdena är jämförda med begränsningsvärdet (0,17 µg/L) och jämförvärdet (0,58 µg/L). Logaritmisk haltskala.

7 Resultat från specieringsberäkningar med VisualMinteq

Kompletterande geokemiska specieringsberäkningar har genomförts där hänsyn tagits till komplexbildning med löst organiskt kol (DOC). Beräkningar har genomförts med programmet VisualMinteq (Gustafsson 2015). Termodynamisk databas Thermo.vdb, med uranspecies baserat på Guillaumont m.fl. 2003; Hummel m.fl. 2005; Neck och Kim 2001; Dong och Brocks 2006. Beräkningarna baseras på analyserade halter av DOC i nio prover uttagna 2021-04-21, samt korrelationen mellan COD och DOC för övriga prover, vilken anges i Figur 5-4.

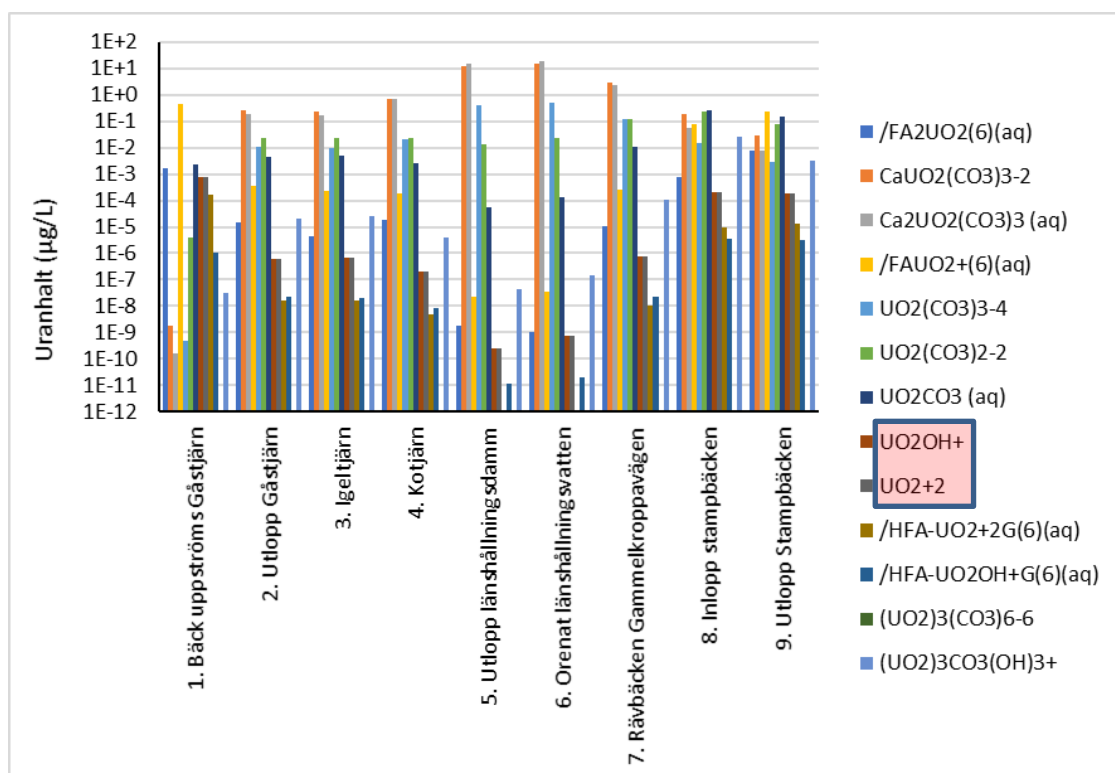
Följande parametrar och ämnen har beaktats vid beräkningen av olika lösta kemiska komplex: DOC/TOC, pH, temperatur, alkalinitet, ammoniumkväve, nitritkväve, nitratkväve, fosfatfosfor, Cl, sulfat, Ca, Fe, K, Mg, Na, Cu, Mn, och U. Som stödparameter har även COD-analyser utnyttjats.

7.1 Resultat för prover med analyserad DOC halt

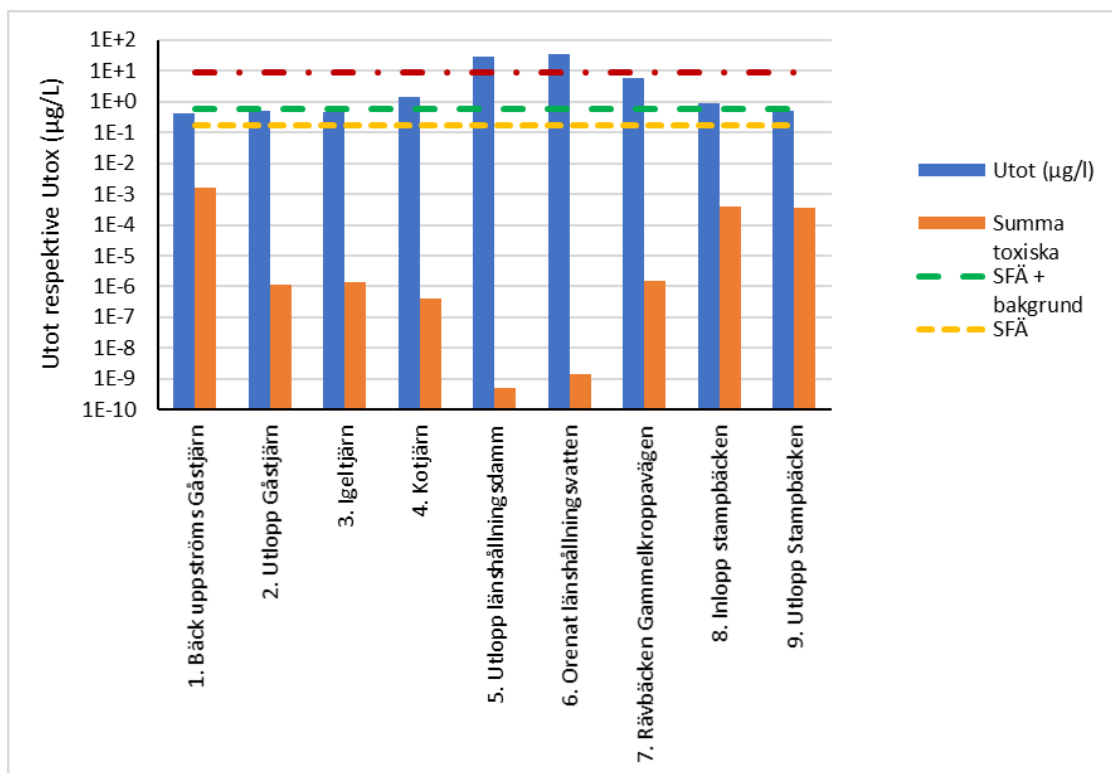
I detta avsnitt redovisas resultaten från specieringsberäkningar för de prover där DOC analyserades (ett prov per provpunkt) där även komplex som bildas mellan uranyljoner och lösta organiska ämnen i vattnet beaktas.

I Figur 7-1 redovisas fördelningen av uranspecies per vattenprov beräknande utifrån provens DOC-halt. De toxiska uranyspecierna har markerats med rosa färg. Resultaten visar att bindning till organiska uranylkomplex tillsammans med kalciumuranylkarbonat- och uranylkarbonatkomplex dominerar specieringen av uranet i vattnet.

Uppmätta totalhalter av uran och beräknade toxiska halter av uran i de nio proverna visas i Figur 7-2. Resultaten visar att endast en mycket liten andel av uranet förekommer i toxiska former i vattnet i alla punkter, även om totalhalten av uran överstiger SFÄ (begränsningsvärdet), SFÄ+bakgrund (jämförvärdet) och i vissa fall även värdet för akuttoxicitet.



Figur 7-1 Sammanställning av resultat från specieringsberäkningar av vatten provtagna 2021-04-12, vilka är analyserade för DOC i respektive punkt. Bildade komplex med lösta organiska ämnen markeras med förstavelsen "/FA" och "/HFA" i diagrammet. Rosa färgplattor markerar toxiska uranspecies.



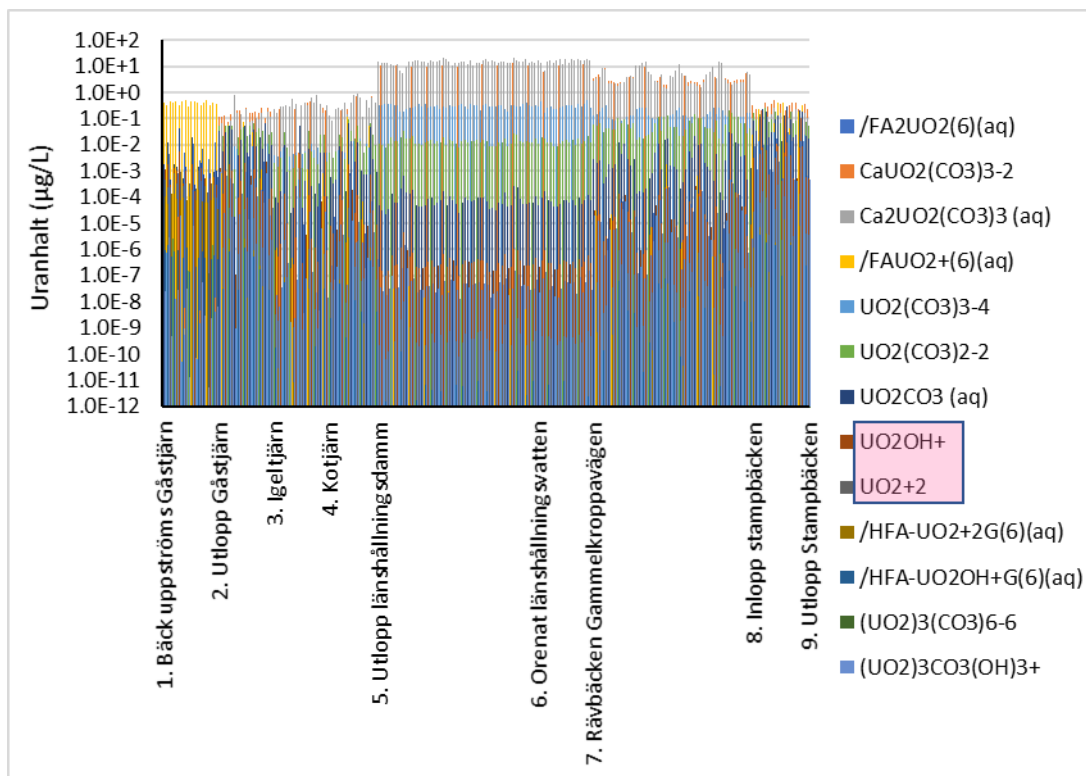
Figur 7-2 Sammanställning av uppmätta uranhalter och beräknade toxiska halter av uran baserat på resultaten från specieringsberäkningar där hänsyn tas till uppmätt DOC halt från nio prover provtagna 2021-04-12 från respektive provpunkt.

7.2 Resultat för prover med uppskattad DOC halt från COD analyser

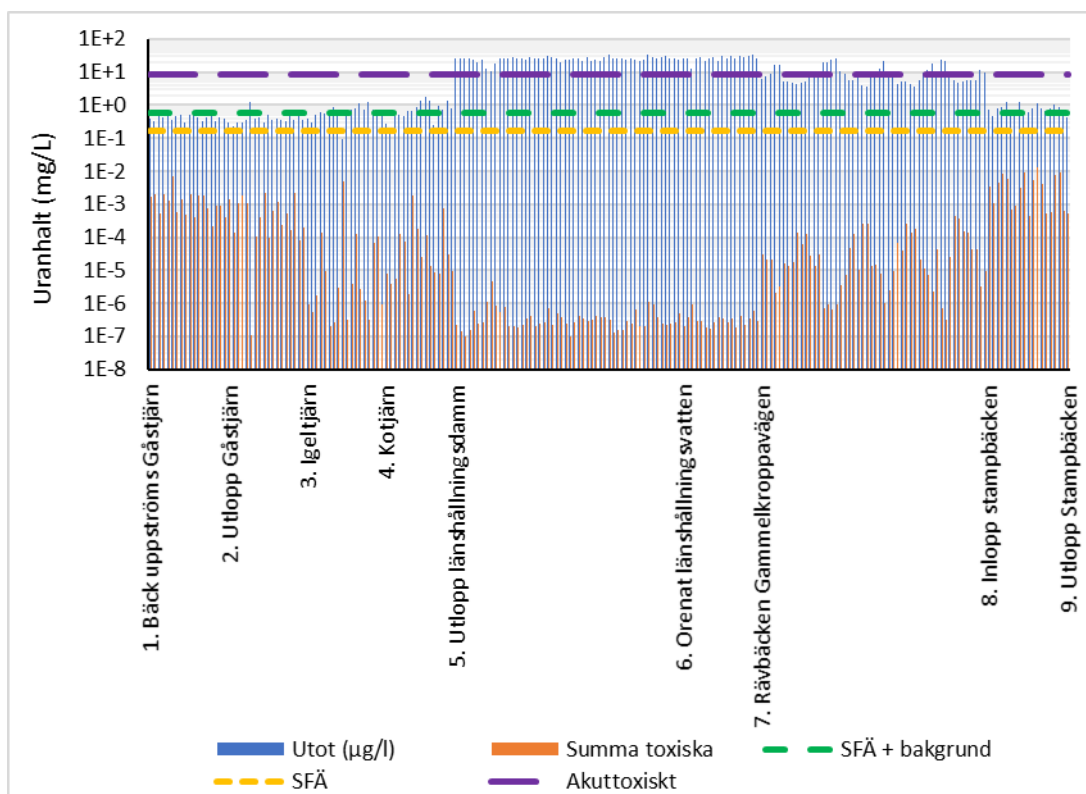
Baserat på de DOC-halter som uppskattats från COD-analyser (se Figur 5-5) har specieringsberäkningar för övriga 214 vattenprover genomförts. En översikt av resultaten från specieringen presenteras i Figur 7-3. Översikten visar att fördelningen av lösta uranspecies varierar mellan de olika provpunkterna till följd av att även vattenkemin i dessa punkten varierar.

Resultaten från specieringsberäkningar med hänsyn tagen till uppskattad DOC-halt i proven presenteras tillsammans med totalhalt av uppmätta urankoncentrationer och andelen toxiskt uran i Figur 7-4. Resultaten visar att då hänsyn tas till löst organiskt kol i vattenproverna, överskrider inte halten av toxiskt uran SFÄ-gränsvärdet i något av proverna.

För en tydligare bild av uranspecieringen vid respektive provpunkt redovisas även resultaten för varje enskild provpunkt nedan.



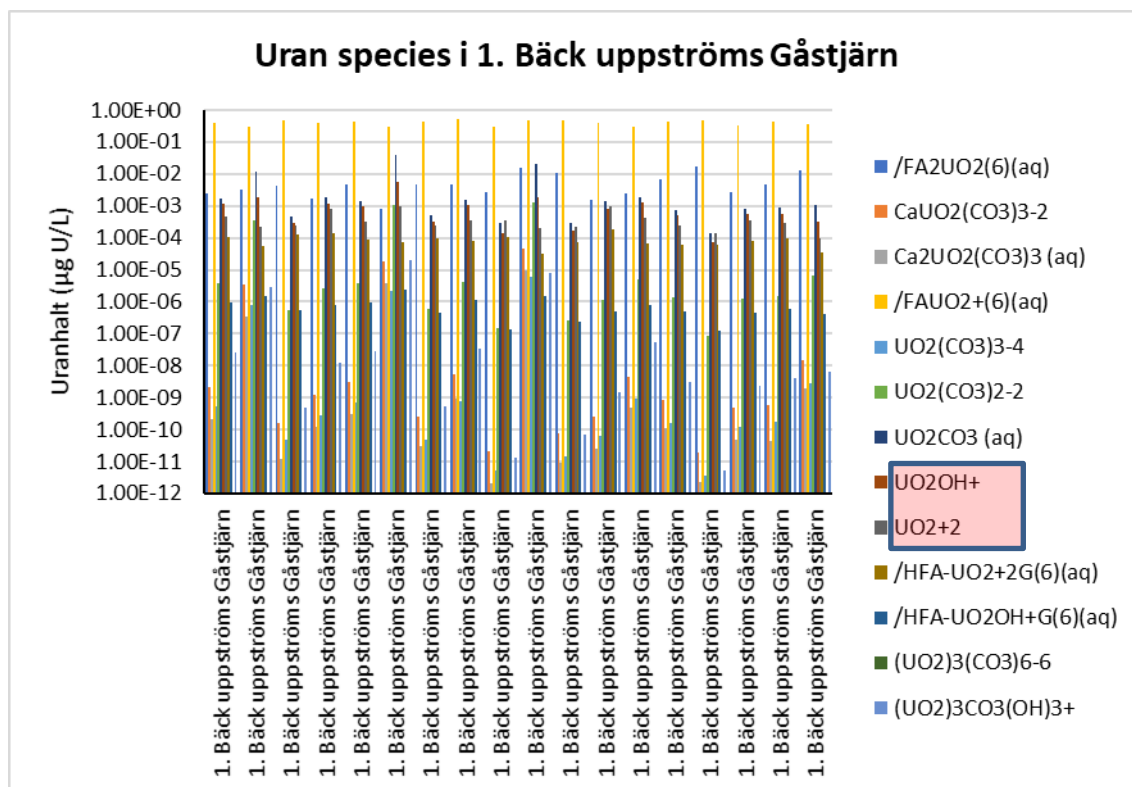
Figur 7-3 Sammanställning av resultat från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC-halten härletts från COD analyserna. Bildade komplex med lösta organiska ämnen markeras med förstavelsen "/FA" och "/HFA" i diagrammet. Rosa färgplattor markerar toxiska uranspecies.



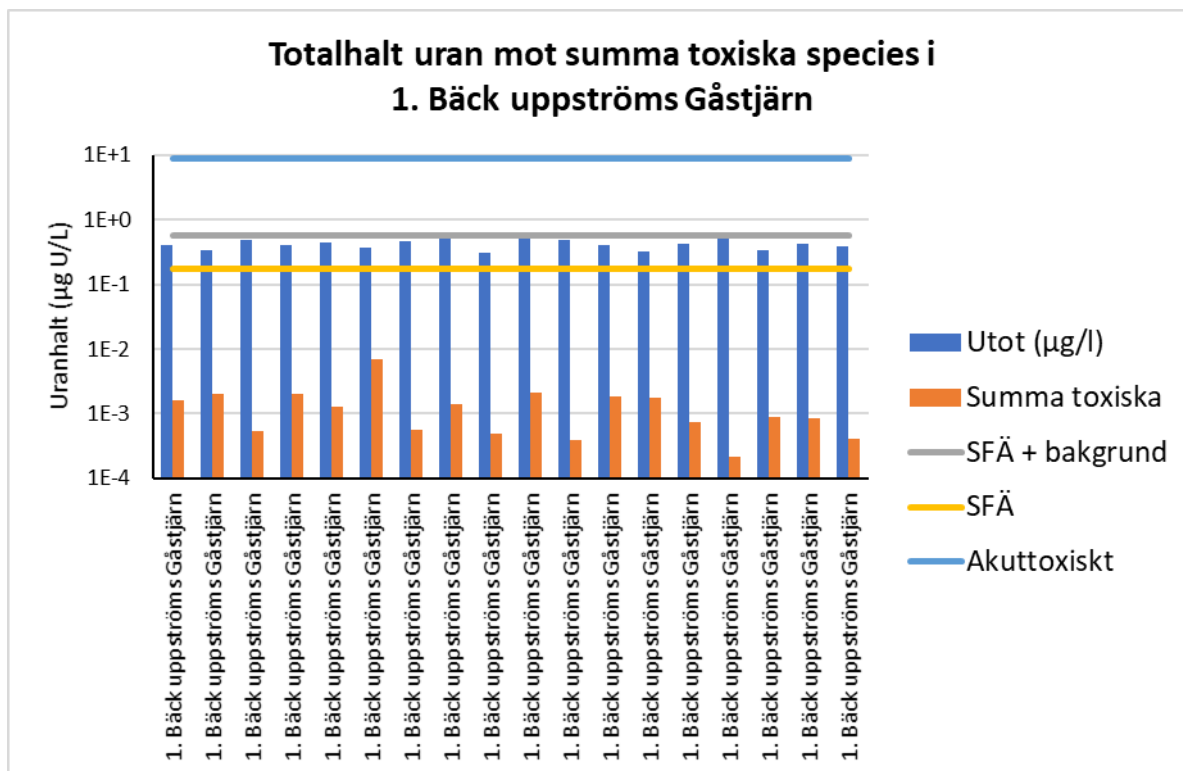
Figur 7-4 Sammanställning av uppmätta uranhaltar och beräknade toxiska halter av uran baserat på resultaten från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna.

7.2.1 Inverkan av DOC i provpunkt 1. Bäck uppströms Gåstjärn

Den beräknade uranspecieringen för provpunkt 1. Bäck uppströms Gåstjärn visas i Figur 7-5. De dominerande specierna i alla prover är urankomplex med fulvosyra (noterat /FA i figuren). Då uran i detta fall har bundit till organiska komplex, anses inte komplexet vara toxiskt vid upptag från vattnet. Halterna av toxiskt uran är mindre än 1% av totalhalten av uran i proverna i det fall man tar hänsyn till halten DOC i vattenproverna (se Figur 7-6). Detta är en lägre halt toxiskt uran jämfört med resultaten från PhreeqC beräkningarna då organiska komplex inte ingick i specieringen. Anledningen till att andelen uran som är komplexbundet med fulvo- och humussyror är hög i vattenproverna uttagna i provpunkt 1. är framför allt att jonstyrkan är låg och pH ligger runt 5.7. Vid detta pH har fulvo- och humussyror en hög laddning och komplexbinder lätt. Resultaten visar att alla prover har en halt toxiskt uran under värdet för SFÄ.



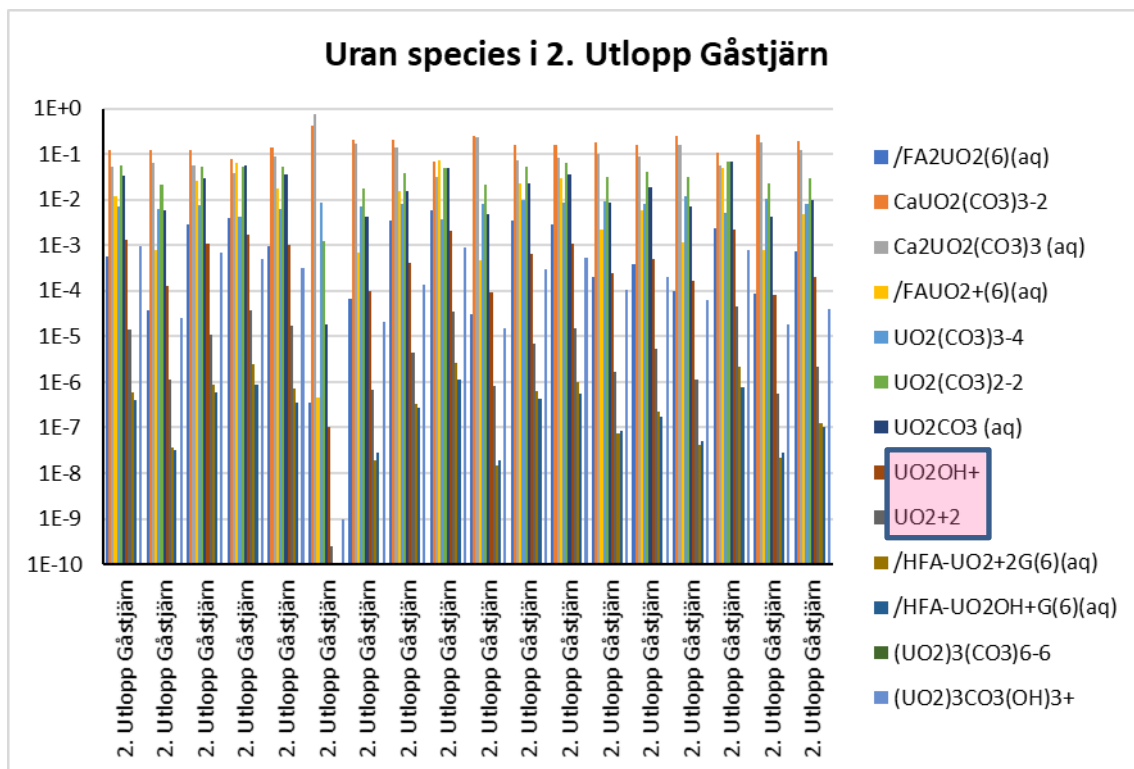
Figur 7-5 Sammanställning av resultat från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 1. Bäck uppströms Gåstjärn. Bildade komplex med lösta organiska ämnen markeras med förstavelsen "/FA" och "/HFA" i diagrammet. Rosa färgplattor markerar toxiska uranspecies.



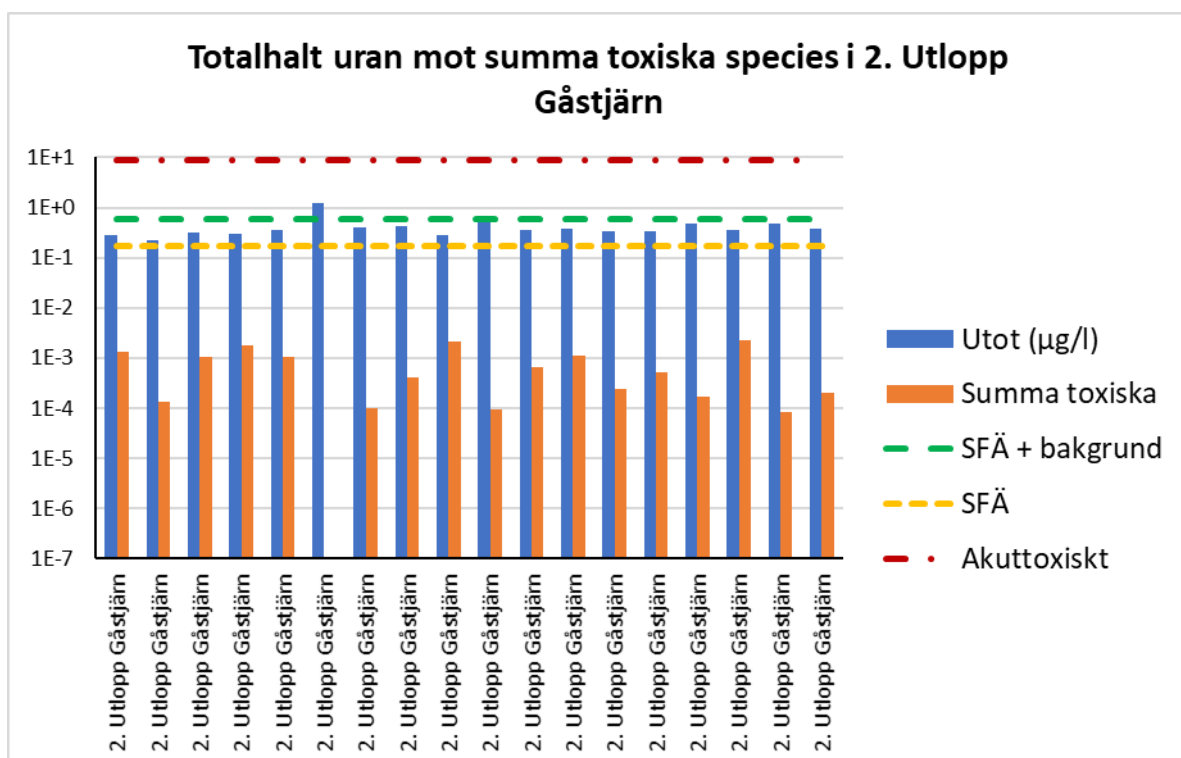
Figur 7-6 Sammanställning av uppmätta uranhalter och beräknade toxiska halter av uran baserat på resultaten från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC-halten härletts från COD analyserna i punkten 1. Bäck uppströms Gåstjärn.

7.2.2 Inverkan av DOC i provpunkterna 2. Utlopp Gåstjärn, 3. Igeltjärn och 4. Kotjärn

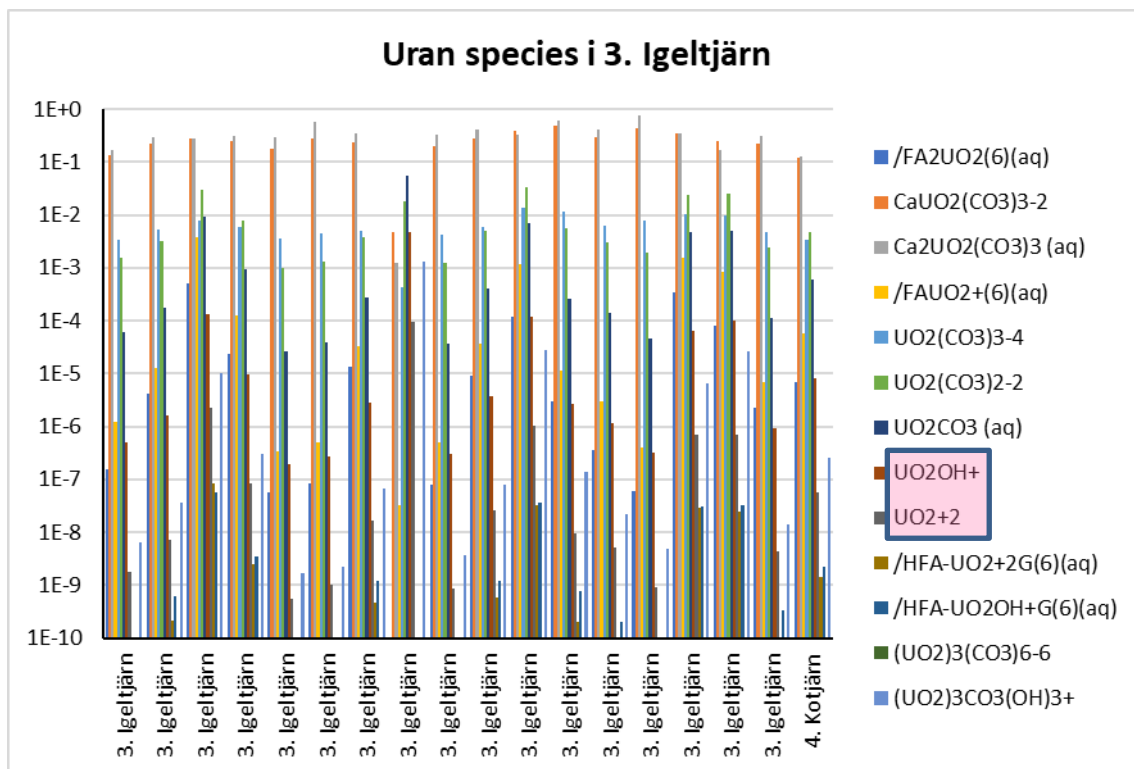
Totalkoncentrationerna av uran i vattenprover uttagna från provpunkterna 2. Utlopp Gåstjärn, 3. Igeltjärn och 4. Kotjärn ligger på liknande nivåer även om de tre tjärnarna är placerade runt Gåsgruvan i olika väderstreck. Även pH ligger runt 7,5 i dessa vattenprover. Trots att vattnet från provpunkt 2. Utlopp Gåstjärn innehåller lägre halter kalcium jämfört med punkt 3 och punkt 4, dominerar kalciumuranyl-karbonatkomplex specieringen i punkt 2 (Figur 7-7) medan fördelningen av uranspecier i provpunkt 3. Igeltjärn (Figur 7-9) och 4. Kotjärn (Figur 7-11) domineras av uranyl-karbonat-komplex. Exemplet visar att jämviktsstillstånden är komplexa och beror på den inbördes kombinationen av flera vattenkemiska parametrar (kalciumhalt, hårdhet, pH, alkalinitet, DOC). Jämför man även andelen toxiskt uran i dessa tre mätpunkter (Figur 7-8, Figur 7-10 och Figur 7-12) ligger alla värden under värdet för SFÄ även om totalhalten uran ligger i nivå med jämförvärdet (SFÄ+bakgrund). Halterna av toxiskt uran är generellt något högre i provpunkt 2. Utlopp Gåstjärn än de övriga två mätpunkterna, vilket troligtvis är relaterat till att vattnet i dessa punkter har en högre hårdhet, vilket påverkar specieringen.



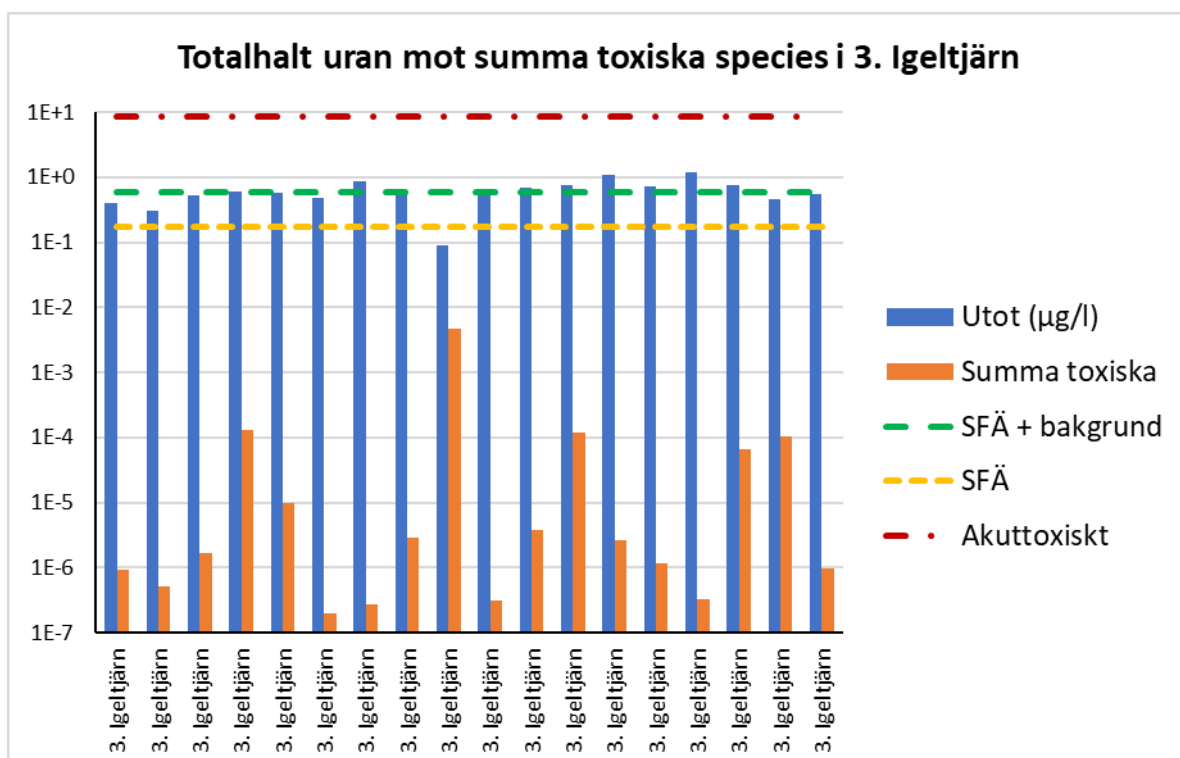
Figur 7-7 Sammanställning av resultat från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 2. Utlopp Gåstjärn. Bildade komplex med lösta organiska ämnen markeras med förstavelsen "/FA" och "/HFA" i diagrammet. Rosa färgplattor markerar toxiska uranspecies.



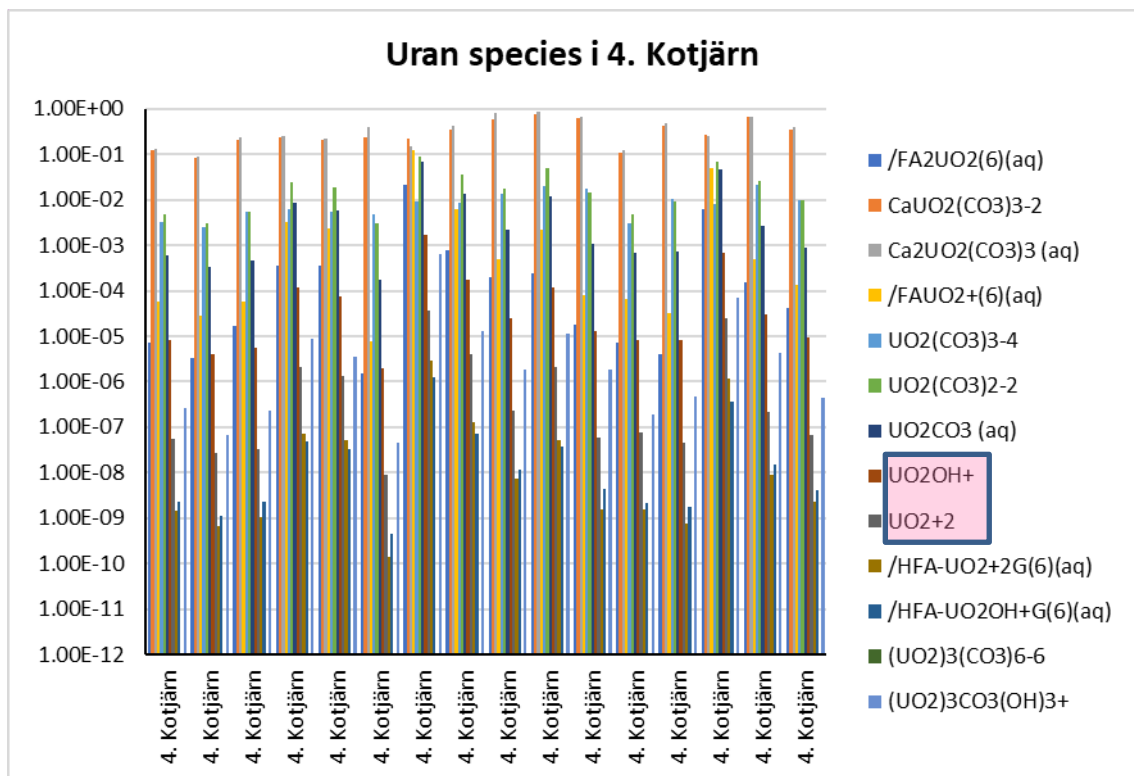
Figur 7-8 Sammanställning av uppmätta uranhaltar och beräknade toxiska halter av uran baserat på resultaten från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 2. Utlopp Gåstjärn.



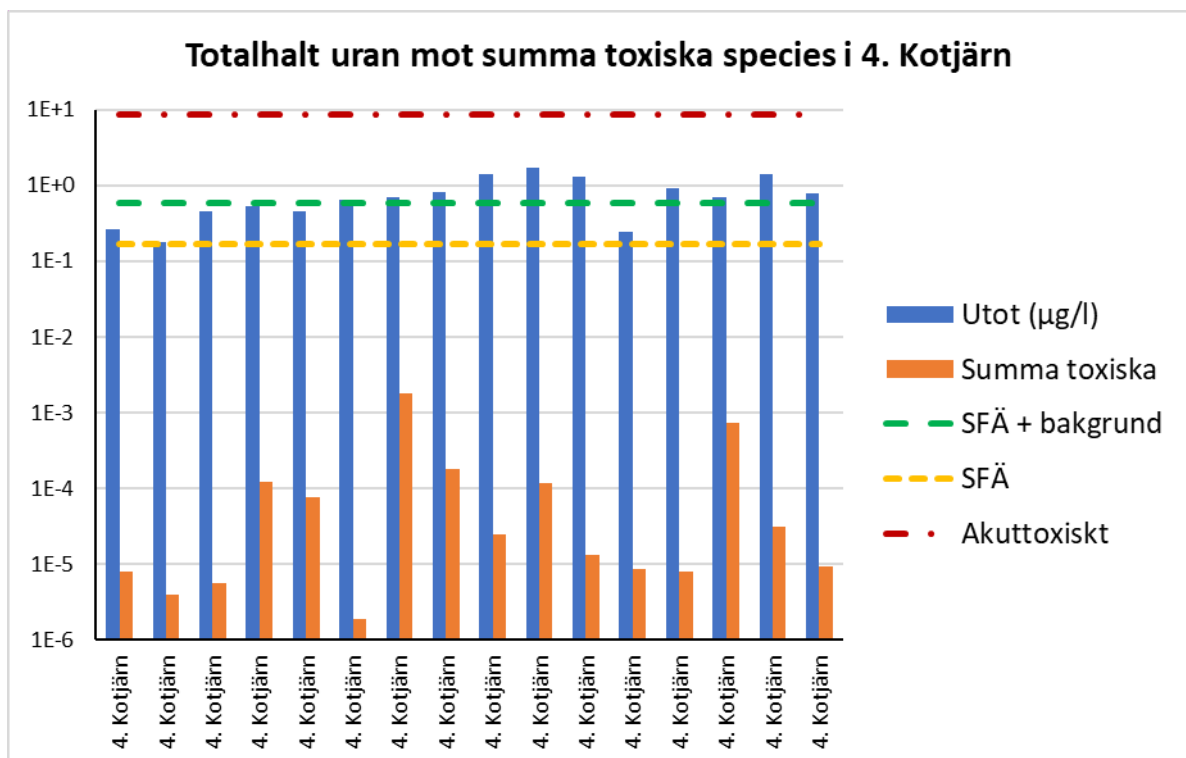
Figur 7-9 Sammanställning av resultat från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 3. Igeltjärn. Bildade komplex med lösta organiska ämnen markeras med förstavelsen "/FA" och "/HFA" i diagrammet. Rosa färgplattor markerar toxiska uranspecies.



Figur 7-10 Sammanställning av uppmätta uranhalter och beräknade toxiska halter av uran baserat på resultaten från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 3. Igeltjärn.



Figur 7-11 Sammanställning av resultat från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 4. Kotjärn. Bildade komplex med lösta organiska ämnen markeras med förstavelsen "/FA" och "/HFA" i diagrammet. Rosa färgplattor markerar toxiska uranspecies.



Figur 7-12 Sammanställning av uppmätta uranhalter och beräknade toxiska halter av uran baserat på resultaten från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 4. Kotjärn.

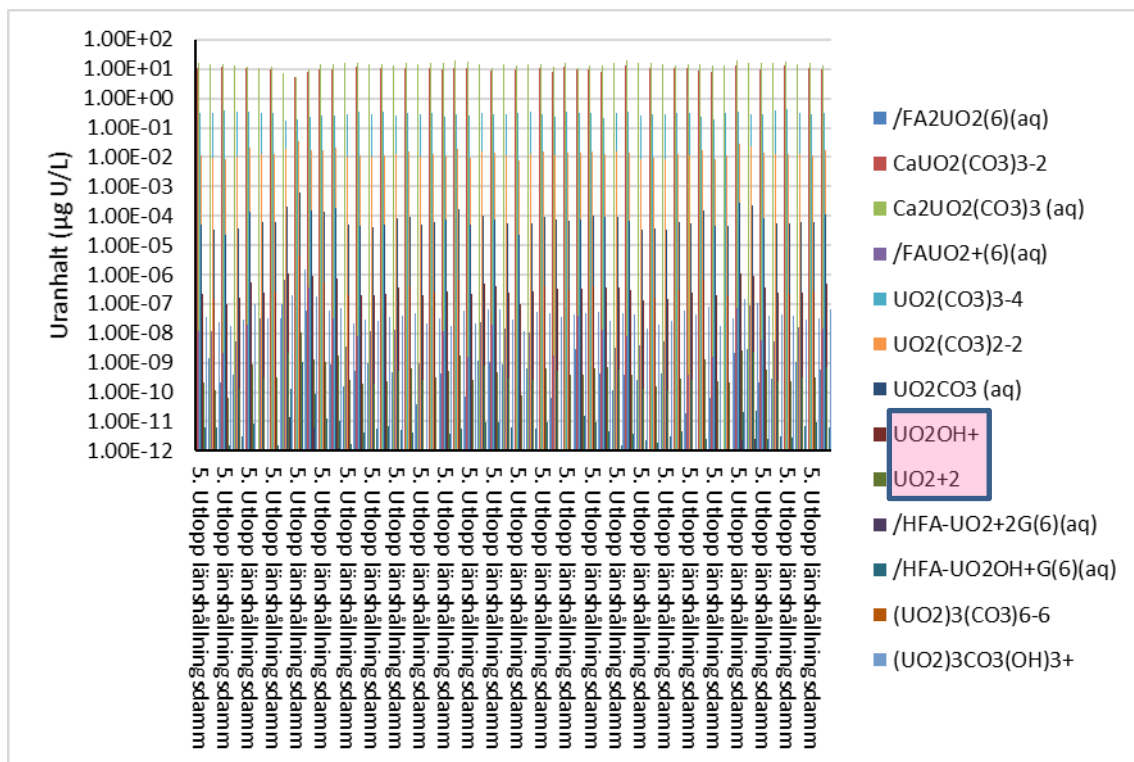
7.2.3 Inverkan av DOC i provpunkterna 5. Utlopp länshållningsdamm, 6. Orenat länshållningsvatten och 7. Rävbacken Gammelkroppavägen

De högsta uppmätta totalhalterna av uran är från vattenprover uttagna i provpunkterna 5. Utlopp länshållningsdamm, 6. Orenat länshållningsvatten och 7. Rävbacken Gammelkroppavägen. Där ligger totalhalten av uran över värdet för akuttoxicitet i flertalet av proverna. Placeringen av dessa punkter ligger nära Gåsgruvan nedströms där länshållningsvattnet dammas upp och sedan släpps ut (se Figur 2-1).

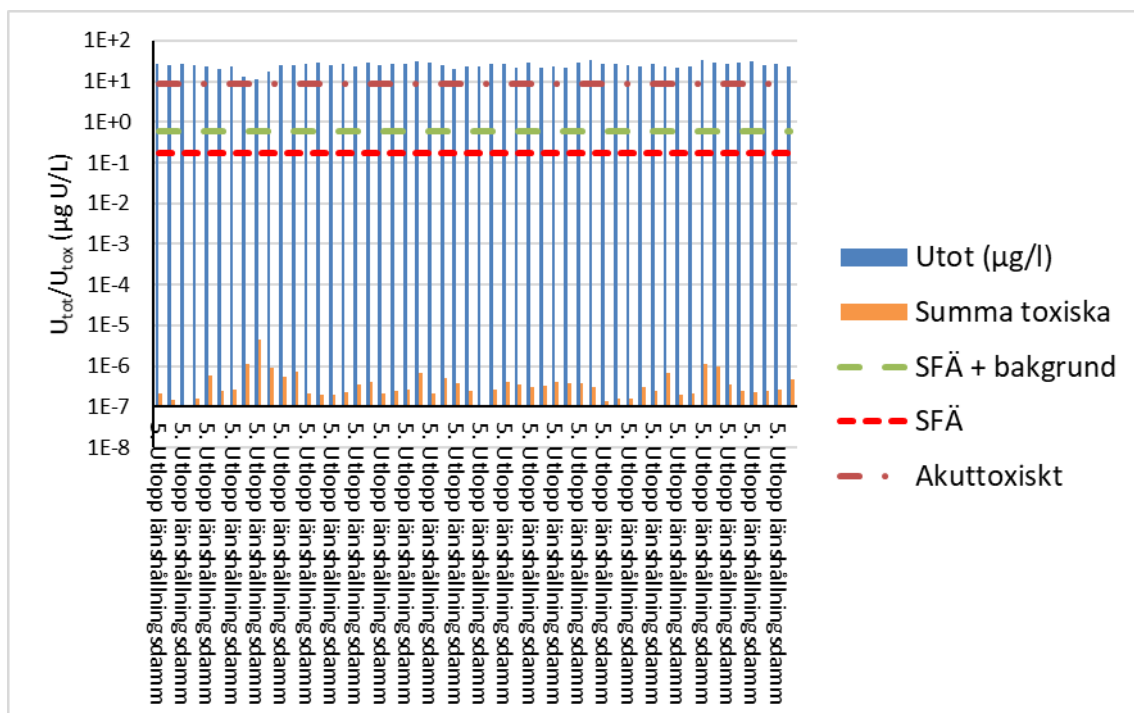
Från specieringsberäkningarna för vattenproverna är kalcium-uranyl-karbonat-komplex de dominerande specierna av uran i alla tre provpunkter (se Figur 7-12, Figur 7-15 och Figur 7-17). Detta är ett resultat av att vattnet i dessa prover har ett något högre pH (8,2 i genomsnitt) och hårdhet (högre koncentrationer kalcium) än vatten i provpunkterna 1-4. Specieringsberäkningarna visar även att uranyl-karbonat-komplex utgör en stor del av totalhalten uran, vilket förväntas vid det relativt höga pH.

De uppmätta totalhalterna av uran och de uppskattade halterna av toxiskt uran från specieringsberäkningarna redovisas för provpunkt 5. Utlopp länshållningsdamm (Figur 7-14), 6. Orenat länshållningsvatten (Figur 7-16) och 7. Rävbacken Gammelkroppavägen (Figur 7-18) nedan. Som nämns ovan, så är totalhalterna av uran höga då de överskrider värdet för akuttoxicitet i de flesta proverna. Specieringsberäkningarna visar dock att halterna av toxiskt uran underskrider värdet för SFÅ i alla uttagna vattenprover. För provpunkterna vid länshållningsdammen (punkt 5 och 6) är andelen toxiskt uran endast $1:10^7$ till $1:10^8$ av totalhalten uran i proverna. Det visat att risken för uran är lägre i de vatten där pH är kring 8 och då vattenhårdenheten är något högre då kalcium- och karbonatjonerna komplexbinds starkt till uran.

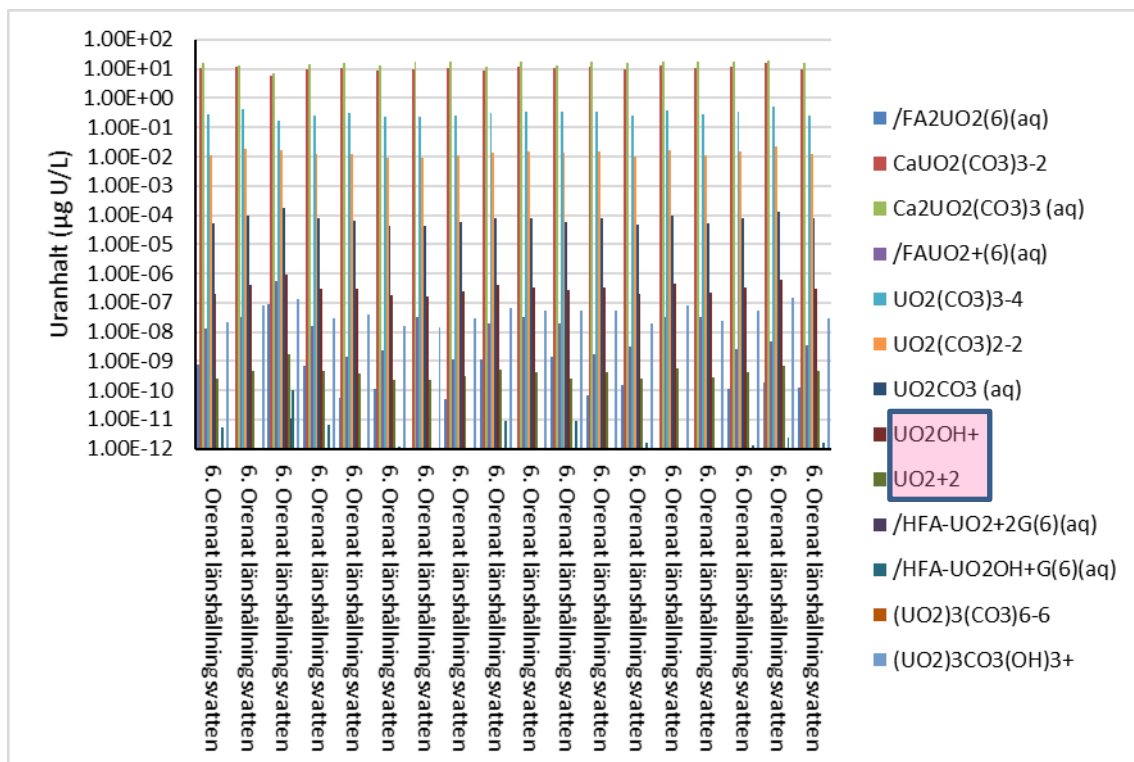
Resultaten för provpunkt 7. Rävbacken Gammelkroppavägen varierar tydligt cykiskt under året. Andelen toxiskt uran är dock klart under värdet för SFÅ i alla uttagna vattenprover och korrelerar negativt med totalhalten av uran i proverna. För en få en förståelse för varför halten av toxiskt uran varierar under året har värdena av DOC, alkalinitet och totalhalt av uran jämförts med totalvattenföringen i avrinningsområdet, se Figur 7-19. Data för totalvattenföringen har hämtats från SMHI (Vattenwebb). I figuren framgår det att de högsta totalhalterna av uran har uppmätts vid den lägst totalvattenföringen. Detta kan förklaras av spädningsfaktorn som är högre vid högre totalvattenföring. Vid lägre totalvattenföring är även DOC värdena lägre då en mindre andel organiskt material tillförs vattendraget från omgivande torvrik mark. En lägre halt DOC resulterar i en högre andel toxiskt uran i det fall uran primärt komplexbinds till organiskt material. Figur 7-17 visar dock att uran till största del finns som kalcium-uranyl-karbonat-komplex i vattenproverna från punkt sju. Detta förklarar varför den ökande halten av DOC vid högre totalvattenföring inte synbart påverkar halten av toxiskt uran. Däremot korrelerar andelen toxiskt uran med den relativa förändringen i alkalinitet mot totalhalten uran med ökad totalvattenföring då minskningen i alkaliniteten är mindre än minskningen i totalhalt av uran. Detta visar att kvoten karbonat/uran är högre med ökad totalvattenföring och andelen toxiskt uran därmed mindre.



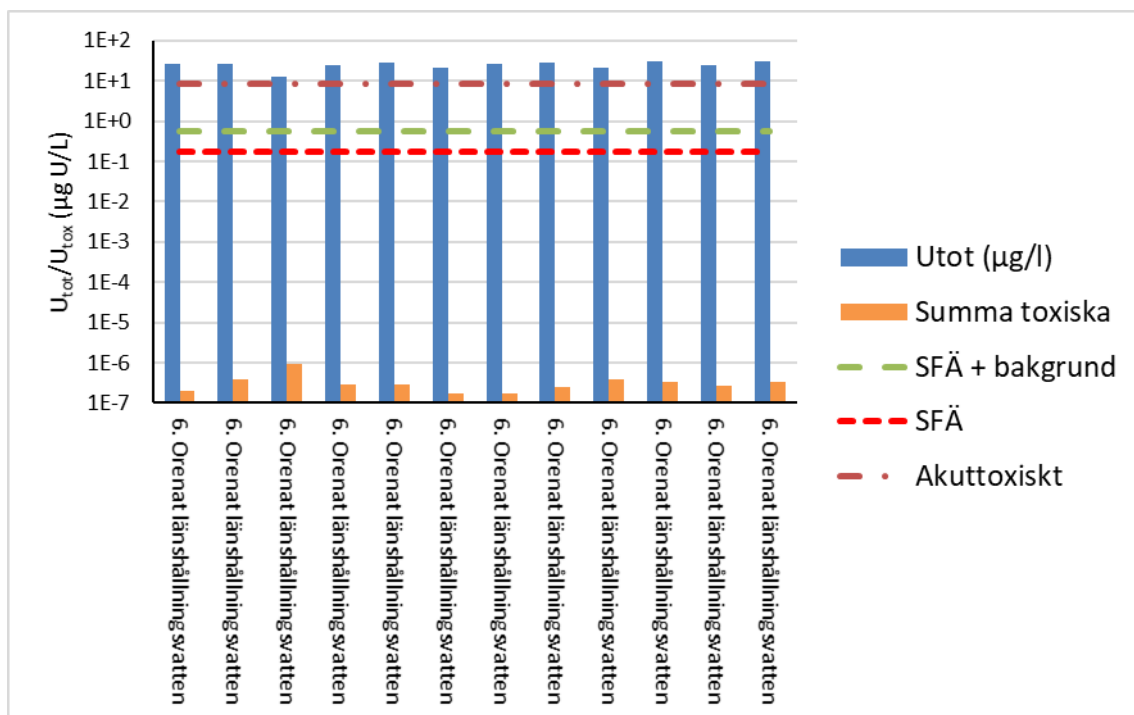
Figur 7-13 Sammanställning av resultat från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 5. Utlopp länshållningsdam. Bildade komplex med lösta organiska ämnen markeras med förstavelsen "/FA" och "/HFA" i diagrammet. Rosa färgplattor markerar toxiska uranspecies.



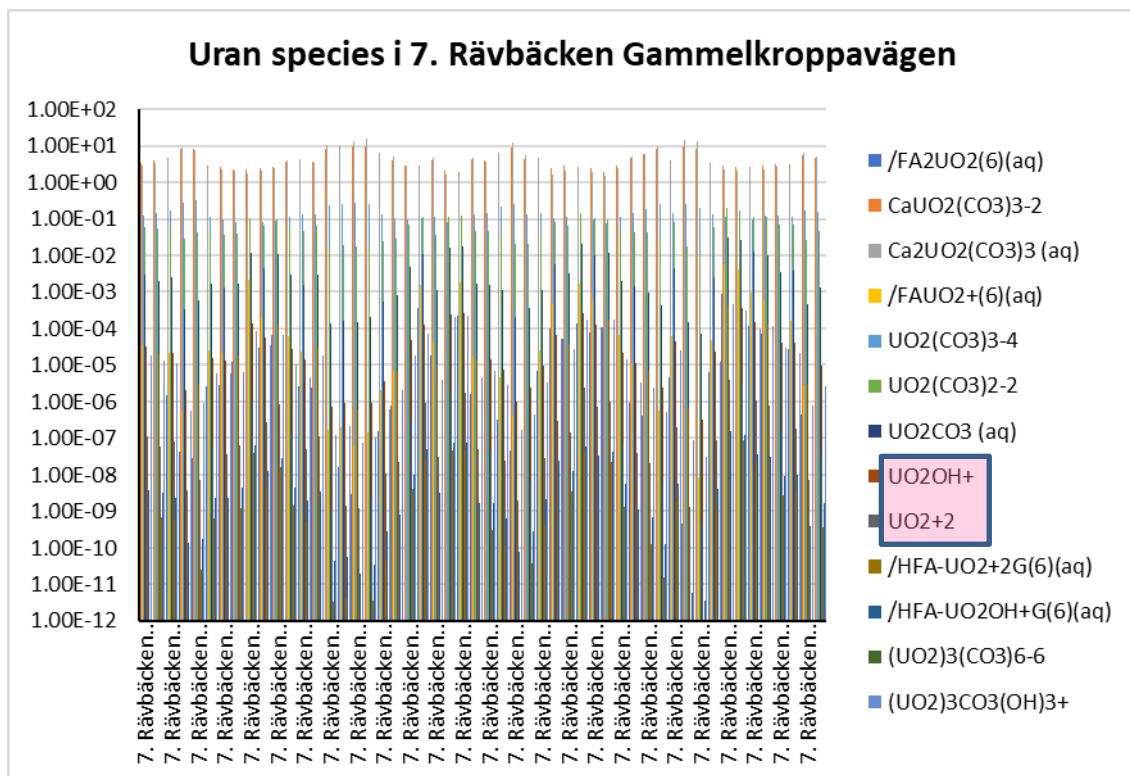
Figur 7-14 Sammanställning av uppmätta uranhaltar och beräknade toxiska halter av uran baserat på resultaten från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 5. Utlopp länshållningsdam.



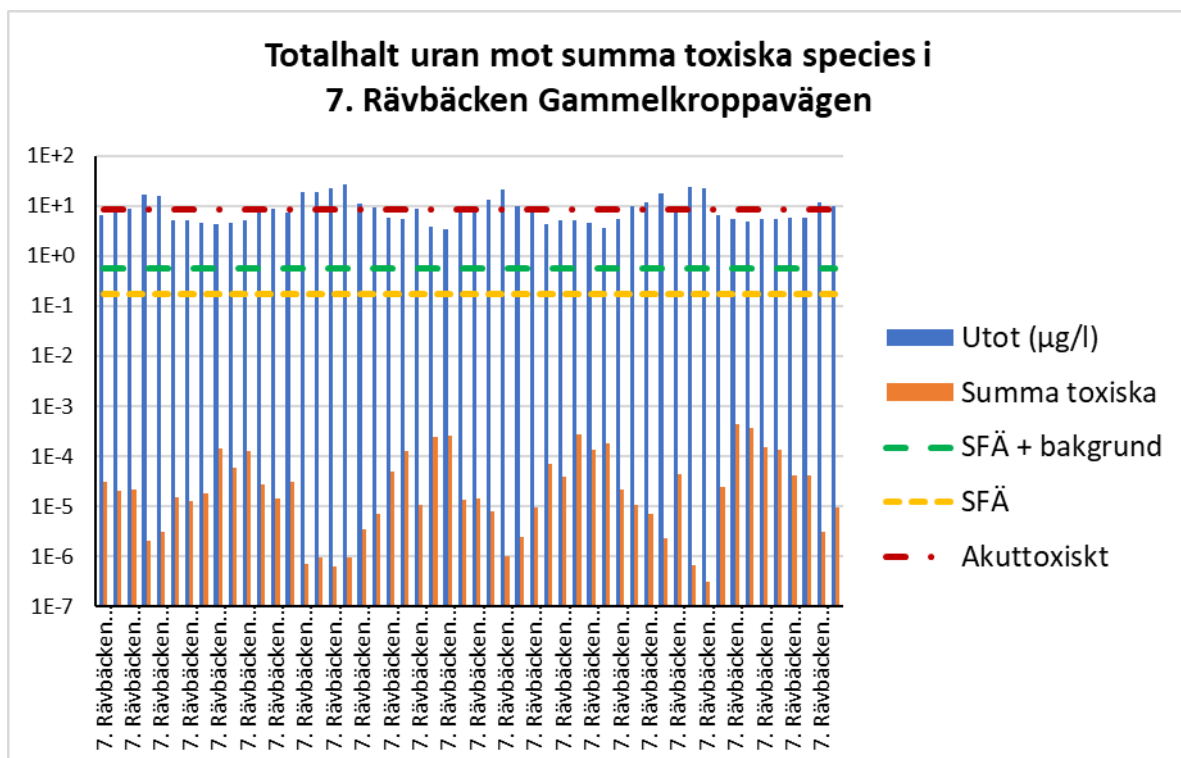
Figur 7-15 Sammanställning av resultat från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 6. Orenat länshållningsvatten. Bildade komplex med lösta organiska ämnen markeras med förstavelsen "/FA" och "/HFA" i diagrammet. Rosa färgplattor markerar toxiska uranspecies.



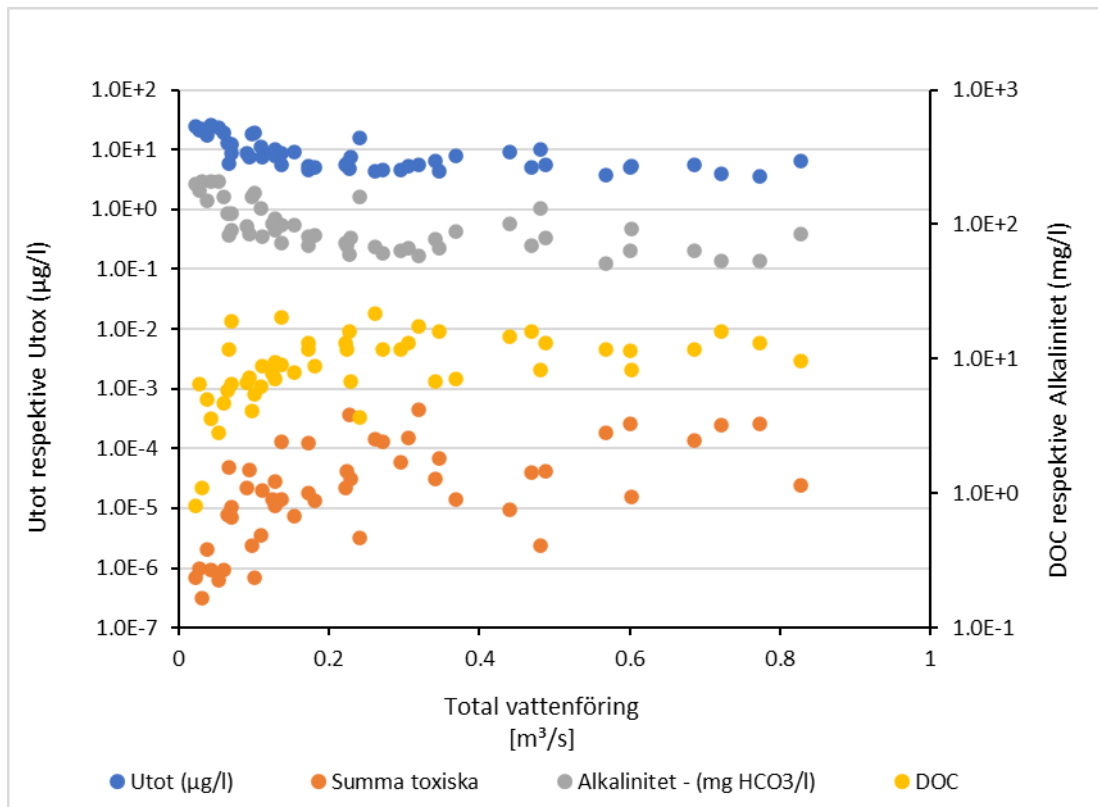
Figur 7-16 Sammanställning av uppmätta uranhaltar och beräknade toxiska halter av uran baserat på resultaten från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 6. Orenat länshållningsvatten.



Figur 7-17 Sammanställning av resultat från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 7. Råvbäcken Gammelkroppavägen. Bildade komplex med lösta organiska ämnen markeras med förstavelsen "/FA" och "/HFA" i diagrammet. Rosa färgplattor markerar toxiska uranspecies.



Figur 7-18 Sammanställning av uppmätta uranhalter och beräknade toxiska halter av uran baserat på resultaten från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 7. Råvbäcken Gammelkroppavägen.

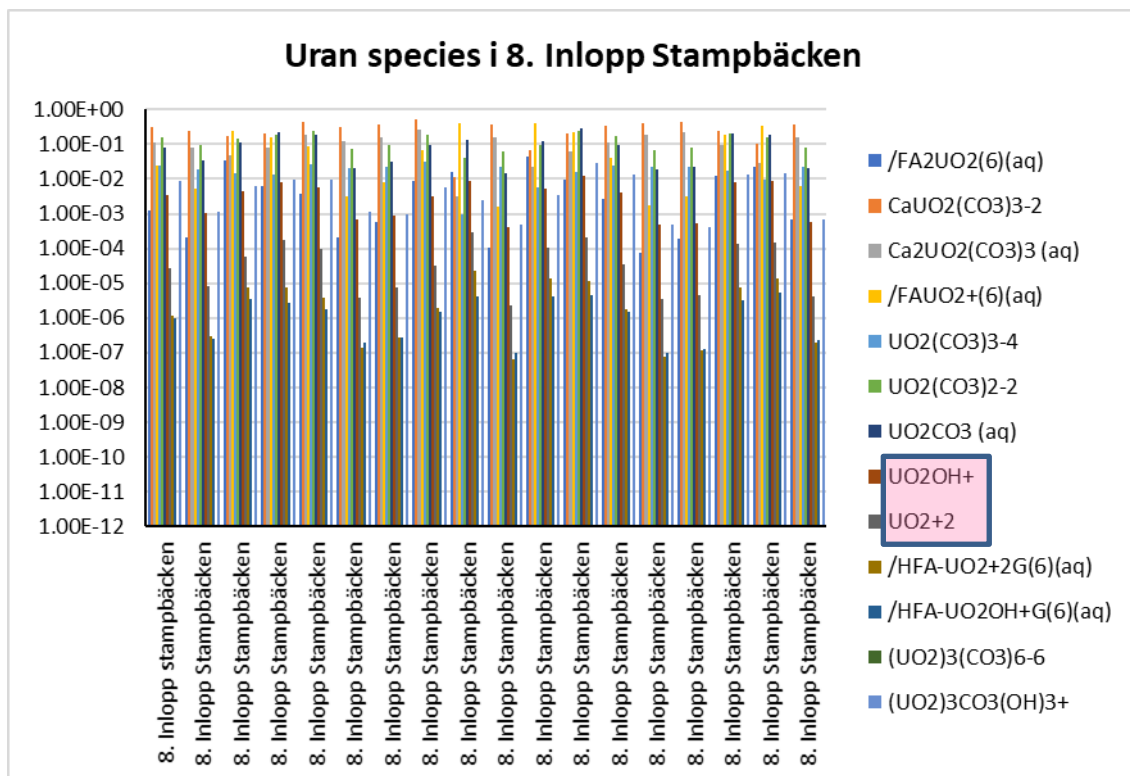


Figur 7-19 Halten av DOC (korrelerat från COD mätningar), alkalinitet, totalhalt uran och halten toxiskt uran i vattenprov uttagna i punkten 7. Rävbacken Gammelkroppavägen som funktion av totalvattenföringen i avrinningsområdet (data från SMHI).

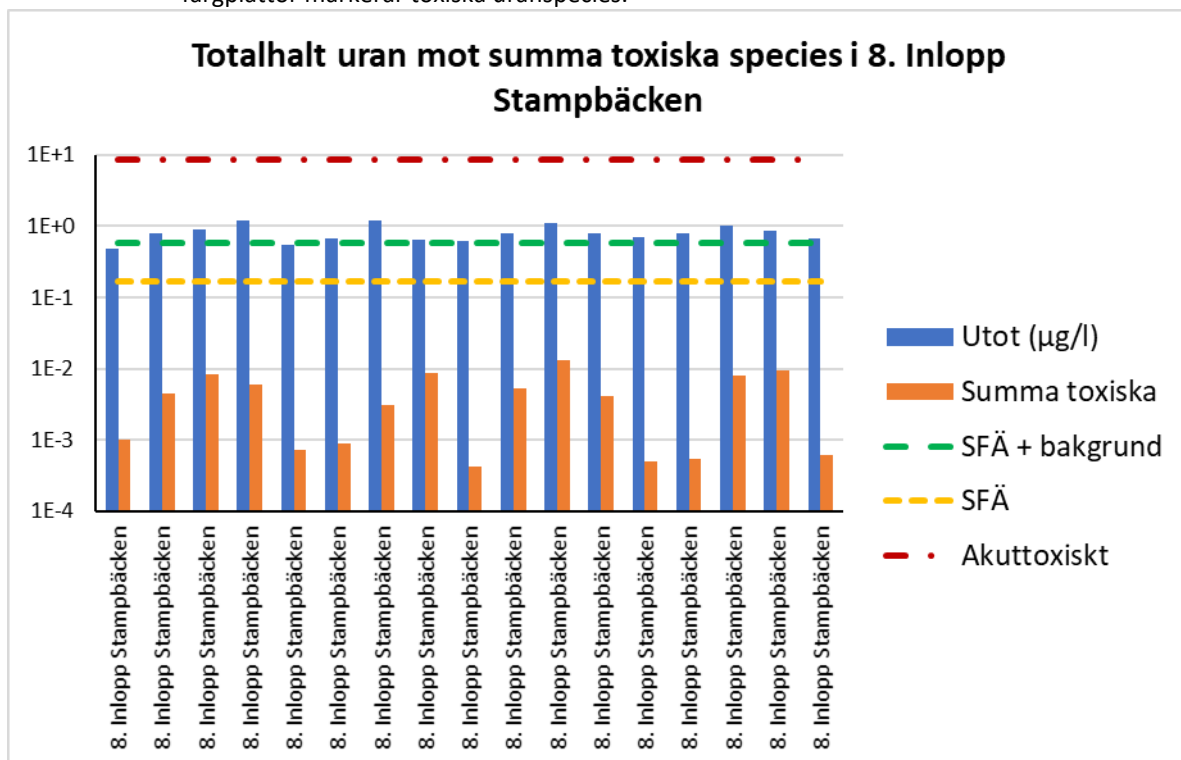
7.2.4 Inverkan av DOC i provpunkt 8. Inlopp Stampbäcken och 9. Utlopp Stampbäcken

Stampbäcken ligger i nedre delen av delavrinningsområdet, se Figur 2-1. Uranhalterna uppmätta i Stampbäcken har direkt relevans eftersom Stampbäcken är klassat som vattenförekomst och omfattas av miljö kvalitetsnormer. Flertalet vattenprover är uttagna vid inloppet till Stampbäcken, medan endast ett prov är uttaget vid utloppet från Stampbäcken. Proverna från både inlopp och utlopp påvisar liknande nivåer av totalhalt uran, vilket är i nivå med jämförvärdet (SFÄ+bakgrund). Detta är betydligt lägre än uranhalter i uppströms provpunkter (5-7), vilket bedöms bero på utspädningen som sker under sträckan som vatten transporteras i avrinningsområdet.

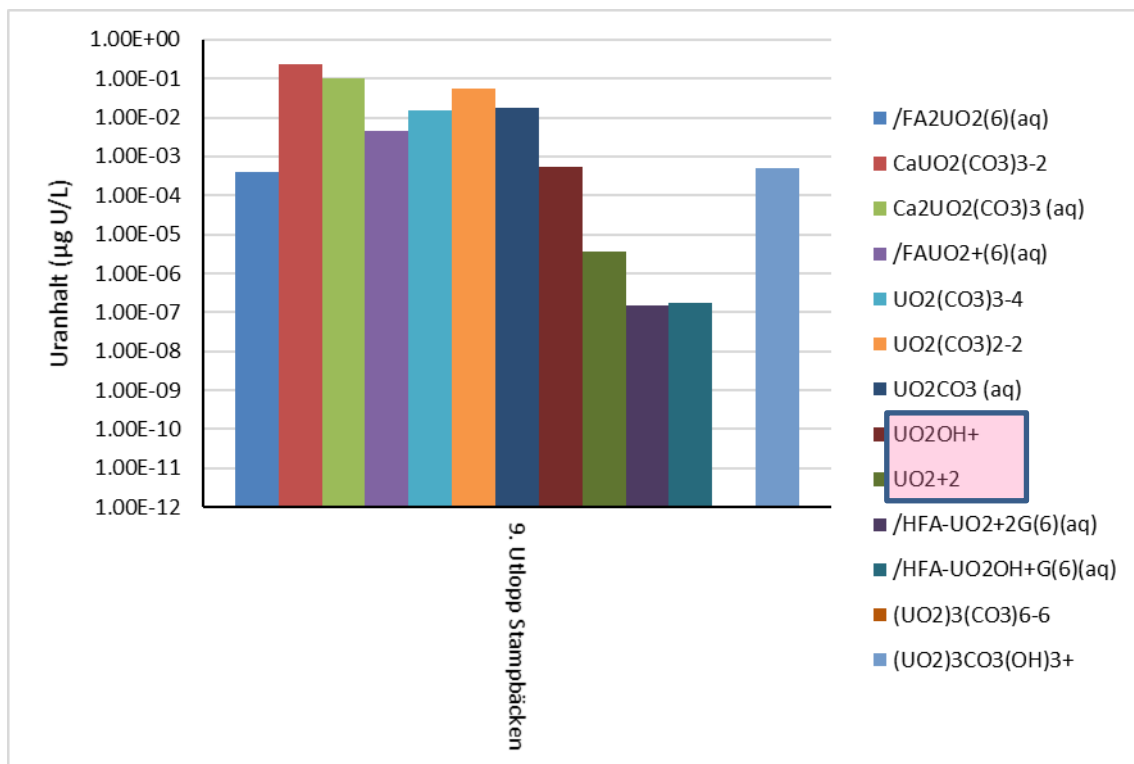
Specieringsberäkningar visar på ett brett spektrum av uranspecier som finns i vattenproverna. De tre kategorier av urankomplex som dominerar är dock uranyl-karbonater, kalcium-uranyl-karbonater och uranyl-fulvosyra-komplex (se Figur 7-20 och Figur 7-22). Denna speciering resulterar i halter av toxiskt uran under värdet för SFÄ både vid inloppet till och utloppet från Stampbäcken.



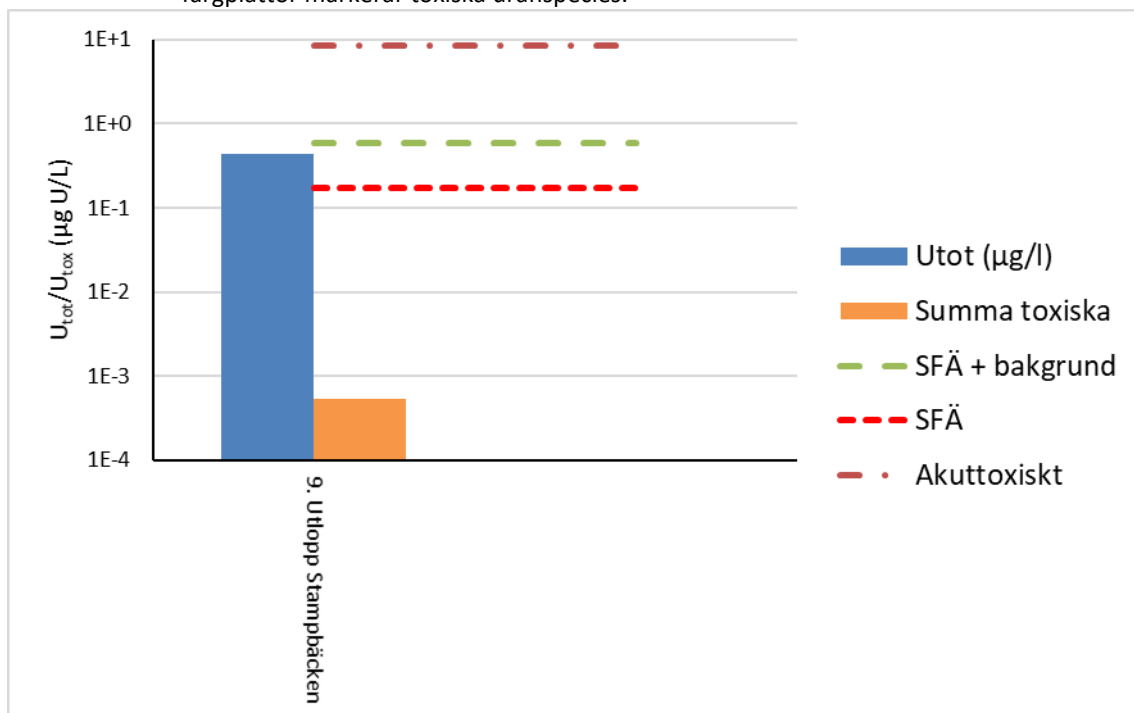
Figur 7-20 Sammanställning av resultat från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 8. Inlopp Stampbäcken. Bildade komplex med lösta organiska ämnen markeras med förstavelsen "/FA" och "/HFA" i diagrammet. Rosa färgplattor markerar toxiska uranspecies.



Figur 7-21 Sammanställning av uppmätta uranhalter och beräknade toxiska halter av uran baserat på resultaten från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 8. Inlopp Stampbäcken.



Figur 7-22 Sammanställning av resultat från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 9. Utlopp Stampbäcken. Bildade komplex med lösta organiska ämnen markeras med förstavelsen "/FA" och "/HFA" i diagrammet. Rosa färgplattor markerar toxiska uranspecies.



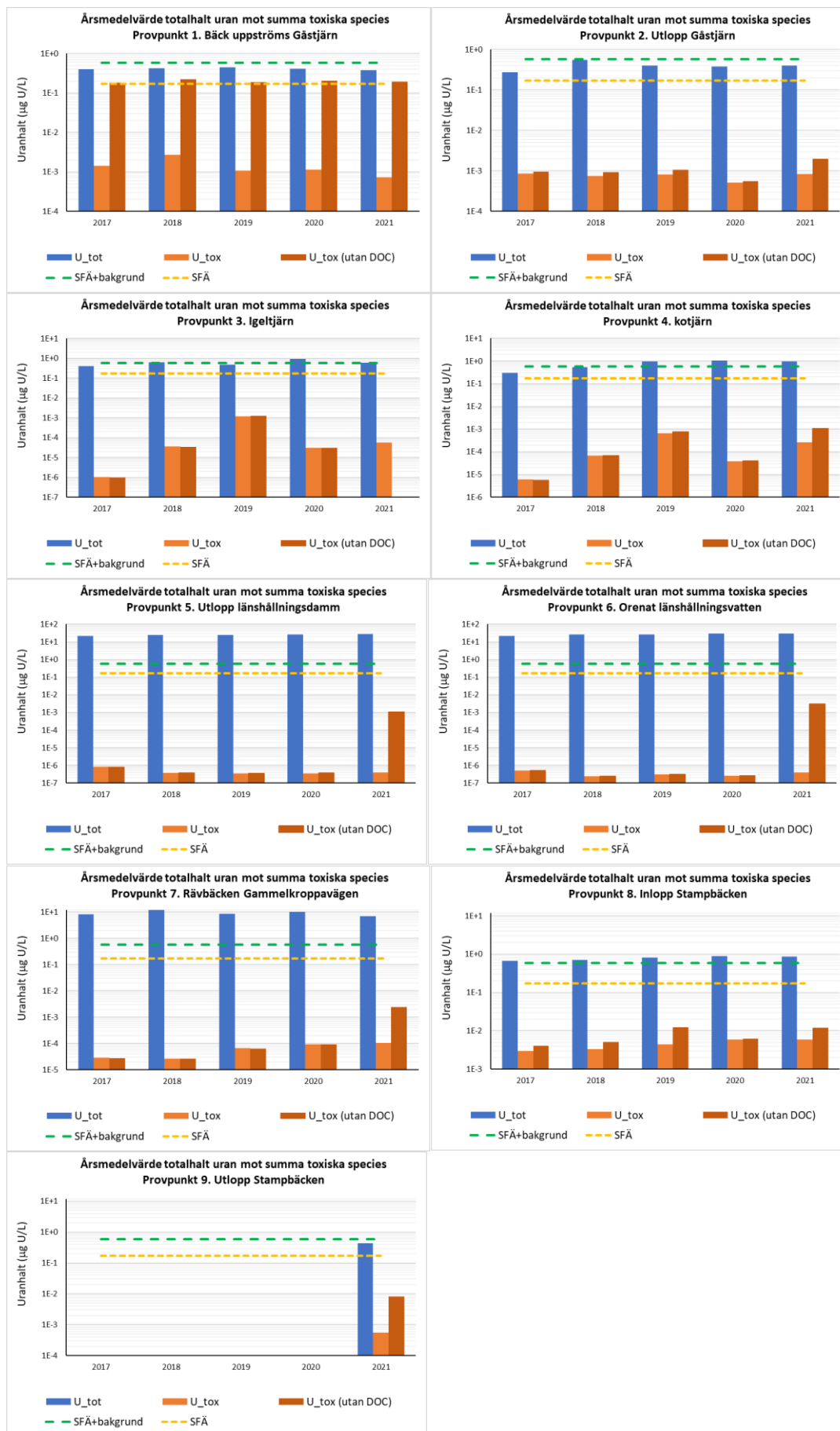
Figur 7-23 Sammanställning av uppmätta uranhaltar och beräknade toxiska halter av uran baserat på resultaten från specieringsberäkningar i vattenprover där DOC halten härletts från COD analyserna i punkten 9. Utlopp Stampbäcken.

7.3 Årsmedelvärden av totalhalten av uran samt halten toxiskt uran

Årsmedelvärden är beräknande för alla provpunkter och år då prover uttagits. Dessa redovisas både som totalhalt av uran, samt halten toxisk uran, både i det fall då DOC beaktas via beräkningar med Visual Minteq och i specieringsberäkningar utförda med PhreeqC där hänsyn till koncentrationen av löst organiskt kol inte har beaktats. Alla årsmedelvärden presenteras i Figur 7-24.

I alla prover visar beräkningarna att andelen toxiskt uran är betydligt lägre än totalhalten av uran. Detta är tydligast i vattenprover uttagna nedströms Gåsgruvan. I punkten 1. Bäck uppströms Gåstjärn är pH lägre vilket resulterar i en större andel toxiskt uran, vilket är i nivå med värdet för SFÄ om bindning av uranet till löst organiskt kol inte beaktas. Detta antas dock utgöras av naturliga bakgrundshalter av uran och inte vara påverkade av verksamheten i Gåsgruvan. I övriga provpunkter är andelen toxiskt uran klart under värdet för SFÄ oberoende av om komplexbindning med löst organiskt kol tillgodoräknas eller ej.

Beräkningarna med Visual Minteq (då DOC halter är specificerade för respektive prov) ger en lägre halt toxiskt uran än beräkningarna med PhreeqC (där DOC inte inkluderats). Detta beror på att framför allt fulvosyror komplexbinder starkt till uran vid de aktuella pH och vattenhårdheter som uppmätts. Effekten är tydligast för provpunkt 1. Bäck uppströms Gåstjärn där halten toxiskt uran minskar med en faktor tusen då löst organiskt kol inkluderas i beräkningarna och vilket resulterar i en halt långt under värdet för SFÄ.



Figur 7-24 Sammanställning av årsmedelvärden av uppmätta uranhalter och årsmedelvärden av beräknade toxiska halter av uran för respektive provpunkt.

8 Slutsatser

I Havs- och Vattenmyndighetens föreskrift HVMFS 2013:19 specificeras bedömningsgrunder för klassificering av inlandsvatten som god status. Gränsvärden anges dels för maximal tillåten koncentration, dels för årsmedelvärde av koncentrationen. Högsta tillåtna koncentration (8,6 µg/L) avser att skydda även de mest känsliga vattenlevande organismerna mot akuta toxiska effekter, medan årsmedelvärdet av koncentrationen avser att ge skydd mot kroniska effekter (0,17 µg/L).

Totalhalterna uran uppströms Gåsgruvan ligger alla över begränsningsvärdet på 0,17 µg/L. Mätningarna i denna punkt bedöms spegla den lokala naturliga bakgrundshalten och ett beräknat medelvärde på 0,41 µg U/L har antagits i jämförelser med begränsningsvärdet för nedströms liggande provpunkter. Detta resulterar i ett jämförvärde på 0,58 µg/L.

Majoriteten av vattenprov uttagna i provpunkterna 5. Utlopp länshållningsdamm, 6. Orenat länshållningsvatten och 7. Rävbacken överskrider gränsvärdet för maximal tillåten koncentration uran. Även årsmedelvärdena är över denna gräns. Inga av de uppmätta uranhalterna i övriga provpunkter når upp till gränsvärdet för maximal tillåten koncentration under perioden 2017-2021.

Sammanställda data för uran i recipienten visar att totalhalterna nedströms Gåsgruvan överskrider bedömningsgrunden för ytvatten (SFÄ-värde + bakgrundshalt) vid flertalet provtagningstillfällen under perioden 2017-2021. Bedömningsgrunden bygger dock väsentligen på toxicitetsdata som hämtats från litteraturen gällande undersökningar där de vattenkemiska förhållandena är sådana att uranet i huvudsak kan förväntas föreligga i sin mest toxiska form. Detta var även avsikten i det urval av data som ligger till grund för det framräknade gränsvärdet. Vid Gåsgruvan är emellertid de vattenkemiska förhållandena mycket annorlunda, vilket medför att en direkt jämförelse med bedömningsgrunden utan hänsyn till de betingelser som råder i vattnet bedöms kunna leda till felaktiga slutsatser. Beräkningar har därför genomförts med geokemiska specieringsmodeller, där bildningen av olika komplex mellan uran och främst karbonatjoner, kalciumjoner och hydroxidjoner studerats. Resultaten från beräkningarna visar att endast en mindre del av uranet förekommer som fri uranyljon (UO_2^{2+}) och uranylhydroxidjon (UO_2OH^+) vilka baserat på litteratursammanställningar bedöms vara de toxiska formerna av uran i den akvatiska miljön. Beräkningar visar att summan av halterna av dessa båda species är mycket lägre än bedömningsgrunden för ytvatten. Kompletterande beräkningar visar att komplexbildning mellan uranyljoner och löst organiskt kol har inverkan på resultaten under de förhållanden som uppmätts i de olika provpunkterna under perioden 2017-2021. Detta gäller framför allt för uppströms provpunkter, men ganska svagt för de vatten som är påverkade av länshållningsvatten eller dränagevatten. Den nyansering av tillämpningen av SFÄ-värdet till de toxiska halterna av uranet som beskrivs ovan är i rimlig grad jämförbar med tillämpningen av så kallade BLM-modeller (Biotic ligand models) som används för att ta hänsyn till de vattenkemiska förhållandena vid bedömningen av koppar, nickel och zink mot respektive gränsvärde.

Beräknade årsmedelvärden av uppmätta totalhalter av uran i de olika provpunkterna visar att majoriteten av provpunkterna nedströms Gåsgruvan överstiger begränsningsvärdet för samtliga år. Dock är de beräknade halterna av toxiska species mycket lägre än begränsningsvärdet för samtliga år och provpunkter.

9 Referenser

- Aiken GR, McKnight DM, Wershaw RL, MacCarthy P. 1985. Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation, and characterization. New York (NY): John Wiley & Sons.
- ANZECC och ARMCANZ. 2000. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, and Resource Management Council of Australia and New Zealand. 2000. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. Volume 1, The guidelines. Canberra (AU): Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand. (National Water Quality Management Strategy Paper 4).
- ATSDR 1999. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1999. Toxicology profile for uranium. Atlanta (GA): U.S. Department of Health and Human Services.
- Barata C, Baird D J, Markich S J, 1998. Influence of genetic and environmental factors on the tolerance of *Daphnia magna* to essential and non-essential metals. *Aquat Toxicol* 42:115-137.
- Barata C, Baird D J, Markich S J, 1999. Comparing metal toxicity among *Daphnia magna* clones: an approach using concentration-time-response surfaces. *Arc Environ Contam Toxicol* 37:326-331.
- Beccia M R, Matara-Aho M, Roques J, Solari P L, Monfort M, Moulin C, Reeves B, Den Auwer C, 2017. New insight into the ternary complexes of uranyl carbonate in seawater. *Journal of Environmental Radioactivity*, 178-179. DOI10.1016/j.jenvrad.2017.08.008
- Bernhard G, Geipel G, Reich T, Brendler V, Amayri S och Nitsche H, 2001. Uranyl carbonate complex formation: Validation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ species. *Radiochimica Acta*, 89, pp 511-518.
- Bleise A, Danesi P R, Burkart W, 2003. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): A general overview. *J Environ Radioact* 64:93-112.
- Borg H och Wällstedt T, 2011. Uran i kalkprodukter – beräkning av belastningen på sjöar. Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM), Institutionen för geologiska vetenskaper Stockholms universitet. ITM-rapport 207.
- Bywater J F, Manaczkowski R, Bailey M, 1991. Sensitivity to uranium of six species of tropical freshwater fishes and four species of cladocerans from northern Australia. *Environ Toxicol Chem* 10:1449-1458.
- Campbell P G C, 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In Tessier A, Turner DR, editors. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Chichester (UK): John Wiley & Sons. p. 45-102. CCME, 2011
- CCME (2011). Canadian Council of Ministers of the Environment. Scientific Criteria Document for the Development of the Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Uranium. PN 1451. ISBN 978-1-896997- 97-1 PDF
- Chapman P M, 2008. Environmental risks of inorganic metals and metalloids: a continuing, evolving scientific odyssey. *Hum Ecol Risk Assess* 14:5-40.
- Charles A M, Markich S J, Stauber J L, De Filippis L F, 2002. The effect of water hardness on the toxicity of uranium to a tropical freshwater alga (*Chlorella sp.*). *Aquat Toxicol* 60:61-73.
- Cooley H M, Evans R E, Klaverkamp J F, 2000. Toxicology of dietary uranium in lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*). *Aquat Toxicol* 48:495-515.
- Dong W och Brooks S C, 2006. Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) using anion-exchange method. *Environmental Science and Technology* 40, 4689-4695.

- Environment Canada and Health Canada. 2003. Priority Substances List assessment report: Releases of radionuclides from nuclear facilities (impact on non-human biota). Ottawa (ON): Environment Canada and Health Canada.
- Fortin C, Garnier-Laplace J, 2004. Establishing links between uranium aqueous speciation and uptake by a unicellular alga. Radioprotection–Colloques, Vol 37, C1-593-598.
- Fortin C, Dutel L, Garnier-Laplace J, 2004. Uranium complexation and uptake by a green alga in relation to chemical speciation: the importance of the free uranyl ion. Environ Toxicol Chem 23:974-981.
- Fortin C, Denison F H, Garnier-Laplace J, 2007. Metal-phytoplankton interactions: modeling the effect of competing ions (H^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+}) on uranium uptake. Environ Toxicol Chem 26:242-248.
- Foulkes EC. 1990. Biological effects of heavy metals. Boca Raton (FL): CRC Press.
- Fournier E, Tran D, Denison F, Massabiau J, Garnier-Laplace J, 2004. Valve closure response to uranium exposure for a freshwater bivalve (*Corbicula fluminea*): quantification of the influence of pH. Environ Toxicol Chem 23:1108-1114.
- Fox P M, Davis J A och Zachara J M, 2006. The Effect of Calcium on Aqueous Uranium(VI) Speciation and Adsorption to Ferrihydrite and Quartz. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol 70, no 6, pp1379-1387. DOI10.1016/j.gca.2005.11.027
- Franklin N M, Stauber J L, Markich S J, Lim R P, 2000. pH-dependent toxicity of copper and uranium to a tropical freshwater alga (*Chlorella sp.*). Aquat Toxicol 48:275-289.
- Giffaut E, Grivé M, Blanc P, Vieillard P, Colàs E, Gailhanou H, Gaboreau S, Marty N, Madé B, Duro L, 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. Applied Geochemistry, 49, pp 225-236. doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.007
- Gilbin R, Fortin C, Pradines C, Floriani M, Sabatier S, Adam C, et al. 2003. Uranium chronic toxicity for a green alga: Bioavailability, cellular distribution and relevant toxicity endpoints. 13th Conference of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry Europe. Hamburg, Germany, April 27-May 1, 2003.
- Guillaumont R, Fanghänel T, Fuger J, Grenthe I, Neck V, Palmer D A och Rand M H, 2003. Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. Chemical Thermodynamics Series, Volume 5. Elsevier.
- Gustafsson J P, 2015. Visual MINTEQ ver 3.1, Div. of Land and Water Resources Engineering, KTH, Stockholm, Sweden.
- Hamilton S J, Buhl K J, 1997. Hazard evaluation of inorganics, singly and in mixtures, to flannelmouth sucker *Catostomus latipinnis* in the San Juan River, New Mexico. Ecotoxicol Environ Saf 38:296-308.
- Havs- och vattenmyndighetens författningssamling, 2017. Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten, HVMFS 2019:25, Konsoliderad elektronisk utgåva, Uppdaterad 2019-01-01.
- van Herwijnen R, Verbruggen E M J, 2014. RIVM Letter report 270006003/2014. Water quality standards for uranium Proposal for new standards according to the Water Framework Directive.
- Hinck J E, Linder G, Finger S, Little E, Tillitt D och Kuhne W, 2010. Biological Pathways of Exposure and Ecotoxicity Values for Uranium and Associated Radionuclides, Chapter D of Hydrological, Geological, and Biological Site Characterization of Breccia Pipe Uranium Deposits in Northern Arizona (Editor Andrea E. Alpine). Scientific Investigations Report 2010–5025. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
- Hogan A C, Van Dam R A, Markich S J, Camilleri C, 2005. Chronic toxicity of uranium to a tropical green alga (*Chlorella sp.*) in natural waters and the influence of dissolved organic carbon. Aquat Toxicol 75:343-353.

- Hummel W, Anderegg G, Puigdomenech I, Rao L, Tochiyama O, 2005. Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands. Chemical Thermodynamics Series Volume 9.
- Hyne R V, Padovan A, Parry DL, Renaud S M, 1993. Increased fecundity of the cladoceran *Moinodaphnia macleayi* on a diet supplemented with a green alga, and its use in uranium toxicity tests. Australian J Marine & Freshwater Res 44 (3), 389–399.
- Hägg G. 1973. Allmän och oorganisk kemi. Stockholm: Almqvist & Wiksell.
- Höglund L O, Polido Legaria E. och Grolander S. 2018. Slutrapport – Utredning av förekomstformer av uran i recipientvatten i Svappavaara, Kemakta AR 2019-21. Kemakta Konsult AB. 2019-12-17.
- Khangarot B S, 1991. Toxicity of metals to freshwater tubificid worm, *Tubifex tubifex* (Muller). Bull Environ Contam Toxicol 46:906-912.
- Kuhne W W, Caldwell C A, Gould W R, Fresquez P R, Finger S, 2002. Effects of depleted uranium on the health and survival of *Ceriodaphnia dubia* and *Hyalella azteca*. Environ Toxicol and Chem 21:2198-2203.
- Langmuir D. 1997. Aqueous Environmental Geochemistry: Prentice Hall / Pearson Education. Mindat.org (2018).
- Löfvendahl R, 1987. Dissolved uranium in the Baltic Sea. Marine Chemistry, Vol 21, no 3, pp 213-227.
- Markich S J, Brown P L, 1999. Thermochemical data (log K) for environmentally relevant elements. Menai (AU): Australian Nuclear Science Technology Organisation. Report E-735.
- Markich S J, Brown P L, Jeffree R A, Lim R P, 2000. Valve movement responses of *Velesunio angasi* (Bivalvia: *Hyriidae*) to manganese and uranium: An exception to the free ion activity model. Aquat Toxicol 51:155-175.
- Markich S J, 2002. Uranium speciation and bioavailability in aquatic systems: An overview. Scientific World Journal 2:707-729.
- Markich S J, 2013. Water hardness reduces the accumulation and toxicity of uranium in a freshwater macrophyte (*Ceratophyllum demersum*). Science of the Total Environment, Vol 443, pp 582–589. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.038>
- Mathews T, Beaugelin-Seiller K, Garnier-Laplace J, Gilbin R, Adam C, Della-Vedova C, 2009. Probabilistic assessment of the chemical and radiological risks of chronic exposure to uranium in freshwater ecosystems. Environ Sci Technol 43:6684-6690.
- McGeer J C, Brix K V, Skeaff J M, DeForest D K, Brigham S I, Adams W J, Green A, 2003. Inverse relationship between bioconcentration factors and exposure concentration for metals: Implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. Environ Toxicol and Chem 22:1017-1037.
- Meleshyn A, Azeroual M, Reeck T, Houben G, Riebe B och Bunnenberg C, 2009. Influence of (Calcium-)Uranyl-Carbonate Complexation on U(VI) Sorption on Ca- and Na-Bentonites. Environmental Science and Technology, Vol 43, no 13, pp 4896-901. DOI10.1021/es900123s Mindat.org (2018).
- Muscatello J R och Liber K, 2009. Accumulation and chronic toxicity of uranium over different life stages of the aquatic invertebrate *Chironomus tentans*. Arch Environ Contam Toxicol, 57:531–539
- Nair S N, Merkel B, 2011. Impact of Alkaline Earth Metals on Aqueous Speciation of Uranium(VI) and Sorption on Quartz. Aquatic Geochemistry, Vol 17, no 3, pp 209-219. DOI10.1007/s10498-011-9120-9
- Nationalencyklopedin, 2010. <http://www.ne.se/lang/uran>

- Neck V och Kim J I, 2001. Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. *Radiochim. Acta* 89:1-16.
- Parkhurst B R, Elder R G, Meyer J S, Sanchez D A, Pennak R W, Waller W T, 1984. An environmental hazard evaluation of uranium in a rocky mountain stream. *Environ Toxicol and Chem* 3:113-124.
- Parkhurst D L och Appelo C A J, 1999. User's guide to PHREEQC (version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado. Available at:
ftp://brrftp.cr.usgs.gov/pub/charlton/phreeqc/phreeqc_2_1999_manual.pdf
- Parkhurst D L och Appelo C A J, 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>.
- Pickett J B, Specht W L, Keyes J L, 1993. Acute and chronic toxicity of uranium compounds to *Ceriodaphnia dubia*. Westinghouse Savannah River Co., Aiken, South Carolina. Prepared for the Department of Energy under contract DE-AC09-89SR 18035, p. 57. (WSRC-RP-92-995).
- Poston T M, 1982. Observations on the bioaccumulation potential of thorium and uranium in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Bull Environ Contam Toxicol* 28:682-690.
- ProUCL, Statistical software for environmental applications for data sets with and without nondetected observations. Maichle R, Singh A, Singh A. USEPA.
- Riethmuller N, Markich S J, Van Dam R A, Parry D, 2001. Effects of water hardness and alkalinity on the toxicity of uranium to a tropical freshwater hydra (*Hydra viridissima*). *Biomarkers* 6:45-51.
- Semaan M, Holdway D A, van Dam R A, 2001. Comparative sensitivity of three populations of the cladoceran *Moinodaphnia macleayi* to acute and chronic uranium exposure. *Environmental Toxicology*, 16 (5), 365–376.
- SGU (2018). Sveriges geologiska undersökning, webbplats.
<https://www.sgu.se/om-geologi/mineral/mineralrika-miljoer-och-mineraldiversitet/>
- Sheppard S C, Sheppard M I, Gallerand M, Sanipelli B, 2005. Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium. *J Environ Radioact* 79:55-83.
- Simon O, Garnier-Laplace J, 2004. Kinetic analysis of uranium accumulation in the bivalve *Corbicula fluminea*: effect of pH and direct exposure levels. *Aquat Toxicology* 68:95-108.
- Simon O, Garnier-Laplace J, 2005. Laboratory and field assessment of uranium trophic transfer efficiency in the crayfish *Oronectes limosus* fed the bivalve *C. fluminea*. *Aquat Toxicol* 74:372-383.
- SMHI Vattenwebb (2018). <https://www.smhi.se/klimatdata/hydrologi/vattenwebb>
- Stewart B, Mayes M och Fendorf S, 2010. Impact of Uranyl-Calcium-Carbonato Complexes on Uranium(VI) Adsorption to Synthetic and Natural Sediments. *Environmental Science and Technology*, Vol 44, no 3, pp 928-34. DOI10.1021/es902194x
- Suter G W, 1993. Organism-level effects. In Suter II G W, editor. *Ecological risk assessment*. Boca Raton (FL): Lewis Publishers. p. 175-246.
- Swanson S M, 1985. Food-chain transfer of U-series radionuclides in a northern Saskatchewan aquatic system. *Health Phys* 49:747-770.
- ThermoChimie Partners 2014. ThermoChimie Thermodynamic Database, version 9.0.

- Tran D, Bourdineaud J, Massabuau J, Garnier-Laplace J, 2005. Modulation of uranium bioaccumulation by hypoxia in the freshwater clam *Corbicula fluminea*: induction of multixenobiotic resistance protein and heat shock protein 60 in gill tissues. *Environ Toxicol and Chemistry* 24:2278-2284.
- Vercouter T, Reiller P E, Ansoborlo, E, Février, L, Gilbin, R, Lomenech, C, Philippini, V, 2015. A modelling exercise on the importance of ternary alkaline earth carbonate species of uranium(VI) in the inorganic speciation of natural waters. *Applied Geochemistry*, 55, 192-198.
- Vizon SciTec Inc. 2004. Final report on the toxicity investigation of uranium to aquatic organisms. Canadian Nuclear Safety Commission Project No. R205.1.
- Whicker F W, Schultz V S, 1982. *Radioecology: nuclear energy and the environment*. Volume 1. Boca Raton (FL): CRC Press.
- Zeman F A, Gilbin R, Alonzo F, Lecomte-Pradines C, Garnier-Laplace J, Aliaume C, 2008. Effects of waterborne uranium on survival, growth, reproduction and physiological processes of the freshwater cladoceran *Daphnia magna*. *Aquat Toxicol* 86:370-378.