Laktester för riskbedömning av förorenade områden

underlagsrapport 3

RAPPORT 5558 • JUNI 2006





Kunskapsprogrammet



Laktester för riskbedömning av förorenade områden – Underlagsrapport 3: Sammanställning av underlagsdata och användning av modeller för tolkning av laktester

Gabriella Fanger, Mark Elert, Lars Olof Höglund, Celia Jones Kemakta Konsult AB

NATURVÅRDSVERKET

Beställningar

Ordertel: 08-505 933 40 Orderfax: 08-505 933 99 E-post: natur@cm.se Postadress: CM-Gruppen, Box 110 93, 161 11 Bromma Internet: www.naturvardsverket.se/bokhandeln

Naturvårdsverket

Tel 08-698 10 00, fax 08-20 29 25 E-post: natur@naturvardsverket.se Postadress: Naturvårdsverket, SE-106 48 Stockholm Internet: www.naturvardsverket.se

> ISBN 91-620-5558-5.pdf ISSN 0282-7298

© Naturvårdsverket 2006

Tryck: CM Digitaltryck AB Omslagsbilder: Karin Jonsson, Kemakta Konsult AB samt DHI Water Environment, Danmark

Förord

Ett av riksdagens miljömål är Giftfri miljö, och i detta mål ingår att efterbehandla och sanera förorenade områden. Brist på kunskap om risker med förorenade områden och hur de bör hanteras har identifierats som hinder för effektivt saneringsarbete. Naturvårdsverket har därför initierat kunskapsprogrammet Hållbar Sanering.

Den här rapporten redovisar projektet "Laktester för riskbedömning av förorenade områden" som har genomförts inom Hållbar Sanering. I projektet har man tagit fram ett förslag till metodik för val, utförande och tolkning av laktester som verktyg i miljö- och hälsoriskbedömningar för förorenade områden.

Redovisningen är omfattande och presenteras i tre rapporter som innehåller:

- huvudrapport och underlagsrapport 1a (Laktester för oorganiska ämnen). ISBN: 91-620-5535-6.
- underlagsrapport 2a (Laktester för organiska ämnen) och 2b (Tester för bedömning av oral biotillgänglighet vid intag av jord). ISBN: 91-620-5557-7.
- underlagsrapport 3 (Sammanställning av underlagsdata och användning av modeller för tolkning av laktester). ISBN: 91-620-5558-5.

Rapporterna har skrivits av Gabriella Fanger, Lars Olof Höglund, Mark Elert och Celia Jones på Kemakta Konsult AB, Pascal Suér och Ebba Wadstein på Statens Geotekniska Institut (SGI) samt Jette Bjerre-Hansen och Christian Groen på DHI Water and Environment. Kontaktperson för Hållbar Sanering har varit Niklas Löwegren på Banverket.

Huvudfinansiär för detta projekt har varit Naturvårdsverket med delfinansiering från Kemakta Konsult AB, Statens Geotekniska Institut (SGI) och DHI Water and Environment.

Naturvårdsverket har inte tagit ställning till innehållet i den här rapporten. Författarna svarar själva för innehåll, slutsatser och eventuella rekommendationer.

Naturvårdsverket juni 2006

Innehåll

Sammanfattning			
1 (Jtvärdering av laktester	7	
1.1	Inledning	7	
1.2	Samband mellan utlakning och pH	8	
1.3	Samband mellan utlakning och halt i jord	13	
1.4	Fördelning av Kd-värden	19	
1.5	Jämförelse perkolationstester och skaktester	34	
1.6	Slutsatser	41	
1.7	Utlakbara mängder och gränsvärden för deponering	43	
2 1	Processbeskrivning	48	
2.1	Användning av Kd-värden för att representera utlakning och spridning	49	
2.2	Fysikaliska processer	50	
2.3	Kemiska processer	65	
2.4	Kemisk modellering	89	
2.5	Sammanfattning av modelltolkningar	95	
3	Användning av laktester i utsläppsmodeller	97	
3.1	Inledning	97	
3.2	Beräkning av utlakning och spridning i riktvärdesmodellen	97	
3.3	TAC-modellen	99	
3.4	Användning av lakförsöksdata i TAC-modellen	101	
3.5	Utvärdering av Kappa från lakförsök	104	
3.6	Jämförelse mellan olika alternativ att använda laktestresultat	113	
Referenser			

Sammanfattning

Denna rapport är en av fyra underlagsrapporter som legat till grund för framtagandet av en preliminär metodik för användning av laktester vid riskbedömning av förorenade områden ("Laktester för riskbedömning av förorenade områden"). Arbetet har utförts av Kemakta Konsult i samarbete med SGI och DHI under våren 2004 till sommaren 2005 på uppdrag av Naturvårdsverket inom ramen för kunskapsprogrammet Hållbar sanering. Denna underlagsrapport har upprättats av Kemakta Konsult; Gabriella Fanger, Mark Elert, Lars Olof Höglund och Celia Jones.

Rapporten är uppdelad i tre kapitel och inleds med en sammanställning, utvärdering och tolkning av ett hundratal utförda laktester i ca. 30 svenska efterbehandlingsprojekt. Slutsatser kring generella samband mellan påverkan av olika faktorer på utlakningen av föroreningar har dragits och använts för den föreslagna metodiken. I kapitel 2 görs en fördjupad beskrivning av styrande processer för utlakning med hjälp av matematisk-kemisk modellering för ett urval av de utförda skak- och perkolationstesterna (kolonntesterna). Modelleringarna har visat på vissa begränsningar med utförande och tolkning av dagens standardiserade laktester och behov av kompletterande arbeten. I kapitel 3 redovisas slutligen hur resultat från laktester kan tolkas och användas som indata till spridnings- och riktvärdesmodeller.

Resultaten från samtliga delarbeten har sammanvägts i metodikrapporten där en rekommendation om hur laktester bör utföras och tolkas i riskbedömningssammanhang ges.

1 Utvärdering av laktester

1.1 Inledning

1.1.1 Omfattning och dataunderlag

I detta kapitel redovisas resultaten av en utvärdering av tidigare utförda laktester som sammanställts inom ramen för föreliggande projekt. Laktesterna utgörs främst av skaktester som utförts inom ramen för statliga efterbehandlingsprojekt i Sverige, men vissa analyser baseras även på skak- och perkolationstester på danska jordar utförda vid DHI. I databasen ingår även några laktester från SGI.

I bilaga 1 i huvudrapporten (metodikrapporten) finns en tabell med de laktester som samlats in i form av rapporter, tabeller eller enstaka laboratorieprotokoll. Endast i några fåtal fall har analysresultaten levererats digitalt. Ett urval av de erhållna laktesterna har digitaliserats och förts in i en gemensam Exceldatabas för vidare bearbetning.

Bakgrundsinformation om jordart, kornstorlek, organiskt innehåll, analysmetod för bestämning av fastfashalt, typ av föroreningskälla, m.m. saknas i de flesta fall vid den karakterisering av jord och/eller laklösningar som gjorts i de olika projekten, vilket har försvårat bedömningarna av olika parametrars påverkan på utlakningen. För de flesta utförda laktester anges pH-värdet i laklösningen.

1.1.2 Definitioner

Många utlakningsprocesser som styr en förorenings fördelning mellan vatten och fast fas i marken är haltberoende, dvs. att en ökad halt i jorden även innebär en ökad halt i det vatten som är i kontakt med jorden och vice versa. Vid ett jämviktstillstånd kan kvoten mellan halten av ett ämne i fast fas och halten i lösning (porvattnet) beskrivas med ett s.k. K_d-värde som här definieras som:

$$K_{d} = \frac{Halt \, i \, fast \, fas \, (mg \, / \, kg \, TS)}{Halt \, i \, l\"ost \, fas \, (mg \, / \, l)}$$

Om jämviktsinställningen är snabb och reversibel samt ett linjärt förhållande råder mellan halt i fast fas och löst fas är det så kallade K_d -konceptet giltigt för de studerade förhållandena. K_d -konceptet är en kraftig matematisk förenkling av de ofta komplicerade processer som styr hur en förorening fördelar sig i marken. I denna rapport används K_d -värdet som ett mått på desorption (utlakning), ej sorption till rent material.

Föroreningshalten i jorden (fastfashalten) har bestämts på olika sätt i olika projekt och utgörs antingen av totalhalter eller syralakbara halter (se definitioner i metodikrapporten). Halten i löst fas är den halt som uppmätts efter filtrering eller centrifugering av laklösningarna (eluaten) efter utfört laktest vid olika L/S-tal. L/Stalet beskriver kvoten mellan mängden vätska och mängden jord i testet (l/kg).

Halter i fastfas eller eluat som ligger under detektionsgränsen har inkluderats vid beräkning av K_d-värden samt i figurer med korrelationer mellan halt i eluat,

fastfas, pH, K_d-värde, m.m. (detektionsgränsen använd). För de fall detektionsgränsen bedömdes vara mycket hög (osäker analys) har värdet inte använts. Beskrivning av olika laktester (skaktester, perkolationstester, m.m.) och hur de utförs ges i underlagsrapport 1–2.

1.2 Samband mellan utlakning och pH

Det finns ett starkt samband mellan frigörelse av föroreningar från jord och pHvärdet i lakvattnet. Vanligen ökar utlakningen med sjunkande pH, se figur 1.1. Efter att ha nått ett lakningsminimum ökar vanligen utlakningen igen vid mycket höga pH-värden. I figur 1.1 plottas uppmätta halter av olika ämnen från ett pHstatiskt laktest på en förorenad dansk jord.

I många fall regleras utlakningen av sorptionsprocesser i jorden. pH-värdets påverkan på sorptionen kan förenklat beskrivas med att ytan vid högt pH är belagd med hydroxidjoner och därför är negativt laddad. En negativ ytladdning minskar eller förhindrar adsorption av anjoner genom repulsion. Vid lågt pH är ytan belagd med vätejoner och har en positiv ytladdning, vilket gynnar adsorption av anjoner. För de flesta metaller ökar utlakningen (lägre sorption) vid låga pH. Arsenik, molybden, antimon och vanadin är anjoner och adsorberas istället vanligen bättre vid lågt än vid högt pH. Utöver pH-värdet styrs sorptionen av föroreningar på olika geologiska material även av:

- Redoxförhållanden/Eh
- närvaro av konkurrerande ämnen för sorptionsytor, olika metalljoner, sulfat, fosfat etc.
- närvaro av organiska syror, t.ex. fulvosyror
- halt och löslighet av föroreningen
- temperaturen
- mikrobiell aktivitet
- mineralsammansättningen
- den totala ytarean av mineral
- mängden adsorptionsplatser på mineralytorna.



Figur 1.1. Eluathalten av olika föroreningar som funktion av pH (pH-statiskt test utfört av DHI för danska Miljöstyrelsen på en dansk förorenad jord).

För ett enskilt material varierar alltså utlakningen ofta starkt med pH-värdet. Det går dock inte att generellt säga hur utlakningen ser ut för olika jordar vid ett visst pH. Detta åskådliggörs nedan.

I figur 1.2–1.8 har eluathalterna från de insamlade skaktesterna vid L/S=2 och L/S=10 plottats som funktion av pH för ett urval av de vanligaste oorganiska föroreningstyperna; arsenik, koppar, krom, bly, kadmium, zink och nickel. Resultaten från samtliga sammanställda lakförsök, oberoende av vilken typ av verksamhet de förorenade proven hänför sig till, har använts vid utvärderingen. Rena eller lågförorenade jordprov har inte inkluderats i utvärderingen. Generellt har jordprov valts bort som har halter mindre än Naturvårdsverkets generella riktvärde för mindre känslig markanvändning (MKM) eller i vissa fall (Ni, Zn) känslig markanvändning (KM). För kadmium valdes en haltgräns på 3 mg/kg eftersom detektionsgränsen var 2 mg/kg i flera prov och för att antalet prov med halter överskridande MKM var begränsat.

Ingen tydlig trend finns mellan arsenikhalten och pH, figur 1.2. Möjligen kan ett maximum i eluathalten skönjas vid pH 7–8. Det är dock troligt att arsenik i en förorenad jord med ett eget högt pH (buffrande) troligen redan har lakat ut, om arseniken förekommer i en lättlöslig form. Detta kan vara anledningen till att halterna i eluaten från laktestet är låga trots de höga pH-värdena (se figur 1.2).

För koppar, bly och zink finns det en tendens till ökande eluathalter vid lägre pH-värden, se figur 1.3–1.5. För kadmium, nickel och krom kan ingen korrelation mellan eluathalt och pH utläsas, se figur 1.6–1.8.



Figur 1.2. Eluathalten av arsenik som funktion av pH vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter, endast prov med halter > MKM =40 mg As/kg TS medtagna).



Figur 1.3. Eluathalten av koppar som funktion av pH vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter, endast prov med halter > MKM =200 mg/kg TS medtagna).



Figur 1.4. Eluathalten av bly som funktion av pH vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter, endast prov med halter > MKM =300 mg/kg TS medtagna).



Figur 1.5 Eluathalten av zink som funktion av pH vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter, endast prov med halter >KM =350 mg/kg TS medtagna).



Figur 1.6. Eluathalten av kadmium som funktion av pH vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter, endast prov med halter > 3 mg/kg TS medtagna).



Figur 1.7 . Eluathalten av nickel som funktion av pH vid skaktest med två L/S-tal (data från samtliga verksamheter, endast prov med halter >KM =35 mg/kg TS medtagna).



Figur 1.8. Eluathalten av krom som funktion av pH vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter, endast prov med halter >KM =120 mg/kg TS medtagna).

1.3 Samband mellan utlakning och halt i jord

I figur 1.9–1.15 visas eluathalterna vid L/S=2 och L/S=10 som funktion av fastfashalterna för arsenik, koppar, krom, bly, kadmium, zink och nickel då resultat från de olika verksamheterna använts vid utvärderingen. Det finns olika analysmetoder och provberedningar vid bestämning av fastfashalterna i den jord som ska lakas. Detta diskuteras mer i metodikrapporten. Vilka metoder som använts i de enskilda fallen är inte känt.

För arsenik och kadmium ökar eluathalterna med ökande fastfashalt (figur 1.9 och 1.13). Detta kan tolkas som att utlakningen av dessa ämnen övervägande är sorptionsstyrda. För koppar, bly och nickel finns en tendens till en positiv korrelation mellan halt i eluat och fastfashalten (figur 1.10, 1.12, 1.15) medan för krom och zink finns ingen tydlig korrelation mellan halt i eluat och fastfashalt (figur 1.11 och 1.14). En avsaknad av korrelation mellan halten i eluat och fastfas kan bero på att fastläggning för dessa ämnen i många fall inte är sorptionsstyrda men kan även bero på att skillnaden mellan olika jordmaterial är mer betydelsefull för dessa metaller.

För koppar och krom (men inte för zink) erhölls en bättre korrelation när endast data från laktester på jord från impregneringsanläggningar användes (jfr. figur 1.16–1.17).



Figur 1.9. Eluathalten som funktion av fastfashalten för arsenik vid skaktest med två L/S-tal (samtliga laktestdata från olika verksamheter och objekt använda).



Figur 1.10. Eluathalten som funktion av fastfashalten för koppar vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter använda).



Figur 1.11. Eluathalten som funktion av fastfashalten för krom vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter använda).



Figur 1.12. Eluathalten som funktion av fastfashalten för bly vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter använda).



Figur 1.13. Eluathalten som funktion av fastfashalten för kadmium vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter använda).



Figur 1.14. Eluathalten som funktion av fastfashalten för zink vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter använda).



Figur 1.15. Eluathalten som funktion av fastfashalten för nickel vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter använda).



Figur 1.16. Eluathalten som funktion av fastfashalten för koppar vid skaktest med två L/S-tal (data endast från impregneringsanläggningar använda).



Figur 1.17. Eluathalten som funktion av fastfashalten för krom vid skaktest med två L/S-tal (data endast från impregneringsanläggningar använda).

Data utvärderades även för att se om korrelationen mellan halt i fastfas och halt i eluat kunde bli tydligare inom ett visst pH-intervall. För As, Cu, Pb, Cd, Ni och Zn testades sambandet mellan halt i fastfas och halt i eluat inom pH-intervallet 5–8,5 (lågförorenade prov borttagna). Endast för kadmium erhölls en god korrelation (figur 1.18). För detta ämne var dock korrelationen god även över hela pH-intervallet (figur 1.13). För bly, koppar och arsenik testades även pH-intervallet 4 7, men korrelationen blev lika svag som för intervallet pH 5–8,5.



Figur 1.18. Eluathalten av kadmium som funktion av pH för data inom pH-intervallet 5–8,5 vid skaktest med två L/S-tal (data från olika verksamheter, endast prov med halter > 3 mg/kg TS medtagna).

Sammantaget kan man konstatera att det för några metaller indikeras en linjär korrelation mellan uppmätta halter i eluat från skaktester vid L/S 0–2 l/kg och L/S 2–10 l/kg samt fastfashalten (mg/kg) i det lakade provet. Korrelationen är tydligast för arsenik och kadmium. Sämre korrelation erhålls för nickel, koppar och bly.

En utvärdering har även gjorts av resultat från ett mindre antal laktester men från ett och samma objekt (en impregneringsanläggning). Sex jordprov med olika halter av arsenik har lakats. Uppmätta halter i eluaten visar ett tydligt samband med föroreningshalten i jorden, figur 1.19.



Figur 1.19 . Samband mellan halt i eluat och halt i jord från skaktester på sex jordprov med olika arsenikhalt (lågförorenade jordprov borttagna).

1.4 Fördelning av K_d-värden

1.4.1 Variation i K_d mellan objekt och branscher

I tabellen nedan redovisas en statistisk bearbetning av K_d-värden från laktester på jord i olika efterbehandlingsprojekt i Sverige (skaktester med två L/S-kvoter). Olika percentiler, medelvärde och standardavvikelse har tagits fram för de beräknade K_d-värdena, se tabell 1.1. K_d är beräknat som kvoten mellan fastfashalten i proven och eluathalten från skaktester vid L/S 0 2. Jämförelse har även gjorts med K_d beräknat från eluathalten vid L/S 2–10. Eftersom relativt många laktester (ca. 30–40 st.) har utförts på impregneringsanläggningar (koppar, krom, arsenik; CCA) har en jämförande statistisk bearbetning skett med data från enbart sådana objekt. Även dessa redovisas i tabell 1.1. Syftet har varit att se om skillnader i K_d finns mellan förorenad jord från olika branscher.

	K _d As (I/kg)	K _d Cu (I/kg)	K _d Cr (I/kg)	K _d Pb (l/kg)	K _d Cd (l/kg)	K _d Zn (l/kg)	K _d Ni (l/kg)
	L/S 0–2						
Halt fastfas (mg/kg)	>MKM	>MKM	>KM	>MKM	>3 mg/kg*	>KM	>KM
5-perc	119	552	1 286	1 111	150	283	303
95-perc	57 194	316 809	246 222	2 724 341	75 922	729 700	164 299
median	892	9 896	14 225	35 619	4 612	15 867	8 957
medel	8 784	57 437	52 021	369 550	14 878	155 652	41 750
antal	60	42	28	48	27	47	30
standardavvikelse	23 367	97 370	101 889	824 431	29 758	369 365	78 709
K _d vid L/S 2–10 (andel större än L/S 0–2)	33%	20%	20%	-6%	61%	-12%	55%
medel träimpreg- neringar (CCA)	564	769	64	-	-	-	-

Tabell 1.1. Sammanställning av K_d-värden (l/kg) för ett hundratal skaktester utförda på förorenad jord från ett antal efterbehandlingsprojekt i Sverige (lågförorenade prov borttagna; halter > MKM eller KM inkluderas).

* Detektionsgräns <2 mg/kg i ett flertal prov (KM 0,4 mg/kg). Antal prov >MKM (12 mg/kg) är mycket få.

Sammanställningen visar att det föreligger en mycket stor variation i beräknade K_dvärden från olika objekt (jämför beräknade percentiler). Vissa laktester ger upphov till mycket höga K_d-värden. För de redovisade ämnena är medelvärdet flera gånger högre än medianvärdet. Höga K_d-värden bör användas med stor försiktighet om det skall utnyttjas i spridnings- och riktvärdesmodeller, eftersom det finns en risk att laktestet inte lyckats beskriva den verkliga (maximala) utlakningen på ett tillfredsställande sätt.

Resultaten visar vidare att K_d beräknat från L/S 2–10 vanligen är 20–60% högre än K_d beräknat från L/S 0–2 (dvs. högre eluathalter i det första laksteget). För att inte underskatta lakbarheten i riskbedömningssammanhang skulle K_d därmed beräknas med hjälp av eluathalterna från det första laksteget (L/S 0–2). Detta gäller för alla ämnen utom bly. För bly är uppmätta eluathalter högre i det andra laksteget (L/S 2–10) än vid det första (L/S 0–2) i drygt 40 % av fallen (totalt ca. 50 laktester). Att halterna ökar i det andra laksteget indikerar att laktestet ej kunnat beskriva den maximala utlakningen. Detta kan ha flera orsaker, bl.a. att utlakning av bly från förorenat material kan vara starkt beroende av kontakttiden med lakvätskan (kinetiska effekter). Vid L/S 2–10 är kontakttiden längre än vid L/S 0–2. Sambandet mellan K_d för olika L/S-tal utvecklas vidare i avsnitt 1.4.3.

Sammanställningen visar också att för de tre ämnen som använts vid CCAimpregneringsanläggningar (koppar, krom och arsenik) är beräknade K_d-värden lägre jämfört med K_d-värden beräknade från samtliga objekt. Detta indikerar att jord förorenad med impregneringsvätska tycks ha en något högre lakbarhet, dvs. föroreningarna förekommer i något mer lättlakade kemiska former.

 K_d -konceptet är giltigt om det finns en linjär korrelation mellan halten i fastfas och halten i eluat, dvs. att K_d är oberoende av halten i den fasta fasen inom det intervall som är av intresse för riskbedömningen. Detta kunde visas för ett mindre antal laktester från ett och samma objekt (en impregneringsanläggning) där ett ungefär konstant K_d -värde erhölls för fastfashalter i intervallet 50–800 mg/kg TS, se figur 1.20 (jämför även figur 1.19). Jordprov med mycket låga halter omfattas inte av detta linjära samband, vilket innebär att det kan vara andra processer som styr utlakning i nästan ren jord. I proven med de lägsta halterna är det troligen fråga om mineralbunden arsenik som i princip inte alls är tillgänglig för desorption. Detta innebär att K_d är haltoberoende inom ett visst intervall. För låga halter indikerar testerna en större fastläggning (högre K_d), se figur 1.20.



Figur 1.20. Samband mellan halt i eluat och halt i jord från skaktester på sex jordprov med olika arsenikhalt (lågförorenade jordprov medtagna).

I beskrivande figurer 1.21–1.26 nedan visas fördelningen av K_d -värden från de aktuella svenska efterbehandlingsprojekten (skaktester). I figurerna jämförs de beräknade K_d -värdena med de värden som används i den generella riktvärdesmodellen och de uppdaterade K_d -värden som användes i RVFs bedömningsgrunder för förorenade massor (de senare används även i remissversionen för modell för plats-specifika riktvärden, NV, 2005). Sammanställningen bygger på samtliga laktestresultat, dvs. även ämnen som inte förekommer i förhöjd halt i det aktuella provet. Den osäkerhet detta kan innebära bedöms vara begränsad.

Resultaten visar att det endast är en liten andel (vanligen mindre än 10 %) av det totala antalet utförda skaktester i svenska efterbehandlingsprojekt som visar på K_d-värden som underskrider de generella värdena från Naturvårdsverkets riktvärdesmodell och de värden som användes i RVFs rapport. Detta innebär att lakbarheten av föroreningar i undersökta svenska jordar i flertalet av fallen är lägre än vad som antas i den generella riktvärdesmodellen och att risken för spridning därmed kan överskattas om inte modellen anpassas. För koppar och krom är det en något större andel av testerna där K_d-värdet underskrids (ca. 20–25 %), dvs. för dessa ämnen är det vanligare att föroreningarna har en högre lakbarhet än vad som anges av den generella riktvärdesmodellen (figur 1.21 och 1.23).



Figur 1.21. Andel av K_d-värden för koppar från laktestade jordprov i olika haltintervall (samtliga jordprov och halter från skaktester vid L/S 0–2).



Figur 1.22. Andel av K_d -värden för bly från laktestade jordprov i olika haltintervall (samtliga jordprov och halter från skaktester vid L/S 0–2).



Figur 1.23. Andel av K_d-värden för trevärt och sexvärt krom från laktestade jordprov i olika haltintervall (samtliga jordprov och halter från skaktester vid L/S 0–2).



Figur 1.24. Andel av K_d -värden för nickel från laktestade jordprov i olika haltintervall (samtliga jordprov och halter från skaktester vid L/S 0–2).



Figur 1.25. Andel av K_d -värden för kadmium från laktestade jordprov i olika haltintervall (samtliga jordprov och halter från skaktester vid L/S 0–2).



Figur 1.26. Andel av K_d-värden för zink från laktestade jordprov i olika haltintervall (samtliga jordprov och halter från skaktester vid L/S 0–2).

1.4.2 Samband mellan K_d och L/S-tal i skaktest

 K_d vid två olika L/S-tal från skaktester redovisas i figur 1.27–1.29 för ett urval av de ämnen som behandlats i tidigare avsnitt; arsenik, koppar och bly. K_d beräknat från L/S 2 från skaktest är vanligen lägre än K_d beräknat från L/S 10 (samma fastfashalt antas). Halterna i eluatet efter den första skakningen är högre än efter den andra. Detta kan antingen indikera att mer lättlösliga ämnena utlakas i det första steget eller att det sker en spädning vid högre L/S-tal. Sambandet tycks dock inte gälla för bly, där K_d -värdet för L/S 2–10 i en stor andel av fallen är lägre än för L/S 0–2 (jfr. även med avsnitt 1.4.1).

Att halterna generellt är högre i eluatet efter den första skakningen ger viss indikation om att användande av L/S 2 för K_d -beräkningar kan vara en konservativ ansats och lämplig i miljöriskbedömningar när risken för utlakning ej får underskattas.



Figur 1.27. Korrelationen mellan K_d för arsenik vid L/S 0–2 och L/S 2–10 vid skaktester på 77 jordprov från ca. 20 olika objekt (log-log skala). Lågförorenade prov ej inkluderade (halt As > KM).



Figur 1.28. Korrelationen mellan K_d för koppar vid L/S 0–2 och L/S 2–10 vid skaktester på 77 jordprov från ett tiotal objekt (log-log skala). Lågförorenade prov ej inkluderade (halt Cu > KM).



Figur 1.29. Korrelationen mellan K_d för bly vid L/S 0–2 och L/S 2–10 vid skaktester på 63 jordprov från ca. 20 objekt (log-log skala). Lågförorenade prov ej inkluderade (halt Pb > KM).

I tabell 1.2 sammanfattas för samtliga ämnen hur stor andel av utförda laktester som ger lägre K_d -värden vid användande av eluathater för L/S 0–2 jämfört med L/S 2–10. K_d -värden har beräknats från laktester på jordprov med fastfashalter som överskrider MKM eller KM.

	Halt fastfas (mg/kg)	Antal prov	Andel prov där K _d vid L/S 0–2 är lägre än K _d vid L/S 2–10
As	>MKM	60	62%
Cu	>MKM	42	90%
Cr	>KM	28	79%
Pb	>MKM	48	44%
Cd	>3 mg/kg*	27	81%
Zn	>KM	47	64%
Ni	>KM	30	63%

Tabell 1.2. Andel prov där K_d (I/kg) från första laksteget (L/S 0–2) är lägre än K_d beräknat med eluathalter från andra laksteget (L/S 2–10).

Detektionsgräns <2 mg/kg i ett flertal prov (KM 0,4 mg/kg). Antal prov >MKM (12 mg/kg) är mycket få.

1.4.3 K_d som funktion av fastfashalten

Data har även visualiserats genom att plotta K_d -värden som funktion av fastfashalten (Figur 1.30–1.36). Värt att observera är hur stor andel av datapunkterna som hamnar i den kvadrant som har fastfashalter högre än riktvärdet för känslig markanvändning och K_d -värden som är lägre än de som används i riktvärdesmodellen (NV 1996, rapport 4639) eller de uppdaterade K_d -värden som redovisas i en rapport från RVF (RVF, 2002), dvs. för hur stor andel av fallen som riktvärdesmodellen skulle underskatta beräknade lakbarheter/läckage.

I tabell 1.3 redovisas generella riktvärden för KM, MKM och de K_d-värden som används i riktvärdesmodellen eller RVFs modell för de sju utvalda metallerna inklusive arsenik.

-			· /	
Ämne	KM (mg/kg TS)	MKM (mg/kg TS)	K _d (l/kg)	Referens
As	15	40	100	RVF, 2002
Cu	100	200	500	NV, 1996
Cr	120	250	2 000	NV, 1996
Pb	80	300	1 000	NV, 1996
Cd	0.4	12	100	RVF, 2002
Zn	350	700	200	RVF, 2002
Ni	35	200	200	RVF, 2002

Tabell 1.3. Riktvärden för känslig och mindre känslig markanvändning (KM och MKM) samt de K_d-värden som används i riktvärdesmodellen (NV 4639).

För samtliga ämnen hamnar ett mycket litet antal utanför den kvadrant där riktvärdesmodellen skulle underskatta lakbarheten. Sammantaget är det alltså en liten andel av det totala antalet utförda skaktester i svenska efterbehandlingsprojekt som har K_d-värden som underskrider de generella värdena från Naturvårdsverkets riktvärdesmodell (eller de uppdaterade värden som används i RVFs rapport). Spridningen i beräknade K_d-värden mellan olika objekt är mycket stor.

Inget samband finns mellan K_d för olika ämnen och fastfashalten, vilket förväntas för ämnen vars utlakning är sorptionsstyrd. Koppar är ett undantag där K_d tycks öka med fastfashalten. Mycket lite information finns rörande jordart, innehåll av organiskt material (TOC, DOC), m.m. för de utförda laktesterna varför det är svårt



att kommentera vilka andra parametrar som kan inverka på utlakningen av föroreningar.

Figur 1.30. K_d som funktion av fastfashalten för arsenik (data från olika verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.31. K_d som funktion av fastfashalten för koppar (data från olika verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.32. K_d som funktion av fastfashalten för bly (data från olika verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.33. K_d som funktion av fastfashalten för krom (data från olika verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.34. K_d som funktion av fastfashalten för kadmium (data från olika verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.35. K_d som funktion av fastfashalten för zink (data från olika verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.36. K_d som funktion av fastfashalten för nickel (data från olika verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).

1.4.4 K_d som funktion av pH

För koppar, bly och zink fanns en tendens till ökande eluathalter vid lägre pHvärden (jämför avsnitt 1.2, figur 1.3–1.5). Sambandet mellan K_d och pH redovisas i figur 1.37–1.43 för dessa ämnen samt för arsenik, krom, nickel och kadmium. För bly och zink, och möjligen även för nickel, finns en tendens till ökat K_d med ökat pH. För övriga ämnen indikeras inget generellt pH-beroende för K_d -värdet.



Figur 1.37. K_d som funktion av pH för bly (data från samtliga verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.38. K_d som funktion av pH för zink (data från samtliga verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.39. K_d som funktion av pH för nickel (data från samtliga verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.40. K_d som funktion av pH för arsenik (data från samtliga verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.41. K_d som funktion av pH för koppar (data från samtliga verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.42. K_d som funktion av pH för kadmium (data från samtliga verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).



Figur 1.43. K_d som funktion av pH för krom (data från samtliga verksamheter använda från skaktester vid L/S 0–2 och L/S 2–10).

1.5 Jämförelse perkolationstester och skaktester

I sammanställningen av utförda lakförsök ingår huvudsakligen resultat från skakförsök och endast i mindre utsträckning resultat från perkolationsförsök (kolonnförsök). Endast i några få fall har perkolationstest och skaktest utförts på samma material. Detta gäller vissa laktester utförda av DHI och SGI samt laktester utförda på jord från en impregneringsanläggning. En jämförelse har gjorts mellan de fyra jordprover där DHI utfört parallella perkolationstest och skaktest. I ett av proverna gjordes tre parallella perkolationsförsök. Kolontesterna har utvärderats vid L/S=0,1,0,2,0,5,1 och 2. Skaktesterna är utvärderade vid L/S=2 och L/S=10. I figurerna 1.44–1.47 redovisas utlakad mängd vid L/S=0-2 för arsenik, bly, nickel och zink för perkolationstest respektive skaktest. För att underlätta avläsningen av diagrammen har en stödlinje lagts in som motsvara en exakt matchning mellan kolonn- och skaktest.



Figur 1.44. Relation mellan utlakad mängd arsenik vid L/S=0–2 för perkolationstest respektive skaktest.



Figur 1.45. Relation mellan utlakad mängd bly vid L/S=0–2 för perkolationstest respektive skaktest.
HÅLLBAR SANERING Rapport 5558 Laktester för riskbedömning av förorenade områden - Underlagsrapport 3



Figur 1.46. Relation mellan utlakad mängd nickel vid L/S=0–2 för perkolationstest respektive skaktest.



Figur 1.47. Relation mellan utlakad mängd zink vid L/S=0–2 för perkolationstest respektive skaktest.

Antalet prov är för litet för att dra några säkra slutsatser, men visar att för arsenik och i viss mån bly ses klara avvikelser mellan resultaten från skaktest och perkolationstest vad gäller utlakad mängd vid samma L/S-tal. För nickel och zink är överensstämmelsen relativt god för de studerade proverna.

En utvärdering av parallella skak- respektive perkolationstester utförda på jordprover från en impregneringsanläggning visade att skaktester vanligen

uppvisade lägre halter av arsenik i eluatet än perkolationsförsök. K_d -värden utvärderade från skaktesterna var upp till tre gånger högre än K_d beräknat från perkolationstestet vid samma L/S-tal, se figur 1.48. Detta kan innebära att lakbarheten av arsenik underskattas vid användande av skaktester jämfört med perkolationstester. Det ska dock noteras att skak- och perkolationstesterna i sig är förknippade med osäkerheter som bidrar till de observerade skillnaderna. Även val av metod vid filtrering (centrifugering) av eluaten inför kemisk analys kan svara för en del av skillnaderna.



Figur 1.48. Kvot mellan K_d -värden för arsenik beräknade från skaktester respektive perkolationstester (kolonntester).

1.5.1 Jämförelse av utlakningsförlopp

I både perkolations- och skaktester mäts halten i eluatet vid olika L/S och utifrån dessa halter beräknas den utlakade mängden. Det är dock stor skillnad mellan hur L/S definieras i de olika typerna av försök. I perkolationsförsök är L/S relaterat till den vattenmängd som passerat genom kolonnen, medan L/S i skakförsök är relaterat till den mängd vatten som provet skakas med. Ett perkolationsförsök kan därmed ge halten i laklösningen som medelvärde i en rad olika L/S-intervall, medan skakförsök ofta utvärderas vid ett eller två L/S-tal.

Haltutvecklingen under lakförloppet är en viktig del av utvärderingen av ett laktest, se även kapitel 2 och 3. Om laktestet används för att bestämma ett K_d -värde är det även av vikt att veta om den eluathalt som används för K_d -bestämningen är den maximala eller om en eluathalt vid något annat L/S skulle vara högre och därmed ge ett lägre K_d -värde.

En utvärdering av halten i eluatet har gjorts för perkolations- och skaktester utförda av DHI på danska jordar, figur 1.49–1.52. För bly, koppar och zink erhålls i allmänhet den maximala koncentrationen vid L/S 0–0,1. Undantag finns för vissa prov, framförallt prov B som i flera fall uppvisar högre eluathalter vid större L/S-



tal. För arsenik indikeras dock snarare en ökning av eluathalterna med ökande L/S-tal och för vissa jordprov erhålls den maximala halten vid testets slut (L/S 2).

Figur 1.49. Halt av arsenik i eluat från perkolationstester (L/S 0–2) och skaktester (L/S 2) på danska jordar.



Figur 1.50. Halt av bly i eluat från perkolationstester (L/S 0–2) och skaktester (L/S 2) på danska jordar.

HÅLLBAR SANERING Rapport 5558 Laktester för riskbedömning av förorenade områden - Underlagsrapport 3



Figur 1.51. Halt av koppar i eluat från perkolationstester (L/S 0–2) och skaktester (L/S 2) på danska jordar.



Figur 1.52. Halt av zink i eluat från perkolationstester (L/S 0–2) och skaktester (L/S 2) på danska jordar.

Resultaten för arsenik från laktesterna på de danska jordarna stämmer överens med utvärdering av resultat från en svensk impregneringsanläggning där perkolationstester utfördes på tre jordprov (upp till L/S 10), se figur 1.53. För jordprovet med den högsta arsenikhalten uppnåddes maxhalten i eluatet vid L/S 2. Ingen tydligt avtagande trend i eluathalter kunde dock skönjas. Arsenikhalten förefaller för de flesta prov öka efter en initial låg halt i eluatet.



Figur 1.53. Utlakning av arsenik (ljusblått) från perkolationstest på jord från en impregneringsanläggning (CCA). Tre tester utförda för olika haltnivåer; Exp A = 774 mg/kg, Exp B = 338 mg/kg och Exp C = 117 mg/kg.

En liknande utvärdering av två kolonntester gjorda vid SGI uppvisar för det ena testet samma tendens med högsta halten vid L/S 0,1. Medan det andra testet visar en tendens till ökning av halterna för flera metaller, framförallt för bly som har maximal eluathalt vid L/S = 2, se figur 1.54. I detta test utvärderades inte arsenik.

Utvärderingar av utlakningsförloppet i perkolationstester har även gjorts med hjälp av olika modellverktyg. Resultaten av dessa utvärderingar redovisas i kapitel 2.



Figur 1.54 Halt i eluat från perkolationstester som funktion av L/S.

1.6 Slutsatser

Nedan ges en sammanfattning av de slutsatser som dragits vid utvärdering av utförda skak- och perkolationstester på förorenade jordar från Sverige och Danmark som redovisas i detta kapitel.

- För tester på ett enskilt material har pH en mycket stark effekt på föroreningshalten i lakvätskan. För de flesta metaller erhålls högre halter vid låga pH samt vid mycket höga pH. Inga generella samband mellan halt i lakvätska och pH kunde dock skönjas vid utvärdering av ett stort antal tester på olika typer av jordar från olika platser och med olika verksamhetsbakgrund. Möjligtvis finns det en tendens till ökande eluathalter vid lägre pH-värden för koppar, bly och zink. Att inga tydliga samband kan skönjas bedöms bero på den stora heterogeniteten mellan olika prover. Sammantaget går det alltså inte att generellt för olika jordar säga hur utlakningen ser ut vid ett visst pH.
- En tendens till linjär korrelation fanns mellan utlakning (halt i eluat) och halt i fastfasen för några av de undersökta ämnena vid utförande av skaktester vid L/S 0–2 l/kg och L/S 2–10 l/kg. Korrelationen är tydligast för arsenik och kadmium. Även för koppar och bly indikeras en ökande eluathalt med ökande fastfashalt, men variationen i data är större. Sämre korrelation erhålls för nickel, krom och zink vilket innebär att det kan finnas andra processer än sorption som styr utlakningen eller att skillnaderna mellan olika jordmaterial är mer betydelsefull för dessa föroreningar.
- Att endast ett svagt samband kan ses mellan halt i fastfas och halten i lakvätskan innebär en stor spridning i K_d-värden. För ett enskilt ämne va-

rierar typiskt 90 % av K_d -värdena (vanligtvis beräknade som kvoten mellan halten i fastfas och halten i eluat vid L/S 2) med en faktor ca. 100–1000.

- De K_d-värden som används i den generella riktvärdesmodellen är troligen försiktigt valda. Generellt uppvisar 80–95 % av de utvärderade proverna en lägre lakbarhet. Slutsatsen om en lägre lakbarhet utgår från att uppmätta halter i laktestet motsvarar jämviktsförhållanden.
- Beräknade K_d-värden gav en stor spridning med både mycket höga och mycket låga K_d. Mycket höga K_d-värden bör ej användas i spridnings- eller riktvärdesmodeller eftersom det för dessa material kan vara andra processer än sorption som styr lakningen varmed beräknade K_d-värden saknar relevans. Mycket höga K_d ger dock en indikation om att utlakningen är långsam, vilket kan användas på ett mer kvalitativt sätt i riskbedömningen.
- Utvärderingen visar att för de tre ämnen som använts vid CCAimpregneringsanläggningar (koppar, krom och arsenik) är beräknade K_d-värden lägre jämfört med K_d-värden beräknade från lakdata från samtliga objekt och verksamheter. Detta indikerar att jord förorenad med impregneringsvätska tycks ha en något högre lakbarhet, dvs. föroreningarna är bundna i något mer lättlakade kemiska former. Dataunderlaget var inte tillräckligt för att kunna göra ytterligare indelning i olika verksamhetstyper.
- God samstämmighet mellan utlakning från skak- respektive perkolationstester erhålls för nickel och zink. För arsenik och krom tenderar perkolationstesterna att ge en högre utlakning. För bly och kadmium ses ingen tydlig tendens, men huvuddelen av testerna för bly visar på en högre utlakning i skaktesterna. Resultat från flera olika tester på jord från samma impregneringsanläggning visade att K_d för arsenik beräknat från skaktester var upp till tre gånger högre än K_d beräknat från perkolationstester vid samma L/S-tal. Vid bedömning av skillnader i beräknade K_d-värden måste dock laktestets och analysmetodens noggrannhet beaktas för att fastställa att skillnaden är signifikant.

Det noteras att underlagsmaterialet inte innehåller tillräckligt med bakgrunds information för att kunna dra slutsatser om lakbarheten i olika geologiska material. Bakgrundsinformation saknas också för att kunna dra slutsatser eller kvantifiera lakbarheten i relation till innehållet av organiskt material i jord (TOC) eller lakvätska (DOC).

Icke-standardiserade tester har belysts i underlagsrapporterna. Man kan konstatera att det gjorts för få tester och utvärderingar av resultaten av sådana modifierade tester för att dessa skall kunna bedömas eller rekommenderas i den aktuella metodiken.

Tillgänglighetstester och oxiderande tillgänglighetstester är kraftigt forcerade och föreliggande utredning har inte visat på några självklara användningsområden eller relevans för dessa tester i den typ av riskbedömningar som görs i dagsläget i Sverige. De kan möjligen användas som ett mer kvalitativt mått på risken för utlakning på sikt och för jämförelse med andra objekt.

1.7 Utlakbara mängder och gränsvärden för deponering

Föreliggande projekt har främst varit inriktat på laktesters användbarhet vid riskbedömning och bedömning av åtgärdsbehov för förorenad mark, t.ex. som verktyg i riktvärdes- eller spridningsmodeller. Laktester för klassning av jorden inför deponering är ett angränsande viktigt användningsområde som dock undersökts mycket översiktligt i detta arbete.

I avsnittet nedan görs jämförelser med de gränsvärden som används för deponering av avfall (NFS 2004:10). Utlakade mängder av olika föroreningar har jämförts med gränsvärden för olika deponityper (inert, icke farligt avfall, farligt avfall), se figur 1.55–1.61 där utlakad mängd plottats som funktion av fastfashalten. I figurerna har RVFs förslag till totalhaltgränser för ickefarligt avfall lagts in liksom haltgränsen för MKM, mindre känslig markanvändning enligt Naturvårdsverkets generella riktvärden.

För arsenik (figur 1.55) visar jämförelsen att:

- endast ett fåtal prov överskrider gränsen för utlakad mängd vid L/S=10 vid FA-deponering.
- huvuddelen av de prov som överskrider RVFs totalhaltsgräns för deponi för icke-farligt avfall (100 mg/kg) överskrider även Naturvårdsverkets gränsvärde avseende lakbara mängder för icke-farligt avfall som samdeponeras med farligt avfall.
- ett fåtal prov som överskrider totalhalten 100 mg/kg skulle kunna deponeras på en deponi för icke-farligt avfall eftersom gränsvärden för lakbara mängder underskrids ett antal av dess prover understiger även gränsvärdena avseende lagbara mängder för intert avfall.
- för tre prov med totalhalt lägre än RVFs haltgräns (100 mg/kg) överskrids gränsvärdet för lakbara mängder för icke-farligt avfall som samdeponeras med farligt avfall.

Det kan noteras att en stor andel av proverna kan deponeras som inert avfall. Många av proverna härrör dock från områden förorenade med andra ämnen än arsenik (dvs. har låga totalhalter av As).



Figur 1.55. Utlakbara mängder arsenik från skaktest (summerat L/S 0–2, 2–10) som funktion av fastfashalten. Haltgränser för MKM och icke-farligt avfall enligt RVF är inlagt liksom gränsvärden för utlakade mängder för olika deponityper (inert, IFA, FA).

För bly (figur 1.56) indikerar jämförelsen att ett relativt stort antal av de prov som överskrider totalhaltsgränsen från RVF underskrider gränsvärden för lakbara mängder (IFA-deponi). Detta innebär att bly i allmänhet tycks vara mindre lakbart än vad som antagits för RVFs totalhaltgräns. Endast ett prov överskrider haltgränsen för farligt avfall.

Kadmium förekommer vanligen i låga totalhalter i de laktestade proverna, varför gränsvärden sällan överskrids (figur 1.57). I fyra prov med mycket höga totalhalter överskrids dock haltgränsen för farligt avfall.



HÅLLBAR SANERING Rapport 5558 Laktester för riskbedömning av förorenade områden - Underlagsrapport 3



Figur 1.56. Utlakbara mängder bly från skaktest (summerat L/S 0–2, 2–10) som funktion av fastfashalten. Haltgränser för MKM och icke-farligt avfall enligt RVF är inlagt liksom gränsvärden för utlakade mängder för olika deponityper (inert, IFA, FA).

Figur 1.57. Utlakbara mängder kadmium från skaktest (summerat L/S 0–2, 2–10) som funktion av fastfashalten. Haltgränser för MKM och icke-farligt avfall enligt RVF är inlagt liksom gränsvärden för utlakade mängder för olika deponityper (inert, IFA, FA).

Koppar överskrider inte i något fall haltgränsen för deponi för icke-farligt avfall trots höga fastfashalter (figur 1.58).

För nickel är det endast ett fåtal av de prov som laktestats som haft förhöjda halter (figur 1.59). Därmed blir tolkningen av data blir mer osäker. Resultaten indikerar en stor spridning med både hög och låg lakbarhet oberoende av halt.



HÅLLBAR SANERING Rapport 5558 Laktester för riskbedömning av förorenade områden - Underlagsrapport 3

Figur 1.58. Utlakbara mängder koppar från skaktest (summerat L/S 0–2, 2–10) som funktion av fastfashalten. Haltgränser för MKM och icke-farligt avfall enligt RVF är inlagt liksom gränsvärden för utlakade mängder för olika deponityper (inert, IFA, FA).



Figur 1.59 Utlakbara mängder nickel från skaktest (summerat L/S 0–2, 2–10) som funktion av fastfashalten. Haltgränser för MKM och icke-farligt avfall enligt RVF är inlagt liksom gränsvärden för utlakade mängder för olika deponityper (inert, IFA, FA).

Få prov har zinkhalter som överskrider RVFs totalhalt för deponering på IFAdeponi (figur 1.60). Endast ett av dessa prov överskrider haltgränsen för IFAdeponi med avseende på lakbara mängder. Dataunderlaget är dock litet med hänsyn till att få jordprov har laktestats som har haft förhöjda halter av zink (flertalet <MKM). Det kan dock noteras att ett tiotal prov med halter större än MKM ligger långt under kriteriet för inert avfall.



Figur 1.60 Utlakbara mängder zink från skaktest (summerat L/S 0–2, 2–10) som funktion av fastfashalten. Haltgränser för MKM och icke-farligt avfall enligt RVF är inlagt liksom gränsvärden för utlakade mängder för olika deponityper (inert, IFA, FA).

Jämförelsen för krom visar att de flesta laktestade prov har låga totalhalter krom. I de prov som har halter större än MKM är lakbarheten fortfarande låg och i nivå med avfall för inert deponering. Två prov med mycket höga halter av krom överskrider haltgränsen för deponering på deponi för icke farligt avfall.



Figur 1.61. Utlakbara mängder krom från skaktest (summerat L/S 0–2, 2–10) som funktion av fastfashalten. Haltgränser för MKM och icke-farligt avfall enligt RVF är inlagt liksom gränsvärden för utlakade mängder för olika deponityper (inert, IFA, FA).

2 Processbeskrivning

Utlakningen av kemiska ämnen styrs av en rad olika fysikaliska och kemiska processer. I figur 2.1 visas schematiskt olika processer som kan påverka utlakningen. Att i detalj beskriva alla tänkbara processer och förlopp som kan ske i ett förorenat jordmaterial i kontakt med grundvatten är inte praktiskt möjligt.

Genom olika typer av laktest har man försökt hitta sätt att rimligt väl representera de förhållanden som förväntas reglera utlakningen i den verkliga situationen. I avsnitt 2.1 kommenteras den vanligt förekommande metoden att representera utlaknings- och spridningsförlopp med hjälp av fördelningsfaktorer, så kallade K_d -värden.

I avsnitten 2.2 och 2.3 beskrivs ett urval av de fysikaliska och kemiska processer som bedömts kunna vara styrande för helhetsförloppet. Genom jämförelser med resultat från genomförda laktester visas exempel på såväl situationer då laktester på ett tillförlitligt sätt kan tolkas och användas i riskbedömningar samt exempel på situationer där uttolkningen av laktest riskerar ge missvisande resultat. För denna genomgång utnyttjas olika matematiska och numeriska modellberäkningar.



Figur 2.1 Illustration av kemiska och fysikaliska processer som påverkar utlakningen av olika ämnen och tolkningen av resultaten i ett laktest.

2.1 Användning av K_d-värden för att representera utlakning och spridning

Ett vanligt sätt att använda resultaten från ett laktest är att beräkna en fördelningsfaktor mellan halten i fast fas och löst fas, ett så kallat K_d-värde. Med K_d-värden försöker man på ett förenklat sätt därmed beskriva hur ett löst ämne växelverkar med den fasta fasen, en sådan förenkling brukar betecknas som en lumpad parameter. Fördelningsfaktorer framtagna för att beskriva källtermen kan vi beteckna som källterms-K_d.



Figur 2.2. Illustration till den komplexa verklighet som man försöker beskriva med hjälp av ett K_d-värde. Vissa fenomen som kan påverka ett verkligt system beskrivs rimligt väl av ett K_d-värde, t.ex. sorption, medan andra processer såsom partikelbunden transport och filtreringseffekter inte passar att beskrivas på detta sätt.

En annan, vanligare, användning av K_d -värden är att beskriva hur ett löst ämne växelverkar med t.ex. ett jordmaterial under transport/spridning. Växelverkan beror i allmänhet på sorption, varför vi kan beteckna värden framräknade på detta sätt för sorptions- K_d . Det är mycket viktigt att klargöra att sorptions- K_d inte är detsamma som källterms K_d .

Vid spridning av föroreningar kan exempelvis partikelbunden transport vara betydelsefull, vilket inte beskrivs korrekt av ett K_d-värde. I figur 2.2 illustreras betydelsen av ett K_d-värde och den mer komplexa verklighet man egentligen önskar beskriva. Vilka processer som är aktiva i ett specifikt fall kan även vara av betydelse för tolkningen av resultaten från ett laktest, detta diskuteras utförligare nedan.

2.2 Fysikaliska processer

Vi inleder här med att studera hur olika fysikaliska processer påverkar utlakningsförloppet.

Då ett perkolationstest utförs kommer halten i lakvattnet att variera med ökande genomströmning av vatten i det fasta materialet. I laktester relateras vanligen den genomströmmade vattenmängden till mängden fast material i provet genom den så kallade L/S-kvoten (eng. liquid/solid-ratio). Vid försökets start är L/Skvoten = 0 och ökar sedan ju längre försöket pågår. I standardtesten föreskrivs att lakvatten ska samlas upp och analyseras då vissa specifika L/S-kvoter uppnåtts. I standarden prEN-14405 ska analys av lakvatten ske vid L/S 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 och 10. Det bör noteras att då ett perkolationstest initieras så mättas provet upp med laklösningen (vatten eller en saltlösning). Den vattenmättade kolonnen får sedan stå i 4 dygn innan genomströmning och uppsamling av lakvatten startar.

Såväl de uppmätta koncentrationerna vid olika L/S-kvoter som utlakade mängder av olika ämnen kan utnyttjas för att tolka hur utlakningen sker för olika ämnen.

I detta projekt vill vi belysa vilka faktorer som kan påverka utlakningen i verkliga prov genom att göra jämförelser med idealiserade fall. Vi inleder därför med att studera det allra enklaste fallet med utlakning av ett fullständigt vattentroget ämne.

2.2.1 Diffusiv eller advektiv transport

Ett lättlösligt ämne kan lakas ut i den takt som styrs av antingen genomströmning av vatten eller diffusion. Om vatten strömmar med mätbar hastighet så dominerar vanligen uttransporten till följd av strömning (advektion) över diffusionshastigheten. Om vattnet däremot är stagnant, t.ex. i mikroporer inne i enskilda korn eller i zoner i materialet som inte effektivt nås av det strömmande vattnet, kan diffusionen vara den styrande processen, se illustration i figur 2.3. Hur fort vattnet strömmar och hur snabbt diffusionen kan ske bestäms av jordmaterialets kornstruktur och porositet. Ju finkornigare och tätare materialet är desto långsammare är genomströmningshastighet och desto lägre diffusionshastighet. För mycket finkorniga material, exempelvis leror, är strömningshastigheten obetydlig, medan diffusionshastigheten minskar i betydligt mindre omfattning. Därför kan transport ske genom diffusion i leror med en mycket låg genomsläpplighet för strömmande vatten.



Figur 2.3. Illustration till diffusionsprocesser i ett mikroporöst korn. Utlakningen kan här i väsentlig grad vara påverkad av diffusionshastigheten och i mindre grad av hastigheten på förbiströmmande vatten.

För att karakterisera under vilka förhållanden som föroreningstransporten domineras av genomströmning respektive diffusion kan det dimensionslösa Peclet-talet användas:

$$P_e = \frac{q \cdot L}{D_e}$$

där:

 $\begin{array}{l} q = flödeshastigheten \ (m^3/m^2/s) \\ L = diffusionslängden \ (m) \\ De = effektiva \ diffusiviteten \ (m^2/s) \\ Genomströmning \ dominerar \ da \ P_e > 1 \ och \ diffusion \ dominerar \ da \ P_e < 1. \end{array}$

2.2.2 Advektion – Pluggflöde

I det enklaste fallet, dvs. då en förorening är fullständigt tillgänglig för uttransport, kan frigörelsen beräknas genom att anta att en vattentrogen substans frigörs i den takt vattnet omsätts. Om genomströmning sker kommer ämnet att förträngas ur jorden i takt med att vatten strömmar in och trycker undan det porvatten som inne-håller det förorenande ämnet. Detta brukar kallas pluggflöde.

Vid pluggflöde av en vattentrogen substans gäller att halten i eluatet är konstant till dess att ämnet är fullständigt utlakat då halten sjunker till noll. Vidare kommer tiden för att laka ut hela mängden av ämnet, τ , att beskrivas av följande ekvation:

 $\tau = \frac{h \cdot \epsilon}{q}$

där: h = längden i flödesriktningen (m) ε = porositeten (m³/m³) q = flödeshastigheten (m³/m²/s) Fluxet ges av det enkla uttrycket:
$$\begin{split} J &= q \cdot C \\ d\ddot{a}r: \\ C &= halten i porvattnet av ett ämne (kg/m³ eller mol/m³) \\ Den kumulativt utlakade mängden kan beräknas ur: \\ N &= q \cdot C \cdot t \\ d\ddot{a}r: \\ N &= kumulativt utlakad mängd av ett ämne (kg eller mol) \\ t &= tid (s) \end{split}$$

2.2.3 Diffusion

Rent diffusiv transport är generellt en mycket långsam process och påverkar vanligen endast i mindre utsträckning resultaten av laktester (det antas här att ingen omblandning förekommer), ett undantag är laktester på mikroporöst grovkornigt material eller fasta kroppar, exempelvis stabiliserat monolitiskt avfall. För fullständighetens skull beskrivs här kort de grundläggande processerna. För att göra framställningen mer generell introduceras även inverkan av retentionsprocesser (fördröjning).

Då materialet lakas kommer halten av olika ämnen att förändras med start vid gränsytan mellan fast fas och laklösningen. Förändringen av halten i det lakade materialet kan beskrivas av Ficks andra lag:

 $\begin{aligned} \mathsf{R} \cdot \frac{\partial \mathsf{C}}{\partial \mathsf{t}} &= \frac{\mathsf{D}_{\mathsf{e}}}{\epsilon} \frac{\partial^{2} \mathsf{C}}{\partial \mathsf{x}^{2}} \\ \mathsf{R} &= 1 + \frac{(1 - \epsilon) \cdot \mathsf{K}_{\mathsf{d}} \cdot \rho_{\mathsf{s}}}{\epsilon} \\ \text{där:} \\ &\epsilon &= \text{porositeten } (\mathsf{m}^{3}/\mathsf{m}^{3}) \\ \mathsf{R} &= \text{retentionsfaktor } (-) \\ &\mathsf{t} &= \mathsf{tid} (\mathsf{s}) \\ \mathsf{C} &= \mathsf{halten } \mathsf{i} \text{ porvattnet av ett } \mathsf{ämne} (\mathsf{kg/m}^{3} \text{ eller mol/m}^{3}) \\ \mathsf{De} &= \mathsf{effektiva } \mathsf{diffusiviteten } (\mathsf{m}^{2}/\mathsf{s}) \\ &\mathsf{x} &= \mathsf{diffusionslängden } (\mathsf{m}) \\ &\mathsf{K}_{\mathsf{d}} &= \mathsf{fördelningskoefficient, beräknad som kvoten mellan halten i fast fas och i \\ &\mathsf{porvattenhalten } (\mathsf{m}^{3}/\mathsf{kg}) \\ &\rho \mathsf{s} &= \mathsf{kompaktdensiteten hos det fasta materialet } (\mathsf{kg/m}^{3}) \\ &\mathsf{För att } \mathsf{beräkna } \mathsf{takten } \mathsf{på} \, \mathsf{utlakningen } \mathsf{av} \, \mathsf{amnet } \mathsf{används } \mathsf{Ficks } \mathsf{första } \mathsf{lag}; \end{aligned}$

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}_{\mathbf{e}} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \mathbf{x}} \bigg|_{yta}$$

där:

 $J = \text{flux } (\text{kg/m}^2/\text{s eller mol/m}^2/\text{s})$ De = effektiva diffusiviteten (m²/s) C = halten i porvattnet av ett ämne (kg/m³ eller mol/m³) x = diffusionslängden (m)

indexeringen "yta" avser halten vid gränsskiktet mellan fast fas och lakvätska För fallet med utlakning från en lång kolonn med initialhalten C_0 och konstant randvillkor C=0 ges koncentrationen av:

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}_{i} + (\mathbf{C}_{0} - \mathbf{C}_{i}) \cdot \text{Erfc}\left(\frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{x}}{2\sqrt{\mathsf{D}_{e} \cdot \mathbf{R} \cdot t}}\right)$$

och fluxet vid x=0 då C_i=0 ges av:

$$J = \frac{D_e \cdot R \cdot (C_0 - C_i)}{\sqrt{\pi \cdot D_e \cdot R \cdot t}}$$

Den kumulativt utlakade mängden över tiden ges av:

$$N = 2 \cdot (C_0 - C_i) \sqrt{\frac{D_e \cdot R \cdot t}{\pi}}$$

2.2.4 Filmdiffusion

Då föroreningar frigörs från en partikel till förbiströmmande vatten bildas ett tunt gränsskikt mellan partikeln och vattnet där föroreningarna kommer att diffundera ut i det omgivande vattnet. Det transportmotstånd som uppstår till följd av detta kallas filmdiffusion eller filmmotstånd. Den mängd förorening som kan transporteras genom denna ytfilm beror av diffusionshastigheten, partikelstorleken och vattnets strömningshastighet. Ett matematiskt uttryck för detta förlopp ges av Bird m.fl. (1960):

$$J = K_v \cdot C_0$$
$$K_v = \sqrt{\frac{4 \cdot D_0}{\pi \cdot t_{exp}}}$$
$$t_{exp} = \frac{d_p}{v}$$

där:

J = flux (kg/m²/s eller mol/m²/s) Kv = materieöverföringstalet (m/s) C0 = föroreningshalten vid partikelytan (kg/m³ eller mol/m³) D0 = diffusiviteten i vatten (m²/s) texp = den tid en partikel är exponerad för förbiströmmande vatten (s) dp = partikeldiameter (m) v = vattnets strömningshastighet (m/s)

En grov uppskattning av inverkan av filmdiffusionen på utlakningsförloppet kan göras genom att jämföra med utlakningen vid ren advektion. I figur 2.4 visas den beräknade kvoten mellan utlakningen per tidsenhet vid kombinerad filmdiffusion och advektion och motsvarande utlakning vid rent advektiv utlakning. Som framgår är denna process av betydelse främst vid höga vattenflödeshastigheter och vid stora partikelstorlekar.



Figur 2.4. Betydelsen av filmdiffusion jämfört med advektiv utlakning från ett mikroporöst material för olika partikeldiametrar och vattenflödeshastigheter. Då kvoten är låg begränsas utlakningen av filmdiffusionsmotståndet.

2.2.5 Advektiv – dispersiv transport

Eftersom ett jordmaterial ofta har något varierande egenskaper kan vattnet förväntas strömma med något olika hastighet längs olika vägar genom jorden. Detta innebär att lakvatten med något olika flödesvägar och uppehållstider uppstår. De olika delströmmarna av lakvatten blandas vid utloppet från kolonnen. Denna omblandning gör att haltändringar i lakvattnets sammansättning i praktiken blir något utjämnade jämfört med vad som förväntas vid rent pluggflöde. Dessa processer brukar benämnas dispersion. Inverkan av diffusion ger ett visst bidrag till dispersionsfenomenen exempelvis i närheten av de koncentrationsfronter som bildas då lakvatten förflyttas i jordmaterialet. Den hydrodynamiska dispersionen kan uppskattas ur:

 $D_L = \alpha_L \cdot v + D_p$

där: DL = hydrodynamisk dispersionskoefficient (m²/s) $\alpha L = dispersivitet (m)$ v = vattnets strömningshastighet (m/s)Dp = pordiffusivitet (m²/s)

Transporten av ett löst ämne kan beskrivas av advektions-dispersionsekvationen:

$$\mathbf{R} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \mathbf{D}_{\mathsf{L}} \frac{\partial^2 \mathbf{C}}{\partial \mathbf{x}^2} - \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \mathbf{x}}$$

där: R = retentionsfaktor (-) C = halten i porvattnet av ett ämne (kg/m³ eller mol/m³) t = tid (s) DL = hydrodynamisk disperionskoefficient (m²/s) x = diffusionslängden (m) v = vattnets strömningshastighet (m/s)

LÅNG KOLONN

För att lösa denna differentialekvation måste initial- och randvillkor definieras. Ett enkelt exempel är då en lång kolonn med initial halt C_i genomströmmas av en lösning med av känd koncentration C_0 . I matematiska termer kan detta skrivas:

$$\begin{split} C &= C_i \quad d \mathring{a} \ t = 0, \ x > 0 \\ C &= C_0 \quad d \mathring{a} \ t > 0 \ vid \ x = 0 \\ C &= C_i \quad d \mathring{a} \ t > 0 \ vid \ x = \infty \end{split}$$

En lösning till denna ekvation ges av:

$$C = C_{i} + \frac{1}{2}(C_{0} - C_{i}) \cdot \text{Erfc}\left(\frac{x - \frac{v \cdot t}{R}}{2\sqrt{\frac{D_{L} \cdot t}{R}}}\right)$$

där:

 $\operatorname{Erfc}(z) = 1 - \operatorname{Erf}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{z} e^{-s^{2}} ds = \operatorname{den} \operatorname{komplementära} \operatorname{Error-funktionen},$

matematisk standardfunktion

R = retentions faktor(-)

Fluxet kan uppskattas ur koncentrationen C och flödet om vi har ett system som är advektivt styrt:

 $J = q \cdot C = v \cdot \varepsilon \cdot C$

Den kumulativt utlakade mängden ges genom integrering över tiden. Numerisk integration utnyttjas i detta fall.

KOLONN MED BEGRÄNSAD LÄNGD

För fallet med en laboratoriekolonn med begränsad längd uppkommer ytterligare fenomen vid utloppsänden. Matematiska lösningar finns även för detta fall där det antas att komponenter i eluatet bortförs i takt med att de når kolonnens nedströmsände. Följande lösning presenteras av Appelo och Postma (1993) vilken bygger på van Genuchten (1981):

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}_{i} + \frac{1}{2}(\mathbf{C}_{0} - \mathbf{C}_{i}) \cdot \left(\mathsf{Erfc} \left(\frac{\mathsf{L} - \frac{\mathsf{v} \cdot \mathsf{t}}{\mathsf{R}}}{2\sqrt{\frac{\mathsf{D}_{\mathsf{L}} \cdot \mathsf{t}}{\mathsf{R}}}} \right) + \mathsf{e}^{\left(\frac{\mathsf{L} \cdot \mathsf{v}}{\mathsf{D}_{\mathsf{L}}}\right)} \cdot \mathsf{Erfc} \left(\frac{\mathsf{L} + \frac{\mathsf{v} \cdot \mathsf{t}}{\mathsf{R}}}{2\sqrt{\frac{\mathsf{D}_{\mathsf{L}} \cdot \mathsf{t}}{\mathsf{R}}}} \right) \right)$$

I figur 2.5 visas ett exempel på haltutvecklingen i eluatet från en kort kolonn beräknat med ovanstående ekvation. Tiden för utbyte av en porvolym vatten är i detta exempel 1.107 s. Vattentrogen utlakning har antagits, dvs. R = 1. Kurvans s-form uppkommer till följd av dispersionen.



kort kolonn.

Fluxet och den kumulativa utlakade mängden beräknas på analogt sätt som ovan. Beräknad utlakad mängd presenteras i figur 2.6.



Figur 2.6 Beräknad kumulativ mängd utlakat som funktion av tiden (s) i utloppet av en kort kolonn. Initial mängd av lakbar komponent i kolonnen är i detta exempel 0.5 mängdenheter.

Vi ska i avsnitt 2.2.7 utnyttja dessa samband för att studera resultaten från laktest som utförts av DHI på danska jordprov. Laklösningen är en 0,001 M CaCl2lösning. Halterna i eluaten ges i figurerna 2.9–2.16, samt 2.19–2.54 för Ca, Cl, SO4, Na, Zn, Al, Cd, K, Ni, Cu, Pb, As och Cr.

2.2.6 Inverkan av korndiffusion – inre materieöverföringsmotstånd

I ett poröst material är porositeten ofta bara till en del mobil medan en viss andel av porositeten utgörs av stagnanta zoner. Då vatten strömmar genom det porösa materialet kommer lakbara ämnen att frigöras till det förbiströmmande vattnet och bilda lakvatten. Föroreningar i kontakt med stagnanta zoner frigörs till det förbiströmmande vattnet via diffusion genom materialets porer. Denna diffusionsstyrda transport är vanligen långsam och utgör ett inre materieöverföringsmotstånd, varför frigörelsen fördröjs. Ett resultat av detta är att lakvattnet inte når upp till sin jämviktshalt om genomströmningen är snabbare än att diffusionstransporten hinner utjämna koncentrationsskillnaderna mellan mobila och stagnanta zoner i materialet.

Utjämningen av koncentrationen kan uppskattas med hjälp av variansen hos den så kallade Gausskurvan (vilken beskriver ett diffusionsförlopp) (Appelo och Postma, 1993):

 $\sigma^{2} = 2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}$ $\sigma = \sqrt{2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}}$

där: σ^2 = variansen D = diffusivitet (m²/s) t = tid (s)

Ur detta uttryck kan beräknas till vilket djup en viss grad av utjämning (i detta fall cirka 68 %) av koncentrationen skett vid tiden t. Jämförelse kan göras med den advektiva transportsträckan x under samma tid som ges av:

 $x = v \, \cdot t$

Om exempelvis kornstorleken är 1 mm i ett perkolationstest kan en partiell utjämning (med 68 % av koncentrationsskillnaden) beräknas ta minst $(1.10^{-3})^2/(2.2.10^{-10})$ = 2500 s. Den advektiva flödeshastigheten får då maximalt vara $1.10^{-3}/2500 =$ 4.10^{-7} m/s = 3,5 cm/dygn. Som jämförelse är flödeshastigheten i standardkolonntesten cirka 15 cm/dygn. I figur 2.7 presenteras beräknade maximala diffusionsdjup för utjämning av föroreningshalten under laktest vid olika flödeshastigheter. För ämnen vars transport påverkas av retentionsprocesser fördröjs utjämningen av koncentrationsskillnaderna i motsvarande grad. Vi kan således konstatera att fullständig jämviktsinställning inte bör förväntas i kolonntester till följd av inverkan av korndiffusion/stagnanta zoner i det porösa materialet. På motsvarande sätt har det maximala diffusionsdjupet för skaktest beräknats i figur 2.8. För skaktest L/S 2 bedöms koncentrationsutjämning ej hinna ske. Vid L/S 10-test (strikt L/S 8) är skaktiden tillräcklig för att ge rimlig koncentrationsutjämning, men endast för vattentrogen förorening. Vi kan således konstatera att fullständig jämviktsinställning inte generellt bör förväntas i skakttester till följd av inverkan av korndiffusion/stagnanta zoner i det porösa materialet.



Figur 2.7. Uppskattning av det maximala diffusionsdjupet (≈kornstorleken) till vilket utjämning av föroreningshalten kan ske vid olika flödeshastigheter. I exemplen antas vattentrogen förorening. Vid kemisk retention minskar diffusionsdjupet.



Figur 2.8 Uppskattning av det maximala diffusionsdjupet t (≈kornstorleken) till vilket utjämning av föroreningshalten kan ske vid olika skaktider i skaktest. I exemplen antas vattentrogen förorening. Vid kemisk retention minskar diffusionsdjupet. I figuren har markerats de vanliga laktiderna 4 timmar respektive 18 timmar för skaktest L/S 2 respektive L/S 2–10.

En mer generell observation av relevans för utjämningen av koncentrationsskillnader i förorenad jord under fältbetingelser är att skala på stagnanta zoner som inverkar på spridningsprocesserna är av samma storleksordning som dispersiviteten (Appelo och Postma, 1993). Detta leder till konstaterandet att jämviktstillstånd inte råder mellan jord och grundvatten i en akvifer.

2.2.7 Jämförelse av teoretisk fysikalisk modell med laktest

Med hjälp av modellen för en kort kolonn som presenterades i avsnitt 2.2.5 görs i detta avsnitt en jämförelse mellan den idealiserade fysikaliska modellen och resultaten från laktest som utförts av DHI på danska jordprov. Laklösningen är en 0,001 M CaCl₂-lösning. Två olika laktest har valts ut vilka representerar förorenad jord från träimpregneringsanläggningar. De två proven betecknas OveForT respektive GriForT.

Här testas hypotesen att den fysikaliska modellen kan ge en rimlig beskrivning av utlakningen av olika ämnen som vanligen inte är benägna till kraftig kemisk interaktion med det fasta materialet. Vi börjar med att studera hur halterna av kalcium och klorid utvecklas med stigande L/S-tal (vilka båda ingår i laklösningen).

Som jämförelse har även resultaten från skaktest vid L/S 2 och 10 inkluderats.

KALCIUM

Resultaten från jämförelsen för kalcium framgår av figurerna 2.9 och 2.10 för respektive jordprov.

Kalcium kan förväntas vara en relativt vattentrogen komponent. De fasta jordproven innehåller dock små mängder kalcium av vilka endast 0–2 % lakats ut vid L/S 10. Kalcium kan emellertid även förekomma som relativt svårlösliga komponenter i jordmaterialet, såsom kalcit, olika lermineral, silikater m.m. Provet OveForT ansluter mycket väl till den teoretiska modellen då hänsyn tas till att kalcium förväntas plana ut vid den halt som lakvätskan har (40 mg/l). En mindre dipp under detta värde vid L/S 0,5 och 1 kan dock inte förklaras med den rent fysikaliska modellen. Kalcium följer väl den teoretiska kurvan för ett vattentroget ämne utan retention (R=1). Resultatet för detta fall ger stöd för att den teoretiska modellen rimligt väl kan beskriva beteendet hos ett vattentroget ämne i ett kolonntest. Skaktesterna ansluter nästan exakt till den förväntade koncentrationen.

Provet GriForT visar god överensstämmelse mellan modell och experimentellt resultat för L/S 0,1 och 0,2. Därefter underskrider laktestet den förväntade koncentrationen med cirka 35 %. Detta kan inte förklaras med den teoretiska fysikaliska modellen. Utfällning av gips har testats som en möjlig hypotes, men överslagberäkningar visar att lösligheten för gips vida överstiger de aktuella halterna av kalcium och sulfat. Avvikelsen diskuteras vidare i avsnitt 2.4. Skaktesterna ansluter nästan exakt till den förväntade koncentrationen.



Figur 2.9. Jämförelse av analyserad kalciumhalt i eluat från perkolationstest där halten i laklösningen är 40 mg Ca/l med teoretisk modell för lakning i kort kolonn. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 950 mg/kg TS, 2% utlakat vid L/S 10).



Figur 2.10. Jämförelse av analyserad kalciumhalt i eluat från perkolationstest där halten i laklösningen är 40 mg Ca/l med teoretisk modell för lakning i kort kolonn. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 1200 mg/kg TS, 0% utlakat vid L/S 10).

KLORID

Resultaten för klorid ges i figurerna 2.11 och 2.12 för respektive jordprov. Den teoretiska fysikaliska modellen överensstämmer mycket väl med laktest för klorid. Klorid är ett specialfall eftersom laklösningen innehåller 70,9 mg/l. Lakresultaten ger stöd för att den teoretiska modellen rimligt väl beskriver kloridtransport genom kolonnen. Skaktesten ger förväntat resultat för klorid.



Figur 2.11. Jämförelse av analyserad kloridhalt i eluat från perkolationstest där halten i laklösningen är 70.9 mg Cl/l med teoretisk modell för lakning i kort kolonn. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, initial halt 10 mg/kg TS).



Figur 2.12. Jämförelse av analyserad kloridhalt i eluat från perkolationstest där halten i laklösningen är 70.9 mg Cl/l med teoretisk modell för lakning i kort kolonn. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, initial halt 20 mg/kg TS).

SULFAT

I de båda fallen redovisade i figurerna 2.13 och 2.14 överensstämmer laktestresultaten relativt väl med den teoretiska fysikaliska modellen under för L/S 0,1–0,5. För L/S 1 och 2 är halten under detektionsgränsen för analyserna varför vidare tolkning ej kan ges. Resultaten från skaktest stämmer rimligt väl med kolonntesten. Det kan noteras att det från kemisk utgångspunkt inte finns anledning att förmoda att bara så lite som 3–4 % av sulfatmängden skulle vara tillgänglig för utlakning.



Figur 2.13. Jämförelse av analyserad sulfathalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretisk modell för lakning i kort kolonn. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 600 mg/kg TS, 2.7% utlakat vid L/S 10).



Figur 2.14. Jämförelse av analyserad sulfathalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretisk modell för lakning i kort kolonn. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 600 mg/kg TS, 3.6% utlakat vid L/S 10).

NATRIUM

Resultaten ges i figurerna 2.15 och 2.16. Initialt följer laktestresultaten den teoretiska modellen väl, men redan vid L/S 0,5 uppträder någon process som inte kan förklaras med den fysikaliska modellen. Halten avtar härefter väsentligt långsammare än vad som förväntas av ett vattentroget ämne. Möjliga förklaringar diskuteras vidare i avsnitt 2.4. Skaktesten ansluter rimligt väl till resultaten av perkolationstesten. Natrium ingår i många ler- och silikatmineral vilket kan motivera en låg utlakningsgrad vid L/S 10 i proven.



Figur 2.15. Jämförelse av analyserad natriumhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretisk modell för lakning i kort kolonn. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 200 mg/kg TS, 5.1% utlakat vid L/S 10).



Figur 2.16. Jämförelse av analyserad natriumhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretisk modell för lakning i kort kolonn. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 210 mg/kg TS, 39.6% utlakat vid L/S 10).

2.3 Kemiska processer

2.3.1 Löslighetsbegränsningar

Löslighetsbegränsningar uppkommer då en kemisk komponent förekommer i en tillräckligt hög halt så att den inte är omedelbart löslig i porvattnet. Detta är ett vanligt tillstånd för de flesta av de mineral som utgör byggstenar i ett jordmaterial, exempelvis olika silikater. Även olika föroreningar kan förekomma i tillräckliga halter för att de inte ska vara fullt lösliga i porvattnet. Vid laktester tillförs extra volymer vatten vilket ökar den mängd av föroreningar som kan lösas upp, men även här når man ibland en övre gräns som ges av lösligheten. I matematiska termer kan vi beskriva effekten av löslighetsbegränsningar i ett genomströmningsfall enligt följande:

$$\begin{split} & \textbf{C}_{i} = \textbf{C}_{sol} \quad \text{for } t < \tau \\ & \textbf{C}_{eluat} = \textbf{C}_{sol} \quad \text{for } t < \tau \\ & \textbf{J} = \textbf{q} \cdot \textbf{C}_{eluat} \\ & \tau = \frac{\textbf{C}_{fast} \cdot \textbf{V} \cdot \rho}{\textbf{Q} \cdot \textbf{C}_{eluat}} \end{split}$$

där:

$$\begin{split} &C_i = \text{initial porvattenhalt (kg/m^3 eller mol/m^3)} \\ &C_{sol} = \text{löslighetsgräns (kg/m^3 eller mol/m^3)} \\ &C_{eluat} = \text{halt i lakvatten (kg/m^3 eller mol/m^3)} \\ &t = \text{tid (s)} \\ &\tau = \text{tid för fullständig upplösning (utarmning) av löslighetsbegränsande fast fas (s)} \\ &C_{fast} = \text{initial totalhalt i fast fas av löslighetsbegränsat ämne (kg/kg eller mol/kg)} \\ &V = \text{volym på lakat material (m^3)} \\ &\rho = \text{densitet (kg/m^3)} \\ &Q = \text{flödeshastighet för lakvätska (m^3/s)} \end{split}$$

Vi kan åskådliggöra detta i ett enkelt diagram enligt figur 2.17 där antagits att ett löslighetsbegränsat ämne successivt löses upp genom fortlöpande genomströmning av vatten. Då L/S-talet når ett kritiskt värde motsvarande τ har den fasta fasen av ämnet förbrukats varefter halten i eluatet faller mot noll.



Figur 2.17. Schematiskt exempel på successiv upplösning av löslighetsbegränsad komponent vid ökande L/S-tal. I exemplet är komponentens fasta fas utarmad vid L/S = 15.

I många fall kan en förorening misstänkas vara löslighetsbegränsad. Detta gäller exempelvis då halten i eluatet inte ändras med ökande L/S-tal. Vid utvärderingen av resultaten måste hänsyn tas till löslighetsbegränsningar. I avsnitt 2.4 redovisas några exempelberäkningar där förekomsten av löslighetsbegränsningar undersöks med hjälp av kemisk modellering.

Om exempelvis ett K_d -värde beräknas, så kommer detta endast att vara representativt för den fastfashalt vid vilken laktestet utfördes. K_d -värdet beräknas som kvoten mellan fastfashalt och eluathalt och kommer därför att variera med fastfashalten. Det är därför inte möjligt att extrapolera ett K_d -värde beräknat för ett löslighetsbegränsat ämne till en annan fastfaskoncentration. K_d -värden beräknade för löslighetsbegränsade ämnen har därför begränsad användbarhet.

2.3.2 Utlakning styrd av tillförsel av reaktanter

I vissa fall styrs utlakningen av ett eller flera ämnen av tillförsel av reaktanter. Ett exempel är oxidationskänsliga ämnen där utlakningen styrs av syretillförseln. I ett sådant fall beror lakningen inte primärt på upplösning av den fasta fasen utan bestäms av den hastighet med vilket syret tillförs. Hastighetsbestämmande faktorer kan vara diffusionsprocesser eller strömningshastighet. Även syrehalten har direkt påverkan. I fall som dessa kan inte traditionella laktester ge meningsfull information om materialets lakningsegenskaper. Ju mer av reaktanten (syre) som tillförs desto mer utlakning sker. Att försöka utvärdera ett sådant laktest genom exempelvis ett K_d-värde kan ge en mycket skev bild av materialets egenskaper och potentiella lakbarhet. Olika laktester kan utformas för att belysa speciella aspekter på lakbarheten även hos material där utlakningen styrs av tillförda reaktanter, men detta måste betraktas som en fråga för specialister och inryms inte inom ramen för standardiserade laktestmetoder.

Förekomst av organiska ämnen i provet eller i laklösningen kan påverka laktestet på olika sätt. Lösta organiska ämnen kan ge en förhöjd utlakning genom bildning av stabila vattenlösliga komplex. Detta kan förväntas vara betydelsefullt i de verkliga jord–vatten systemen men kan inte utläsas ur lakförsök där endast vatten används. Tillförsel av organiska ämnen med strömmande vatten kan även vara av betydelse för reduktiv upplösning av järnoxidhydroxidfällningar, vilka utgör viktiga adsorbenter för föroreningar. Då järnfällningarna löses upp förlorar föroreningarna "fotfästet" och löses upp, se vidare diskussioner under avsnittet sorption. Fasta organiska ämnen kan även utgöra goda adsorbenter för metaller. Vissa metaller kan bindas mycket starkt till specifika bindningsplatser i de organiska ämnena, exempelvis bindning av kvicksilver till organiska svavelgrupper. Humusämnen kan även då de adsorberats till en mineralyta i sin tur leda till adsorption av lösta metaller till den immobiliserade (adsorberade humusmolekylen).

2.3.3 Kinetiskt styrd utlakning

I många fall sker en snabb jämviktsinställning då ett fast ämne lakas med vatten. Exempelvis koksalt löses snabbt då vatten tillförs. I andra fall är en eller flera delprocesser i upplösningsreaktionen tröga och begränsar den hastighet med vilket ett fast ämne löses upp. Då utlakningen begränsas av långsamma kemiska processer brukar man säga att den är kinetiskt styrd. En kinetiskt styrd upplösning kännetecknas av att eluathalten endast långsamt närmar sig ett jämviktstillstånd, vanligt är att halten stiger långsamt med tiden för att till sist avstanna på en stabil nivå efter lång tids lakning. Förloppet kan matematiskt beskrivas enligt nedan för ett kolonntest:

$$\mathbf{R} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \mathbf{D}_{L} \ \frac{\partial^{2} \mathbf{C}}{\partial x^{2}} - \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial x} + \gamma$$

där:

R = retentionsfaktor (-) C = halten i porvattnet av ett ämne (kg/m³ eller mol/m³) t = tid (s) DL = hydrodynamisk dispersionskoefficient (m²/s) x = transportlängden (m) v = vattnets strömningshastighet (m/s) γ = kinetisk hastighetskonstant, noll:te ordningens reaktion (kg m³ s⁻¹)

Kinetiska effekter medför ett särskilt problem vid tolkning och utvärdering av laktester. Testerna utförs av praktiska skäl (och kostnadsskäl) under en relativt kort tid. Om halten i eluatet avläses vid en för tidig tidpunkt har halten ännu inte nått sitt maximala värde. I den verkliga situationen kan däremot lakvattnet många gånger ha väsentligt längre kontakttid med det fasta materialet och sannolikheten att uppnå ett jämviktstillstånd vara högre. Om resultaten från laktesten utvärderas på skisserat sätt riskerar man därvid att underskatta den verkliga lakbarheten. Möjlig inverkan av kinetiska effekter måste beaktas då man undersöker förekomsten av eventuella löslighetsbegränsningar. Kinetiska effekter kan medföra att halterna är lägre än motsvarande jämviktshalter och därmed uppnås inte löslighetsgränserna i testet.

För en första ordningens kinetisk reaktion kan ett mått på graden av jämviktsinställning beräknas med hjälp av Damkohlertalet (Appelo och Postma, 1993):

$$D_k = \frac{k \cdot L}{v}$$

där:

k = kinetisk reaktionshastighetskonstant (s⁻¹) L = kolonnens längd (m) v = flödeshastigheten (m/s)

Man har empiriskt funnit att lokal jämvikt råder då $D_k > 100$. Det framgår av uttrycket att jämviktsinställningen gynnas av ökad längd på kolonnen och minskad flödeshastighet.

Exempelberäkningar för ett perkolationstest visas i figur 2.18. Resultat visas för två olika fördröjningsfaktorer, R=1 och R=3. Resultaten jämförs med motsvarande beräkningar där inget kinetiskt tillskott sker. I beräkningarna har en noll:te ordningens kinetisk process antagits med en kinetisk hastighetskonstant γ :

$$\gamma = \frac{\gamma_{f}}{\tau}$$

$$\gamma = \gamma_{w} + \frac{\gamma_{s} \cdot \rho}{\epsilon}$$

där:

 γ = kinetisk hastighetskonstant (kg m³ s⁻¹)

 τ = vattnets uppehållstid i kolonnen (s)

 γf = godtyckligt vald skalningsfaktor (kg/m³) för att relatera kinetiken till kontakttiden. Värdet på γ_f har i de olika beräkningarna varierats inom intervallet 0,2–0,7 γw = kinetisk hastighetskonstant i vattenfas (kg m³ s⁻¹)

 γ s = kinetisk hastighetskonstant i fast fas (s⁻¹)

 ρ = bulkdensitet för fast material (kg m⁻³)

$$\varepsilon = \text{porositet} (\text{m}^3 \text{m}^{-3})$$

I vårt fall är kinetiken i vattenfasen inte aktuell varför $\gamma_w = 0$, vilket ger:

$$\gamma = \ \frac{\gamma_{s} \cdot \rho}{\epsilon} \!=\! \frac{\gamma_{f}}{\tau}$$



Figur 2.18. Exempel på lakning av kinetiskt styrd utlakning av komponent vid ökande L/S-tal. Inverkan av storleken på den kinetiska faktorn (γf, i figuren betecknat "Gamma") visas liksom olika grad av fördröjning (R=1 och R=3). Som jämförelse visas även motsvarande lakkurvor för komponent där kinetik inte påverkar utlakningen (kurvor betecknade Cfinit).

På följande sidor jämförs experimentella resultat från två danska laktester med teoretiska utlakningsförlopp. Två alternativa förklaringsmodeller för de experimentella data testas:

- ett idealt utlakningsförlopp där halten i eluatet följer ett exponentiellt avklingande förlopp
- ett utlakningsförlopp där effekten av en kinetiskt styrd utlakning beaktats.

ZINK

Efter en initial halt på cirka 4–6 mg/l minskar halten snabbt till ett nära konstant värde på cirka 1,5–2,5 mg/l. Etablering av ett sådant platåvärde kan inte förklaras med den idealiserade exponentiellt avklingande modellen (Teoretisk modell Kort kolonn). En kinetisk modell där gammafaktorn satts till 0,35 visar dock god samstämmighet med experimenten. Figurerna 2.19 och 2.20 visar halten i eluaten.



Figur 2.19. Jämförelse av analyserad zinkhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 550 mg/kg TS, 17.8% utlakat vid L/S 10).



Figur 2.20. Jämförelse av analyserad zinkhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 410 mg/kg TS, 28.8% utlakat vid L/S 10).

I figurerna 2.21 och 2.22 jämförs den ackumulerade utlakade mängden zink med två teoretiska modeller. Experimentella data från kolonntesten samstämmer väl med den kinetiska modellen. Resultaten från skaktesten är inte direkt jämförbara med modellresultaten för kolonntesten.



Figur 2.21. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd zink i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT).



Figur 2.22. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd zink i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT).
ALUMINIUM

Aluminium uppvisar liksom zink ett utlakningsbeteende som rimligt väl kan förklaras av en kinetisk modell. Figurerna 2.23 och 2.24 visar jämförelser mellan modeller och experimentella resultat. Ett högre värde på gammafaktorn har använts vid anpassningen av resultaten för aluminium, vilket indikerar att det kan vara delvis andra processer som påverkar utlakningen av aluminium. Det kan även noteras att den kinetiska modellen överskattar eluathalten vid L/S 0.1. Aluminium ingår i många naturliga mineral i marken, exempelvis olika lermineral, detta kan förklara den låga utlakningsgraden i det ena testet.



Figur 2.23. Jämförelse av analyserad aluminiumhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 2800 mg/kg TS, 0.1% utlakat vid L/S 10).



Figur 2.24. Jämförelse av analyserad aluminiumhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt

styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 870 mg/kg TS, 9.7% utlakat vid L/S 10).

Samstämmigheten mellan experimentella resultat och den kinetiska modellen är rimligt god för den ackumulerade utlakade mängden av aluminium vilket framgår av figurerna 2.25 och 2.26. Stora avvikelser noteras i samtliga skaktest.



Figur 2.25. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd aluminium i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT).



Figur 2.26. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd aluminium i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT).

KADMIUM

Utlakningen av kadmium beskrivs väl av en kinetisk modell vilket framgår av figurerna 2.17 och 2.28. Det kan noteras att trots de låga fastfashalterna av kadmium i proven är endast 2–4 % utlakat vid L/S 10 i skakförsök.



Figur 2.27. Jämförelse av analyserad kadmiumhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 0.76 mg/kg TS, 3.6% utlakat vid L/S 10).



Figur 2.28. Jämförelse av analyserad kadmiumhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 0.97 mg/kg TS, 2.4% utlakat vid L/S 10).

Figurerna 2.29 och 2.30 visar god samstämmighet mellan den kinetiska modell och experimentella data för den ackumulerade utlakningen av kadmium. Tämligen stor avvikelse noteras för skaktest L/S 2 och L/S 2–10 i laktestet OveForT, se figur 2.29.



Figur 2.29. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd kadmium i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT).



Figur 2.30. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd kadmium i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT).

KALIUM

Även kalium visar en utlakning som väl samstämmer med en kinetisk modell. För kalium har ett högre värde på gammafaktorn använts vilket kan tyda på att de styrande processerna är delvis andra än för flertalet studerade ämnen. Jämförelse mellan modell och uppmätta eluathalter visas i figurerna 2.31 och 2.32. En stor skillnad i eluathalter och utlakade andelar kalium kan noteras för de två proven.



Figur 2.31. Jämförelse av analyserad kaliumhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 280 mg/kg TS, 3.3% utlakat vid L/S 10).



Figur 2.32. Jämförelse av analyserad kaliumhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 410 mg/kg TS, 52 % utlakat vid L/S 10).

Den ackumulerad utlakningen av kalium representeras väl av den kinetiska modellen vilket framgår av figurerna 2.33 och 2.34. Relativt stora avvikelser noteras för samtliga skaktest.



Figur 2.33. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd kalium i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT).



Figur 2.34. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd kalium i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT).

NICKEL

Nickel kan väl beskrivas med en kinetisk modell vilket framgår av figurerna 2.35 och 2.36. Totalhalterna i proven är dock låga varför det är tveksamt om de är föroreningar i egentlig mening. Utlakningen vid L/S 10 är endast cirka 2–3 %.



Figur 2.35. Jämförelse av analyserad nickelhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 4.2 mg/kg TS, 1.8 % utlakat vid L/S 10).



Figur 2.36. Jämförelse av analyserad nickelhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 2 mg/kg TS, 3.1 % utlakat vid L/S 10).

Den ackumulerade utlakningen av nickel beskrivs väl av den kinetiska modellen, se figurerna 2.37 och 2.38. Den nära samstämmigheten mellan modell och experimentella resultat för såväl kolonnförsök som skaktest i figur 2.38 kan noteras, något som dock kan vara en tillfällighet.



Figur 2.37. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd nickel i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT).



Figur 2.38. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd nickel i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT).

KOPPAR

Provet OveForT kan relativt väl beskrivas med en kinetisk modell, se figur 2.39, medan utlakningen från provet GriForT inte på ett bra sätt kan förklaras av någon av jämförelsemodellerna, se figur 2.40. Någon annan förklaringsmodell krävs i detta fall.



Figur 2.39. Jämförelse av analyserad kopparhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 1300 mg/kg TS, 0.2 % utlakat vid L/S 10).



Figur 2.40. Jämförelse av analyserad kopparhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 680 mg/kg TS, 0.3 % utlakat vid L/S 10).

I likhet med eluathalterna överensstämmer den ackumulerade utlakade mängden (figur 2.41) koppar väl med den kinetiska modellen för OveForT, den goda samstämmigheten även för skaktesten kan noteras. För provet GriForT avviker även den ackumulerade utlakade mängden från modellerna.



Figur 2.41. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd koppar i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT).



Figur 2.42. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd koppar i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT).

BLY

På samma sätt som för koppar erhålls en god förklaring av den kinetiska modellen för provet OveForT men inte för GriForT, se figurerna 2.43 och 2.44. Mycket låg andel utlakat vid L/S 10 noteras, cirka 0.1–0.2 %.



Figur 2.43. Jämförelse av analyserad blyhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 20 mg/kg TS, 0.1 % utlakat vid L/S 10).



Figur 2.44. Jämförelse av analyserad blyhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 15 mg/kg TS, 0.2 % utlakat vid L/S 10).

Den ackumulerade utlakningen av bly beskrivs väl av den kinetiska modellen för provet OveForT, se figur 2.45, medan avvikelser noteras mellan experiment och modell för provet GriForT, se figur 2.46. Relativt stora avvikelser noteras även för skatesten.



Figur 2.45. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd bly i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT).



Figur 2.46. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd bly i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT).

ARSENIK

Utlakningen av arsenik kan med god vilja tyckas kunna representeras av en kinetisk modell för provet OveForT, se figur 2.47. Utlakningen i provet GriForT uppvisar dock ett beteende som inte kan representeras av någon av förklaringsmodellerna. Av figur 2.48 framgår att eluathalterna ökar med ökande L/S-tal. Andelen utlakat vid L/S 10 är relativt hög, vilket tyder på att arseniken är förhållandevis mobil. En hypotetisk förklaringsmodell skulle kunna vara att syrefria förhållanden uppstått i kolonnen under försöket och att järnhydroxider lösts upp varvid adsorberad arsenik frigjorts. Data saknas dock för denna typ av detaljanalys av resultaten varför det får förbli spekulationer.



Figur 2.47. Jämförelse av analyserad arsenikhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 1400 mg/kg TS, 4 % utlakat vid L/S 10).



Figur 2.48. Jämförelse av analyserad arsenikhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt

styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 350 mg/kg TS, 7.7% utlakat vid L/S 10).

Som framgår av figurerna 2.49 och 2.50 är samstämmigheten mellan experimentella resultat och den kinetiska modellen god beträffande ackumulerad utlakad mängd av arsenik. Samstämmigheten får dock betraktas som bedräglig och visar tydligt på den fara som ligger i att endast presentera laktestresultat som ackumulerade utsläpp vilket är föreskrivet i standardförfarandet.



Figur 2.49. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd arsenik i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT).



Figur 2.50. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd arsenik i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT).

KROM

Krom representeras inte särskilt väl av någon av de teoretiska modellerna. En viss samstämmighet kan skönjas för provet OveForT, se figur 2.51, medan GriForT uppvisar ett beteende som inte förklaras av modellerna, se figur 2.52. Det kan noteras att endast en extremt låg andel lakats ut vid L/S 10.



Figur 2.51. Jämförelse av analyserad kromhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT, 390 mg/kg TS, 0.044 % utlakat vid L/S 10).



Figur 2.52. Jämförelse av analyserad kromhalt i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT, 750 mg/kg TS, 0.8% utlakat vid L/S 10).

Trots en bristande representation hos den kinetiska modellen av eluathalterna visas en relativt god överensstämmelse beträffande de ackumulerade utlakade mängderna för krom, se figurerna 2.53 och 2.54. Samstämmigheten får dock betecknas som bedräglig, se kommentarer i avsnittet om arsenik.



Figur 2.53. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd krom i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-OveForT).



Figur 2.54. Jämförelse av kumulativt utlakad mängd krom i eluat från perkolationstest (där laklösningen utgörs av kalciumklorid) med teoretiska modeller dels för lakning i kort kolonn, dels för kinetiskt styrd utlakning. Resultaten från skaktest L/S 2 och 10 redovisas också i figuren. (Laktest DHI-GriForT).

2.3.4 Sorptionsprocesser

Sorption är en samlande benämning på ett antal olika processer där lösta ämnen attraheras till partikelytor och fastläggs. Sorption i sin enklaste form där ett linjärt samband finns mellan halterna i fast fas och i lösning är utgångspunkten för K_d-värden. Som visas i det följande är dock inte sambandet alltid linjärt, vilket leder till vissa inskränkningar av när K_d-värdet kan användas för extrapolering till ändrade miljöbetingelser.

Jonbyte är en sorptionsprocess där lösta joner byter plats med joner som adsorberat på en fast yta. Laddningsbalansen kräver att antingen joner av likadan laddning byter plats eller att flera joner med olika laddning deltar i processen (exempelvis $Ca^{2+} + MgX_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + CaX_2$ respektive $Ca^{2+} + 2 NaX \leftrightarrow 2 Na^+ + CaX_2$ där X betecknar en negativt laddad jonbytesplats). Jonbyte är vanligt förekommande på ytan av exempelvis lermineral.

Naturliga organiska ämnen, främst humus, är goda adsorbenter och spelar en stor roll för regleringen spårämneshalter i miljön. Adsorptionsprocesserna för organiska ämnen är komplexa och endast delvis kartlagda. Humusämnen är komplexa organiska strukturer som innehåller olika aktiva grupper som kan medverka i sorptionsprocesser, exempelvis karboxylsyragrupper, fenolgrupper och tiolgrupper. Vanligen brukar adsorptionen till organiska ämnen beskrivas med enkla empiriska samband. Mer avancerade förklaringsmodeller finns dock framtagna, bland annat den så kallade Stockholm Humic Model (Gustafsson, 2001) som bättre beskriver metalladsorption under olika betingelser, såsom pH-beroende och konkurrerande sorption av bland annat aluminium. Adsorption till humus är en viktig mekanism bland annat för koppar, bly och kadmium.

Specifik adsorption genom bildning av ytkomplex på ytan av silikater och oxider (främst aluminium- och järnoxidhydroxider) är en viktig process för fastläggning av många spårämnen. Oxidytor har ofta en laddning, vanligen lokaliserad till syreatomer i gränsytan mot vattenfasen. Joner av motsatt laddning, inklusive väteeller hydroxidjoner, attraheras till dessa platser. Ytans nettoladdning och därmed dess adsorptionsegenskaper blir härigenom pH-beroende. Olika föroreningar kommer till följd av detta att adsorberas olika starkt vid olika pH. Till detta kommer konkurrens mellan olika joner om de tillgängliga adsorptionsplatserna på ytorna. Relativt omfattande termodynamiska databaser för ytkomplex finns tillgängliga, främst för järnoxidhydroxider. I avsnitt 2.4 visas exempelberäkningar för successiv utlakning av ett jordmaterial vid genom strömning med 0.001M CaCl₂.

Vid användning av K_d-värden bör man uppmärksamma risken för att sorptionskapaciteten kan överskridas vid höga halter. Sorptionskapaciteten anger hur många adsorptionsplatser som finns tillgängliga. Då kapaciteten överskrids kan ingen ytterligare sorption ske. Ett mått som kan utnyttjas för att uppskatta den övre gränsen för sorptionskapaciteten ges av CEC-värdet (cation exchange capacity). CECvärden för lermineral ligger vanligen inom intervallet 5–50 mekv/100 g, upp till 100 mekv/100 g för järnoxidhydroxider och upp till 400 mekv/100 g för humus. En empirisk relation för uppskattning av CEC i jord utgående från lerhalt och halten organiskt kol redovisas av Appelo och Postma (1993): CEC (mekv/100 g) = 0,7 lerhalt (%) + 3,5 C_{organiskt} (%)

2.4 Kemisk modellering

Som skisserats tidigare i denna rapport är de kemiska processer som samverkar vid utlakningsförlopp tämligen komplexa. Olika geokemiska modellverktyg finns som kan användas som hjälp vid utvärderingen av resultaten från laktester. Det är tyvärr ovanligt att sådana möjligheter utnyttjas i samband med de efterbehandlingsutredningar som genomförs. I det följande beskrivs kort några möjliga vägar att genomföra mer kvalificerade tolkningar av laktester med hjälp av geokemiska program.

De enklaste laktesten utgörs av skaktester. I dessa vägs en viss mängd fast material in och en specificerad mängd vatten tillsätts, vanligen används destillerat vatten men även olika saltlösningar förekommer. Efter en viss tids omskakning, vanligen 6 timmar – 1 dygn, avskiljs vattenfasen och halten i eluatet analyseras. Skaktester kan utvärderas på två olika sätt med geokemiska modeller dels genom så kallad specieringsberäkning, dels genom simulering av löslighetsbegränsningar utgående från fastfashalter. Metoderna belyses i följande avsnitt.

Kolonntester eller perkolationstester är något mer komplicerade laktester där en laklösning, vanligen vatten eller en svag saltlösning, kontinuerligt pumpas igenom en bädd av fast prov. Lakvattnet uppsamlas separat för olika L/S-intervall och analyseras. Perkolationstesterna ger ökade möjligheter att följa olika kemiska förlopp under lakningen. I likhet med skaktest påverkas resultaten av perkolationstest av kemiska jämvikter, kinetiskt styrda processer, sorptionsprocesser m.m. Att i detalj simulera de komplexa kemiska och fysikaliska processer som växelverkar i perkolationsförsök är svårt. I följande avsnitt ges några exempel för att belysa möjlig inverkan av olika processer på lakförloppet.

2.4.1 Beräkning av mättnadsindex

Det enklaste sättet är att använda de kemiska totalhaltsanalyserna tillsammans med uppmätt pH-värde för att beräkna så kallade mättnadsindex. Mättnadsindex beskriver graden av jämviktsinställning med olika tänkbara fasta mineral. Ett positivt värde på mättnadsindex (förkortas oftast SI efter engelskans saturation index) betyder att ett mineral är övermättat och skulle kunna fällas ut ur eluatet. Ett negativt värde på SI innebär att mineralet är undermättat och därmed inte kan förväntas förekomma i provet som löslighetbegränsande fast fas. Ett värde nära noll på SI ger en indikation att mineralet kan vara en aktivt löslighetsbestämmande fast fas.

En mycket stor mängd mineral ingår vanligen i de termodynamiska databaser som används i beräkningarna och en svårighet i tolkningen är att bedöma vilka mineral som är rimliga att förvänta i det aktuella provet bland annat med hänsyn till eventuella kinetiska faktorer. Här finns inga uppenbara genvägar, erfarna geologer/geokemister bör därför utföra dessa tolkningar. I figur 2.55 redovisas ett exempel på en beräkning av mättnadsindex (SI) för ett skaktest som utförts vid L/S=2.



Figur 2.55. Exempelberäkning för tolkning av skaktest med hjälp av mättnadsindex (SI). För överskådlighetens skull visas endast ett mindre urval mineral.

2.4.2 Simulering av löslighetsbegränsningar i laktest utgående från totalhalter

Ett något mer avancerat sätt att utvärdera laktest är att testa hypotesen att sammansättningen på eluatet kan simuleras med utgångspunkt från analyserade totalhalter i det fasta provet. Detta är generellt vanskligt och kan förväntas kräva kalibrering mot ett eller flera laktest utförda på materialet. Fördelen är att förbättrade insikter om de processer som styr utlakningen är möjliga att uppnå. Ett exempel på sådana modellberäkningar ges nedan.

Beräkningarna har utförts baserat på analyserade halter i eluat vid dels L/S 2 dels L/S 8 (dvs. från ett L/S 2 & 10 - test). Provet lakas först vid L/S 2 varefter eluatet avskiljs och analyseras. Ny lakvätska tillsätts, denna gång till L/S 8, varefter det nya eluatet analyseras. I detta laktest användes 0,001 M CaCl2 som lakvätska.

I modellberäkningarna har resultaten från beräkningarna av mättnadsindex tillsammans med analyserade fastfashalter använts för att identifiera möjliga löslighetsbegränsade komponenter. Baserat på resultaten i figur 2.55 testades hypotesen att Al(OH)₃(am), AlAsO₄:2H₂O, Cr(OH)₃ och Cuprite (Cu₂O) kan vara löslighetsbegränsande fasta faser för aluminium, arsenik, krom och koppar. De beräknade mättnadsindexen användes för respektive fast fas i simuleringarna. För övriga komponenter användes analyserade halter på eluatet vid L/S 2. I nästa steg användes den beräknade fassammansättningen tillsammans med tillsatt lösning av 0,001 M CaCl2 och sammansättningen vid L/S 8 beräknades.

Beräkningen kan sägas vara en enkel kalibrering för L/S 2 och en prognosticering för L/S 8. Resultaten i figur 2.56 visar som väntat en god samstämmighet vid L/S 2. Kalcium och klorid ger intryck av att vara väl representerade av modellresultaten, vilket dock beror på att det är komponenter i den tillförda laklösningen. Endast aluminium och koppar ger halter som i någon mån är jämförbara med resultaten från laktestet vid L/S 8. En modell där löslighetbegränsning antas kan således ge en möjlig förklaringsmodell för dessa båda ämnen.

Däremot ger prognosticeringen till L/S 8 en helt missvisande bild av utlakningen av arsenik, kadmium, krom, nickel, bly, natrium, kalium, svavel och zink. Slutsatsen är att denna enkla modellansats inte är tillämplig för dessa ämnen i det aktuella fallet.



Figur 2.56. Jämförelse av laktestdata från L/S 2 och 8 med simuleringsresultat baserade på antagande om initial löslighetsbegränsning för AI, As, Cr och Cu.

2.4.3 Simuleringar med kopplad kemi- och transportmodell

En ansats har gjorts att med en relativt komplex geokemisk modell försöka beskriva utlakningsförloppet i ett av de danska lakförsöken, DHI-GriForT.

Modelleringen har gjorts med programmet Phreeeqc-2 (Parkhurst och Appelo, 1999). Processer som beaktats är följande:

- Advektiv-dispersiv transport i konduktiva porer i det fasta materialet
- Diffusionsutbyte mellan konduktiva porer och stagnanta zoner/mikroporer
- Kemisk speciering i vattenlösningen

- Bildning och återupplösning av ett urval fasta mineral
- Jonbytesreaktioner utgående från en godtyckligt uppskattad jonbyteskapacitet för det fasta materialet
- Ytkomplexering på järnoxidhydroxider som antagits finnas i provmaterialet

Modellen har kalibrerats dels mot de experimentella data för halten i det första eluatet (L/S 0.1) som lämnar kolonnen, dels mot totalhalterna i den fasta fasen. Ett antal olika ansatser testades i syfte att finna en rimligt god representation av eluatet vid L/S 0.1. Kalibreringen mot eluathalterna har prioriterats framför kalibreringen mot fastfashalterna. Resultatet av kalibreringarna för olika kemiska komponenter visas i figurerna 2.57 och 2.58.



Figur 2.57. Ett urval av de successiva modellapproximationer i den genomförda kalibreringen av modellen som använts för exempelberäkningar av kopplad kemi- och transportmodellering. I det sista kalibreringssteget är överensstämmelsen god med experimentella data vid L/S 0.1.



Figur 2.58. Olika steg i kalibreringen av den modell som använts för exempelberäkningar med kopplad kemi- och transportmodell. Kalibreringen av fastfashaltern har inte optimerats i samma grad som eluathalterna. Överensstämmelsen med provets fastfashalt är dock rimligt god för ett antal kemiska komponenter.

Den kalibrerade modellen har utnyttjats för att simulera de processer som sker då en lösning av 0.001 M CaCl2 får strömma genom en kolonn med fast prov. Resultaten från modelleringen jämförs i figurerna 2.59–2.61 med experimentella data för de olika kemiska komponenterna i eluatet vid olika L/S-tal.

Som framgår av figurerna finns ingen total matchning mellan modellresultat och experimentella data, vilket inte heller är att förvänta med hänsyn till modellens komplexitet. Det kan dock påpekas att om de olika komponenternas uppträdande studeras i detalj så kan man i de flesta fall urskilja en följsamhet i uppträdandet mellan modell och experiment, något som kan tänkas indikera att de beaktade processerna är rimligt representativa för det verkliga systemet.

Det framgår med full tydlighet från de erhållna resultaten att en kopplad geokemisk transportmodell medger mer långtgående testning av olika hypoteser som stöd för tolkningar av resultat från lakförsök. Det är även uppenbart att resultaten visar möjligheter att finna alternativa tolkningar till ett flertal av de problemställningar som tas upp i denna rapport. Det framstår därmed klart att det finns betydande kunskapsluckor rörande de styrande processerna i laktest. Detta medför att motsvarande grad av osäkerheter introduceras i såväl de tolkningar som idag görs av laktester som i de riskbedömningar där tolkningarna utnyttjas. Här finns ett betydande behov av kunskapsuppbyggnad och fördjupning för att laktester ska kunna utgöra den robusta bas för prediktering av långtidsprocesser som det är önskvärt att de ska kunna utgöra. I dagsläget kan således endast rekommenderas att med stor försiktighet använda resultaten från standardlaktester. Extrapolering av resultaten från laktester över längre tider förefaller vara olämplig.



Figur 2.59. Resultat från modellering med kopplad kemi- och transportmodell för lakning av provet DHI-GriForT. En direkt jämförelse görs mellan modellresultat och experimentella resultat för olika kemiska huvudkomponenter i eluatet. Experimentella punkter har sammanbundits med streckade linjer för att underlätta jämförelsen.



Figur 2.60. Resultat från modellering med kopplad kemi- och transportmodell för lakning av provet DHI-GriForT. En direkt jämförelse görs mellan modellresultat och experimentella resultat för As, Cr, Cu och Zn. Experimentella punkter har sammanbundits med streckade linjer för att underlätta jämförelsen.



Figur 2.61. Resultat från modellering med kopplad kemi- och transportmodell för lakning av provet DHI-GriForT. En direkt jämförelse görs mellan modellresultat och experimentella resultat för Ni, Pb och Cd. Experimentella punkter har sammanbundits med streckade linjer för att underlätta jämförelsen.

2.5 Sammanfattning av modelltolkningar

Resultat av utvärderingen av kolonntester visar att utlakning ofta inte är exponentiellt avtagande, vilket medför att ett idealiserat K_d-koncept inte är generellt tilllämpligt.

Jämförande utvärdering med olika enkla fysikaliska och kemiska modellansatser visar god överensstämmelse med en advektiv-dispersiv modell för sulfat och klorid, medan lakförloppet hos vissa metaller skulle kunna vara påverkat av kinetiska processer, påverkan från stagnanta zoner eller löslighetsbegränsningar. Resultaten från dessa modelljämförelser får dock ses som indikativa snarare än konklusiva. Uppträdandet hos vissa metaller och arsenik kan dock inte förklaras av de enkla modellerna.

En mer komplex geokemisk modell har tagits fram som ger en alternativ förklaringsmodell för ett flertal ämnen. Den komplexa modellen ska ses som ett konstruerat exempel som syftat till att belysa svårigheterna att entydigt tolka resultaten från laktester. De identifierade tolkningsproblemen medför att osäkerheter introduceras i riskbedömningar som baseras på schablonmässiga tolkningar av laktest.

Det kan konstateras att laktesterna utförs under kort tid, vilket medför en risk för att jämvikt inte hinner ställa in sig. Resultaten från skak- och perkolationstester visar att den integrerade utlakade mängden i vissa fall endast utgör någon procent av det totala föroreningsinnehållet. Relevansen av detta kan ifrågasättas, i synnerhet om det rör sig om förorenade områden som uppkommit till följd av spill.

Mot bakgrund av resultaten från de olika utvärderingar som gjorts inom projektet får det anses att det inte är helt styrkt att laktester ger ett konservativt estimat på utlakning. Det mest uppenbara fallet är för arsenik där eluathalterna ökar med ökande L/S-tal, medan halterna borde förväntas avta. Konsekvenser av detta är:

- Om jämviktsförhållanden inte råder
 - Hur kan vi bedöma om resultaten och tolkningarna är konservativa?
 - Finns en inverkan av kinetik eller stagnanta zoner, hur avgör man i så fall detta?
- Om vi inte entydigt förstår att tolka vad som styr utlakningen i dagsläget i laktesten, hur ska vi då bedöma lakförloppet över längre tider i full skala?
- Frågan om hur kan vi uppskatta storleken på eventuella fel blir väsentlig för riskbedömningens tillförlitlighet.

Ett tillkommande problem är att det är vanligt att för få ämnen analyseras för att medge kvalificerad kemisk tolkning. Mer kompletta kemiska analyser och provkarakterisering bör därför göras vid laktester för att medge mer kvalificerade utvärderingar.

Tveksamheter om möjligheterna att entydigt avläsa de styrande processerna i laktesten och därmed säkerställa att resultaten ger en konservativ uppskattning av den maximala utlakningen, medför att större krav måste ställas på eftertänksamhet vid tolkning av laktestresultat i riskbedömningar. Detta medför att ett stort ansvar läggs på den som tolkar resultaten. Därvid har ett behov identifierats att utveckla en rigorös metodik för hur tolkningen ska utföras.

De genomförda studierna visar att kompletterande studier behöver genomföras, några förslag är:

- Kompletterande standardlaktest bör genomföras i syfte att öka jämförelsematerialet
- Riktade studier rörande:
 - utreda om jämvikt uppnås
 - o inverkan av eventuella kinetiska faktorer
 - o eventuellt anpassade/nya testmetoder
 - o andra faktorer mer betydelsefulla?

Den metodik som tagits fram inom projektet tar upp vissa av dessa aspekter.

3 Användning av laktester i utsläppsmodeller

3.1 Inledning

I detta avsnitt redovisas hur resultat från lakförsök kan användas för att bedöma utsläpp på grund av vattenströmning genom förorenade massor. Tyngdpunkten ligger på utlakning från förorenad jord, men en stor del av resultatet är allmängiltigt och kan därför användas för andra tillämpningar t.ex. andra typer av massor eller deponier. Diskussionen har baserats på resultat av lakning av olika typer av material utförda i projekt genomförda av Kemakta, SGI och DHI. Exempel ges på olika tolkningar av lakförsök och hur resultaten av dessa kan användas i modelleringen.

Laktester ger framförallt ett mått på utlakningen av föroreningen från den förorenade jorden. Markförorening förekommer ofta i form av att rester av förorenat fast material (avfall, restprodukter) ligger inblandat i en jord eller fyllning, men även på grund av att jord eller fyllning som ursprungligen varit ren förorenats av vätskor (t.ex. metallhaltiga lösningar eller organiska vätskor). Även i det fallet förorenat fast material blandats in jorden kan utlakad förorening ha orsakat att ursprungligen ren omkringliggande jord förorenats sekundärt av lakvatten. Om den huvudsakliga föroreningen är ett fast förorenat material styrs mobiliseringen av metaller till stor del av detta materials egenskaper, t.ex. av upplösningen av metallhaltiga slagger och askor eller diffusion från metallhaltiga partiklar. För jord som förorenats av lösningar direkt eller sekundärt är mobiliseringen starkt beroende av jordens egenskaper. Mobilisering kan ske genom olika processer. Oftast är utlakning av lösta eller komplexbundna metaller i det vatten som passerar genom de förorenade områdena den dominerande processen, men även andra processer kan vara betydelsefulla, t.ex. transport av metaller som fina partiklar, erosion av ytligt liggande förorening, m.m. eller transport av organiska ämnen som fri fas.

3.2 Beräkning av utlakning och spridning i riktvärdesmodellen

Den modell som används för beräkning av riktvärden bygger på vissa förenklingar och antaganden rörande utlakningen av föroreningar:

- Fördelning av föroreningar mellan olika faser i marken beräknas utifrån att jämvikt råder i marken mellan föroreningshalten i porluft, porvatten och fast material. Jämviktsförhållandet mellan halten i det fasta materialet och porvattnet beskrivs med ett K_d-värde. I modellen används denna parameter för att beräkna porvattenhalten i en jord med en given totalhalt.
- Utlakningen sker med vatten som passerar genom den förorenade marken (infiltrerande nederbörd eller grundvatten). Det vatten som passerat

genom den förorenade marken antas ha en halt som motsvarar jämviktshalten.

- Föreningshalten i marken antas vara konstant över tiden, dvs. förändringar i föroreningshalten på grund av transport bort från området eller nedbrytning i marken beaktas inte.
- Även om utlakningen är långsam (höga K_d-värden) antas i modellen att all analyserbar förorening på sikt är tillgänglig för spridning. Ingen hänsyn tas således till att förorening finns i former som inte är tillgängliga för utlakning med vatten.
- Den utlakade föroreningen antas spridas vidare med grundvattnet och kan nå skyddsobjekt såsom brunnar, sjöar och vattendrag. Under transporten sker en utspädning, men ingen hänsyn tas till fastläggning eller nedbrytning av föroreningar under transporten.

Antagandet att det vatten som passerar genom den förorenade jorden uppnår jämviktshalten är försiktigt eftersom jämvikt i praktiken uppnås endast i de delar av porsystemet där vattnet är relativt orörligt. Det finns ett motstånd mot transport av föroreningar från det orörliga vattnet till de porer där vatten strömmar, t.ex. på grund av diffusion, se figur 3.1. Detta innebär att halterna i det vatten som strömmar genom jorden får en lägre halt än jämviktshalten. Detta är en orsak till att det är svårt att tvätta ut föroreningar vid in-situ behandling. Olika modeller har tagits fram för att uppskatta massöverföring mellan mobilt och orörligt vatten, men dessa kräver en detaljerad beskrivning av jorden och de strömningsvägar som finns där och är därför svåra att använda för generella fall. Detta innebär att de "jämvikts-K_d" som används i modellen inte fullständigt representerar ett äkta jämviktsförhållande utan indirekt bygger in den "utspädning" som sker mellan porer med orörligt vatten och de porer där vatten verkligen strömmar.



Figur 3.1 Schematisk beskrivning av utlakning från jord med strömmande och immobilt vatten.

I ett lakförsök är mängden vatten som tillförs betydligt större än vad som normalt finns i jorden. Dessa K_d -värden representerar således inte några äkta jämviktsförhållanden utan innehåller ett mått av utspädning som innebär att halterna i laklösningen kan vara lägre än de faktiska jämviktshalterna. Till viss del kompenserar

de utspädningseffekter som sker vid lakförsök av de försiktiga antaganden som görs i riktvärdesmodellen (antagandet om jämviktshalter i det vatten som passerat genom marken).

Det går inte att generellt bedöma i vilken grad dessa två effekter kompenserar varandra eftersom avvikelsen från jämviktshalter beror på en mängd kemiska och fysikaliska faktorer, t.ex. kinetik i de kemiska reaktionerna, vattenströmningshastigheter, jordens struktur (kornstorlek, inre porositet) och hur föroreningen ligger (ytförorening, förorening av inre ytor). En uppskattning av betydelsen av dessa effekter kan man dock få genom att jämföra de halter i vatten:

- I laklösningar vid olika L/S-tal.
- I porvatten beräknade utifrån K_d-värden och fastfashalter
- Uppmätt i mark- eller grundvatten.

Modellen för framtagning av riktvärden antar en utlakningstakt från det förorenade område som är konstant i tiden. Eftersom utlakningen antas pågå i oändlig tid och ingen fastläggning eller nedbrytning antas ske kommer även utsläppet till ett ytvatten vara lika stort som utlakningen. De enda effekter som medräknas är utspädning i grundvatten och utspädning i ytvattnet. Detta innebär att utsläpp som kraftigt avtar med tiden eller är kortvariga kommer att överskattas.

3.3 TAC-modellen

Alternativa sätt att beräkna utlakning från förorenade områden baserat lakförsök är att använda modeller där källtermen varierar med tiden. Ett exempel är den modell som använts som grund för gränsvärden för olika typer av avfall för deponering, den så kallade TAC-modellen (Hjelmar et al, 2001). Denna modell bygger på antagandet att utlakningen är exponentiellt avtagande och kan beskrivas av två parametrar, C₀ och *Kappa*. C₀ betecknar den initiala koncentrationen i lakvattnet och parametern *Kappa* beskriver hur halten minskar med ökande lakvattenmängder (L/S-tal), se figur 3.2. Här skall också behandlas hur laktester kan användas för att ta fram data till den modell som används för att beräkna utlakning i samband med beräkning av riktvärden för förorenad mark.



Figur 3.2. Exponentiellt avtagande lakvattenhalter (Kappa = 0,3)

TAC-modellen är den modell som låg till grund för de gränsvärden som gäller för lakning av avfall som kan tas emot vid olika deponier. Förutsättningarna för modellen är att lakningen inte skall leda till halter i närliggande grundvatten som överstiger dricksvattennormen. Observera att de värden som redovisas i EU:s direktiv och Naturvårdsverkets föreskrifter skiljer sig från de modellberäknade värdena eftersom de bygger även på andra avvägningar. Den maximala lakbarheten beräknas med följande antaganden (se figur 3.3):

- Infiltrerande vatten som passerar genom deponin lakar ut föroreningar i avfallet. Utlakningen i deponin motsvarar den utlakning som erhålls i ett lakförsök vid samma förhållande mellan lakvätska och avfall som råder i deponin.
- Halten i lakvattnet antas vara exponentiellt avtagande med mängden lakvätska som passerat genom avfallet.
- Lakvätskan från deponin strömmar nedåt genom ett omättat markskikt som förutses finnas under deponin och når grundvattenytan.
- Lakvatten som når grundvattnet späds och transporteras vidare (med advektion) mot en kontrollpunkt som är en position för en tänkt brunn. Kontrollpunkter finns 20 respektive 200 meter från deponin. Under transporten med grundvattnet påverkas föroreningshalterna av fast-läggning (sorption) och dispersion (utspridning på grund av skillnader i hastighet mellan olika strömvägar).



Figur 3.3. Schematisk beskrivning av TAC-modellen.

De antaganden som används i TAC-modellen har flera likheter med de som används i modellen för riktvärden, till exempel:

- Det vatten som passerar genom de förorenade massorna antas uppnå den "jämviktshalt" som erhålls från lakförsöken.
- De förutsättningar som gäller för beräkning av utspädning är likartade i de två modellerna även om beräkningsmetoderna skiljer sig åt.

De största skillnaderna gäller de antaganden som görs om källtermens förändring med tiden samt hur transporten av föroreningar till recipienten beräknas. Riktvärdesmodellen har i detta sammanhang ett mycket robust, men i flera avseenden överförsiktigt sätt att behandla spridningen, medan TAC-modellen har förutsättningar att ge mer realistiska resultat, men är samtidigt mer känslig för valet av vissa parametrar. I följande avsnitt ges några exempel på detta.

3.4 Användning av lakförsöksdata i TAC-modellen

I TAC-modellen antas att koncentrationen i lakvattnet ges av:

 $C(LS) = C_0 e^{-\kappa LS}$

Där C₀ är den maximala initiala koncentration i lakvattnet som ger en koncentration i kontrollpunkterna som inte överstiger de angivna normerna. Denna jämförs sedan med den koncentration som erhålls i kolonnlakförsök vid ett vätske-fastfasförhållande på 0,1 (L/S=0,1). Parametern *Kappa* (κ) bestämmer hur snabbt koncentrationen avtar med ökande vätskemängd och är ämnesberoende. I TACmodellen baserar sig *Kappa* på data från lakförsök som utförts i Nederländerna med olika typer av avfallsmaterial.

Baserat på antagandet om exponentiellt avtagande halter beräknas sedan maximalt lakbara halter vid L/S=2 respektive L/S=10 enligt:

$$M_{LS} = \frac{C_0}{\kappa} \left(1 - e^{-\kappa LS} \right)$$

De antaganden som görs om kappa är mycket väsentliga. I figurerna 3.4 och 3.5 visas effekten av olika antaganden rörande kappa på halten i lakvattnet. I figur 3.4 hålls C_0 konstant och i figur 3.5 hålls utlakad mängd vid L/S=10 konstant.



Figur 3.4. Halt i lakvätska som funktion av LS för olika Kappa med konstant värde på Co.



Figur 3.5. Halt i lakvätska som funktion av LS för olika Kappa med konstant lakbar mängd.

För att få en bra bild av lakbarheten krävs således kunskap om C_0 , total utlakad mängd, samt *Kappa*.

I TAC-modellen beräknas sedan utlakning som funktion av tid istället för L/S. Detta kan för ett förorenat område med en mäktighet på den förorenade jorden av H (m) med en densitet ρ (kg/m³) och en lakvattenbildning I (l/m²,år) göras enligt:

 $C(t) = C_0 e^{-\lambda t}$

där:

$$\lambda = \kappa \frac{I}{H\rho}$$

 $\kappa = Kappa$ -värdet (kg/l)

H = mäktigheten på den jordvolym som vatten passerar genom (m)

I = infiltrationen eller vattenflödet per m² tvärsnittsyta (m³/m², år)

 ρ = densiteten på den förorenade jorden (kg/m³)

Om halterna i lakvatten enligt figur 3.4 och 3.5 används som källterm till grundvattnet erhålls en koncentration på ett avstånd av 200 meter från källan så som visas i figur 3.6 och 3.7. Beräkningarna är gjorda med en analytisk advektionsdispersionsmodell som motsvarar den som använts för TAC-modellens beräkningar för en deponi för inert avfall. I beräkningarna antas en infiltration på 300 mm/år över ett förorenat markskikt med en mäktighet på 2 meter. Vattnets transporttid är 3,3 år, flödesporositeten 30 % och föroreningen har ett sorptions-K_d i akviferen på 30 l/kg, vilket ger en fördröjningsfaktor på 181.(1+ K_dp/ ϵ = 1 + 30*1.8/0.3).



Figur 3.6. Halt i kontrollpunkt på avstånd 200 m som funktion av tid för olika Kappa med konstant C0= 1 mg/l.



Figur 3.7. Halt i kontrollpunkt på avstånd 200 m som funktion av tid för olika Kappa med konstant lakbar mängd.

Figurerna visar att *Kappa* är en viktig parameter för de resultat som en utsläppsberäkning ger. Om man utgår från att C_0 är känt så kommer valet av *Kappa* att påverka hur länge utsläppet pågår och därmed även den totala mängden som lakas ut. Ett högt *Kappa* innebär ett kortvarigt utsläpp och därmed en liten utlakad mängd. Den utspridning av föroreningspulsen som sker under transporten i grundvattnet på grund av dispersion gör då att den maximala halten som uppstår i kontrollpunkten drastiskt sjunker. Medan låga *Kappa* ger ett långvarigt utsläpp där maxhalten inte i samma utsträckning påverkas av dispersion under transporten i grundvattnet. En sänkning av *Kappa* från 1 till 0,1 innebär att den maximala halten i kontrollpunkten stiger ca. 8 gånger i det studerade fallet. Observera att den relativa förändringen vid av maximihalten beror på vilka parametrar som valts för transporten i grundvattnet, transporttider, dispersionskoefficienter och fördröjningsfaktorer.

Om istället den totalt utlakade mängden antas vara konstant kommer valet av *Kappa* att styra den initiala halten C_0 . Ett högt *Kappa* ger en hög initial koncentration och därmed en högre maxhalt i kontrollpunkten, medan låga *Kappa* ger en lägre initial koncentration. I detta fall innebär dispersionen under transporten i grundvattnet att effekten av den högre initialkoncentrationen dämpas. En ökning av *Kappa* från 0,1 till 1 ger en ökning av den maximala halten med ca. 30 % för det studerade fallet. En viktig fråga är därför hur *Kappa* kan utvärderas utifrån lakförsök. Detta skall diskuteras närmare i nästa avsnitt.

3.5 Utvärdering av Kappa från lakförsök

Enligt den beskrivning som ges i van der Sloot, m.fl.(2003) utvärderas *Kappa* genom parameteranpassning av kolonnlakförsök med värden framtagna för flera

olika L/S-tal. I princip kan dock *Kappa* utvärderas från ett två-stegs skaktest enligt följande relation:

$$\frac{C^*_{LS=2-10}}{C^*_{LS=2}} = 4 \frac{\exp(-2\kappa) - \exp(-10\kappa)}{1 - \exp(-2\kappa)}$$

Där C* anger koncentrationen i lakvätskan efter utlakning vid L/S=2 respektive från L/S=2 till L/S=10. *Kappa* kan inte direkt lösas ut ur denna ekvation utan måste lösas numeriskt.

Av olika skäl är inte alltid detta uttryck användbart, t.ex. om halter i lakvätskan inte finns tillgängliga utan bara utlakade mängder. Det kan även ge missvisande resultat i försök där mycket lakvätska från det första steget finns kvar när det andra steget inleds. *Kappa* kan då utvärderas utifrån kumulativa utlakade mängder vid L/S=2 respektive L/S=10 enligt:

$$\frac{E_{LS=10}}{E_{LS=2}} = \frac{1 - \exp(-10\kappa)}{1 - \exp(-2\kappa)}$$

En utvärdering av *Kappa* från skaktest bygger på antagandet att exponentiellt avtagande halter gäller. Så som skall visas nedan visar flera resultat att lakningen inte alltid följer exponentiella samband.

3.5.1 Utvärdering av kappa från två-stegslaktest

En utvärdering har gjorts av 127 lakförsök som utförts på olika förorenade jordar. Kappa utvärderas utifrån kvoten av koncentrationen i lakvätskan under utlakning från L/S=2 till L/S=10 och koncentrationen i lakvätskan vid L/S=2. I figur 3.8 visas förhållandet mellan kvoten E10/E2 och kappa. Med antagandet om ett exponentiellt avtagande varierar kvoten E10/E2 mellan 1 och 5 vilket ger värden i intervallet 0 < Kappa < 2. Låga Kappa -värden anger en långsam utlakning.



Figur 3.8. Förhållande mellan utlakad mängd vid LS=10 och LS=2 som funktion av Kappa. Kurvan bygger på antaganden om exponentiellt avtagande halter.

En genomgång av lakförsöken visar att i ca. 15 % av proverna visar kvoten E10/E2 värden större än 5, dvs. Kappa är mindre än 0. Detta innebär att lakraten ökat mellan L/S=2 och L/S=10, något som strider mot antagandet om exponentiellt avtagande halter. I ca. 4 % av proverna är mängden som lakats ut vid L/S=10 mer än 10 gånger större än mängden som lakats ut vid L/S=2. Orsaken till den ökande utlakningen kan vara förändringar i kemisk miljö, kinetiska effekter, etc.

I figurerna 3.9a–3.9e visas fördelningen av *Kappa* utvärderade för ett antal tungmetaller från lakförsök på svenska jordar.

För samtliga studerade tungmetaller förekommer Kappa-värden som understiger 0, vilket visar att dessa prover inte uppvisar någon exponentiellt avtagande halt utan istället ökande halter med L/S-talet. I tabell 3.1 redovisas statistik för Kappavärden utvärderade ur laktesterna.

Skillnaden i medelvärde mellan olika ämnen är relativt liten. Det högsta medelvärdet erhålls för kobolt (Kappa=0,33 kg/l) och det lägsta för kvicksilver (Kappa=0,07 kg/l). Variationen mellan olika prover för samma metall är dock relativt stor, med variationskoefficienter mellan 0,6 och 1 (för kvicksilver över 2). De medelvärden som beräknats visar för de flesta metaller samstämmighet med de värden som använts i TAC-modellen.





Figur 3.9a. Andel prover med olika Kappa för arsenik och kadmium.


Figur 3.9b. Andel prover med olika Kappa för kobolt och krom.





Figur 3.9c. Andel prover med olika Kappa för koppar och kvicksilver.





Figur 3.9d. Andel prover med olika Kappa för nickel och bly.



Figur 3.9e. Andel prover med olika Kappa för zink.

Tabell 3.1. Statistik över Kappa-värden utvärderade från laktester på svenska förorenade
jordar, samt jämförelse med Kappa använt i TAC-modellen.

	Antal	Antal Kappa >0	Medel	Stand.avv.	Min	Max	Kappa TAC
As	105	80	0.14	0.15	0.00	0.72	0.03
Cd	79	73	0.23	0.27	0.00	1.65	0.5
Co	52	47	0.33	0.23	0.07	1.20	0.20
Cr	103	83	0.24	0.17	0.00	0.82	0.18
Cu	128	117	0.23	0.14	0.01	0.72	0.28
Hg	61	58	0.07	0.16	0.00	0.88	0.05
Ni	99	92	0.29	0.20	0.00	0.90	0.29
Pb	99	65	0.22	0.20	0.00	0.84	0.27
Sb	27	19	0.17	0.10	0.00	0.34	0.11
Zn	107	86	0.31	0.24	0.03	1.55	0.28
Totalt	860	720					

3.5.2 Utvärdering av Kappa från perkolationstest

En jämförelse mellan resultat från perkolationstest och skaktest har gjorts på data från DHI. Fyra olika jordar har testats både med perkolationstest (L/S=0-2) samt skaktest (L/S=0-2 och L/S=2-10). Från perkolationstestet har vatten i fyra fraktioner analyserats. Om naturliga logaritmen av halten i dessa fraktioner plottas som funktion av L/S skall detta vid exponentiellt avtagande halter ge en rak linje i diagrammet. Endast för några av proverna och metallerna (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb och Zn) erhålls något som liknar en rak linje. I flera fall ökar halterna i lakvätskan med ökande L/S, se figur 3.10 och 3.11.



Figur 3.10. Utveckling av halt i lakvätska som funktion av L/S vid lakning av arsenik från 4 danska jordar (Prov B trippelprov).



Figur 3.11. Utveckling av halt i lakvätska som funktion av L/S vid lakning av krom från 4 danska jordar (Prov B trippelprov).

Kappa för perkolationstesterna har beräknats utifrån linjär regression av lakkurvorna. I 13 av testerna har negativa *Kappa* erhållits (ökande halter i lakvätskan), medan i 26 tester har *Kappa* kunnat utvärderas till värden i intervallet 0,04–1,94. Skaktesterna har utvärderat genom att jämföra utlakad mängd vid L/S=0–2 jämfört med L/S=0–10 enligt metod i avsnitt 3.5.1. En genomgång av materialet visar att perkolationstesterna i de flesta fall ger väsentligt högre värden på Kappa än en utvärdering av skaktesterna (det omvända förhållandet råder dock för Cd Prov O och Pb Prov T), se tabell 3.2

aan								
		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Prov B	Skak	<0	<0	<0	0.08	<0	<0	<0
	Kolonn	<0	<0–1.3	<0–	<0–	0.56-	<0	<0-
				0.66	0.04	0.75		0.55
Prov G	Skak	0.16	0.04	0.32	0.22	0.04	0.30	0.03
	Kolonn		0.61	0.71	0.58	0.44	0.99	0.48
Prov O	Skak	0.06	1.40	0.18	0.07	0.06	0.16	0.05
	Kolonn	0.24	0.32	0.28	0.49	0.44	0.61	0.42
Prov T	Skak	0.06	0.00	0.22	0.48	0.20	0.30	0.00
	Kolonn	<0			1.94	1.28	0.10	0.54

Tabell 3.2. Kappa beräknat utifrån perkolationsteseter och skaktester på fyra danska jordar.

3.6 Jämförelse mellan olika alternativ att använda laktestresultat

Resultat av laktester kan utnyttjas på olika sätt i spridningsberäkningar. I detta avsnitt beskrivs tre metoder att utnyttja resultat från laktest och ett exempel ges av vilka resultat de tre metoderna ger för ett verkligt fall.

3.6.1 Metoder att använda laktestresultat i spridningsberäkningar

De tre olika metoder som använts bygger på att resultaten från laktesten utnyttjas i olika hög grad för att bestämma källtermen för utlakningen från den förorenade jorden. De tre metoderna har kallats:

- TAC-modellen
- K_d-modellen
- Riktvärdesmodellen



Figur 3.12. Metoder för att utvärdera spridning från lakförsök.

Metodiken för de tre metoderna redovisas i figur 3.12 och är: *TAC-modellen*. Laktestet används för att bestämma initial halt i det vatten som lakas från den förorenade jorden, C0. Med hjälp av det Kappa som erhålls från laktesten beräknas hur halten i laklösningen avtar exponentiellt med tiden enligt:

$$C(t) = C_0 e^{-\gamma}$$

där:

$$\gamma = \kappa \frac{I}{H\rho}$$

H = mäktigheten på den jordvolym som vatten passerar genom (m) I = infiltrationen eller vattenflödet per m² tvärsnittsyta (m³/m²,år) $\rho =$ densiteten på den förorenade jorden (kg/m³)

Halten i laklösningen som funktion av tiden används som randvillkor till en transport modell för grundvattenzonen. I det exempel som redovisas nedan har en advektions-dispersionsekvation använts som beaktar följande processer: transport med det strömmande vattnet (advektion), utspridning av föroreningspulsen pga. varierande vattenhastigheter (dispersion) samt fastläggning på det fasta materialet under transporten i grundvattnet modellerad som jämviktsorption med ett K_d-värde (ej samma värde som tagits fram ur laktestet). K_d -modellen. Laktestet används för att ta fram ett K_d -värde. Detta K_d -värde används sedan för att utifrån totalhalten i den förorenade jorden beräkna en intial halt i lakvätskan enligt:

$$C_0 = \frac{C_{fastfas}}{Kd}$$

Detta innebär att för material med en totalhalt som motsvarar det i lakprovet erhålls ett C_0 i samma storleksordning som i laktestet. Även i detta fall antas en exponentiellt avtagande halt med tiden. Här härleds dock inte detta ur det Kappa som är utvärderat ur lakförsöket utan genom en massbalans över den förorenade marken där halten antas sjunka i takt med att material lakas ut enligt:

$$\gamma^* = \frac{I}{H(\varepsilon + Kd\rho)}$$

Utvecklingen av halten i lakvätskan med tiden beskrivs enligt:

$$C(t) = C_0 e^{-\gamma^* t}$$

På samma sätt som i TAC-modellen används uttrycket som en källterm för en transportmodell för grundvattenzonen. I det exempel som redovisas används, förutom beskrivningen av källtermen, samma parametrar i transportmodellen som för TAC-modellen.

Riktvärdesmodellen. Detta är den modell som används för beräkning av platsspecifika riktvärden. I detta fall har ett K_d-värde bestämts utifrån de genomförda testerna. Värdet har valts i den lägre gränsen av de som erhållits från lakförsöken. Detta K_d-värde har tillsammans med medelvärdet för totalhalten i den förorenade jorden använts för att beräkna en medelhalt i porvattnet. Utflödet har beräknats genom att anta att det vatten som passerar genom den förorenade jorden har en halt som motsvarar detta medelvärde. Denna halt antas vara konstant i tiden. Ingen hänsyn tas till fastläggning under transporten i grundvattenzonen, vilket innebär att ett konstant utläckage från området erhålls.

3.6.2 Exempel på användning av olika tolkningsmodeller

De tre modeller som beskrivs i avsnitt 3.6.2 har använts för att beräkna utsläppet av molybden från ett förorenat område. Totalt har sex laktester med delvis vitt skilda resultat använts. De sex laktesterna har antagits representera lakegenskaperna i den förorenade jorden inom sex delområden, som skiljer sig vad gäller föroreningens ursprung, yta samt den förorenade markens mäktighet. Utsläpp från de sex delområdena samt summautsläppet har beräknats med hjälp av TAC-modellen och K_d-modellen. Dessutom har lakförsöken använts för att ta fram ett försiktigt valt K_d-

värde som har använts tillsammans med ett medelvärde på totalhalten i den förorenade jorden i riktvärdesmodell. Detta ger en uppskattning på ett totalt utsläpp från de sex delområdena.

De parametrar som använts i beräkningarna redovisas i tabell 3.3. I figur 3.13 redovisas det totala utsläppet från de sex delområdena som funktion av tiden.



Figur 3.13. Beräknat utsläpp av molybden med de olika modellerna.

Som framgår av värden på Gamma i tabell 3.3 ger TAC-modellen och K_d-modellen relativt stor skillnad i uppskattningen av hur källtermen förändras med tiden. Detta påverkar kraftigt utsläppets längd och även det maximala utflöde som beräknas till recipienten. Även om den initiala halten i lakvätskan för de flesta delområden är högre i TAC-modellen än för K_d-modellen blir utläckaget till recipienten lägre. Detta beror på den utspridning av utsläppstoppen som sker under transporten i grundvattenzonen. Det är också en mycket stor skillnad i hur länge utsläppet beräknas pågå. Modelleringen med TAC-modellen förutsäger att utläckaget väsentligt sjunkit efter 300 år, medan K_d-modellen förutser att en väsentlig nedgång i utläckaget sker först efter tusentals år. Den försiktiga riktvärdesmodellen uppskattar ett ca. dubbelt så stort utläckage och ger ingen information om hur utläckaget förändras med tiden.

Delområden	Δ	B	C	П	F	F	Summa
Vto (m2)	2000	2000	3000	4000	12000	7000	22000
rta (mz)	2000	3000	3000	4000	13000	7000	32000
Infiltration, I (m3/m2, år)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Förorenade jor- dens mäktighet (m)	1.5	3	3	0.5	1.5	1.5	1.65
Fastfas halter (mg/kg)	115	1000	1000	170	680	680	737
Källterm TAC-mode	llen						
C0 (mg/l)	2.94	0.003	28.30	0.54	0.44	26.95	
Kappa (l/kg)	0.22	0.00	0.32	0.24	0.38	0.22	
Gamma (TAC) (1/år)	0.016	0.000	0.012	0.053	0.028	0.016	
Källterm K _d -modelle	n						
K _d (l/kg)	145	32381	32	116	87	154	
C0 (mg/l)	0.79	0.03	30.87	1.46	7.79	4.41	
Gamma*(K _d) (1/år)	0.00051	0.0000011	0.00114	0.0019	0.00085	0.00048	
Källterm Riktvärdesi	modell						
K _d (l/kg)							100
C0 (mg/l)							7.4
Transportmodell							
Avstånd till recipi- ent (m)	100	200	200	100	10	10	
Transporttid till recipient (år)	1.67	3.33	3.33	1.67	0.17	0.17	
Peclet, Pe	10	10	10	10	10	10	
Sorptionsfaktor, K _d (I/kg)	10	10	10	10	10	10	
Porositet, eps (-)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
Densitet, rho (kg/m3)	1800	1800	1800	1800	1800	1800	
Fördröjningsfaktor, Rf (-)	61	61	61	61	61	61	

Tabell 3.3. Parametrar a	nvända för exem	pelberäkninga
--------------------------	-----------------	---------------

3.6.3 Slutsatser från modelljämförelse

De beräkningsexempel som redovisats visar att val av metod för att tolka lakförsök och extrapolera resultatet för att användas i en beräkning av föroreningsspridning har mycket stor betydelse för vilka resultat som kommer att erhållas.

Prognoser av tidsförlopp i lakningen baserade på hur halten i lakvätskan förändras med ökande L/S-tal bygger på extrapolation av försök utförda under mycket kort tid till mycket långa tider. Därför bör de formler som används för att överföra L/S-tal till laktid under givna infiltrationsförhållanden användas med stor försiktighet. Olika typer av modeller utnyttjar informationen från ett laktest på olika sätt (se figur 3.12) och lägger också olika vikt på de tidsförlopp som observeras i laktestet:

• I modeller som bygger på direkt användning av laktestdata, t.ex. TACmodellen är resultatet mycket känsligt för val av parametervärden (C0, Kappa). Användning av höga värden på Kappa (snabb utlakning) riskerar att underskatta utsläppet från ett förorenat område. Detta gäller speciellt om fastläggning under transport i grundvattnet är betydande.

- Modeller som beräknar källtermen utifrån ett K_d-värde som antas vara konstant i tiden kan överskatta källtermen för spridning, men är samtidigt mindre känslig för antaganden om fastläggning under transporten i grundvattnet.
- Den metod som används i generella riktvärdesmodellen med en konstant källterm och ingen hänsyn till fastläggning under transport i grundvattnet ger en försiktig (konservativ) uppskattning av läckaget, men ger samtidigt ingen indikation om när ett läckage kan förväntas uppkomma.

Referenser

Appelo, C. A. J. och Postma, D. (1993): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, A.A. Balkema.

Bird, R. B., Stewart, W. E. och Lightfoot, E. N. (1960): *Transport Phenomena*, Wiley International Edition, ISBN 0-471-07395-4.

van Genuchten, M. T. (1981): Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production and first-order decay, Journal of Hydrology, Vol 49, No pp 213–233.

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

Parkhurst, D. L. and 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, USGS Water-Resources Investigations Report 99–4259.

van der Sloot, H A, van Zomeren A,. Seignette P.F.A.B, Dijkstra J J, Comans R N J, Meeussen J C L, Kosson D S, Hjelmar O (2003): evaluation of environmental aspects of alternative materials using an integrated approach assisted by a database/expert system, Proceedings of the International Symposium 'Advances in Waste Management and Recycling' to be held on 9–11 September 2003 in Dundee, Scotland.



NATURVÅRDSVERKET ISBN 91-620-5558-5 ISSN 0282-7298

Laktester för riskbedömning av förorenade områden

underlagsrapport 3

Laktester används ofta i riskbedömningar för att uppskatta ett förorenat materials lakningsegenskaper eller för att bedöma fastläggningsegenskaper för olika föroreningar. I dag saknas en gemensam metodik för hur olika laktester bör utföras och tolkas vid riskbedömning av förorenad mark. Detta kan ge stora variationer när olika platser bedöms och kan i värsta fall leda till felaktiga prioriteringar. Här redovisas ett förslag till metodik för val, utförande och tolkning av laktester som verktyg i miljö- och hälsoriskbedömningar för förorenade områden. Rapporten beskriver olika typer av laktester och författarna ger rekommendationer på hur de bör tolkas i riskbedömningssammanhang. Vidare diskuteras hur resultaten kan utnyttjas som indata till riktvärdes- och spridningsmodeller samt osäkerheter och känsliga antaganden. En utvärdering som bygger på sammanställningar från svenska och danska saneringsprojekt visar att det finns osäkerheter i hur resultat från dagens standardiserade laktester ska användas och tolkas vid riskbedömning. Rapporten ges ut i tre delrapporter.

Naturvårdsverket har inte tagit ställning till innehållet i den här rapporten. Författarna svarar själva för innehåll, slutsatser och eventuella rekommendationer.

Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering samlar in, bygger upp och sprider kunskap om förorenade mark- och vattenområden. Genom Hållbar Sanering kan myndigheter, forskare och företag söka bidrag för utredningar, seminarier och utvecklingsprojekt som täcker kunskapsluckor på kort och lång sikt. Hållbar Sanering styrs av en programkommitté som består av representanter från Banverket, Göteborgs stad, KTH, Linköpings Universitet, Länsstyrelsen i Kalmar, Naturvårdsverket, Norges Teknisk- Naturvetenskaplige Universitet; SGI, SLU, Sydkraft SAKAB och Umeå Universitet.



Naturvårdsverket SE-106 48 Stockholm. Besöksadress: Blekholmsterrassen 36. Tel: +46 8-698 10 00, fax: +46 8-20 29 25, e-post: natur@naturvardsverket.se Internet: www.naturvardsverket.se Beställningar Ordertel: +46 8-505 933 40, orderfax: +46 8-505 933 99, e-post: natur@cm.se Postadress: CM-Gruppen, Box 110 93, 161 11 Bromma. Internet: www.naturvardsverket.se/bokhandeln