

Metallers mobilitet i mark

RAPPORT 5536 • APRIL 2006



Kunskapsprogrammet



Metallers mobilitet i mark

Dan Berggren Kleja, KTH
Mark Elert, Kemakta Konsult AB
Jon Petter Gustafsson, KTH
Nicholas Jarvis, SLU
Ann-Catrine Norrström, KTH

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 91-620-5536-4.pdf

ISSN 0282-7298

© Naturvårdsverket 2006

Elektronisk publikation

Omslagsfoto: Mark Elert, Kemakta (Kisaska vid Gäddviken, Stockholm)

Förord

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

Den här rapporten redovisar projektet ”Metallerens mobilitet i mark” som har genomförts inom Hållbar Sanering. Här sammanställs aktuell kunskap om metallerens markkemiska uppträdande. Dessutom innehåller rapporten beskrivningar och kritiska utvärderingar av modeller för löslighet och spridning samt en belysning av hur modeller tillsammans med laktester kan bidra till att förbättra riskbedömningar.

Projektgruppen har utgjorts av: Jon Petter Gustafsson, KTH, Institutionen för mark- och vattenteknik (projektledare), Prosun Bhattacharya, KTH, Institutionen för mark- och vattenteknik, Dan Berggren Kleja, Institutionen för markvetenskap, Mark Elert, Kemakta Konsult AB, Nicholas Jarvis, SLU, Institutionen för markvetenskap, Mats Linde, SLU, Institutionen för markvetenskap, Ann-Catrine Norrström, KTH, Institutionen för mark- och vattenteknik. Till projektet har även hört en referensgrupp som bestått av Bertil Engdahl, Stockholms Stad, Inger Kindvall, Länsstyrelsen Gävleborg.

Det andra kapitlet har huvudsakligen författats av Gustafsson, Berggren Kleja och Norrström, kapitel 3 av Jarvis och Elert, kapitel 4 av Elert, kapitel 5 av Gustafsson samt kapitel 6 av Elert. Kontaktperson för Hållbar Sanering har varit Niklas Löwegren på Banverket. Naturvårdsverket har inte tagit ställning till innehållet i rapporten. Författarna svarar ensamma för innehåll, slutsatser och eventuella rekommendationer.

Naturvårdsverket mars 2006

Innehåll

Förord	3
Sammanfattning	6
Summary	7
1 Bakgrund	8
1.1 Syfte	9
1.2 Problemställningar	9
2 Metallerers markkemi	11
2.1 Förekomstformer i vatten	11
2.2 Metallerers bindning i mark	14
2.3 Uppskattning av metallerers lakbarhet och speciering	24
3 Markvatten som transportmedium	33
3.1 Vattnets energitillstånd i marken	33
3.2 Vattenströmning genom omättad och mättad zon	34
3.3 Ämnestransport	34
4 Riskbedömningar för förorenad mark	40
4.1 Hälsa- och miljörisker med förorenade markområden	40
4.2 Generella och platsspecifika riktvärden	45
4.3 Andra modeller för riskbedömningar av spridning från förorenad mark	47
5 Användning av geokemiska modeller i riskbedömningar	50
5.1 Modeller för att beskriva metallerers mark- och vattenkemi	50
5.2 Modeller för att simulera utlakningsförlopp	58
5.3 Hittillsvarande erfarenheter av lakteter i riskbedömningar	60
5.4 Förslag till procedur för tolkning av lakteter	60
6 Bedömning av förorenings-spridning	65
6.1 Användning av spridningsmodeller för riskbedömningar av metaller	65
6.2 Typer av spridningsmodeller	65
6.3 Exempel på användning av spridningsmodeller och användning av dessa	71
6.4 Begränsande faktorer för användning av spridningsmodeller i Sverige	72
7 Framtida forsknings- och utvecklingsbehov	75
8 Slutsatser	77
Referenser	78
Bilaga 1 Kemiska begrepp och definitioner	82
Bilaga 2 Fysikaliska begrepp och definitioner	86
Bilaga 3 Sammanställning av metallerers markkemi	90

Sammanfattning

I rapporten beskrivs nuvarande kunskapsläge när det gäller metallers uppträdande i mark. Riskbedömningar för metaller i förorenad mark diskuteras.

De flesta metaller binds i viss utsträckning i marken, oftast genom olika ytreaktioner med markens organiska material eller med järn- och aluminiumoxider, och ibland även genom utfällningsreaktioner. I vilken omfattning detta sker beror av faktorer som t.ex. pH, redoxförhållanden, löst organiskt material (DOC) i markvattnet, samt förekomst av konkurrerande joner. Det är också viktigt att beakta vilka former metallerna förekommer som i markvattnet. Komplexbildning med t.ex. DOC minskar i regel toxiciteten. För att bättre ta hänsyn till markkemiska förhållanden i riskbedömningen bör geokemiska modeller komma till ökad användning.

Metaller lösta i vattnet följer med när vattnet strömmar och kan transporteras till grund- och ytvatten eller tas upp av växter. Hur snabbt detta går beror, förutom kemiska och biologiska processer, även på en rad olika jordegenskaper. Till exempel innehåller vissa jordar s.k. makroporer vilka ger upphov till preferentiellt flöde. Detta innebär att en del av metallerna snabbare kan transporteras genom marken, förbi jordpartiklar där metallerna annars skulle bindas.

De olika modeller som används för att beskriva påverkan av markförorening på grundvatten kan delas in i två grupper: *stationära* modeller antar att källtermen är konstant och tar enbart hänsyn till den utspädning som sker i grundvattnet. Exempel på sådana modeller är den svenska riktvärdesmodellen, JAGG och RBCA. I de två senare modellerna finns möjlighet att ta hänsyn till nedbrytning av organiska ämnen. *Tidsberoende* modeller antar en avklingande källterm och en tidsberoende transport i grundvattnet, exempelvis RISC och TAC-modellen. För beräkning av transport i grundvattnet tas hänsyn till flödes- och fastläggningsmekanismer som advektion, dispersion och linjär sorption.

Med hjälp av laktester kan man uppskatta den andel av metallföroreningen som är löslig i vatten. Denna information kan sedan användas för att beräkna adsorptionsparametrar (K_d -värden, m.m.) för spridningsmodeller. Laktester kan ibland ge missvisande resultat eftersom de orsakar utspädning av provet, bl.a. blir DOC-koncentrationerna alltför låga. Dessutom bör de inte användas för sulfidjordar. Geokemiska modeller kan användas för att förbättra tolkningen av laktester för att få till stånd realistiska uppskattningar av K_d -värden.

Det finns ett antal spridningsmodeller som kan användas för att bedöma risken för spridning till grundvatten och ytvatten. De är kraftfulla verktyg som dock ännu inte använts i någon större utsträckning i Sverige. Detta beror på flera orsaker, bl.a. de hydrogeologiska förhållandena i Sverige, behovet av anpassningen av de modeller som är allmänt tillgängliga, svårigheter att ta fram bra dataunderlag samt en svag tradition i att använda modeller och förstå modellresultat.

Ett par angelägna forsknings- och utvecklingsinsatser är att ta fram bättre uppskattningar av metalladsorption i svensk mark, och att anpassa existerande spridningsmodeller för användning i riskbedömningar.

Summary

This report aims to describe the current knowledge on the soil chemistry of metals in polluted soils, and discusses methods for risk assessment of contaminated soils.

Most metals are bound to a certain extent in soils, most commonly through surface reactions involving soil organic matter or Fe / Al oxides, but sometimes also through precipitation reactions. The extent to which metals are bound depends on, for example, pH, redox conditions, dissolved organic carbon (DOC) in the soil water, and the concentration of competing ions. It is also important to consider the speciation of metals in the water phase, as this affects bioavailability and toxicity. The use of geochemical models should be considered in risk assessment procedures in order to account for soil chemical reactions.

The transport of dissolved metals to groundwaters and surface waters also depends on soil hydraulic properties. For example, some soils contain so-called macropores, which give rise to preferential flow. This phenomenon causes a fraction of the metal to be transported faster through the soil without being adsorbed to soil particles.

Models used for assessment of groundwater pollution can be divided into two categories: *stationary* models assume the source term to be constant. These models only consider the dilution that occurs in the aquifer. Examples include: the model used to produce the Swedish guidelines for contaminated soils, the JAGG and RBCA models. The two latter models also take into account the degradation rate of organic chemicals. *Time-dependent* models assume a source term that declines with time, as well as time-dependent transport accounting for advection, dispersion and linear adsorption. Examples are the RISC and TAC models.

Leaching tests enable the estimation of the solubility of a metal contaminant in water. Results from leaching tests can also be used to estimate adsorption parameters (K_d values, etc.) in transport models. However, leaching tests sometimes produce misleading results as they cause substantial dilution of the sample. For example, the DOC concentrations may be much smaller than in “real” soil water. Leaching tests are at present not recommended for use with acid sulphate soils. Geochemical models can be used to improve the interpretation of leaching tests; this would enable more realistic estimates of K_d values.

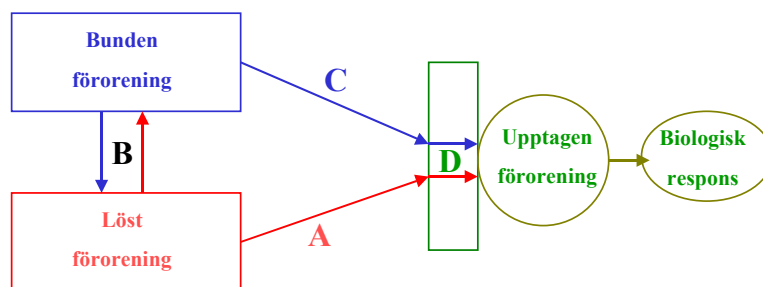
A number of reactive transport models are available that can be used to assess the risk for contaminant spreading to, for example, sensitive water bodies. These models are powerful tools. However, they have not been extensively used in Sweden. The reasons for this include: the Swedish hydrogeological conditions, the need for calibration of reactive transport models for risk assessments, problems with obtaining sufficiently good data, and a weak tradition in terms of model use and model interpretation. Two important areas of future research and development are to produce better estimates of metal adsorption in Swedish soils, and to adapt reactive transport models for risk assessments of contaminated soils.

1 Bakgrund

Under det senaste seklet har industriell aktivitet lett till lokalt starkt förorenade marker på många platser världen. En utmaning för samhället är att avgöra i vilken grad en förorenad jord förorsakar en risk för människor, djur och andra organismer samt vilka åtgärder som krävs för att reducera denna risk.

Att förstå och kvantifiera metallers markkemiska uppträdande är en central del av riskbedömningen för förorenad mark. Det gäller då inte enbart att kunna kvantifiera (med hjälp av lakteter och dylikt) i vilken grad metallen är vattenlöslig och tillgänglig för biologiskt upptag. Det gäller också att kunna förstå hur metallens markkemiska uppträdande svarar då de miljömässiga förutsättningarna förändras, t.ex. vid förändrad markanvändning. Enligt Naturvårdsverkets kvalitetsmanual för efterbehandling av förorenad mark (Naturvårdsverket, 2003) krävs en miljökonsekvensbeskrivning (MKB). I nollalternativet bör "tidsperspektivet vara hundratals till tusentals år med tyngdpunkt på de femtio första åren", dvs. en bedömning av hur riskbilden kan tänkas förändras ingår.

I riskbedömningar är det viktigt att kunna avgöra graden av exponering för föroreningen. Denna är bland annat avhängig vilken biotillgänglighet föroreningen har, dvs. hur tillgänglig den är för biologiskt upptag. En annan central fråga vid riskbedömningar är att kunna kvantifiera hur snabbt föroreningen mobiliseras och transporteras i marksystemet. Alla dessa faktorer beror till stor del på kemiska processer, till exempel adsorption/desorption och speciering (förekomstform) i markvattnet.



Figur 1.1. Processer som påverkar den biologiska responsen till en toxisk förorening i vattensystem. Se text nedan.

Figur 1.1 visar de processer som styr biotillgängligheten i vatten. De kemiska jämvikterna styr fördelningen mellan lösta och komplexbundna föroreningar (B). En löst förorening kan tränga in i ett fysiologiskt membran (D). I vilken grad detta sker beror på den kemiska specieringen i markvattnet. Vanligen är fria metalljoner betydligt mer tillgängliga för biologiskt upptag (pil A) jämfört med när metallerna förekommer som lösta komplex (pil C) med till exempel löst organiskt material (som oftast förkortas DOC).

1.1 Syfte

Syftet med denna rapport är att den ska kunna användas av konsulter, myndigheter, företag och andra utförare i samband med riskbedömningar av förorenade områden t.ex. för huvudstudier. Materialet kan också användas som stöd vid klassning av förorenad mark, ”MIFO” (Naturvårdsverket, 1999a), där riskbedömning är en viktig del. Sammanställningen kan också fungera som ”uppslagsbok” och som kurslitteratur på kurser som behandlar förorenad mark. Dessutom kan rapporten utgöra ett underlag för framtida forskningsinsatser inom området.

1.2 Problemställningar

I samband med riskbedömning använder man generella eller platsspecifika riktvärden (Naturvårdsverket, 2003). Platsspecifika riktvärden ska, åtminstone i teorin, ta bättre hänsyn till lokala förhållanden. På grund av de stora skillnaderna mellan olika jordar vad gäller dessas förmåga att fastlägga metaller är det också rimligt att riskbedömningar baseras på egenskaper för den aktuella jorden. En bedömning av den specifika jordens egenskaper kan göras med hjälp av lakteter i kombination med en prognos av de lösta metallernas dynamik i tiden och spridning i omgivningen, t.ex. genom att använda modeller.

Det finns en stark internationell trend mot en ökad användning och standardisering av lakteter för riskbedömningar. För karakterisering av avfall finns en europeisk standard, SS-ENV 12920 (CEN, 1997). Enligt standarden ska en för ändamålet passande modell användas för att överföra resultaten från lakteter till fältförhållanden. Om möjligt ska modellen valideras med fältobservationer innan slutsatser dras. Det är troligt att denna metodik, även om den ursprungligen utarbetades för avfall, kommer att användas under de nästkommande åren även i samband med platsspecifika riskbedömningar av förorenad mark. Lakteter anpassade för undersökning av jordar håller för närvarande på att utvecklas av ISO.

Lakteter ger dock inget *direkt* besked om den faktiska lakningen och spridningen till ett eventuellt skyddsvärt objekt eftersom flödesförhållandena bestäms av den lokala hydrologin. Hur t.ex. förändrad markanvändning påverkar resultatet är heller inte självklart.

Hur ska man då utnyttja lakteter och liknande metoder för att få ut så mycket information som möjligt för en riskbedömning? Ett sätt är att tillgripa modeller. Det finns, grovt sett, två olika typer av modeller vilka kan vara till hjälp, nämligen geokemiska modeller och spridningsmodeller. De geokemiska modellerna kan utnyttjas för att förstå de kemiska egenskaperna för den aktuella jorden, vilket bl.a. kan underlätta bedömningar om hur förändrad markanvändning påverkar exponeringsrisken för metallföroreningar. Spridningsmodeller används framför allt för att bedöma risken för transport till känsliga recipienter (t.ex. skyddat grundvatten eller sjöar). I den här rapporten går vi igenom de två olika typerna av modeller och ger exempel på hur de kan användas i riskbedömningen.

För att på bästa sätt kunna använda geokemiska modeller och spridningsmodeller krävs också bakgrundskunskaper i markkemi och hydrologi. Vi går därför kortfattat igenom det aktuella kunskapsläget när det gäller de markkemiska och hydro-

logiska processer som är viktiga. I ett separat kapitel (kapitel 4) presenterar vi också hur de generella riktvärdena för förorenad mark tagits fram, och vilka olika typer av modellansatser som finns för att kunna ta fram riktvärden. I kapitel 5 och 6 slutligen belyser vi hur kemiska modeller och spridningsmodeller kan användas i samband med tolkning av lakteter och spridningsbedömningar. Vår förhoppning är att vår rapport kan användas som uppslagsbok och som inspirationskälla för de som på något sätt kommer i kontakt med metaller i förorenade markområden.

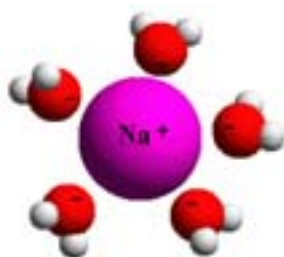
2 Metallerers markkemi

2.1 Förekomstformer i vatten

De flesta metaller i mark-, grund- och ytvatten förekommer i olika former, så som species. De kan antingen vara bundna till mycket små suspenderade partiklar (t.ex. järn(hydr)oxider, lermineral, organiskt material), eller förekomma i löst form. En uppdelning mellan löst och partikulär form av en metall görs vanligen genom en enkel membranfiltrering (0,45 µm). I mark- och grundvatten dominerar de lösta formerna starkt, medan den partikulära fraktionen kan vara av betydelse för metalltransporten i sjöar och vattendrag. Lösta metaller kan uppträda i en rad olika förekomstformer; dels som fria, hydratiserade katjoner (t.ex. Cd^{2+} , Pb^{2+}) eller anjoner (t.ex. H_2AsO_4^- , MoO_4^{2-}), dels som olika oorganiska eller organiska komplex.

2.1.1 Fria, hydratiserade joner

Vatten som lösningsmedel är unikt på flera sätt. En anledning till att fria joner är lösliga i vatten har att göra med vattnets polaritet. En vattenmolekyl utgörs av en syreatom och två väteatomer, dvs. H_2O . Syret benämns som en ligand eftersom den har ett överskott av elektroner till att börja med (O^{2-}) som den delar med vätena, som ursprungligen är vätejoner (H^+). Eftersom syreliganden är betydligt större än vätejonerna kommer den inte att helt och hållet dela med sig av elektronerna. Detta betyder att syreliganden har kvar ett visst överskott av elektroner vilket leder till en viss negativ laddning (ca 0,4 enheter), medan vätejonerna får motsvarande positiv laddning (dvs. 0,2 per vätejon). Dessutom finns vätena koncentrerade till den ena sidan av molekylen (de finns i 105o vinkel från varandra) och detta leder till att den ena sidan av vattenmolekylen får en viss positiv laddning (vilket attraherar anjoner) medan den andra sidan blir negativ (och attraherar katjoner). Vattenmolekylen fungerar som en dipol.



Figur 2.1. En löst natriumjon med sitt skal med vattenmolekyler. OBS! Egentligen är avståndet mellan natriumjonen och syreliganderna betydligt större än vad figuren antyder.

En laddad jon löser sig i vattnet genom att den utbildar svaga bindningar med vattenmolekylerna runt omkring och bildar ett ”skal”. I Figur 2.1 visas som exempel en natriumjon som omger sig av ett skal med vattenmolekyler, där den negativt laddade syresidan av vattenmolekylerna orienterar sig mot den positivt laddade natriumjonen. Detta fenomen kallas ”hydratisering” och gäller för alla lösta ämnen

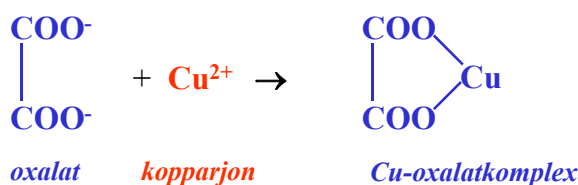
i vattnet, även om antalet vattenmolekyler i skalet skiljer sig något åt. Egentligen bör alltså en natriumjon rent kemiskt benämnas $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5^+$, men för enkelhetens skull bortser vi från vattenmolekyler i kemiska formler.

2.1.2 Lösta komplex

Vissa ämnen kan bilda lösta komplex med andra ämnen i vattnet. Till exempel kan många metaller bilda komplex med vanligt förekommande anjoner i vattnet (t.ex. hydroxid, karbonat, fluorid, sulfat, organiska syror). Metalljonen kallas i regel *centraljon* och den komplexbindande anjonen för *ligand*. Termen ”komplex” är generell och kan innebära olika typer av bindningar. Då starka kemiska bindningar förenar de ingående ämnena bildas ett *innersfärskomplex*. Ett exempel är när koppar, som i vattnet förekommer som $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, utbildar ett innersfärskomplex med en syreligand tillhörande en av vattenmolekylerna i skalet. Denna reaktion leder till att en vätejon avskiljs från syret, och vi får $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ (eller CuOH^+ som vi vanligen skriver). Vi säger att Cu^{2+} *hydrolyseras*. Flera metaller, t.ex. Cu, Pb och Hg, hydrolyseras vid högt pH.

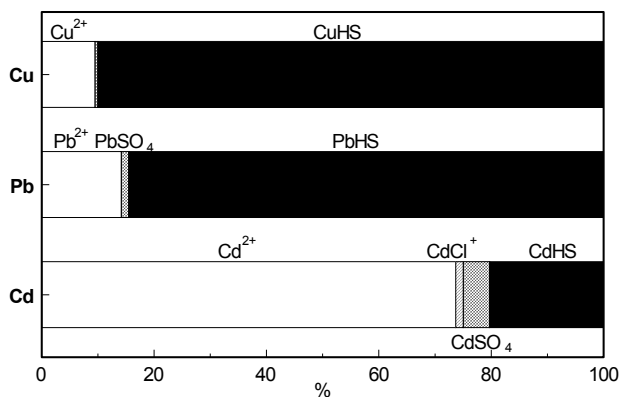
Joner kan också utbilda svagare bindningar med varandra i vattnet. Ett sådant komplex kallas ofta ett *ytersfärskomplex* (kallas ibland även för *jonpar*). I ett ytersfärskomplex finns det minst en vattenmolekyl kvar mellan de två ämnen som reagerat, vilket betyder att avståndet mellan ämnena i komplexet är betydligt större än för ett innersfärskomplex. Ett exempel på ett ytersfärskomplex är zinkkloridkomplexet ZnCl^+ , som kan vara av viss betydelse i salta miljöer. Här fungerar klorid, och inte syre, som ligand.

Sulfidjoner bildar relativt starka komplex med ett flertal metaller, t.ex. Cd, Pb, och Hg. Vidare kan många metaller bilda starka innersfärskomplex med organiska ligander. Som exempel kan nämnas koppar som bildar ett starkt komplex med oxalat. I detta komplex utbildar koppar ett komplex med två syreligander tillhöriga oxalatens två karboxylgrupper. Vi kan illustrera reaktionen så här:



Liknande typer av komplex kan även utbildas mellan metaller och s.k. *humusämnen*, vilka sannolikt är de viktigaste organiska liganderna i våra vattensystem. Dessa är högmolekylära organiska syror som i huvudsak består av delvis nedbrutet, modifierat växtmaterial. Humusämnen har i regel ett stort innehåll av karboxylgrupper ($-\text{COO}^-$, som i oxalat) men innehåller även andra typer av grupper vilka kan binda metaller ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$). Det är först under de senaste 10-20 åren vi har börjat förstå den viktiga roll humusämnen spelar för metallerens uppträdande i marken. Humusämnen kan finnas både lösta i vattnet, där de bidrar till metalltransport genom att komplexbinda metallerna, och aggregerade som partiklar, då de istället binder fast metallerna genom adsorption (se kapitel 2.2). Figur 2.2 visar ett

exempel på specieringen av Cu, Pb och Cd i ett svenskt markvatten. Det illustrerar ett vanligt fenomen, nämligen att den viktigaste typen av komplex som många metaller bildar är de med humusämnen.



Figur 2.2. Speciering av Cu, Pb och Cd vid pH 5 i markvatten från en skogsjord. Koncentrationen av löst organiskt kol var 9,8 mg C/l. CuHS, PbHS och CdHS betecknar komplex med humusämnen. Totalkoncentrationerna av Cu, Pb och Cd var 58 µg/l, 46 µg/l resp. 2,4 µg/l. Från Berggren (1989).

Man brukar ofta uppskatta koncentrationen humusämnen i vatten genom att mäta koncentrationen löst organiskt kol (DOC); detta är dock inget perfekt mått eftersom DOC även innefattar andra typer av löst organiskt kol. I många fall utgörs mellan 50 och 75 % av det lösta organiska kolet av kol i humusämnen.

2.1.3 Speciering i vatten – mät- och beräkningsmetoder

Ofta är man intresserad att kunna bestämma fördelningen mellan olika lösta former i mark- eller grundvattnet. Fördelningen, eller *specieringen*, är ofta betydelsefull för toxiciteten av metallen. Eftersom den biologiska tillgängligheten skiljer sig starkt mellan olika lösta former är det viktigt att i exempelvis en riskbedömning bestämma vilka former som dominerar. Vanligtvis är den fria hydratiserade jonen den mest tillgängliga (toxiska), vilket betyder att det vanligtvis är koncentrationen av denna som man vill kunna bestämma (se figur 1.1). Men undantag finns där andra kemiska former är de mest tillgängliga; exempelvis så tycks det oladdade komplexet HgS⁰ passera genom membranerna på de sulfatreducerande bakterier som bildar den mest toxiska kvicksilverformen metylkvicksilver (CH₃Hg⁺).

Ett annat skäl till att känna till specieringen är att det oftast bara är de fria metalljonerna, t.ex. Cu²⁺, som deltar i kemiska reaktioner. Om man är intresserad av att kunna beräkna hur starkt Cu binds i marken med hjälp av någon modell bör man först ta reda på hur mycket av det lösta Cu som man mätt upp som verkligen är Cu²⁺. För att bestämma specieringen finns i princip två olika tillvägagångssätt:

Direkt bestämning med hjälp av någon analytisk specieringsmetod

Beräkning med hjälp av kemisk jämviktsmodell

Det finns ett flertal olika specieringsmetoder att tillgå, men de flesta har det gemensamt att de är krångliga att utföra och att osäkerheterna ännu så länge är

stora, varför de mestadels endast används i forskningssammanhang. Några exempel är:

- *Jonselektiv elektrod*. Mäter koncentrationen fria metalljoner. Lämplig speciellt för Cu^{2+} , men kan även användas för t.ex. Cd^{2+} . För de flesta metalljoner saknas dock tillräckligt känsliga elektroder.
- *Katjonbytesmembran* (detta är egentligen en grupp metoder). Även här mäts koncentrationen fria metalljoner. Kan i princip användas för att mäta alla fria katjoner, dvs. de flesta metalljoner. Principen bygger på att man har ett negativt laddat membran till vilket endast den fria, hydratiserade metallkatjonen binder. Humuskomplexen har en negativ nettoladdning.
- *DGT* (diffuse gradients in thin films). Här ackumuleras den form av ämnet man är intresserad av på en katjon- eller anjonbytare som appliceras bakom en vattengel. Kan användas för de flesta metaller.
- *Pulspolarografi* (DPASV och DPCSV). Även denna metod kan användas för ett antal metaller. Nackdelen är att kinetiskt labila komplex hinner dissociera. Man har även sett att lösta humusämnen kan störa mätningen.

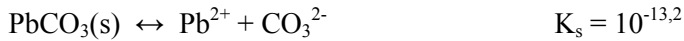
Man kan också beräkna den förväntade specieringen genom att använda sig av jämvikter (beskrivs i bilaga 1). I praktiken använder man sig av geokemiska modeller för att förenkla beräkningarna. När det gäller komplexbildning till humusämnen finns speciella modeller, som t.ex. WHAM, NICA-Donnan eller SHM, som finns inlagda i några av de programpaket som finns. Mer om detta finns beskrivet i kapitel 5. När man räknar på jämvikter bör man vara medveten om att jämviktskonstanter m.m. som man använder i beräkningarna kan vara osäkra. Ytterligare en osäkerhet är att det ibland kan vara svårt att veta om all den metall som man mäter verkligen är löst; visserligen säger man ofta att filtrering genom $0,45 \mu\text{m}$ ger den lösta fraktionen, men i verkligheten finns det små kolloider (dvs. partiklar $< 0,45 \mu\text{m}$) som tar sig igenom filtret.

2.2 Metaller's bindning i mark

Metaller färdas långsammare än vattnet på sin väg genom marken vidare till grund- och ytvatten. Det beror på att de "fastnar" på vägen. De viktigaste kemiska mekanismerna är *utfällning* och *adsorption*. Olika metaller har olika stor benägenhet att bindas i marken. Utfällda metaller kan så småningom *lösas upp*, och adsorberade metaller *desorberas*, så att markvattnet får förhöjda metallhalter lång tid efter det att tillförseln uppströms ifrån har upphört. För många metaller avgör markens redoxförhållanden vilken form av metallen som förekommer och eftersom olika redoxformer ofta har mycket olika benägenhet att adsorberas eller utfällas kan redoxförhållandena ha mycket stor betydelse för hur snabbt metallen färdas genom jorden. I det här kapitlet ger vi därför en kort orientering om utfällning, adsorption och redoxförhållanden. I bilaga 3 ger vi en mer utförlig beskrivning av 17 olika metaller's markkemi.

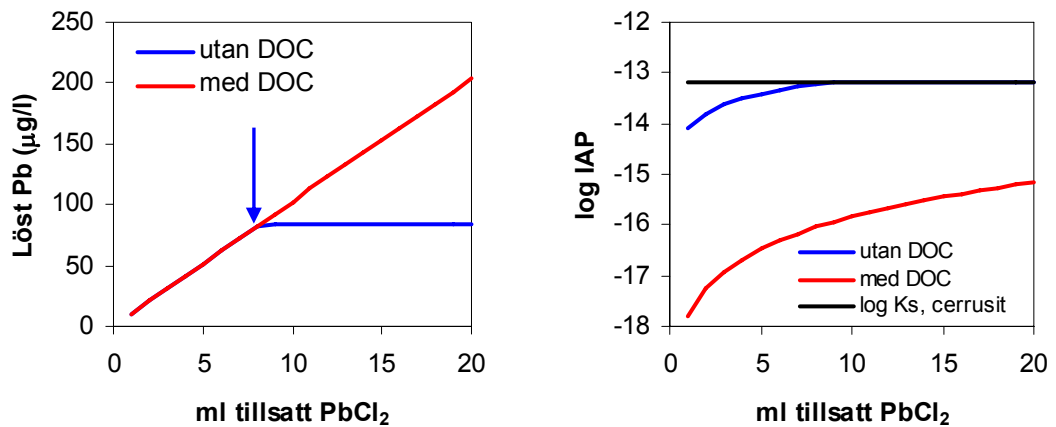
2.2.1 Utfällning – kemiska principer

En utfällning kan bildas då de ingående jonerna förekommer i tillräckligt höga koncentrationer i markvattnet. Vi kan exemplifiera detta med reaktionen för cerrusit (även kallat blykarbonat), som är en vanlig utfällning vid t.ex. skjutbanor:



Konstanten K_s är den s.k. löslighetsprodukten för cerrusit. Hur den definieras finns beskriven i bilaga 1. Löslighetsprodukten visar koncentrationerna av bly och karbonat i jämvikt med cerrusit. Produkten av bly- och karbonatjoner i vattnet (kallad *jonaktivitetsprodukt* eller *IAP*) måste vara lika med eller högre än löslighetsprodukten för att cerrusit ska bildas. Det innebär t.ex. att cerrusit oftast inte finns i sura jordar eftersom karbonatkoncentrationerna är låga där. En utfällning kan alltså reglera koncentrationen av den *fria metalljonen* (t.ex. Pb^{2+}) till en viss nivå, som inte överskrids. Den totala koncentrationen påverkas dock också av andra ämnen i vattnet som bildar komplex med blyet så att detta överförs från Pb^{2+} till ett löst komplex, se kap. 2.1. Till exempel bildar organiska syror starka komplex med många metaller. Ju högre koncentration DOC (löst organiskt kol) i vattnet, desto högre blir därför blykoncentrationen i jämvikt med cerrusit. En hög DOC-koncentration motverkar alltså bildningen av utfällningar i marken.

I figur 2.3 illustrerar vi detta med hjälp av en simulering för vad som händer när vi stegvis tillsätter en blykloridlösning till ett vatten som befinner sig i jämvikt med atmosfärens koldioxidtryck och där $\text{pH} = 7,8$. Så länge lösningen är undermättad mot cerrusit ökar blykoncentrationen stadigt med ökande tillsats av bly. När mättnad inträder, dvs. då $\text{IAP} = K_s$ och cerrusit börjar fällas ut, då planar blykoncentrationen ut. Allt nytt bly vi tillför kommer då att fällas ut som cerrusit. Vad händer istället om vattnet dessutom innehåller 2 mg/L DOC? Som figuren visar uppnås inte mättnad ens efter 20 ml tillsatt blykloridlösning; cerrusit bildas alltså inte.



Figur 2.3. Utfällning av bly i då 1 l vatten vid pH 7,8 titreras med en lösning bestående av 50 µmol/l Pb, och då karbonatkoncentrationen är i jämvikt med atmosfärens koldioxid. Den blå linjen visar blykoncentration och IAP då inget DOC finns i vattnet (blå pilen visar då cerrusit börjar fällas ut). Den röda linjen visar läget då även 2 mg/l DOC med, vilket gör att cerrusit inte fälls ut under simuleringen.

När en utfällning väl bildats och tillförseln av metallen upphört, då kommer utfällningen att lösas upp. Så länge utfällningen finns kvar och inte helt löses upp, kan den upprätthålla höga koncentrationer av de ämnen som ingår i utfällningen. T.ex. då cerrusit löses upp, förväntar man sig enligt jämvikten att blykoncentrationen ges av löslighetsprodukten (i verkligheten blir den sannolikt något lägre eftersom jämvikt sällan hinner uppnås). För att avgöra om en metalls löslighet kan styras av någon utfällning finns i princip två vägar att gå:

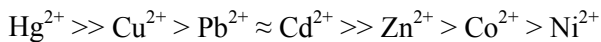
- *Identifiering av mineralfaser. Röntgendiffraktion och IR-spektroskopi* är två vanliga metoder för att direkt identifiera utfällningar i ett jordprov. Det finns dock två uppenbara nackdelar med dessa metoder; a) endast de utfällningar som ackumulerats i stor mängd är möjliga att identifiera, och b) ofta är det bara kristallina utfällningar som är lätta att identifiera. Många utfällningar som bildas i förorenad mark är dock okristallina. En potentiellt bättre metod för identifiering av utfällningar och andra faser i förorenad jord är *röntgenspektroskopi*, som möjliggjorts av utbyggnaden av synkrotroner runt om i världen (i Sverige finns en sådan anläggning i Lund). Två röntgenspektroskopiska metoder benämns EXAFS med vars hjälp man studerar bindningsmiljön på molekylär nivå och XANES, som kan användas för att belysa ämnens oxidationstillstånd. Tolkningen av de resultat som erhålls är en komplicerad process, varför röntgenspektroskopi ännu mest används inom forskningen.
- *Geokemisk modellering.* För denna metod behövs tillgång till uppmätta koncentrationer av de aktuella ämnena i det aktuella mark- eller grundvattnet, samt information om de kemiska förhållandena, som t.ex. pH och koncentrationen DOC. Man tillämpar sedan en geokemisk modell som Visual MINTEQ för att omvandla uppmätta koncentrationer till aktivite-

ter. Om produkterna av jonernas koncentrationer (eller egentligen aktiviteter, se bilaga 1) är ungefär lika stor som löslighetsprodukten, då indikerar detta att utfällningen kan reglera markvattnets koncentration av metallen. Detta ges av det s.k. *mättnadsindex* (SI) som finns definierat i bilaga 1.

2.2.2 Viktigare grupper av utfällningar

SULFIDER

I syrefria, reducerande, miljöer, är bildning av sulfid en mycket viktig ”fälla” för många tungmetaller. Flera sulfider är ytterst svårlösliga och binder därför fast metallen effektivt, så länge som den reducerande miljön upprätthålls. Om syre tränger in i materialet löses dock sulfiderna lätt upp. Man kan rangordna olika metallers relativa förmåga att bilda sulfider utifrån deras löslighetsprodukt:



Även arsenik och molybden kan i viss utsträckning bilda sulfider.

KARBONATER

För att karbonater ska kunna bildas, krävs att det finns tillräckligt mycket fria karbonatjoner i markvattnet. Detta inträffar bara vid höga pH-värden (över ca pH 7) eftersom karbonat går över till bikarbonat och kolsyra vid lägre pH. Ytterligare en faktor är koldioxidtrycket i marken – ju högre koldioxidtryck desto lättare bildas karbonater. En viktig representant för gruppen är cerrusit (PbCO_3), som vi berörde ovan. En del andra tungmetaller som t.ex. Cd, Zn och Cu kan också bilda karbonater, speciellt i de fall kalcit (CaCO_3) också finns närvarande i jorden; kalcit har visat sig underlätta bildandet av många metallkarbonater.

OXIDER OCH HYDROXIDER

Bildningen av oxider och hydroxider kräver en hög koncentration hydroxidjoner. Det betyder att pH måste vara högt. Trevärd krom, krom(III), bildar lätt hydroxider, gärna tillsammans med järn, då $\text{pH} > 5$. Vattenlösligheten av krom(III) i jämvikt med kromhydroxid är dock mycket starkt beroende av halten DOC. Av andra metaller så är det främst Cu och Pb som bildar renodlade oxider/hydroxider, men då ska pH vara > 8 . Nickel och zink kan förutom hydroxider även bilda en särskild typ av utfällningar, s.k. *dubbellagrade hydroxider (LDH:er)*, där även aluminium ingår. Även dessa tros förekomma i jordar som förorenats med dessa metaller då pH är högre än ca 7-8.

SULFATER OCH FOSFATER

Om markvattnet av någon anledning innehåller höga sulfatkoncentrationer (t.ex. som en följd av sulfidvittring) finns en del sulfatmineral som kan bildas. Exempel på dessa är anglesit, PbSO_4 , och barit, BaSO_4 . Dessa är dock i förhållande till andra

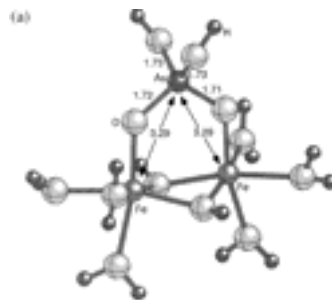
mineral ganska lösliga varför det krävs höga koncentrationer metaller för att överhuvud taget bilda dem. De löses upp snabbt då metallföreningen upphört. Bly kan bilda svårlösliga fosfatutfällningar, t.ex. pyromorfit, $Pb_5(PO_4)_3Cl$. Detta kan vara en viktig utfällning då $pH > ca 7$ och markvattnet innehåller en del löst fosfat. Fosforgödsling av blyförorenad mark har t.o.m. föreslagits som en metod för att stabilisera blyet. Problemet är att närvaro av organiskt material kan förhindra bildning av pyromorfit.

Sammanfattningsvis – utfällning kan vara viktigt för många metaller, speciellt under två typer av förhållanden: reducerande miljö, som leder till sulfidbildning, och högt pH, som kan leda till bildning av oxider/hydroxider och karbonater. En hög DOC-koncentration i markvattnet motverkar dock utfällning.

2.2.3 Metaller adsorption – kemiska principer

Adsorption innebär att ett löst ämne fastnar på en yta i marken. Processen innebär att det råder ett jämviktsförhållande mellan den lösta koncentrationen av ämnet och den ytbundna mängden. Då metallen lossnar kallas processen *desorption*; detta är egentligen bara andra sidan av samma mynt eftersom jämvikten hela tiden upprätthålls. I texten framgent benämner vi därför processen enbart som adsorption. Det finns flera olika mekanismer som är inblandade. Två viktiga sådana är *jonbyte* och *ytkomplexbildning*. Jonbyte innebär att en löst katjon binds elektrostatiskt till en negativt laddad yta, som utbildas på t.ex. lermineral och humusämnen. Denna mekanism är viktig för vissa vanliga ämnen som t.ex. kalcium och magnesium. För de metaller vi behandlar här, är dock ytkomplexbildning en betydligt viktigare process. Den utspelar sig på vissa jordpartiklarnas ytor; dit hör ytorna på oxider samt humusämnen, som är naturligt förekommande i jorden.

Joner har i olika hög grad en strävan att bilda ytkomplex. Många katjoner kan bilda komplex med syret i hydroxylgrupper (OH) på partikelytor, eller karboxylgrupper (COOH) i humusämnen varför de lätt adsorberas till ytor med sådana grupper. Även Mn-oxider, där dessa förekommer, kan binda katjoner. Många anjoner bildar däremot ytkomplex på oxidtytor med Fe och Al. Ytkomplexbildning underlättas avsevärt om ytan är av motsatt laddning, medan den ofta omöjliggörs då ytan är av samma laddning. Figur 2.4 visar ett exempel på ett ytkomplex där en arsenatjon har bildat ett ytkomplex med en järnoxidyta; som figuren visar binder arsenat till två järnatomer.



Figur 2.4. Ytkomplex av arsenat på järnoxid. Från Sherman & Randall (2003).

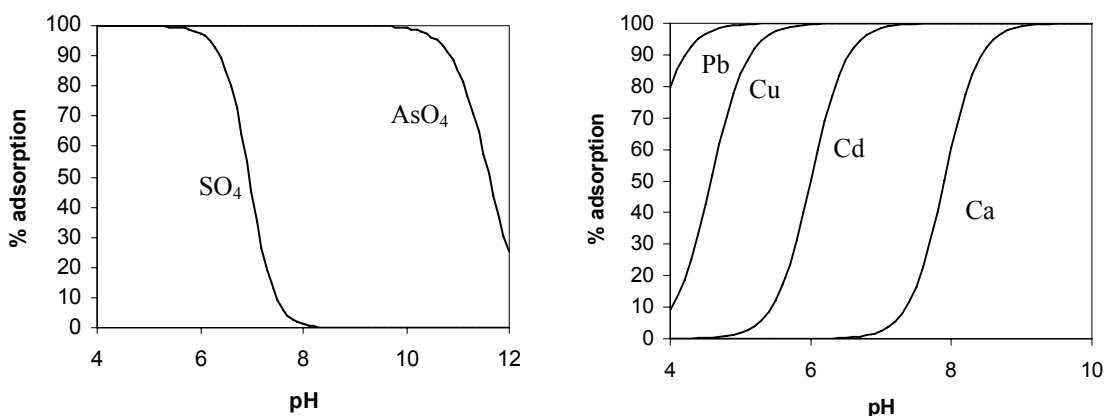
Tabell 2.1 Grad av adsorption vid pH 6 för tre ämnen till olika ytor

Typ av yta	Adsorption av kalcium	Adsorption av koppar	Adsorption av arsenat
Fe / Al-oxid	0	++	++++
Mn-oxid	+	++++	++
Humusämnen	++	++++	0

Tabell 2.1 visar hur starkt två katjoner (kalcium och koppar) och en anjon (arsenat), adsorberas till olika ytor vid pH 6. Skillnaden mellan kalcium och koppar beror på koppar i motsats till kalcium har förmågan att bilda starka ytkomplex. Det är viktigt att komma ihåg att adsorptionen är pH-beroende – katjoner adsorberas starkare vid högre pH-värden medan det omvända förhållandet gäller för anjoner.

2.2.4 Adsorptionens beroende av pH och konkurrens

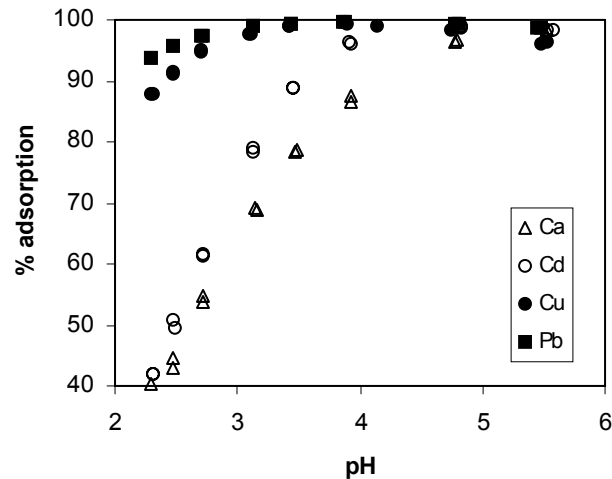
Den enskilt viktigaste faktorn som styr adsorption av metaller är alltså pH-värdet. En stor del av partiklarnas laddning är nämligen pH-beroende, och därför är den elektrostatiska attraktionen mellan ytan och metalljonerna olika stor vid olika pH.



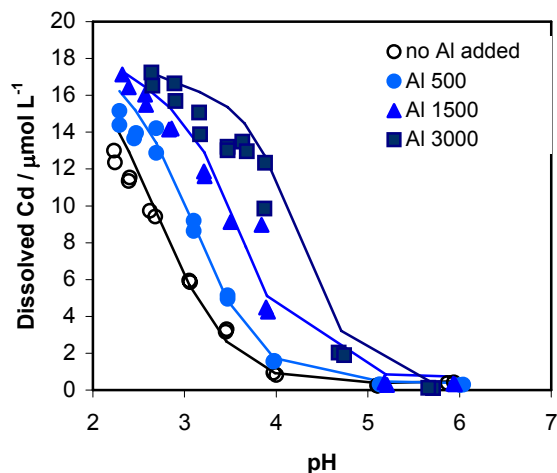
Figur 2.5. Adsorptionens beroende av pH för (vänster): fosfat (PO_4) och sulfat (SO_4), och; (höger) bly (Pb), koppar (Cu), kadmium (Cd) och kalcium (Ca), då en mycket liten mängd av jonen tillsätts en järnoxidyta. Jonstyrkan $I = 0,01$ M.

I Figur 2.5 visas hur adsorptionen till en järnoxidyta beror av pH för några utvalda joner. För anjonerna arsenat och sulfat är adsorptionen mest effektiv vid lågt pH. Som synes adsorberas arsenat mycket starkare än sulfat. Det beror på att arsenat bildar mycket starka ytkomplex med Fe, medan sulfat bildar rätt så svaga ytkomplex. Arsenik, speciellt då detta ämne förekommer som arsenat, binds därför mycket starkt i jorden. Sulfat däremot binds inte starkt, utan transporteras i regel ganska snabbt genom den. Motsvarigheterna till arsenat för de ”katjoniska” metallerna är koppar och bly som bildar starka ytkomplex med oxidtytor. Kadmium bildar däremot ganska svaga ytkomplex med Fe-oxid och löses lätt upp i vattnet om pH blir lågt. Kalcium bildar endast mycket svaga ytkomplex, och binds knappt alls till Fe-oxid vid $pH < 7$ (dock binds kalcium ganska starkt i marken även vid lägre pH-värden genom jonbyte till lermineral och humusämnen).

Humusämnen kan binda metallkationer vid lägre pH än järnoxidytorn, och är därför en viktigare "metallfälla" i de flesta jordar. Figur 2.6 visar den procentuella adsorptionen då en låg koncentration metaller tillsätts ett mårskikt som innehåller nästan enbart humusämnen. Om man jämför Figur 2.5 och 2.6 så ser man att humusämnen binder samma andel metall vid ett pH som är fyra enheter lägre jämfört med för järnoxidytorna. Figur 2.6 visar också ett annat fenomen: vid högt pH blir adsorptionen till humus mindre effektiv igen; detta beror på ökad löslighet av humusämnen, som då "tar metallerna med sig" ut i lösningen. Rena humusämnen kan binda små mängder av metaller, speciellt Cu och Hg, extremt hårt! Det beror på att humusen innehåller en liten mängd starkt komplexbindande grupper (t.ex. svavelgrupper). Läckaget av Cu och Hg från mark- till vattensystem har visat sig ha ett starkt samband med DOC, eftersom koncentrationen organiskt komplexbundet Cu och Hg vida överstiger koncentrationerna av andra former. Ju högre mängder löst organiskt kol som transporteras ut från marken, desto mer Cu och Hg lakas ut.



Figur 2.6. Adsorptionens beroende av pH för några kationer, då dessa tillsatts ett mårskikt (O-horisont) från Risbergshöjden, Bergslagen.



Figur 2.7. Den lösta koncentrationen Cd som en funktion av pH för ett märsiktigt till vilket 0, 500, 1500 och 3000 μM $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ hade tillsatts. Till alla prover hade tillsatts 19 μM Cd. Linjerna är modellanpassningar med en humuskomplexmodell (se kap 2.3).

De flesta jordar innehåller en viss mängd humusämnen. Man skulle kunna tro att adsorptionen av en metall vore proportionell mot hur mycket humus som finns i den. Detta stämmer dock oftast inte. En viktig orsak till detta är att olika jordar innehåller olika mycket *konkurrerande joner*. Det rör sig främst om kalcium och aluminium, vanliga ämnen i marken, som också har stor förmåga att adsorberas till samma ytor. En hög koncentration kalcium eller aluminium kan betyda en avsevärt lägre grad av adsorption. Figur 2.7 visar resultat från ett experiment där adsorptionen av Cd studerades som en funktion av mängden Al i jorden. Det pH där 50 % Cd-adsorption uppnås ändrades från 2,8 till 4,2 då en stor mängd Al tillsattes. På ungefär motsvarande sätt försämras adsorptionen av en anjon, t.ex. arsenat, då jorden innehåller mycket fosfat och organiska syror, viktiga konkurrenter på oxidytorna.

På samma sätt som för utfällningsreaktioner påverkas adsorptionen starkt av DOC-koncentrationen i markvattnet. Ju högre DOC, desto sämre adsorption (och alltså större desorption), eftersom metallerna då i större grad komplexbinds till det lösta organiska materialet.

Sammanfattningsvis – adsorption av metaller äger rum på oxidytorna och humusämnen i marken. Adsorptionen är starkt pH-beroende; anjoner binds bäst vid lågt pH och katjoner vid högt pH. Konkurrens från andra ämnen i marken har i praktiken stor betydelse för hur mycket av metallen som är löslig i vattnet.

2.2.5 Redoxprocesser

En redoxprocess innebär en överföring av elektroner mellan ämnen. Det sker en oxidation som är elektronavgivande och en reduktion som är elektronupptagande. De viktigaste naturligt förekommande ämnena som deltar i redoxreaktioner är syre, kol, kväve, svavel, mangan och järn. I förorenade jordar kan även t.ex. arsenik, krom, svavel och kvicksilver delta i redoxprocesser.

Förändringen i redoxstatus i en jord kan ha mycket stor betydelse för ämnens frigörelse och transport. Arsenik har tendens att bindas till järnoxider genom adsorption, om järnet reduceras frigörs samtidigt arsenik och blir lätttröligt. Många tungmetaller faller ut eller adsorberas på järnoxiders yta.

Den elektriska spänningsskillnaden eller redoxpotentialen E_H kan ses som ett mått på drivkraften för reaktionen. Varje delreaktion har en standardpotential som är relaterad till vätgas-vätejonelektroden för vilken standardpotentialen definieras som 0. Standardpotentialen brukar betecknas med E^0_H där H anger att potentialen relateras till väteelektroden. Tabeller för delreaktionernas standardpotentialer vid 25° C finns i all grundläggande litteratur om redoxprocesser.

En hög elektropotential tyder på att den oxiderade formen förekommer av ett ämne, vilken kan acceptera elektroner och reduceras. En låg elektropotential betyder att den reducerande formen förekommer och gärna donerar elektroner. Många redoxreaktioner är mycket långsamma och måste påskyndas med hjälp av bakterier. Bakterierna använder den energi som frigörs vid reaktionen. Olika bakterietyper är specialiserade på olika typer av redoxreaktioner.

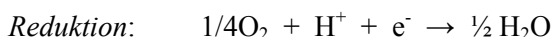
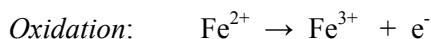
Förutom redoxpotentialen E_H är ett vanligt begrepp p_e , som är relaterat till E_H , se bilaga 1 för definitioner.

DELREAKTIONER OCH PE-PH DIAGRAM

I alla redoxreaktioner pågår en reduktion och en oxidation samtidigt; elektroner som avges i en reaktion måste alltid tas upp i en annan. Ett exempel på en redoxreaktion är när grundvatten som har transporterats under reducerande förhållanden och har höga halter av järn strömmar ut ur marken och syresätts.



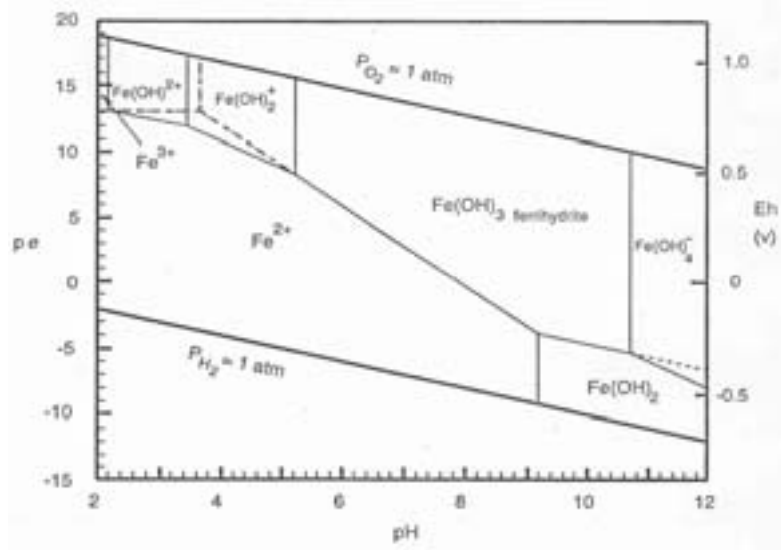
Reaktionen kan delas upp i två delreaktioner, en är en oxidation och en reduktion:



Fe^{3+} reagerar vidare och bildar oxider och hydroxider i fast fas som kan observeras som roströda utfällningar i bäckbottnar eller i rostjorden i podsoler.



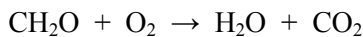
Från formlerna ovan framgår att redoxprocessers jämviktsläge påverkas av pH, eftersom vätejoner är inblandade i reaktionen. Så kallade p_e -pH diagram (eller E_H -pH-diagram) används ibland för att illustrera de dominerande förekomstformerna av redoxkänsliga ämnen vid olika förhållanden, se Figur 2.8. Observera att dessa diagram vanligen enbart inkluderar de oorganiska förekomstformerna av ett ämne. För de ämnen som har stor tendens att bindas till organiskt material blir denna typ av diagram missvisande. Dessutom är linjernas placering i diagrammet beroende av vilken totalkoncentration ett ämne har i vattnet.



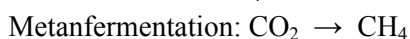
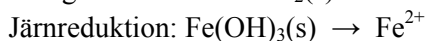
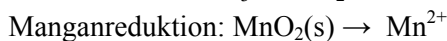
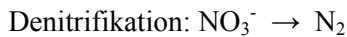
Figur 2.8. Exempel på pe-pH-diagram som visar de dominerande formerna av järn vid olika värden på pH och pe. De tjocka heldragna diagonala linjerna är vattnets stabilitetsgränser jämfört med vätgas och syrgas.

REDOXSEKVENSER

Det oxiderande ämnet är ofta organiskt material som använder syre som elektron-acceptor:



Vid vattenmättnad kan bristen på syre resultera i en sekvens av redoxreaktioner där andra elektronacceptorer än syre kan användas:



När allt nitrat har förbrukats startar upplösningen av mangan osv. enligt ovanstående sekvens. I verkligheten kan dock flera redoxprocesser ske samtidigt och det förekommer överlappningar i ovanstående serie eftersom jämvikt sällan förekommer i naturen.

BESTÄMNING AV REDOXPOTENTIALEN

Eftersom redoxpotentialen är viktig för vilka reaktioner som sker i en mark eller i ett vatten finns ett stort intresse av att få ett värde på den. Men tyvärr är det av flera orsaker svårt att få ett tillförlitligt värde vid mätning av redoxpotentialen och spridningen i värdena är mycket stor. Vid mätningen används en voltmeter, en mätelektrod och en referenselektrod. Standardpotentialerna för delreaktionerna anges i relation till väteelektroden. Men eftersom den inte är så praktisk att använda använder man en annan referenselektrod t.ex. en kalomelektrod som har en definierad potential till vätgaselektroden. Själva mätelektroden är ofta en platinaelektrod.

Mätelektroden och referenselektroden stoppas ned i en lösning av jorden eller i vatten och potentialen avläses. För att få redoxpotentialen i relation till väteelektroden får man korrigera det erhållna mätvärdet med referenselektroden. Några viktiga orsaker till varför det är svårt att få ett tillförlitligt värde för redoxpotentialen är:

- För låg koncentration av ämnena
- Redoxparen är inte i jämvikt
- Långsamma reaktioner, det gäller speciellt reaktioner där flera elektroner är involverade
- Marken är heterogen, dvs. redoxpotentialen kan skilja sig åt en hel del beroende på exakt provtagningsplats
- Man mäter en ”blandpotential” eftersom flera redoxreaktioner pågår samtidigt

För att få en tillförlitlig potential krävs att ett redoxpar är dominerande i systemet. I syrerika miljöer försvåras mätningen eftersom elektroderna mäter på syret som finns i stort överskott. I reducerande miljöer kan utfällningar på elektroden påverka mätresultatet. En ytterligare faktor att beakta är att syre introduceras i systemet tillsammans med elektroden och man måste därför vänta tills syret har förbrukats innan mätningen startar.

Ofta använder man kemiska analysdata för att få en grov uppskattning av redoxförhållandena. Järn utgör en god indikator eftersom höga halter av järn i grundvatten avslöjar reducerande förhållanden. I ett arsenikförorenat område indikerar höga Fe- halter i grundvattnet att As-läckage kan förväntas på sikt. Järnanalys är både billiga och lätta att utföra och kan alltså användas vid en riskbedömning. En mer omfattande modell presenteras av Naturvårdsverket (Naturvårdsverket, 1999b), där man använder förhållandena mellan Fe, Mn och sulfat (SO₄) som en indikator på ett vattens redoxstatus enligt en femgradig skala. Dessa tre ämnen förekommer i de flesta vatten och är lätta att analysera.

2.3 Uppskattning av metallers lakbarhet och speciering

Man har länge varit medveten om att totalhalten av en metallförening ger en ganska dålig (för att inte säga usel) bild av hur stor miljömässig risk metallen medför. En stor del av metallen är, som beskrevs ovan, bunden i marken och därför inte tillgänglig för vare sig biologiskt upptag eller läckage till vatten, åtminstone inte på kort sikt. Dessutom inkluderar totalhalten nästan alltid ett mer eller mindre stort bidrag från metaller inbundna i jordens egna primära mineral. Av de här anledningarna är det intressant att kunna avgöra hur stor del av metallen som kan lösas i vattnet på kort eller medellång sikt, och som därför skulle kunna vara lakbar (och samtidigt tillgänglig för biologiskt upptag). Det är viktigt inte minst i samband med platsspecifika riskbedömningar. Det finns i princip två olika angreppssätt vilka vi redogör för här, nämligen

- Kvalitativ utvärdering med hjälp av *sekventiella extraktioner*
- Kvantitativ utvärdering genom *enstegsextraktioner* i kombination med *lakteter* och kanske även någon form av *kemisk-fysikalisk modellering*

De sekventiella extraktionerna blev populära på 1980- och 1990-talet efter det att kanadensaren André Tessier 1979 föreslog en metodik som utgick från att man stegvis använde starkare och starkare extraktionsmedel (= lakvätskor) för att lösa ut metaller från jorden eller sedimentet. Avsikten var att man kan skulle kunna få en uppfattning både om *hur starkt* och *på vilket sätt* metallerna är bundna. Lakteter, å andra sidan, började användas först under sent 1990-tal för att karaktärisera möjligt metalläckage från avfall. Dessas användning för att bedöma metaller laktbarhet i jord, samt eventuell standardisering, är just nu föremål för diskussioner runt om i världen. Det bör påpekas att även om lakteter är nytt som begrepp har liknande metodik länge använts av markvetare i försök att beskriva ämnens (miljögifter såväl som näringsämnen) uppträdande i mark, men då med beteckningar som kolonnförsök och skakförsök.

2.3.1 Sekventiella extraktioner

När man använder sekventiella extraktioner utgår man från en viss mängd jord, som man sedan successivt utsätter för olika extraktionsmedel. Efter varje steg i extraktionen centrifugeras jorden och den centrifugerade vätskan hälls av och analyseras. Tabell 2.2 listar två exempel på sekventiella extraktionsscheman. Det ena är det ursprungliga schemat som föreslogs av Tessier. Det andra är ett förslag till EU-standardiserad metod som ursprungligen utarbetades av dåvarande BCR (nuvarande EC Standards, Measurement and Testing Programme), och som senare modifierats. För båda dessa scheman används 1 g torkad jord.

Tessier och hans kollegor var inte bara intresserade av att beskriva hur starkt metallerna bundits i jorden, utan även att med extraktionernas hjälp kunna bedöma på vilket sätt metallerna förekommer. Det har dock visat sig vara svårt att undvika stora överlappningar, och många har riktat stark kritik mot Tessier's schema. Till att börja med visade det sig snart att natriumacetat, som Tessier använde för den karbonatbundna fraktionen, dels inte löser upp alla karbonatbundna metaller, och dels istället löser upp en del metaller som är antingen oxidbundna eller organiskt bundna. Detta steg har därför tagits bort i senare scheman, t.ex. i BCR-schemat, som är det som sannolikt är det bäst utvärderade schemat idag. Det finns dock åtskilliga frågetecken kvar som gör att det är tveksamt att använda sekventiella extraktioner för att tolka vilka förekomstformer metaller finns i. Två exempel:

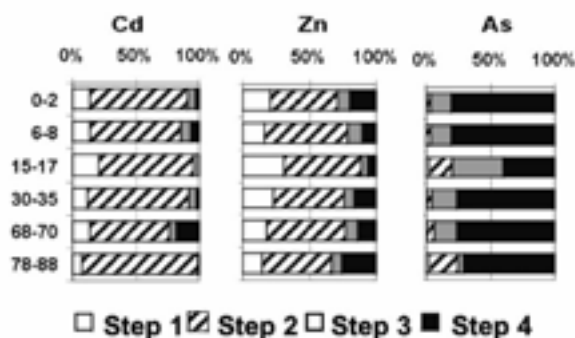
- Organiskt komplexbundna metaller extraheras till stor del sannolikt redan i den s.k. oxidbundna fraktionen, eftersom denna extraktion genomförs under starkt sura förhållanden.
- Metaller som bundits som sulfider och karbonater kan hamna i flera olika fraktioner, beroende på löslighetsprodukt och utfällningarnas kristallinitet.

De här problemen gör att man i den senaste versionen av BCR-schemat har övergått till att benämna fraktionerna enbart som nummer, vilket framgår av Tabell 2.2. Det görs alltså längre inget försök till tolkning om på vilket sätt metallerna binds. Metoden används i stället enbart som en indikation på metallers lakbarhet; ju större andel som extraheras i de tidiga fraktionerna, desto större är lakbarheten.

Tabell 2.2. Två exempel på scheman för sekventiella extraktioner av metallkationer i jordprover. De angivna volymerna gäller för 1 g jord.

Schema enligt Tessier m.fl. (1979)	Schema enligt BCR, med modifieringar (Rauret m.fl., 1999).
<p>Utbytbart. 1 M MgCl₂. 8 ml tillsätts, suspensionen skakas i 1 h.</p> <p>Karbonatbundet. 1 M CH₃COONa (pH 5). 8 ml tillsätts, suspensionen skakas i 5 h.</p> <p>Bundet till Fe- och Mn-oxider. 0,04 M NH₂OH.HCl + 25 % CH₃COOH. 20 ml tillsätts, suspensionen jämviktas i 6 h vid 96°C.</p> <p>Bundet till organiskt material. 5,5 M H₂O₂ + 0,0075 M HNO₃. 8 ml tillsätts, suspensionen jämviktas i 5 h vid 96°C. Efter kylning tillsätts 5 ml 3,2 M NH₄OAc + 20 % HNO₃, skakning i 30 min.</p> <p>Residual. Konc. HF:HClO₄. Uppslutning i flera omgångar.</p>	<p>Fraktion 1. 0,11 M CH₃COOH. 40 ml tillsätts, suspensionen skakas i 16 h.</p> <p>Fraktion 2. 0,5 M NH₂OH.HCl + 2 M HNO₃. 40 ml tillsätts, suspensionen skakas i 16 h.</p> <p>Fraktion 3. 8,8 M H₂O₂. 10 ml tillsätts, suspensionen skakas lätt i 1 h, uppsluts vid 80°C i ytterligare 1 h, centrifugering och upprepning av uppslutning 1 gång. Efter kylning tillsätts 50 ml 1 M NH₄OAc (justerat till pH 2 med HNO₃), skakning i 16 h.</p> <p>Fraktion 4. Aqua regia (konc. 1:1 HNO₃:HCl), enligt ISO 11466-standard.</p>

I Figur 2.9 illustreras BCR-metoden med hjälp av resultat för en sedimentprofil från en belgisk å. Det mesta av Cd och Zn hamnade i fraktion 2. Att så lite Cd och Zn (< 20 %) fanns i fraktion 4 tyder på att det mesta av metallerna i detta fall var potentiellt lakbart och bundet till ytor i sedimentet (oxider och organiskt material).



Figur 2.9. Exempel på sekventiella extraktionsresultat för Cd, Zn och As enligt BCR-schemat (från Cappuyns & Swennen, 2004).

För anjoner, som t.ex. arsenik-anjonerna arsenat och arsenit, har BCR-schemat ifrågasatts. Som Figur 2.9 visar hamnar det mesta av arseniken i fraktion 4, vilket skulle tyda på att As till största delen är olösligt och förekommer i primära mineral. Detta är förmodligen missvisande; det har nämligen visats att de lösningar som används för fraktion 2 och 3 är ganska ineffektiva när det gäller att lösa upp As som adsorberats till oxider. Därför fås mer rättvisande extraktionsresultat med

andra metoder som är speciellt utformade för anjoner. Det idag mest använda extraktionsschemat för arsenik är det som utarbetats av Wenzel och som visas i Tabell 2.3. Även för antimon (Sb), molybden (Mo), selen (Se), vanadin (V) och volfram (W) torde Wenzel's extraktionsschema ge en bättre uppfattning om hur starkt metallerna är bundna i marken.

**Tabell 2.3. Wenzel's extraktionsschema för arsenik (från Wenzel m.fl. 2001).
Gäller för 1 g jord.**

Fraktion 1. 0,05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. 25 ml tillsätts, suspensionen skakas i 4 h.
Fraktion 2. 0,05 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. 25 ml tillsätts, suspensionen skakas i 16 h.
Fraktion 3. 0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3,2). 25 ml tillsätts, suspensionen skakas i 4 h i mörker. Efter centrifugering, sköljning med ytterligare 12,5 ml oxalatlösning under 10 min i mörker.
Fraktion 4. 0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3,2). 25 ml tillsätts, suspensionen jämviktas i 30 min vid 96°C i ljus. Efter centrifugering, sköljning med ytterligare 12,5 ml oxalatlösning under 10 min i mörker.
Fraktion 5. Konc. $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. 50 ml tillsätts, uppslutning i mikrovågsugn.

En nackdel med sekventiella extraktioner är att de inte kan användas för att uppskatta hur stor mängd av metallen som är löslig i markvattnet på kort sikt. Det är därför vi valt att betrakta användningen av extraktionerna som en *kvalitativ* metod. Det huvudsakliga syftet med sekventiella extraktioner är i stället att *jämföra metallers långsiktiga lakbarhet* i olika jordar. Metoden förutsätter naturligtvis att ett insamlat datamaterial finns som man kan jämföra med. Rätt använd, och med ett bra jämförelsematerial, kan en sekventiell extraktionsmetod vara ett värdefullt verktyg för att uppskatta metallers långsiktiga lakbarhet i mark.

2.3.2 Enstegsextraktioner för att uppskatta potentiellt lakbar mängd metall

Begreppet enstegsextraktioner innebär att man utsätter jordprovet för extraktion med endast *en* lösning (dvs. inte flera olika lösningar som för de sekventiella extraktionerna). Enstegsextraktioner som syftar till att kvantifiera den potentiellt lakbara mängden metall är antagligen den mest intressanta typen för metaller i förorenad jord. Den potentiellt lakbara mängden (också kallad den "tillgängliga mängden") representerar nämligen i de allra flesta fall den delmängd av metallen som verkligen har möjlighet att lösas i markvattnet och därigenom lakas ur eller tas upp av växter. Genom att kombinera resultatet från enstegsextraktioner med laktester kan man få till stånd en uppskattning av det aktuella K_d -värdet i marken, se vidare kapitel 5. Beroende på metallen uppträder som en kat- eller anjon, måste olika extraktionslösningar väljas.

METALLER SOM UPPTRÄDER SOM KATJONER (CD, CU, PB, ZN, M.FL.)

Några exempel på extraktionslösningar som använts för att kvantifiera den potentiellt lakbara mängden är utspädd syra (vanligen 0,1 M HCl), samt olika EDTA- och DTPA-lösningar. Vid användning av utspädd syra utnyttjar man det faktum att katjoner är som mest lösliga vid lågt pH (se kapitel 2). EDTA och DTPA är två organiska ämnen som bildar mycket starka komplex med metalliska katjoner och som därför överför dessa till lösningen. Ingen standardiserad metod finns, men i

Sverige och i flera andra länder används ofta en EDTA-extraktion enligt Lakanen & Erviö (1971), se Tabell 2.4.

METALLER SOM UPPTÄDER SOM ANJONER (AS, SB, MO, SE, V, W)

För att extrahera den potentiellt lakbara mängden av dessa ämnen används antingen NaOH eller oxalat. Eftersom anjoner vanligen adsorberas svagast vid högt pH kan man vänta sig att NaOH kan ge en bra uppskattning av den potentiellt lakbara mängden. Dock är extraktionen ofta starkt korrosiv på de centrifugrör som används, och vissa ämnen (t.ex. As och V) riskerar dessutom att fällas ut som Ca-salter. Oxalat extraherar anjonerna genom att dels lösa upp större delen av jordens oxider, och dels konkurrera med anjonerna om adsorptionsplatser på de oxider som finns kvar. En fullt möjlig metod är att använda oxalatlösningen som används för fraktion 3 och 4 i Wenzel's extraktionsschema, se Tabell 2.4.

Förutom de enstegsextraktioner som nämnts här finns även s.k. *tillgänglighetstester* som utvecklats för avfall; även dessa avses ge ett mått på den potentiellt lakbara mängden. Ett sådant exempel är det s.k. "oxiderade tillgänglighetstestet", NT ENVIR 003. Detta innebär extraktion vid pH 7 med avjoniserat vatten (L/S = 100), följt av ny extraktion vid pH 4 med svag syra (L/S = 100). Denna typ av tester har dock, så vitt vi känner till, inte jämförts med de enstegsextraktioner ovan som utvecklats för jord. Vår bedömning är att tillgänglighetstesterna leder till betydande underskattningar av de potentiellt lakbara mängderna av metaller som binds starkt i marken, men som på sikt kan lakas ut, t.ex. Cu, Pb och As.

Tabell 2.4. Enstegsextraktioner för den potentiellt lakbara mängden metall

Metaller som uppträder som katjoner	Metaller som uppträder som anjoner
EDTA / acetat. 5 g jord skakas med 50 ml 0,02 M EDTA i acetatbuffert (0,5 M NH ₄ Oc som surgjorts till pH 4,65 med 0,5 M HOAc) under 1 h.	0,2 M (NH₄)₂C₂O₄ (pH 3,2). Se procedur i Tabell 6.2 för fraktion 3 och 4.

2.3.3 Lakteter

Med hjälp av lakteter kan man uppskatta hur stor del av metallen som är lös i vatten. Det finns flera olika typer av lakteter. Några utformas som extraktioner med avjoniserat vatten som extraktionslösning. Det finns också perkolationstester med vars hjälp man kan studera hur metallens löslighet varierar med mängd tillsatt vatten. Dessa kan användas som underlag för att t.ex. bedöma hur K_d -värdet varierar med tiden i spridningsmodeller, se vidare kapitel 6. Lakteterna är ursprungligen utvecklade för karaktärisering av avfall. Från och med den 1 januari 2005 är lakteter obligatoriska för avfall som läggs på deponi, se Naturvårdsverkets föreskrift NFS 2004:10. Tre av de mest använda lakteterna på europeisk nivå finns redovisade i Tabell 2.5. Alla dessa är redan EU-standarder för karaktärisering av avfall (SS-EN 12457, SIS-CEN/TS 14405) eller föremål för standardisering inom EU (prEN 14429). Mera detaljer kring lakteter finns beskrivna i en särskild rapport inom Hållbar Sanering (Fanger m.fl., 2006).

Ett viktigt begrepp i sammanhanget är den s.k. L/S-kvoten (liquid to solid ratio), vilken beskriver förhållandet mellan volym lösning (i L) och massan jord (i kg) i laktestet. Då det är frågan om en extraktion syftar volymen på den mängd vatten som tillsatts i testet. För ett kolonntest åsyftas den volym avjoniserat vatten som passerat kolonnen. Genom att variera L/S-kvoten kan man få en uppfattning om hur stor utlakningen kan bli som funktion av mängd vatten som passerat materialet.

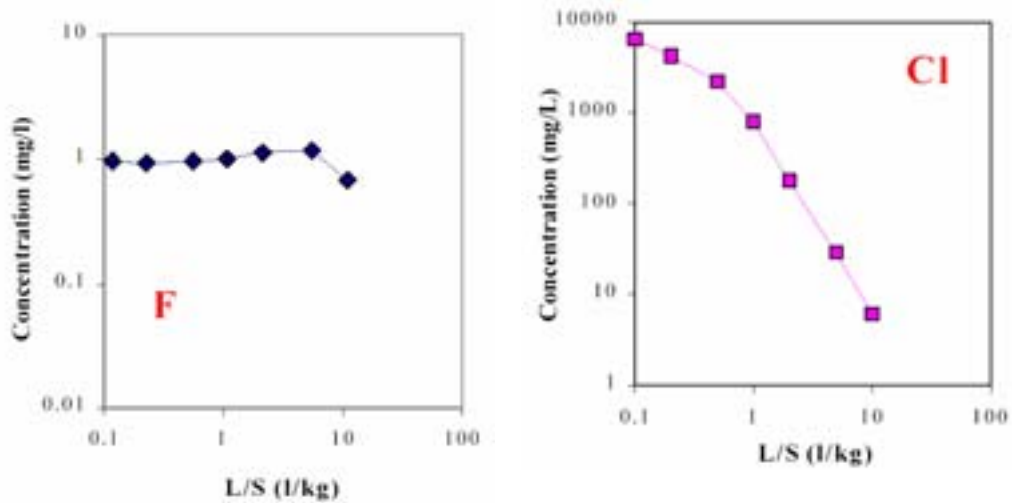
Tabell 2.5. Exempel på laktester

Beteckning	Beskrivning
SS-EN 12457-3	Kontrolltest – tvåstegs skaktest. Ett siktat prov (< 4 mm) skakas med avjoniserat vatten i två steg, först vid L/S = 2 i 6 timmar och därefter vid L/S = 8 i 18 timmar. Efter filtrering analyseras lakvattnen var för sig
SIS-CEN/TS 14405	Perkolationsstest med uppåtriktat flöde. Ett lufttorkat, siktat prov (< 4 eller < 10 mm, beroende på kolonnen). Provet packas i kolonn och lakas kontinuerligt med avjoniserat vatten som pumpas in från botten av kolonnen. Prover tas ut vid L/S-kvoterna 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 och 10. Lakvattnen analyseras var för sig.
prEN 14429	Inverkan av pH på utlakning, "pH-statisk lakning". Ett siktat prov (< 1 mm) delas upp i 8 delprov. Testet utförs vid L/S = 10 med avjoniserat vatten. Under de fyra första timmarna görs tillsatser av syra och bas vid tre tillfällen för att nå 8 pH-värden mellan pH 4 och pH 12. (Tillsatserna görs med hjälp av en förutbestämd titrerkurva.) Delproverna skakas i ytterligare 44 timmar. Efter filtrering analyseras lakvattnen var för sig.

De tester som hittills använts mest i Sverige är kontrolltestet SS-EN 12457-3 och perkolationsstestet SIS-CEN/TS 14405, och det är också de som de nya avfallsföreskrifterna uttryckligen nämner. Det senare testet ger mer information om hur utlakningen varierar som funktion av L/S-kvot, vilket ger förutsättningar för att dra slutsatser om lakmekanismer och hur utlakningen kan förändras med tiden. Som namnet antyder är syftet med kontrolltestet endast att kontrollera att utlakningen från ett visst material är oförändrad jämfört med en tidigare bestämning med perkolationsstestet.

För närvarande pågår standardisering av laktester för jordar. Dessa bygger på standarderna för karakterisering av avfall, men lakning sker i 0,001 M kalciumkloridlösning istället för i avjoniserat vatten.

Det pH-statiska testet prEN 14429 kan ge ytterligare information, som t.ex. svar på frågan "vad händer med utlakningen om pH förändras 1 enhet?" Detta kan vara av intresse t.ex. om man vill bedöma hur metallutlakningen kan tänkas påverkas av kalkning (som oftast höjer pH), surt regn eller skogsplantering (som kan bidra till ett lägre pH). Testet kan också användas för att ta reda på vilka mekanismer som begränsar metallers rörlighet.



Figur 2.10. Data från perkolationstest med bottenaska (från van der Sloot & Dijkstra, 2004).

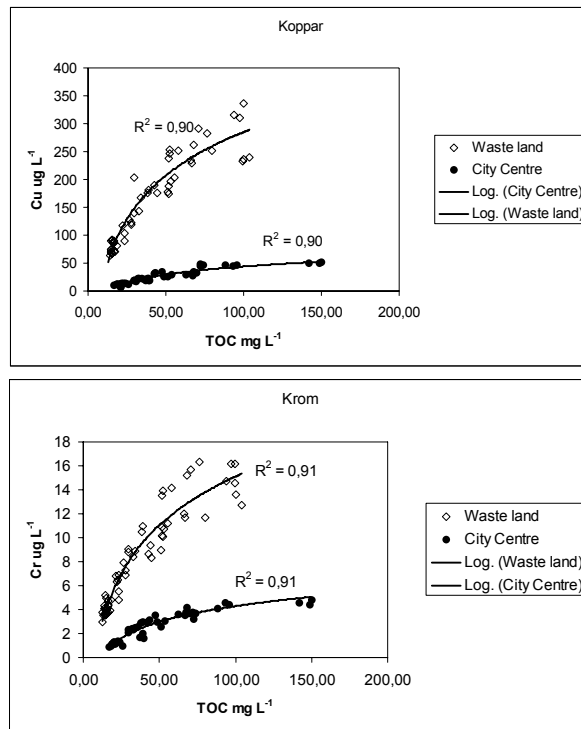
Figur 2.10 visar ett exempel på resultat från perkolationstest, där man studerat utlakningen av Cl och F från bottenaska. Medan F hade en ungefärligen konstant koncentration genom hela testet, avtog koncentrationen Cl starkt med ökande L/S-kvot. Skillnaden beror på att Cl är ett lösligt salt som snabbt sköljs ut, medan F i materialet förekommer som en utfällning (i detta fall CaF_2), vars upplösning styrs av jämvikt. Om ämnets upplösning istället styrs genom desorption från en yta, får kurvan ett utseende som ligger mellan dessa ytterligheter, dvs. den får en svagt avtagande form.

Det platspecifika s.k. K_d -värdet (förhållandet mellan mängd bunden metall och löst koncentration metall i porvattnet, se även kap. 5) kan beräknas från laktestresultat på följande vis:

$$K_d = \frac{n_{\text{PL}}}{c_{\text{LS}}}$$

där n_{PL} är den potentiellt lakbara mängden av metallen i mg/kg, och c_{LS} är den uppmätta totalkoncentrationen av metallen i lösningen vid den aktuella L/S-kvoten. Den potentiellt lakbara mängden bör helst tas från enstegsextraktioner (se kapitel 2.3.2). Om sådana data inte finns att tillgå, kan totalhalten av metallen användas som mått på potentiellt lakbar halt. Detta innebär dock en ökad osäkerhet eftersom vissa metaller kan finnas starkt bundna inne i kristallgitter och inte rimligtvis är lakbara över korta tidsperspektiv.

Om man är intresserad av det K_d -värde som gäller på kort sikt, bör man välja den lösta koncentration som uppmäts vid en låg L/S-kvot (≤ 0.5), och som kan fås i perkolationstest. Om man endast har tillgång till laktestdata från kontrolltest (SS-EN 12457) måste man använda koncentrationen från en betydligt högre L/S-kvot (vanligen 2), vilket innebär en betydligt större osäkerhet pga. utspädningseffekter (se nedan).



Figur 2.11. Data från ett perkolationstest med jordar från Stockholm. Koncentration Cu och Cr i lakvattenprover som funktion av DOC (= TOC i figurtexten). Från Linde m.fl. (2005).

När det gäller förorenad mark torde framför allt perkolationstest vara en värdefull metod för att kvantifiera metallutlakning och K_d -värde på kort och lång sikt. Det finns dock några nackdelar med lakteter. En är redoxförhållandena; i hanteringen av provet samt i själva testet kommer provet i kontakt med syrgas, vilket kan leda till stora skillnader gentemot fältförhållandena, speciellt om provet kommer från reducerande miljö med sulfider närvarande. För sulfidjordar är det därför tveksamt om dagens generation lakteter ger några upplysningar av värde. För det andra: det faktum att avjoniserat vatten används gör att man ”spär ut” jordens ursprungliga markvatten. Till exempel blir koncentrationen DOC (löst organiskt kol) i laktetest ofta lägre än vad den är i fält. Betydelsen av DOC för metallutlakningen i perkolationstester demonstreras i Figur 2.11, där utlakningen av Cr och Cu beskrivs som en funktion av DOC. Ju större DOC-koncentration, desto högre metallutlakning (och därmed lägre K_d -värde), eftersom DOC komplexbinder de fria metalljonerna och gör dem mer lösliga. Detta kan vara betydelsefullt för metalliska katjoner som komplexbinds starkt, förutom Cu^{2+} och Cr^{3+} även Pb^{2+} , Hg^{2+} , VO^{2+} (vanadyl) och Sn^{2+} . Om man vet DOC-koncentrationen i fält, och även har mätt DOC-koncentrationen i laktetest, kan man få en förstahandsuppskattning av det ”verkliga” K_d -värdet för nämnda metaller genom att anta att förhållandet mellan den lösta metallkoncentrationen och DOC är linjärt.

En annan utspädningseffekt är att vattnets innehåll av lösta salter blir lägre när avjoniserat vatten i testet (som föreskrivs i laktesterna utvecklade för avfall). Även detta kan leda till ett högre K_d -värde i laktetest än vad som förväntas i verkligheten.

Denna effekt är speciellt viktig för metalliska katjoner som binds relativt svagt i marken, t.ex. Cd^{2+} , Zn^{2+} och Ni^{2+} . Det går att undvika effekten genom att istället för avjoniserat vatten använda sig av en utspädd saltlösning som återspeglar markvattnets jonstyrkeförhållanden på platsen; exempel på lösningar som använts är 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ och 0,001 M CaCl_2 . Betydelsen av utspädningseffekterna minimeras då man använder laktestresultat för så låg L/S-kvot som möjligt. Vid låga L/S-kvoter ($\leq 0,5$) kan det förväntas att koncentrationerna DOC och lösta salter är någorlunda jämförbara med de som råder i fält.

Ytterligare en faktor är vittringen. I vissa jordar sker en långsam men kontinuerlig frigörelse av metaller från olösliga fraktioner. Till exempel vittrar blyhaltig ammunition långsamt i jordar vid skjutbanor, och koppar kan långsamt mobiliseras från avfallsaskor genom Cu-oxidation och vittring av oxider. I sådana fall kan den långsiktiga utlakningen styras inte bara av det som *för ögonblicket* är potentiellt lakbart och som kan mobiliseras i laktester, utan även av det som på sikt tillförs det lakbara förrådet genom vittring.

Därmed finns flera skäl varför uppskattningar för långsiktig utlakning, baserade på laktestresultat för korta kontakttider vid höga L/S-kvoter, ofta är mycket osäkra, medan platsspecifika K_d -värden som baseras på perkolationstestresultat vid låg L/S-kvot och potentiellt lakbar mängd är relativt sett säkrare. Den korta kontakttiden kan även i detta fall göra att långsamma processer inte fångas upp i ett laktest.

3 Markvatten som transportmedium

3.1 Vattnets energitillstånd i marken

Vatten har en rad speciella egenskaper som påverkar dess samspel med de lösta ämnena och markens fasta beståndsdelar (markpartiklarna). Andra föreningar med motsvarande låg molekylvikt befinner sig i gasform vid de ”normala” temperaturer där vatten fortfarande är vätska. Jämfört med andra vätskor har vatten hög ytspänning och höga smält- och kokpunkter. Det är vattnets dipolegenskaper (se avsnitt 2.1.1) som är orsaken till detta och till att vatten är ett så bra lösningsmedel, att det adsorberas till fasta ytor (adhesion) samt att vattenmolekylerna kan länka ihop till varandra i porsystemet (kohesion).

Vattnets rörelse och lagring i marken påverkas av gravitationen, som vill föra vattnet nedåt, men även av variationen av vattenhalt, lufttryck, salthalt och porstorlekar i olika delar av markprofilen, vilka tillsammans orsakar bindningskrafter som gör att vattnet trots tyngdlagen kan hållas kvar i porsystemet.

Lagring och bindning av vatten i mark är ett resultat av attraktionskrafterna mellan den fasta fasen och vätskefasen. Denna bindningskraft gör att jorden kan hålla kvar vatten mot gravitationen. Det finns två mekanismer som binder vattnet till partikelytor:

- adhesion av vattenmolekyler till markpartiklarnas ytor genom London-van der Waalskrafter,
- osmotisk bindning av vatten i dubbelskiktet.

London-van der Waalskrafterna är starka, men har mycket kort räckvidd: de minskar med distansen upphöjt till sex. Därför är endast ett mycket tunt lager adsorberat med denna kraft på markpartiklarna, vilken är så stark att detta vatten inte kan tas upp av växtrötter. Dessa adhesiva krafter i kombination med de kohesiva krafterna mellan vattenmolekylerna utgör grunden för kapillär bindning av markvattnet, vilken är den mest betydelsefulla mekanismen för bindning i jordar med grövre textur. I lerjordar kan däremot den osmotiska bindningen av vatten i det diffusa dubbelskiktet vara lika eller mer betydelsefull som den kapillära bindningen.

Det är alltså ett flertal olika krafter som styr vattnets bindning och rörelse i mark. För att beskriva och räkna på det samlade resultatet av dessa krafter har det visat sig mycket funktionellt att använda begreppet *vattenpotential* (egentligen en förkortning för vattnets potentialenergi). Vattnet rör sig från områden med högre energitillstånd (potential) till områden med lägre. Vattenpotentialen beror både av markens höjdnivå och av bindningskrafternas styrka. En hög vattenpotential förekommer t.ex. om området ligger högt i landskapet eller i markprofilen vilket ger en hög *lägespotential* eller om bindningskrafterna är svaga (t.ex. om marken är blöt) vilket leder till en hög *tryckpotential*.

3.2 Vattenströmning genom omättad och mättad zon

Vattenflödet i mark är proportionellt mot den hydrauliska drivkraften dvs. skillnaden i *vattenpotentialen* och markens ledningsförmåga för vatten (genomsläppligheten eller hydraulisk konduktivitet). Detta beskrivs med *Darcys lag*. Genomsläppligheten beror i sin tur på hur markens porsystem ser ut, framförallt storleken och slingrigheten på porerna.

I den del av marken som ligger ovanför grundvattenytan är jorden inte helt mättad med vatten. Detta kallas för den *omättade* zonen. Mäktigheten av den omättade zonen beror på jordart och terrängförhållanden. Beroende på variationer i grundvattenytans läge förändras den omättade zonen's mäktighet med tiden. I små grundvattenmagasin kan stora säsongsvariationer i grundvattennivå förekomma, medan grundvattenytan är mer konstant i större magasin, t.ex. isälvsavlagringar.

Mättnadsgraden i jorden samt jordens textur och struktur inverkar på hur vatten rör sig i marken. Vattenströmningen i en omättad homogen jord är mer eller mindre vertikal (rakt nedåt eller uppåt), även om vattenflödet i viss mån även kan vara lateralt i starkt sluttande terräng. Under perioder med ett överskott av nederbörd är det omättade vattenflödet nedåtriktat, medan det under perioder med hög avdunstning från markyta och transpiration via växterna kan vara uppåtriktat på grund av kapillärkrafterna. Vattenströmningen i den omättade zonen är oftast relativt långsam (omsättningstiden är i storleksordningen månader till år). Lokalt kan dock en mycket snabbare vattenströmning förekomma i t.ex. stora sprickor eller rotkanaler, eller på grund av rumsliga variationer i markens textur (se kapitel 3.3.4).

Den del av marken som ligger under grundvattenytan kallas för den mättade zonen. En förorening i löst form som når grundvattnet transporteras vidare med grundvattenströmmen. Grundvattnets hastighet beror av jordartens hydrauliska konduktivitet och porositet samt grundvattenytans lutning (gradienten) enligt *Darcys lag*. Hastigheten kan variera från något fåtal meter per år till i undantagsfall flera hundra meter per dygn.

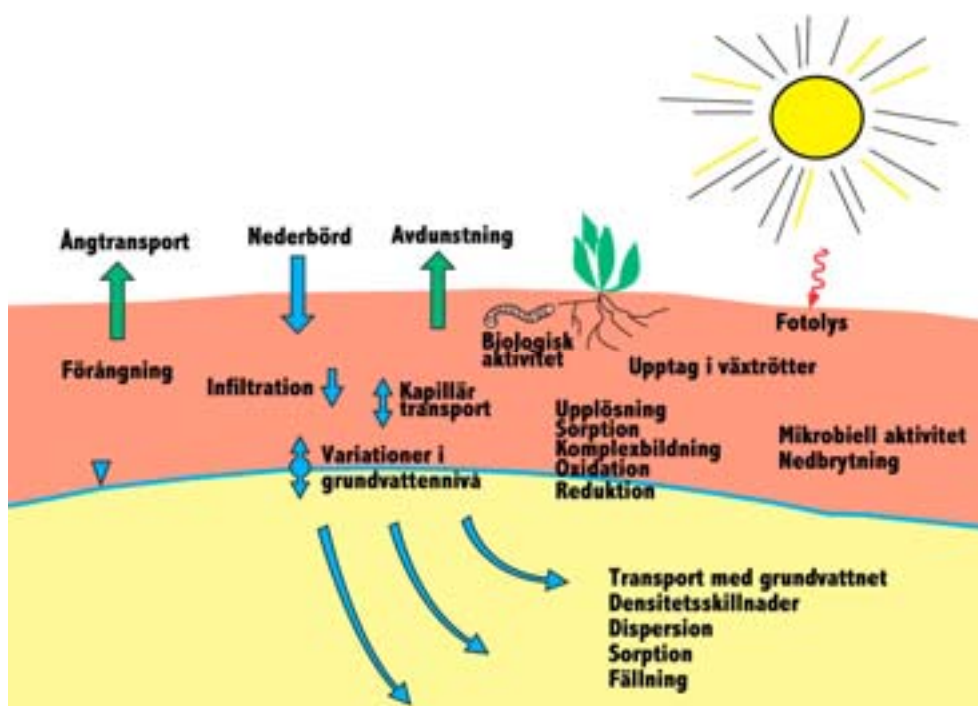
Darcys lag i sig räcker endast för att beskriva vattenflöde vid oförändrad vattenhalt i marken dvs. stationära vattenflöden. I den omättade zonen varierar vanligen vattenhalten med tiden på grund av vätning vid regn och upptorkning till följd av avdunstning och rotvattenupptag. I sådana situationer måste *Darcys lag* kombineras med *lagen om bevarande av materia* vilket leder till en generell ekvation för icke-stationär vattenrörelse i mark som kallas *Richards' ekvation*.

3.3 Ämnestransport

En rad kemiska, fysikaliska och biologiska processer är av betydelse för föroreningars spridning i mark (se figur 3.1). Kunskap om dessa processer är nödvändig för att kunna göra bedömningar var föroreningar kan finnas och hur de kan spridas till omgivningen. När markvattnet rör sig genom jorden följer lösta ämnen med i masströmningen (s.k. advektion eller konvektion).

Vattnet rör sig olika fort genom markens olika porer vilket ger upphov till en s.k. dispersion eller spridning av de lösta ämnena. Lösta ämnen rör sig inte endast med markvattnet utan också i det, som en respons på koncentrationsgradienter, genom diffusion. De fysikaliska transportprocesserna (advektion, dispersion och diffusion) sammanfattas matematiskt i *advektions-dispersionsekvationen*.

Lösta ämnen som tungmetaller samspelar också med det biologiska systemet i marken (mikrober och rötter), med varandra samt med jordpartiklarna i fysikalisk-kemiska reaktioner (t.ex. adsorption). En följd av detta är att en del ämnen stannar upp på grund av att de adsorberas av markpartiklarna, tas upp av växtrötter och markorganismer, eller faller ut där koncentrationen av lösta ämnen blir större än deras löslighet (t.ex. i markytan vid evaporation). Detta samspel påverkas starkt av faktorer som aciditet, redoxpotential, samt sammansättning och koncentration i markvätskan. En god förståelse av de ständigt pågående rörelserna och samspelen mellan markvattnet och de lösta ämnena är viktig för alla situationer där toxiska ämnen i mark och markvatten transporteras till, och hotar kvaliteten på, grund- och ytvattenresurser.



Figur 3.1. Översikt av processer av betydelse för spridning av föroreningar i mark.

3.3.1 Advektion

Föroreningar som är lösta i vatten följer med när vattnet strömmar. Denna process som kallas för advektion, konvektion eller massflöde är i många fall den mest betydelsefulla för transporten i mark. Storleken på denna *advektiva transport* bestäms dels av koncentrationen av det lösta ämnet, dels av vattenflödet. Adsorption bromsar därför upp den advektiva transporten genom att minska koncentrationen av

ämnet i vattenfasen. *Fördröjningsfaktorn* eller *retardationsfaktorn* beskriver hur mycket långsammare ämnet rör sig jämfört med vattnet, på grund av adsorptionen.

3.3.2 Diffusion

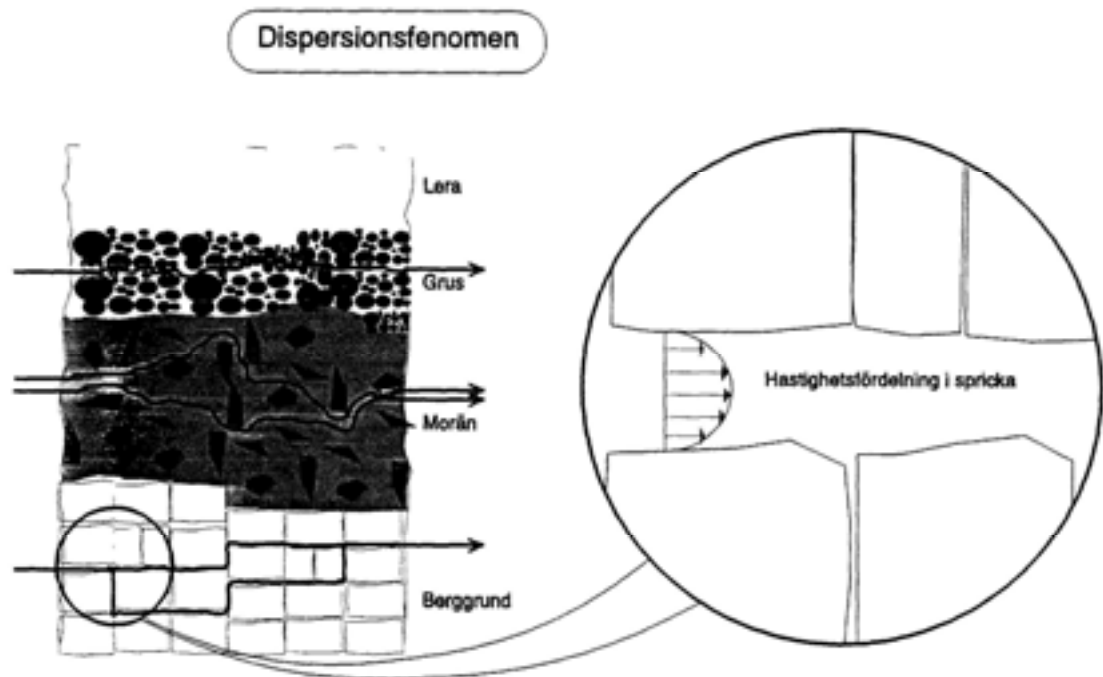
Diffusionsprocesser sker allmänt i vätskefasen som en konsekvens av slumpvisa upprepade kollisioner mellan molekyler. Om lösta ämnen inte är jämnt fördelade i en vätska uppstår koncentrationsgradienter och ämnen tenderar att diffundera från områden där deras koncentrationer är högre till områden där de är lägre. Nettoeffekten är att systemet har en tendens att utjämna den rumsliga fördelningen av diffunderbara komponenter i vattnet. Diffusion beskrivs med *Ficks lag*.

Diffusionen kan vara betydelsefull om vattnets strömningshastighet är låg och kan då ge ett märkbart tillskott till spridningsförloppet. Till exempel kan diffusionen signifikant bidra till transporten genom täta lerlager. Detta har särskilt betydelse för deponier där mycket täta täckskikt och bottenbarriärer används för att förhindra vattenströmning. Eftersom diffusion förekommer även i mycket lågpermeabla material kan istället denna process bli dominerande för läckaget.

Den största betydelsen har diffusionen vanligen vid utlakning av föroreningar ur ett avfallsmaterial. Diffusionen i avfallspartiklarna kan i väsentlig grad påverka föroreningshalten i lakvattnet. Om diffusionen är långsam är materialet svårlakat och halten av föroreningar i lakvattnet blir sannolikt låg. I den omättade zonen påverkas diffusionen också av vattenhalten. Diffusionshastigheten kan t.ex. minska med mer än 90 % när vattenmättnadsgraden sjunker från 1 till 0,5 (dvs. när porerna övergår från att vara 100 % vattenfyllda till att innehålla 50 % vatten). Detta beror på att när andelen vattenfyllda porer sjunker så minskar den tvärsnittsytan som är tillgänglig för diffusion samtidigt som transportsträckorna blir längre och slingrigare.

3.3.3 Hydrodynamisk dispersion

Hydrodynamisk dispersion uppkommer pga. variationen i strömningshastighet i markens vattenförande porer (se figur 3.2). Eftersom vatten rör sig mycket snabbare genom breda än trånga porer och snabbare i centrum av varje por än längs porväggarna, kommer en del av lösningen att röra sig snabbare än andra delar. Det faktum att delar av den strömmande lösningen rör sig snabbare än andra delar medför att inkommande lösningar i markprofilen blandar sig med eller sprids i den ursprungliga lösningen. Graden av blandning beror av faktorer som medelflödes-hastighet, porstorleksfördelning, vattenhalt m.m. När den advektiva hastigheten är tillräckligt hög kan effekten av hydrodynamisk dispersion vara mycket större än den molekylära diffusionen, och man kan då bortse från den sistnämnda. Å andra sidan, när markvätskan inte rör sig sker ingen hydrodynamisk dispersion alls.



Figur 3.2. Hydrodynamisk dispersion.

Hydrodynamisk dispersion skiljer sig från diffusionsprocessen till sin mekanism men medför en analog eller samverkande effekt, vilket innebär att koncentrationsskillnaderna mellan olika delar av marklösningen tenderar att utjämnas. Därför formuleras en *dispersionskoefficient* matematiskt analogt med *diffusiviteten* som används för att beskriva diffusionsprocessen. Dispersion modelleras också på ett analogt sätt med hjälp av *Ficks lag*.

3.3.4 "Preferentiella" flödesbanor

En extrem form av dispersion uppstår i mark med utpräglad struktur, dvs. om marken innehåller stora porer såsom sprickor, rotkanaler, maskgångar m.m. Under vissa förhållanden (t.ex. kraftigt regn, blöt jord) kan det infiltrerande vattnet rinna mycket fort genom dessa s.k. makroporer, förbi det "gamla" vattnet i markens mindre porer. Detta "icke-jämvikts"-fenomen, som oftast kallas för preferentiellt flöde, medför att en del av ett löst ämne förflyttar sig betydligt snabbare genom marken än man skulle beräkna utifrån markvattnets medelhastighet och *fördröjningsfaktorn*. Å andra sidan, kommer den övervägande delen av ämnet att röra sig långsammare än väntat på grund av att vattenflödet i makroporer inte bidrar till den *advektiva transporten* av joner som befinner sig i markens små porer. Betydelsen av preferentiellt flöde för tungmetalltransport vid olika markförhållanden är fortfarande inte klarlagd, men kan förväntas variera beroende på föroreningens mobilitet, fördelning i marken och makroporeernas karaktär. Ett fåtal försök har gjorts som visar en klar potential för snabbtransport av tungmetaller i makroporer, men dessa försök har av praktiska skäl varit kortvariga och oftast genomförts under mer eller

mindre onaturliga förhållanden i laboratoriet. Mycket lite är känt angående betydelsen av makroporeffekten på lång sikt under naturliga fältförhållanden.

Det kan också nämnas att preferentiella flöden kan uppstå även i ostrukturerade jordar, fast av andra skäl: t.ex. kan ett fullständigt homogent och grovt material ge upphov till ostabila s.k. ”fingerflöden”, medan i andra mer heterogena grovkorniga jordarter kan en viss rumslig fördelning av olika kornstorleksfraktioner leda till en koncentration av flödesbanorna (s.k. ”trattflöde”). I den mättade zonen under grundvattenytan kommer de grövsta partikelfraktionernas porer att leda vattnet snabbast, medan i den omättade zonen kommer preferentiella flödesbanor att uppstå i de finare fraktionernas porer.

Förekomsten av preferentiella flödesbanor medför i princip att ämnestransport inte längre kan beskrivas med *advektions-dispersionsekvationen*. Modeller har utvecklats för att ta hänsyn till icke-jämviktsprocesser, där man delar upp markens porsystem i två (eller flera) klasser. En sådan dubbelporsystemsmodell (MACRO) har utvecklats vid SLU, institutionen för markvetenskap, och används t.ex. för att göra riskbedömningar för pesticidespridning till grundvatten och ytvatten både i Sverige och inom EU. I och med att sådana modeller beskriver ett mer komplext flödessystem krävs en större mängd indata samt ett visst mått av kalibrering när noggranna platsspecifika bedömningar krävs. Under senare år har dock framsteg gjorts för att ta fram statistiska rutiner som kan användas för att uppskatta modellparametrar utifrån t.ex. halten organiskt material och lerhalt.

3.3.5 Kolloid- och DOC-bunden transport

Mycket små partiklar som svävar fritt i mark- eller grundvatten kallas kolloider. Dessa förekommer naturligt i jordar och består vanligen av lermineral eller organiskt material. Kolloider kan också bildas vid fällning av metalloxider eller hydroxider, t.ex. när ett reducerande lakvatten från en deponi blandas med ett mer syrerikt mark- eller grundvatten. Många föroreningar har en stor benägenhet att bindas till kolloider. Eftersom kolloider kan transporteras med det strömmande vattnet kan dessa utgöra en viktig transportform för föroreningar. Detta gäller speciellt för föroreningar som har en låg löslighet i den rena vattenfasen.

Flera tungmetaller adsorberar starkt till organiskt material, vilket normalt sett kraftigt minskar deras rörlighet i mark. Organiskt material är dock i sig mer eller mindre vattenlösligt. Detta ökar lösligheten hos tungmetaller i och med att metalljoner adsorberas till löst organiskt material (s.k. DOC, ”dissolved organic carbon”). Förekomsten av DOC i marklösningen kan därför öka tungmetallernas rörlighet. Hur mycket rörligheten ökar beror främst på hur starkt tungmetallen adsorberar till DOC samt rörligheten hos DOC i sig. DOC är inget homogent material, utan består av olika fraktioner, varav endast en del (mindre hydrofobiska fraktioner) är lätttrörliga. Hur DOC påverkar utlakning av tungmetaller under olika markförhållanden är dåligt känt. Många av de styrande processerna är välkända, framförallt transportprocessen, men några viktiga kunskapsluckor finns, t.ex. hur DOC produceras, och hur (och med vilken hastighet) den konsumeras (mineraliseras). En modell har nyligen utvecklats vid SLU (SLAM) som tar hänsyn till alla de viktiga processer

som styr DOC-bunden transport av tungmetaller, men modellen har ännu inte testats mot experimentella data.

3.3.6 Biologiska transportprocesser

Både växter och djur kan bidra till att transportera föroreningar. Den övre delen av jorden är starkt påverkad av biologisk aktivitet. Denna aktivitet påverkar transporten direkt till exempel genom organismer som förflyttar förorenat material från djupare delar av jorden till ytan. Växternas rotsystem suger också vatten, och därmed föroreningar, från djupare delar av jorden. Upptag av föroreningar i växter är viktig eftersom föroreningar på så sätt kommer in i det biologiska kretsloppet. Transporten av föroreningar på detta sätt är vanligen långsam, men kan vara av betydelse i långa tidsperspektiv (storleksordningen är oftast hundratals år). Det går att påskynda processen genom att välja växter som har stor förmåga att ta upp föroreningar; denna saneringsmetod kallas ibland fyto Remediering. Som exempel kan nämnas användning av *Salix* (sälg) för att ta upp kadmium från åkermark.

Täckskikt på deponier kan skadas av rotsystem från träd eller av djur som gräver hålor i marken. Den biologiska aktiviteten påverkar också transporten genom att förändra den kemiska miljön.

4 Riskbedömningar för förorenad mark

Det finns ungefär 40 000 förorenade områden i Sverige. Det rör sig om markområden, sediment, deponier eller byggnader som är förorenade och kan orsaka att föroreningar sprids och därmed påverka markvatten, grundvatten och ytvatten. Spridning av förorening från dessa områden kan orsaka skadliga hälsoeffekter på människor i omgivningen eller negativt påverka miljön. I vissa fall kan effekter i omgivningen ses redan idag, men ofta utgör områdena källor till framtida läckage av föroreningar.

Riskbedömningar av de förorenade områdena görs för att kunna avgöra hur stor risk dessa områden utgör för människor och miljö samt vilket behov det finns att genomföra åtgärder. Typiska frågor som skall besvaras är:

- Vilken risk utgör det förorenade området idag och i framtiden?
- Vilka åtgärder krävs för att reducera risken till en acceptabel nivå?

Eftersom man genom direkta mätningar inte kan bedöma alla typer av risker eller förutse vad som kan komma att hända i framtiden måste man använda olika typer av beräkningsmodeller för att uppskatta riskerna. Detta gäller i synnerhet för de risker som kan uppkomma i framtiden.

Detta kapitel kommer att handla om riskbedömningar av förorenade markområden och den spridning som kan orsaka förorening av grundvatten och ytvatten. Utgångspunkten är metallföroreningar även om metodiken i stora delar även är tillämplig på andra typer av föroreningar. I ett första avsnitt beskrivs vilka hälso- och miljörisker som ett förorenat markområde kan orsaka. I det andra avsnittet redogörs för principer och metoder för att ta fram riktvärden för förorenad mark:

- Generella riktvärden – som täcker in de flesta områden och situationer
- Platsspecifika riktvärden – som tas fram för speciella situationer med hänsyn till de förhållanden som råder på den aktuella platsen.

4.1 Hälso- och miljörisker med förorenade markområden

Metaller är viktiga basmaterial i vårt industrisamhälle och metallförorenade markområden är mycket vanliga. Det kan röra sig om områden där det förekommit mineral- och metallframställning, t.ex. gruvor, anrikningsverk, järn- och stålverk, smältverk, etc. Föroreningar kan också förekomma vid områden där metaller bearbetats eller förädlats, gjuterier, ytbehandlingsindustrier, mm. Många metaller har också använts för olika ändamål i samhället:

- arsenik, krom, koppar och zink används för träimpregnering, krom används för garvning av skinn
- kvicksilver har använts i instrument och apparatur samt som bekämpningsmedel

- bly har använts som tillsatsämne i bensin, i färger och för olika tekniska ändamål
- kadmium har använts i plaster, i färger och i batterier
- många olika metaller används som råvaror vid t.ex. glasframställning.

Den flitiga användningen av metaller gör att det finns en diffus spridning runt om i vårt samhälle. Vid förorenade områden är halterna förhöjda i förhållande till den diffusa spridningen och kan därmed orsaka ökade risker för människors hälsa eller miljön i området. De hälso- och miljörisker som ett förorenat markområde kan ge upphov till kan delas in i två typer:

- Risker som uppstår på eller i nära anslutning till det förorenade området oftast på grund av direktkontakt med förorenad mark eller att mark används för odling.
- Risker som uppstår på grund av att föroreningar från området sprids till omgivningen.

I en riskbedömning måste man ta hänsyn både till de risker som gäller för dagens situation, men även risker som kan uppkomma i framtiden på grund av att föroreningar sprids från området och på sikt kan bli mer lättillgängliga. Exempel på risker att ta hänsyn till är:

- Hälsorisker för människor som vistas på eller i anslutning till det förorenade markområdet.
- Risker för växter, djur och ekologiska funktioner på eller i anslutning till det förorenade området.
- Spridning av föroreningar till omgivningen där de kan orsaka risker för människors hälsa eller miljön.
- Den storskaliga miljöbelastning som spridning av föroreningar från området kan orsaka.

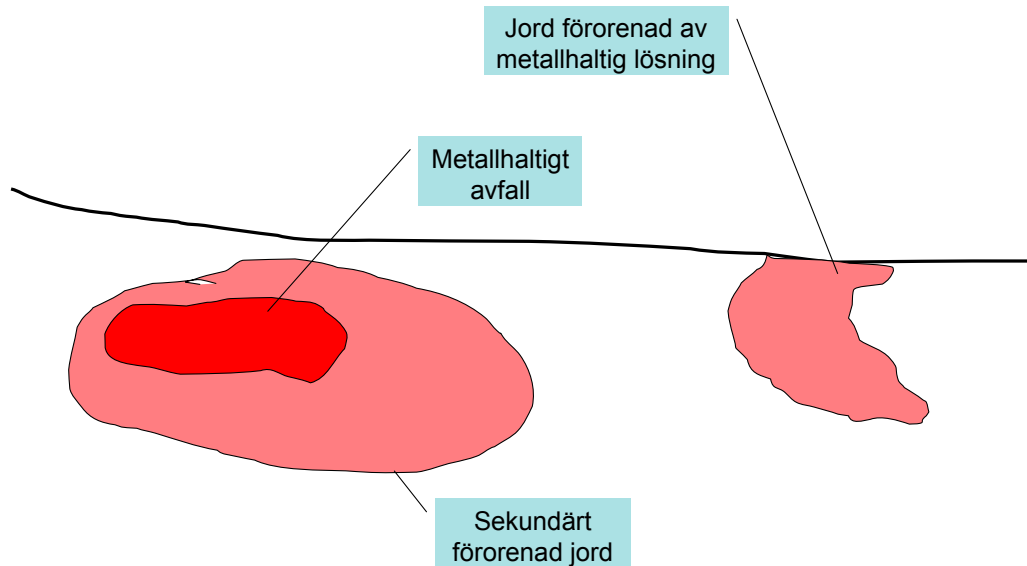
Med hjälp av olika metoder och modeller kan man uppskatta storleken på dessa risker. I detta avsnitt kommer främst att behandla metoder som används i riskbedömningar för att beskriva hur metaller kan spridas från förorenade områden. Det betyder att vi är intresserade av uppskattningar av:

- Hur metallerna kan mobiliseras/lakas från den förorenade jorden.
- Hur metallerna transporteras vidare i mark- och grundvatten.
- Hur biotillgängliga metallerna är när de når människor eller andra organismer.

Som redovisas i kapitel 2 beror metallers uppträdande i marken i hög grad på hur den kemiska miljön påverkar metallen genom oxidation/reduktion, komplexbindning, m.m. På grund av de komplexa förhållandena i markmiljön samt på grund av behovet att även täcka in eventuella framtida förändringar i den kemiska miljön görs ofta förenklande och försiktiga antaganden när dessa processer skall beskrivas i en riskbedömning.

4.1.1 Beskrivning av föroreningskällan

Förhöjda metallhalter i jorden förekommer i form av rester av metallhaltigt avfall som använts som utfyllnad eller deponerats, men också på grund av att jorden har förorenats av metallhaltiga lösningar. Även i det första fallet kan utlakade metaller ha orsakat att den omkring liggande jorden förorenats sekundärt, se figur 4.1.



Figur 4.1. Schematisk beskrivning av olika typer av metallförorening i mark.

För det fall då den huvudsakliga föroreningen är ett metallhaltigt avfallsmaterial styrs mobiliseringen av metaller till stor del av avfallets egenskaper, t.ex. upplösning av metallhaltiga slaggar och askor eller diffusion från metallhaltiga partiklar. För jord som förorenats av metallhaltiga 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 betydelsefull, t.ex. transport av metaller som fina partiklar, erosion av ytligt liggande förorening, m.m.

Lakningen av metaller kan skilja sig väsentligt mellan den förorening som ligger i avfall och den som är bunden till jord. Ofta förekommer båda typerna av förorening inom ett område, vilket innebär stora variationer i lakbarhet.

Olika metoder finns för att experimentellt bedöma föroreningars lakbarhet, se kapitel 5. I riskbedömningar för förorenad mark görs ofta en rad antaganden angående hur föroreningar mobiliseras:

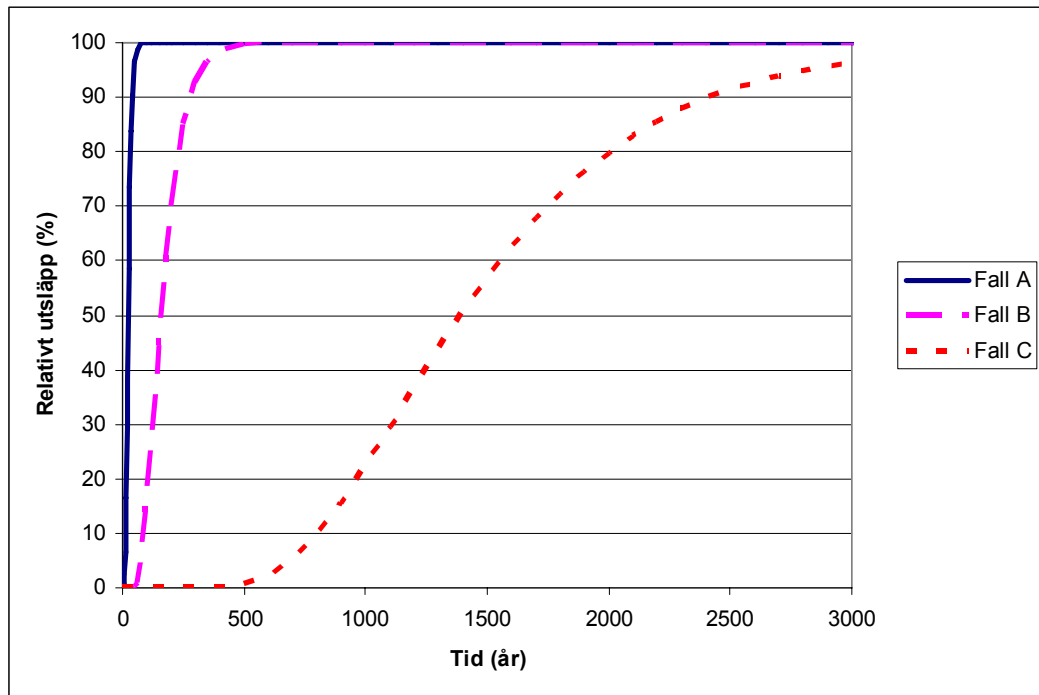
- Mobilisering sker huvudsakligen genom utlakning i det genomströmmande vattnet. Med hjälp av modeller och experimentella resultat beräknas halten i det vatten som passerat genom det förorenade området eller alternativt det årliga utsläppet av förorening.
- Utlakningen antas vara proportionell mot totalhalten i den förorenade jorden. I vissa fall antas att enbart en andel av föroreningen är lakbar.

- Utlakningen sker på ett likartat sätt i hela det förorenade området. Begränsad hänsyn tas till variationer i jordens kemiska egenskaper, grundvattenkemi eller vattenströmning.
- Mängden förorening är stor i förhållande till utlakningen vilket innebär att halterna i föroreningskällan inte påverkas nämnvärt genom utlakning. Därför antas att källstyrkan inte förändras, såsom vid beräkning av de generella riktvärdena för förorenad mark, eller att källan är exponentiellt avtagande såsom i modellen för beräkning av acceptanskriterier för deponier.

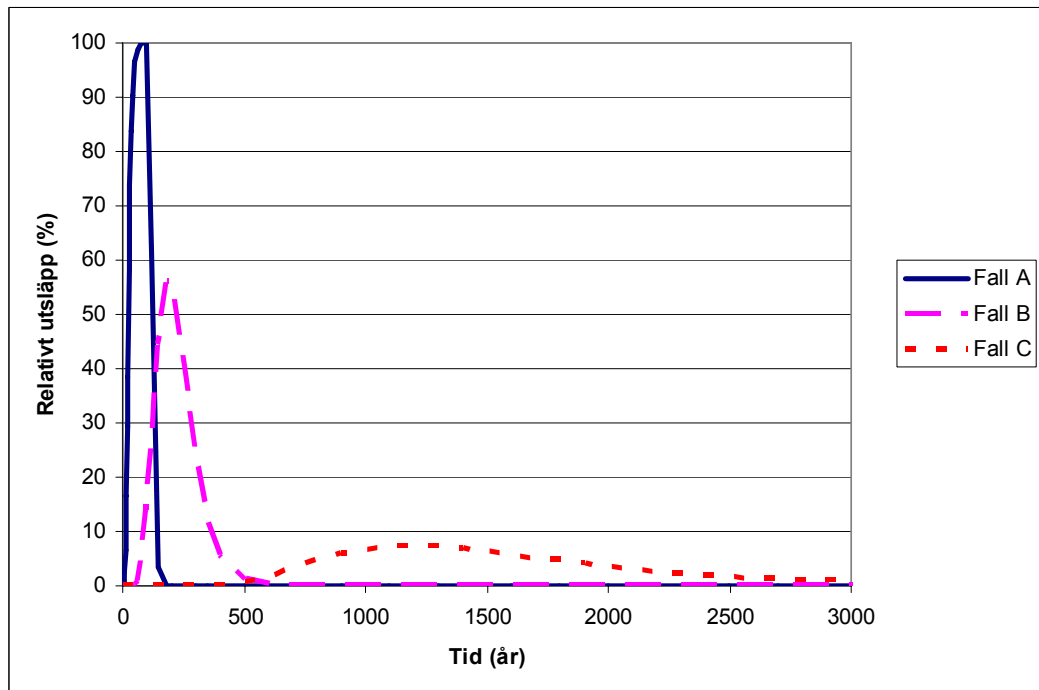
4.1.2 Beskrivning av föroreningstransport

Den förorening som lakats ut från den förorenade jorden kommer att transporteras vidare med markvattnet och eller grundvattnet. Under transporten kan föroreningen reagera med det fasta materialet i jorden och därigenom fastläggas (sorbera). Genom olika reaktioner kan också föroreningen ändra kemisk form och därmed få andra egenskaper. Vissa typer av föroreningar, dock ej metaller, kan brytas ned till helt andra ämnen i mark- eller grundvattnet.

De flesta riskbedömningsmodeller bygger på konceptet att fastläggningen är linjär och reversibel, dvs. halten av en förorening i vattnet i en punkt är proportionell mot halten i jorden och att den förorening som fastlagts under en period när halterna i vattenfasen var höga återigen kan frigöras när halterna i vattenfasen sjunker. Detta innebär att för förorenade områden med långa utsläppstider kommer fastläggningen främst att påverka den tid det tar för föroreningen att transporteras med grundvattnet, men däremot inte minska det maximala utsläpp som uppkommer, se figur 4.2. Däremot för fall med en kort utlakningstid kommer den fördröjning som fastläggningen orsakar även ”smeta ut” föroreningen i tiden vilket även ger en minskning i den maximala halt som uppkommer, se figur 4.3.



Figur 4.2. Relativt utsläpp från ett markområde vid olika fördröjning. A: $K_d=0$, B: 1 l/kg och C: $K_d=10$ l/kg. Utsläppstid 10 000 år. För fall A utan sorption erhålls ett relativt utsläpp på 100 % efter några tiotal år. Vid en låg sorption (fall B) tar det några 100-tals år innan 100 % relativt utsläpp uppnås. Om sorptionen är högre (fall C) tar det tusentals år innan 100 % relativt utsläpp uppnås.



Figur 4.3 Relativt utsläpp från ett markområde vid olika fördröjning. A: $K_d=0$, B: 1 l/kg och C: $K_d=10$ l/kg. Utsläppstid 100 år. Fördröjningen orsakar en "utsmetning" av utsläppet i tiden som leder till ett lägre maximalt utsläpp.

Eftersom fastläggning har en osäker och på grund av långa utsläppstider oftast en mycket begränsad effekt på det maximala utsläppet som kan uppkomma från ett förorenat område försummas i vissa fall effekten av fastläggning (t.ex. i modellen för generella riktvärden, se avsnitt 4.2 nedan). Ibland beaktas fastläggning, men de indata som används väljs med stor försiktighet för att inte riskera att överskatta dess effekter (t.ex. i modellen för beräkning av acceptanskriterier i deponier).

4.2 Generella och platsspecifika riktvärden

Naturvårdsverket tog 1997 fram generella riktvärden för ett antal föroreningar i jord (Naturvårdsverket, 1997a; 1997b). Dessa anger nivåer som för flertalet områden i Sverige inte skall resultera i negativa effekter för människors hälsa eller miljön. Människor skyddas på individnivå, medan miljön skyddas genom att säkerställa de funktioner som krävs vid olika markanvändning. Riktvärdena gäller för halter i mark på lokalt begränsade områden som har belastats med föroreningar från en punktkälla. Värdena har beräknats med en modell som tar hänsyn till de olika sätt som människor kan exponeras för förorenad mark (exponeringsvägar), de effekter som kan uppkomma i markmiljön i det aktuella området, den spridning som kan ske till grundvatten och ytvatten samt vilka effekter denna spridning skulle kunna leda till. Riktvärdena syftar till att täcka in de förutsättningar vad gäller spridning och exponering som kan förväntas råda vid flertalet förorenade områden i Sverige.

Generella riktvärden för bedömning av förorenad mark har utarbetats för tre olika typer av markanvändning där exponeringsvägar och exponerade grupper samt skyddsvärdet för miljön varierar. De tre typer av markanvändning är

- **KM, Känslig markanvändning** – där markkvaliteten inte begränsar hur området kan användas och grundvattnet skyddas. Alla grupper människor (barn, vuxna, äldre) kan vistas permanent inom området under en livstid. De flesta typerna av marksystem skyddas.
- **MKM GV, Mindre känslig markanvändning med grundvattenskydd** – där markkvaliteten begränsar val av markanvändning till t.ex. kontor, industrier eller vägar. De exponerade grupperna antas vara personer som vistas på objektet under sin yrkesverksamma tid samt barn och äldre som vistas på området tillfälligt. Skyddsnivån för markmiljön ger förutsättningar till de markfunktioner som är av betydelse vid denna typ av markanvändning, t.ex. etablering av viss vegetation, tillfälligt vistelse av djur på platsen. Grundvattenuttag kan ske vid ett visst avstånd från föroreningen.
- **MKM, Mindre känslig markanvändning** – som ovan, men inget grundvattenuttag sker och inget skydd av grundvattenresurserna krävs.

Vid alla markanvändningar skyddas ekosystemet i närbelägna ytvattenrecipienter från påverkan av föroreningar som sprids från området. De exponerade människor antas ha ett normalt levnadssätt vad gäller t.ex. kostvanor och aktiviteter.

Modellen som används för beräkning av generella riktvärden beaktar fördelning av föroreningar mellan tre olika faser i marken; porluft, porvatten och fast

material. En jämviktsfördelning antas och fördelningen beror inte på föroreningshalten. Föroreningshalten antas vara konstant över tiden, dvs. förändringar i föroreningshalten på grund av transport bort från området eller nedbrytning beaktas inte. Modellen tar hänsyn till spridning av föroreningar som damm i luften, i ångfas till inomhusluft, i vattenfas till grundvatten (till en brunn), till ytvatten samt upptag i växter. Modellen tar inte hänsyn till spridning av organiska ämnen i frifas. Modellen antar att alla föroreningar är tillgängliga för spridning och upptag. Därför tas inte hänsyn till biotillgänglighet eller förekomst av föroreningar i former som inte är tillgängliga för transport i marken.

Exponeringsvägar som omfattas är intag av förorenad jord via munnen, hudkontakt med förorenad jord, inandning av damm och ångor, konsumtion av förorenad grundvatten, konsumtion av grönsaker som växer på området och konsumtion av fisk som fångas i en närbelägen ytvattenrecipient.

Riktvärdena är beräknade utifrån ett antal parametrar som representerar tolerabla risknivåer. För hälsorisker används toxikologiska riktvärden från organisationer som WHO och USEPA, som baseras på sammanställningar av tillgänglig kunskap om toxiska effekter av ämnena. För miljöeffekter, används riktvärden från organisationer från Kanada (CCME) och Nederländerna (RIVM), som baseras på sammanställningar av tillgängliga data om ekotoxikologiska effekter av ämnena i mark och ytvatten.

4.2.1 Beräkning av förorenings-spridning i riktvärdesmodellen

I riktvärdesmodellen finns modeller som beskriver utlakning med vatten som passerar genom den förorenade jorden och den fortsatta spridningen i grundvattnet. Modellen för utlakningen baseras på att föroreningar fördelar sig mellan den förorenade jorden och porvattnet. Modellen tar hänsyn till utlakning från förorenad jord som ligger ovanför grundvattenytan. För de fall föroreningen ligger ovanför grundvattenytan transporteras den utlakade föroreningen till grundvattnet där en utspädning sker. Förorening som ligger under grundvattenytan lakas ut av genomströmmande grundvatten, vilket kan innebära högre flöden genom den förorenade jorden.

Under den fortsatta transporten i grundvattnet sker ytterligare utspädning genom omblandning samt genom inblandning med vatten som infiltrerar från marken nedströms det förorenade området. Ingen hänsyn tas till att föroreningarna fastläggs under tiden de transporteras i grundvattnet eller att de kan brytas ned under transporten. Mängden förorening som finns i det förorenade området antas inte heller minska på grund av utläckaget utan är konstant i tiden.

Modellen tar i en strikt mening endast hänsyn till spridning av föroreningar lösta i vatten. Frigörelse av partikelbundna föroreningar och föroreningar bundna till löst organiskt material, mm, måste beaktas indirekt genom försiktiga val av K_d -värden. Eftersom modellen inte tar hänsyn till fastläggning längs spridningsvägen är den i detta avseende försiktig.

4.3 Andra modeller för riskbedömningar av spridning från förorenad mark

För att kunna ta hänsyn till de processer i marken som påverkar spridningen samt för att kunna uppskatta tidsförloppet för spridningen har en rad olika modeller tagits fram för förorenade markområden.

4.3.1 Riskbedömningsmodeller för förorenad mark

I flera riskbedömningsmodeller från andra länder (Danmark, USA, Nederländerna) ingår beräkningar av vilken risk förorenad mark kan innebära för grundvatten.

I mindre utsträckning beaktas effekter på ytvatten. Modellerna tillämpas i första hand på organiska föroreningar, men har i vissa fall även använts för metaller.

De modeller som används tar hänsyn till några eller alla av följande processer:

- Utlakning av förorening från den förorenade jorden
- Transport i den omättade zonen (advektion och dispersion)
- Fastläggning av förorening i den omättade zonen.
- Utspädning av lakvatten från det förorenade området i grundvattenakviferen
- Transport i grundvattenakviferen (advektion och dispersion)
- Fastläggning av förorening i akviferen

För organiska föroreningar tas i vissa fall dessutom hänsyn till nedbrytning och förångning.

Ett exempel är den danska JAGG-modellen (Holm och Kjaergaard, 2000) som bygger på danska Miljøstyrelsens vägledning för sanering av förorenade områden (Miljøstyrelsen, 1998a & 1998b). I modellen beräknas riskerna för förorening av grundvatten enligt tre metoder med stigande grad av komplexitet:

- 1) Grundvatten direkt under källan. Infiltrerande förorenat porvatten antas blandas med grundvatten direkt under föroreningskällan. Blandningszonens mäktighet antas vara 0,25 m. Detta steg ger den mest försiktiga uppskattningen.
- 2) Grundvatten nedströms källan. Infiltrerande förorenat porvatten blandas ut i grundvattenakviferen. Mäktigheten på den vertikala omblandningszonen ökar med ökande avstånd från källan. Som jämförelsepunkt väljs ett avstånd som motsvarar 1 års transporttid för grundvattnet, dock maximalt 100 meter från källområdet.
- 3) Grundvatten nedströms källan. Halter i grundvattnet av organiska föroreningar beräknas med hänsyn tagen till advektion, dispersion, sorption och nedbrytning.

Den beräkningsmetod som används i metod 2 påminner om den som används i den svenska riktvärdesmodellen. I den danska JAGG-modellen beräknas dock inte utlakningen från den förorenade jorden utan anges specifikt som koncentration i porvattnet eller i grundvattnet.

I RBCA-modellen från USA (ASTM, 1995 & 2001) beräknas utlakningen från den förorenade jorden på ett liknande sätt som i den svenska riktvärdesmodellen baserat på att jämvikt råder mellan halt i jorden och halt i porvattnet (för flyktiga föroreningar även halten i porluften). På ett liknande sätt antas också att källan har en oändlig utsträckning i tiden. Det förorenade porvattnet som når grundvattnet antas blandas ut med grundvatten direkt under föroreningskällan på samma sätt som i metod 1 i den danska JAGG-modellen. Blandningszonens mäktighet ges som en parameter i modellen. RBCA kan även beräkna koncentration av föroreningar nedströms det förorenande området. Detta görs med en analytisk lösning av advektion-dispersionsekvationen för ett stationärt fall (Domenico, 1987). Denna modell beskriver transporten i en homogen akvifer, de processer som beaktas är advektion, dispersion i tre dimensioner (längs strömningsriktningen, samt horisontellt och vertikalt vinkelrätt strömningsvägen) samt för organiska föroreningar även nedbrytning med första ordningens kinetik eller styrt av tillgänglighet av elektronacceptorer (t.ex. syre, sulfat eller trevärt järn). Med modellen beräknas en s.k. utspädnings-attenueringsfaktor (DAF) som beskriver kvoten mellan koncentrationen i grundvatten under källområdet och koncentrationen i en kontrollpunkt nedströms.

En liknande metod som i RBCA används i RISC (Spence och Walden, 2001). En viktig skillnad är dock att i RISC görs tidsberoende beräkningar, t.ex. antas föroreningskällan avta med tiden på grund av utlakning (eller förångning för flyktiga föroreningar) samt att transporten i grundvattenakviferen är tidsberoende. Transporten beskrivs av en advektion-dispersionsekvation med advektion i en dimension, dispersion i tre dimensioner samt linjär sorption. Modellen ger möjlighet att beräkna utläckage från källor som ligger ovanför grundvattenytan eller under grundvattenytan.

4.3.2 Modell för riktvärden för avfall

I Naturvårdsverkets föreskrifter för deponering (NFS 2004:10) anges gränsvärden för vissa ämnen i avfall som får tas emot på olika typer av deponier. Föreskrifterna är en implementering av EG-lagstiftningen (EG, 2003). Gränsvärdena syftar till att skydda omgivningen mot påverkan av lakvatten från deponin. För metaller och vissa oorganiska ämnen baseras gränsvärdena på lakbara halter vid vätskefastfasförhållandena $L/S=0,1$ och $L/S=10$ l/kg.

Som underlag för riktvärdena har modellberäkningar utförts med den s.k. TAC-modellen (Hjelmar m.fl., 2001). Denna modell används för att simulera utlakningsförlopp som är jämförbara med resultat från lakförsök. Det deponerade avfallet som är källterm i modellen simuleras som en omrörd tank (jmf CSTR-modellen i avsnitt 5.2.1). Utlakning från deponin antas vara tidsberoende genom att halten i lakvattnet avtar exponentiellt med den mängden vatten som infiltrerar genom deponin. Detta motsvarar avtagande halter med ökande L/S -kvot i ett lakförsök. En skalning görs av L/S -kvot till tid genom att ta hänsyn till infiltrationen i deponin, mängden avfall i deponin och deponins yta. Hur snabbt minskningen går med ökande L/S -kvot bestäms av en kinetisk konstant (κ , se kapitel 5.2.1 för definition). I modelleringen som användes som underlaget för riktvärdena för avfall har

κ -värden för olika metaller varierat mellan 0,03 och 0,35 kg/l, men antagits vara oberoende av typen av avfall. κ -värdet kan dock även utvärderas ur laktester.

Förorening som lakar ut ur deponin transporteras ned genom den omättade zonen ned mot grundvattenytan med advektion. Variationen i strömningshastighet ses som en dispersionsprocess. För den vidare transporten av den utlakade föroreningen till och i grundvattnet antas sorption ske. Fastläggningen beräknades med ett K_d -värde och utgår från att den jord som finns i akviferen är helt tillgänglig för sorption. Sorptionen kan därigenom ge upphov till en fördröjning av utsläppet som kan vara mycket effektiv. Detta kompenseras till viss del genom att välja låga K_d -värden för fastläggningen i akviferen.

4.3.3 Diskussion om modeller

De olika modeller som används för att beskriva påverkan av markförorening på grundvatten kan delas in i kategorierna:

Stationära modeller där det antas att källtermen är konstant och tar enbart hänsyn till den utspädning som sker i grundvattnet. Exempel på sådana modeller är den svenska riktvärdesmodellen, JAGG och RBCA. I de två senare modellerna finns möjlighet att ta hänsyn till nedbrytning av organiska ämnen.

Tidsberoende modeller där det antas en avklingande källterm och en tidsberoende transport i grundvattnet. Exempel är RISC och TAC-modellen. För beräkning av transport i grundvattnet tas hänsyn till advektion, dispersion och linjär sorption.

De stationära modellerna ger den maximala halten som kan uppstå i grundvattnet på grund av utläckage från marken oavsett när denna halt kan tänkas uppkomma. Med de tidsberoende modellerna erhålls inte bara en utspädning i rummet utan även en ”utspädning” i tiden. Detta kan ha en stor effekt för föroreningar som med snabba utlakningsförlopp och relativt lång transporttid i grundvattnet, se avsnitt 4.1. Av praktiska skäl brukar också den tidsperiod som beräknas av de tidsberoende modellerna vara begränsad, vilket kan innebära att utsläppet inte hinner nå fram till kontrollpunkten under den simulerade tiden. Den ”utspädning” som sker i tiden kan vara mycket känslig för de parametrar som används för att beräkna transporttiden (grundvattenflöden, porositeter och K_d -värden). Eftersom dessa parametrar är svåra att uppskatta och ofta mycket osäkra innebär det en risk att halter i grundvatten eller utsläpp till ytvatten underskattas.

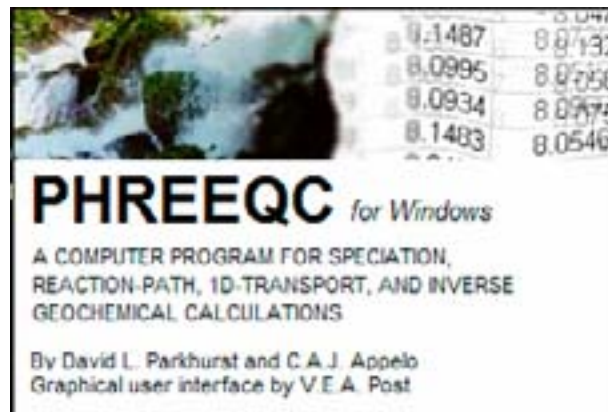
5 Användning av geokemiska modeller i riskbedömningar

5.1 Modeller för att beskriva metallers mark- och vattenkemi

5.1.1 Varför geokemisk modellering?

Det finns ett flertal sammanhang i vilka geokemiska modeller kan vara användbara verktyg för att bedöma metallers mobilitet:

- **Utarbetandet av riktvärden.** Här kan geokemiska modeller användas för att förstå vad som styr metallens uppträdande i marken. Som ett svenskt exempel kan nämnas Kemakta Konsult AB:s framtagande av platspecifika riktvärden för f.d. Ruda Exportträ 2002. I detta fall användes modellen Medusa till att, utifrån uppmätta redoxpotentialer och grundvattenkemiska data, beräkna vilka former av krom och arsenik som var mest stabila. Förutsättningarna för utfällning bedömdes också (se kap 2.2).
- **Tolkning av lakteter.** Genom användning av geokemiska modeller för data från lakteter kan man i bästa fall identifiera den kemiska process som styr utlakning av metallen. Detta ger i sin tur förutsättningar för bedömningar av den långsiktiga utvecklingen av metallernas uppträdande på den aktuella platsen, och man kanske även kan ta hänsyn till hur t.ex. förändrad markanvändning påverkar metallernas uppträdande. Detta diskuteras närmare i kap. 5.2.
- **Bedömning av spridning till recipienter.** För att bedöma spridning av föroreningar från mark till vatten används idag mest grundvattenmodeller (dvs. om någon modell alls används). Så kallade kopplade masstransportmodeller (se nedan) skulle kunna ge betydligt bättre simuleringar, bl.a. kan man beskriva hur förändrade pH- och redoxförhållanden under tidsperioden påverkar metallernas spridning. Detta kan vara speciellt viktigt för att bedöma spridningen från t.ex. sulfidhaltigt gruvavfall. För närvarande är denna typ av modeller oftast svåra att använda i praktiken, bl.a. eftersom många parametrar måste uppskattas. Modellerna är dock under snabb utveckling.



Figur 5.1. PHREEQC for Windows. Detta program kan laddas ned kostnadsfritt från:
<http://www.geo.vu.nl/users/posv/phreeqc/index.html>



Figur 5.2. Visual MINTEQ. Detta program kan laddas ned kostnadsfritt från:
<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq>

5.1.2 Typer av geokemiska modeller

Grovt sett kan man dela in geokemiska modeller i fyra olika typer:

Typ	Beskrivning	Exempel på datorprogram
Specieringsmodeller	Beräknar fördelningen mellan olika kemiska former av metaller i vatten, och avgör huruvida en utfällning kan bildas.	Visual MINTEQ (Fig. 210) PHREEQC (Fig. 2.9) MINEQL Geochemist's Workbench
Reaktionsvägsmodeller (eng. "Reaction path" models)	Beräknar en sekvens av olika kemiska tillstånd, t.ex. vid en titrering eller ett avdunstningsförlopp, och kan simulera utfällnings- och adsorptionsprocesser.	PHREEQC Geochemist's Workbench Visual MINTEQ (delvis)
Inversa massbalansmodeller ("Inverse mass balance" models)	Beräknar kemiska reaktioner längs flödesvägen mellan en start- och en slutpunkt, utifrån massbalansvillkor och givna koncentrationer i punkterna.	PHREEQC Netpath (äldre modell)
Kopplade masstransportmodeller	Modeller som kombinerar ekvationer för två eller flera olika typer av processer, t.ex. fysikalisk transport och kemisk speciering, för att simulera förorenings-spridning.	PHREEQC Geochemist's Workbench / XT

I det praktiska arbetet med förorenad mark har användningen av geokemiska modeller ännu så länge varit mycket begränsad. Amerikanerna Zhu & Anderson (2002) gick igenom dokument från 1995 från EPA:s beslutsdiarier. De fann 533 dokument som nämnde ordet "grundvattenmodell", 93 som nämnde "transportmodell", och endast 41 som nämnde "geokemisk modell". Av de använda geokemiska modellerna var specieringsmodeller den helt dominerande typen. Några använde reaktionsvägsmodeller, och nästan inga använde de andra modelltyperna. I den mån modellering över huvud taget tillgrips, är det alltså oftast i form av grundvattenmodeller (t.ex. MIKE SHE, MODFLOW). I dessa finns kemin ofta representerad endast genom K_d -värden eller enklare empiriska ekvationer, som beskriver fördelningen av ett ämne mellan vatten och jord. Varför används geokemiska modeller i så pass liten utsträckning? Zhu & Anderson nämner följande orsaker som viktiga:

- Det finns alltför lite dokumentation. Alltför få böcker, broschyrer m.m. tar upp erfarenheter, möjligheter och anvisningar när det gäller geokemiska modeller. Situationen vad gäller grundvattenmodellering är helt annorlunda (och har varit så under lång tid), med en mycket omfattande litteratur.
- Bristande förståelse för några av de kemiska processerna, vilka gör geokemiska modeller osäkra. Två saker som brukar anföras är:

De flesta kemiska modeller antar jämvikt. Det är väl känt att många processer (t.ex. upplösning av utfällningar) pågår långt ifrån jämvikt. Sådana processer kan i princip simuleras med kinetiska ekvationer, och förutsättningarna att göra det finns också i några program, t.ex. PHREEQC. Problemet är att vår kunskap om hastighetskonstanter m.m. är mycket bristfällig.

Vi vet att adsorptionsprocesser (se kap. 2.2) är viktiga för metallers mobilitet i marken. Även om vi nu börjat förstå hur adsorption fungerar i laboratorieskala, och kan modellera detta, är det mycket vi inte känner till när det gäller hur olika konkurrerande joner och ytor påverkar varandra i ett så komplext system som en jord.

Tillämpningen av geokemiska modeller ger alltså resultat som ibland kan vara mycket osäkra. Särskilt gäller detta modeller för förorenings-spridning (reaktionsvägsmodeller, kopplade masstransportmodeller). Man kan naturligtvis fråga sig om det över huvud taget är någon idé att använda geokemiska modeller när man vet att resultaten i strikt mening ändå blir mer eller mindre felaktiga. Men för det första är detta verkligen inte unikt för geokemiska modeller, detta gäller även för i stort sett all modellering av naturliga processer, inklusive grundvattenmodellering. För det andra bör man ställa osäkerheterna i modellresultaten mot de osäkerheter som uppstår när man inte använder någon modell alls. För det tredje utgör ofta användningen av modeller, inklusive geokemiska modeller, en läroprocess. Även om resultaten är behäftade med stora osäkerheter och bör tolkas med försiktighet, ger användningen av modeller ofta värdefulla insikter för användaren, som helt säkert är till nytta vid bedömningar av metallers mobilitet.

5.1.3 Några viktiga aspekter på tillämpning av geokemiska modeller

```
Cerrusite      365
PbCO3 = Pb+2 + CO3-2
log_k         -13.13
delta_h 4.86    kcal
```

Figur 5.3. Exempel på en post i en termodynamisk databas. Löslighet för cerrusit enligt PHREEQC.

TERMODYNAMISKA DATABASER

Alla geokemiska modeller använder någon form av termodynamisk databas, som är mer eller mindre frikopplade från själva modellen. Databasen lagrar uppgifter om kemiska jämviktskonstanter för komplex, redoxreaktioner och utfällningar, samt dessas reaktionsentalpier och stökiometri, vilka behövs för att kunna räkna ut t.ex. bildningen av komplex vid olika temperaturer (se exempel i Figur 5.3). Ofta har konstanterna hämtats från någon ”tillförlitlig” sammanställning av konstanter. Till exempel har Visual MINTEQ och PHREEQC hämtat många konstanter från amerikanska NIST:s ”Critical stability constants of metal complexes”. Tyvärr skiljer sig databaserna för de olika programmen åt, och att detta kan leda till att resultat med en modell kan skilja sig från motsvarande resultat med något annat program. Som användare av ett geokemiskt program bör man observera några viktiga saker:

Producenterna av programmen garanterar inte databasens korrekthet, och det finns ofta flera fel i databasen. Misstänker man fel så är databaserna i regel redigerbara, dvs. det är möjligt för användaren att ändra uppgifterna. Uppgifter om reaktionsentalpier saknas ofta. Det betyder att modellresultaten kan vara väsentligt

mycket osäkrare vid t.ex. 5°C än vad de är vid 25°C, som är den temperatur för vilken kemiska jämviktskonstanter gäller.

Jämviktskonstanterna gäller för jonstyrkan 0 M. Vid högre jonstyrkor använder många program den s.k. Davies-approximationen för att korrigera konstanterna. Denna fungerar dock upp till endast ca 0,5 M. För salina mark- och grundvatten måste därför mer avancerade korrektionsmetoder tillämpas för tillförlitliga resultat.

KVALITET PÅ INDATA

När man använder en geokemisk modell är det ytterst betydelsefullt att inkludera alla viktiga data från vattenkemiska analyser. Idag baseras många vattenkemiska analyser på resultat från ICP-MS. I dessa fall erhålls ofta många ämnen i resultatlistan, vilket minskar risken att något viktigt ämne ”glöms bort”. Emellertid finns några saker man behöver tänka på:

- Även om laboratorier är certifierade, kan man aldrig vara säker på att resultatet är helt och hållet korrekta. Ett sätt att ”checka” analyserna är att räkna ut jonbalansen, baserat på koncentrationerna för de olika jonerna samt dessas laddning. Detta görs lätt i en specieringsmodell.
- Det är mycket viktigt att ha ett tillförlitligt pH-värde att utgå ifrån, eftersom pH har en stark påverkan på de flesta kemiska processer. Två andra viktiga parametrar är alkalinitet och DOC (löst organiskt kol). Om vattenprovet är taget i fält ska även pH och alkalinitet mätas i fält.

ORGANISKA KOMPLEX

Under lång tid visste man att flera metaller komplexbinds starkt till DOC, men man saknade verktyg att beskriva denna process (se kap. 2.1). Under 1990-talet utarbetades de avancerade humuskomplexmodellerna WHAM och NICA-Donnan, som sedan vidareutvecklats och fått alltmer spridning. Tyvärr har ingen av dessa modeller ännu integrerats i vare sig PHREEQC eller Geochemist's Workbench. Däremot finns humuskomplexmodellerna NICA-Donnan och SHM (den senare en variant av WHAM) integrerade i Visual MINTEQ. Betydelsen av organisk komplexbildning kan illustreras med ett exempel. Ett blyförorenat gruvlakvatten som behandlats med kalk hade följande sammansättning:

Al	$3,79 \times 10^{-7}$ M	K	$1,82 \times 10^{-3}$ M
Ba	$1,48 \times 10^{-8}$ M	Fe ³⁺	$1,6 \times 10^{-8}$ M
Alkalinitet (HCO ₃ ⁻)	$5,0 \times 10^{-3}$ M	Mg	$4,19 \times 10^{-2}$ M
Ca	$6,73 \times 10^{-3}$ M	Na	$1,27 \times 10^{-2}$ M
Cl	$1,15 \times 10^{-2}$ M	SO ₄	$4,9 \times 10^{-2}$ M
F	$1,07 \times 10^{-5}$ M	Si	$3,62 \times 10^{-4}$ M
Mn	$1,27 \times 10^{-3}$ M	Pb	$3,5 \times 10^{-7}$ M
pH	7.8	DOC	10 mg/L

Med Visual MINTEQ kan vi jämföra utfallet med eller utan hänsyn taget till närvaron av DOC. I det senare fallet använder vi NICA-Donnanmodellen med generiska parametrar för blyhumuskomplex.

Resultatparameter	Modellresultat utan DOC	Modellresultat med DOC
Andel löst bly som Pb^{2+}	6,13 %	0,12 %
SI, cerrusit	0,04	-1,67
SI, hydrocerrusit	-0,10	-5,24

Här ser vi för det första att koncentrationen lösta blyjoner, Pb^{2+} , blev väsentligt mindre när hänsyn togs till DOC. Det beror på att mer än 98 % av blyet komplexbands till DOC, enligt modellen. Även mättnadsindex (SI) för utfällningarna cerrusit, $PbCO_3$, och hydrocerrusit, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, påverkades kraftigt (se bilaga 1 för definition av mättnadsindex). Då hänsyn ej togs till DOC hamnade SI nära 0 för cerrusit, vilket indikerar jämvikt. Man skulle därför felaktigt ha dragit slutsatsen att lösligheten av bly styrdes av cerrusit.

KORREKTA ANTAGANDEN

Då man med geokemiska modellers hjälp försöker bilda sig en uppfattning om vad det är som styr lösligheten för en viss metall, så är det lätt att missa betydelsen av adsorption. Det är, som vi visat ovan, ganska enkelt att med hjälp av framräknade mättnadsindex tolka vilka utfällningar som kan tänkas styra lösligheten av en metall. För adsorption är tolkningen inte alls lika enkel, eftersom adsorption i viss mån alltid är aktiv, men det kan vara svårt att utan litteratursökning och/eller extraktioner av jorden avgöra hur viktig den är. Ett vanligt misstag är t.ex. att anta att arsenat och molybdats uppträdande kan styras av diverse utfällningar. Detta är dock nästan aldrig fallet eftersom arsenat och molybdat adsorberas mycket starkt till järnoxider, och den kvarvarande vattenlösliga koncentrationen är alltför låg för att en utfällning ska kunna bildas.

5.1.4 Adsorptionsmodeller

Eftersom adsorption ofta är den enskilt viktigaste faktorn som styr en metalls uppträdande i mark, vill man ofta kunna beskriva processen med modeller. Det är inte enkelt att på ett termodynamiskt riktigt sätt göra det, eftersom adsorption ofta styrs av såväl kemiska som fysikaliska mekanismer (se kap. 2.2). Vi kan urskilja två olika typer av adsorptionsmodeller. Dels rör det sig om modeller där man inte försöker att simulera processen termodynamiskt korrekt. I stället eftersträvar man en enkel matematisk beskrivning; dessa modeller benämner vi empiriska adsorptions-ekvationer (de kallas även ”adsorptionsisotermer”). I den andra familjen modeller, ytkomplexmodellerna, försöker man beskriva processen mer korrekt.

Tabell 5.1. Exempel på empiriska adsorptionsekvationer

Namn	Matematiskt uttryck ^a
Linjära K_D -modellen	$n_i = K_D \cdot c_{\text{tot},i}$
Freundlich	$n_i = K_F \cdot c_i^m$
Utökad Freundlich	$n_i = K_F \cdot c_i^m \cdot c_j^n$
Langmuir	$n_i = Q_{\text{max}} \cdot \frac{K_L \cdot c_i}{1 + K_L \cdot c_i}$

^a n_i är adsorberad mängd av ämnet i (mol kg^{-1}), c_i är koncentrationen av ämnet i (M) och $c_{\text{tot},i}$ är den totala koncentrationen av ämnet. Andra symboler förklaras i texten

Den enklaste empiriska adsorptionsekvationen är den linjära K_d -modellen (Tabell 5.1), i vilken man antar ett linjärt förhållande mellan totalkoncentrationen av metallen i vattnet och den adsorberade mängden. Tyvärr utgör detta ofta en alltför stor förenkling av verkligheten, eftersom modellen därmed inte kan simulera effekten av t.ex. ett förändrat pH eller förändringar i koncentrationen av konkurrerande joner. Även om dessa faktorer är konstanta, är dessutom adsorptionen sällan linjär t.ex. på grund av förekomsten av många olika ytor med olika stor förmåga att binda ämnen genom adsorption. Freundlichekvationen kan ses som en utveckling av den linjära K_d -modellen. Den har två justerbara parametrar, en koefficient K_F samt ickeidealitetsparametern m . En annan modell med samma grad av komplexitet är Langmuirekvationen. Fortfarande kan vi inte ta hänsyn till pH-förändringar och konkurrerande joner.

För att förbättra Freundlichekvationen kan man utöka den med ytterligare termer som tar hänsyn till t.ex. pH och en konkurrerande jons aktivitet, t.ex. Ca^{2+} . Detta innebär fler justerbara parametrar eftersom varje term får sin egen ickeidealitetsparameter. Rätt använd kan den utökade Freundlichekvationen (se Tabell 5.1) antagligen ge en tillräckligt noggrann beskrivning av metalladsorptionen i praktiska sammanhang. Det finns även andra något mer sofistikerade ekvationer, som t.ex. Langmuir-Freundlichekvationen.

Ytkomplexmodeller finns i princip av två typer:

- Modeller som beskriver adsorption av metaller till oxidtytor.
- Humuskomplexmodeller som beskriver adsorption till organiskt material i jordens fasta fas.

Vi har redan berört humuskomplexmodellerna. När det gäller adsorption till oxidtytor finns det flera olika modeller. De vanligaste i forskningssammanhang är:

- Diffuse Layer Model (kallas även Generalized Two-Layer Model)
- Constant Capacitance Model
- Triple Layer Model
- CD-MUSIC byggande på antingen Basic Stern Model eller Three Plane Model.

Ytkomplexmodeller har använts i rätt så hög grad i praktiska sammanhang, särskilt i USA. Detta beror till stor del på David Dzombak och Francois Morel, som 1990 publicerade ett gediget verk, *Surface complexation modeling* (Wiley, New York),

där generella konstanter för ytkomplexbildning enligt Diffuse Layer Model togs fram för en specifik oxid, nämligen ferrihydrit, som är den mest okristallina formen av järnoxid. Dessa konstanter och parametrar togs sedan med i de flesta specieringsmodeller.

I de flesta tillämpningar i USA har man antagit att allt järn som extraherats med en viss lösning (vanligen oxalat) är ferrihydrit, och att andra oxider är oviktiga (en liknande databas har dock nyligen tagits fram för Mn-oxid). Modellen används sedan ofta för att ta fram K_d -värden under de förhållanden som råder. Det finns ett par problem med tillämpningen av Dzombak & Morel's modell, som man bör vara medveten om:

- Man måste kunna uppskatta koncentrationen konkurrerande joner som redan är bundna till oxidytorna. Detta kan i princip göras genom extraktioner, men kan vara svårt eftersom de flesta extraktioner är ospecifika. Dessutom kan inte modellen simulera konkurrens med humusämnen, vilket leder till osäkerheter för material med stor mängd organiskt kol.
- Modellen antar att all extraherbar järnoxid är ferrihydrit med mycket stor specifik yta ($600 \text{ m}^2/\text{g}$). Ofta kan dock markens oxider ha väsentligt mindre antal tillgängliga ytor. Om järnoxidernas ytor istället är $100 \text{ m}^2/\text{g}$, blir den maximala adsorptionskapaciteten sex gånger lägre, vilket har stor effekt på modellresultatet.

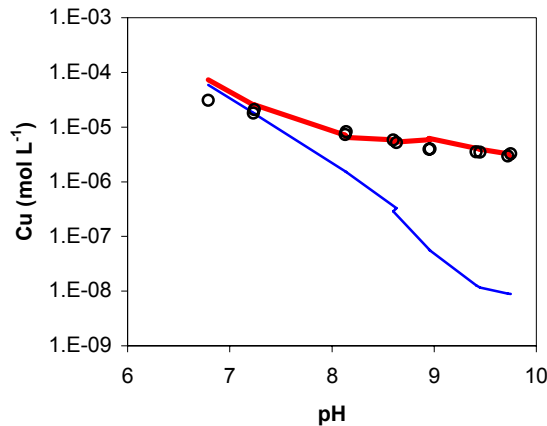
Trots de stora osäkerheterna ger ytkomplexmodeller en värdefull insikt om storleksordningen av adsorptionen. Modellerna utvecklas dessutom hela tiden, och vi kan vänta oss att förbättrade metoder tas fram under de närmaste 10–20 åren vilket möjliggör säkrare simuleringar.

5.1.5 Tolkning av laktetestresultat med hjälp av specieringsmodeller

Med hjälp av specieringsmodeller kan man bearbeta resultat från laktester för att få fram ytterligare information som kan vara viktig i samband med plats-specifika riskbedömningar. Här är några exempel på vad man kan göra:

- Man kan med modellernas hjälp uppskatta hur stor andel av den lösta metallen som är närvarande som fria metalljoner. Som vi nämnt i kap. 2.1 är det i regel de fria jonerna som är de mest biotillgängliga och därmed toxiska. Senare års forskning har dock visat att biotillgängligheten inte är direkt kopplad till koncentrationen av den fria jonen; en rad faktorer, t.ex. pH, påverkar hur stor biotillgängligheten av en viss koncentration fri metalljon är. För att uppskatta den faktiska biotillgängligheten kan man koppla resultaten från den geokemiska modellen till en särskild modell för biologiskt upptag (för mer information om detta, se genomgångar av t.ex. Niyogi & Wood, 2004 och av Lofts m.fl., 2004).
- Genom att använda specieringsmodeller kan man få ökad förståelse om vilka processer som styr metallernas upplösning i den aktuella jorden. Till exempel kan man undersöka om någon utfällning kan begränsa metallens löslighet (se vidare kap. 2). Laktestet prEN 14429 passar bäst för detta ändamål, eftersom man får flera punkter längs pH-skalan vilka man

kan jämföra med den pH-beroende lösligheten av ett mineral. Som exempel visar vi i Figur 5.3 data från en bottenaska, där upplösning av kopparoxiden tenorit, CuO, begränsar lösligheten av Cu. Återigen visas hur viktigt det är för Cu att få med DOC i modellen; den nedre linjen visar modellutfallet då hänsyn ej togs till DOC.



Figur 5.3. Uppmätta kopparkoncentrationer i skaktest med bottenaska från Däva, Umeå (Lind m.fl. 2005). Den övre linjen: Lösighetslinje för tenorit (CuO) framräknad med Visual MINTEQ; Den nedre linjen: Samma, men ingen hänsyn togs till DOC.

- Eftersom lakteter kan indikera ett alltför högt K_d -värde (se kapitel 2.3.3) kan man med t.ex. Visual MINTEQ uppskatta vad K_d -värdet blir under mer realistiska fältförhållanden. Detta kräver dock kunskap om de processer som styr metallernas kemiska uppträdande i jorden.

5.2 Modeller för att simulera utlakningsförlopp

För att vidare bearbeta data som erhålls från lakteter, kan man konstruera olika typer av modeller som beskriver metallers läckage från jorden som funktion av den mängd vatten som passerat den. Denna typ av modeller skiljer sig från spridningsmodeller genom att de inte beskriver transport av vatten och ämnen från eller till det jordprov som betraktas. Inom själva materialet görs antingen ingen specifik modellering av vattenflödena alls (CSTR-metoden, ”continuously stirred tank reactor”) eller en fysikalisk beskrivning av desamma (LeachXS). I själva verket är det kanske främsta användningsområdet för utlakningsmodellerna att få till stånd uppskattningar av K_d -värden som funktion av tiden för ytliga jordhorisonter, för vilka man kan försumma tillförseln av metaller ovanifrån. Dessa kan sedan utnyttjas i spridningsmodeller. För att ”översätta” L/S-kvoten från lakteter till den tid det motsvarar i fält brukar man använda sig av följande relation:

$$t = (L/S) \cdot d \cdot h / R$$

där t är tiden (uttryckt i år), d är materialets torra skrymdensitet (kg/m^3), h är jordhorisontens mäktighet (m) och R är den årliga avrinningen (l/m^2).

De modeller som beskrivs nedan används i dagsläget främst för att tolka laktester för avfall. CSTR-metoden är ett exempel på en enkel, empirisk modellbeskrivning, medan LeachXS är en kopplad masstransportmodell som beskriver utlakningen av metallen från materialet som funktion av tiden.

5.2.1 CSTR-metoden

Den s.k. CSTR-metoden ("continuously stirred tank reactor") utnyttjar en exponentiellt avtagande funktion som relaterar den lösta koncentrationen av en metall vid en given L/S-kvot $c_{L/S}$ till koncentrationen vid L/S = 1, c_0 :

$$c_{L/S} = c_0 \cdot e^{-\kappa L/S}$$

där κ är en s.k. kinetisk konstant som beskriver minskningen av den lösta koncentrationen som funktion av L/S-kvot för ett givet material. Enheterna för $c_{L/S}$ och c_0 är mg/l. Genom att integrera uttrycket ovan kan man få en ekvation som beskriver hur stor mängd av föroreningen som lösts i vattnet då man gått från L/S = 0 till den aktuella L/S-kvoten:

$$E = (c_0/\kappa)(1 - e^{-\kappa L/S})$$

där E är den ackumulerade mängden av föroreningen som lösts i vattnet (mg/kg). Värderna för κ och c_0 och kan bestämmas utifrån resultat från perkolationstestet SIS-CEN/TS 14405. Exempel på κ -värden för bottenaska från avfallsförbränning är $\kappa = 0,9$ kg/l för klorid, $\kappa = 0,1$ kg/l för antimon och $\kappa = 0,01$ kg/l för zink. Värdet på κ beror av formen av kurvan i Fig. 2.10 och ytterst på hur ämnet binds i materialet.

CSTR-metoden kan användas för att t.ex. uppskatta K_d -värden som funktion av tiden då κ och c_0 är kända. Från den beräknade lösningskoncentrationen, $c_{L/S}$, kan K_d -värdet fås genom kännedom av n_{PL} , dvs. den potentiellt lakbara mängden. CSTR-metoden utgör grunden för den så kallade TAC-modellen, som finns beskriven i kapitel 4.3, och som använts för att simulera utlakning av föroreningar ur förorenade jordmassor. Det bör betonas att CSTR-metoden ger osäkra resultat då den används för att bedöma långsiktig utlakning (åtskilliga år), motsvarande höga L/S-kvoter i laktester, se kapitel 2.3.

5.2.2 Databas/expertsystem enligt ECN: LeachXS

Vid ECN i Nederländerna pågår utveckling av ett s.k. databas/expertsystem kallat LeachXS, vilket kan ses som en vidareutveckling av CSTR-metoden. Syftet är detsamma, nämligen att göra uppskattningar för hur en metalls utlakning från ett material varierar som funktion av tiden. Systemet bygger på att användaren först identifierar vilka mekanismer som styr metallens uppträdande i materialet. Istället för den enkla CSTR-metoden kan istället en fysikalisk transportmodell användas för beskrivningen av transporten av ämnena ut från materialet. I samband med detta behövs uppskattningar av t.ex. den potentiellt lakbara mängden av metallen.

För att rätt uppskatta utlakningen behöver modellen simulera fördelningen mellan fria joner och organiska komplex. Detta görs i LeachXS med hjälp av humuskomplexmodellen NICA-Donnan. För praktisk användning är sannolikt LeachXS i dagsläget väl komplicerad och för korrekt handhavande kräver modellen såväl gott om tid som stora kemiska kunskaper hos användaren.

5.3 Hittillsvarande erfarenheter av lakteter i riskbedömningar

I ett examensarbete från 2004 gjorde Elise Nyhlén en sammanställning av 30 svenska rapporter innehållande en riskbedömning där någon form av laktetest används. Det absolut vanligaste laktestet var kontrolltestet (SS-EN 12457), som gjordes i de flesta riskbedömningar. I en del fall användes även perkolationstest. Laktesterna användes för att räkna ut ett platsspecifikt K_d -värde. Man har även utnyttjat laktesterna för att uppskatta de mängder som lakas ut under en viss tidsrymd.

Även sekventiella extraktioner har använts i riskbedömningar, framför allt för sulfidinnehållande material som t.ex. gruvavfall. Med hjälp av extraktionsresultaten har man uppskattat hur mycket metaller som kan bli lösliga i samband med oxidation.

Vid beräkningar av det platsspecifika K_d -värdet har man i nästan samtliga rapporter relaterat K_d -värdet till total (syralakbar) halt av metallen istället för till potentiellt lakbar halt utifrån ett extraktionstest som beskrivs i kap. 2.3. Detta beror på att K_d -värdena i riktvärdesmodellen relaterar till totalhalter och att de riktvärden som beräknas i modellen jämförs med analys av totalhalter i den förorenade jorden. Eftersom en stor andel av metaller i jord i många fall kan vara mycket starkt bunden i jorden kan detta leda till mycket höga beräknade K_d -värden, se också kap. 5.4.3. Man har heller inte beaktat de felkällor som uppstår p.g.a. utspädningseffekter, vilka blir speciellt viktiga när man använder kontrolltestet för att beräkna K_d -värdet. Till följd av dessa omständigheter har det beräknade platsspecifika K_d -värdet ofta blivit mycket högt (med stor sannolikhet orealistiskt högt), och högre än de uppskattningar av generella K_d -värden som redovisas av Naturvårdsverket samt i den här rapporten.

5.4 Förslag till procedur för tolkning av lakteter

Det pågår f.n. en stark utveckling av metoder för lakteter, och därför är det i dagsläget svårt att uttala sig om exakt vilka metoder som kommer att användas på 5–10 års sikt för att bestämma metallers lakbarhet i förorenad mark. Nedan förutsätter vi att någon form av lakteter liknande de som finns beskrivna i Tabell 5.4 kommer att användas. Beroende på vad syftet med lakteter är, och vilken ambitionsnivå man har för riskbedömningen, kan man tolka lakteter på olika sätt. Här nämner vi fyra specifika fall:

5.4.1 Uppskattning av mängden utlakad metall på kort och medellång sikt, under i övrigt konstanta förhållanden

- a) Gör perkolationstest för att få mängden utlakad metall som funktion av L/S-kvot. Om perkolationstest gjorts förut på samma material, går det bra att istället använda kontrolltest, t.ex. SS-EN 12457-3. Glöm inte att också mäta DOC.
- b) Gör en utvärdering huruvida resultatet av perkolationstestet är rimliga/förklarbara utifrån metallens förväntade kemiska uppträdande och om eventuella avvikelser från mer realistiska förhållanden, speciellt vad gäller DOC och lösta salter, kan påverka resultatet. Om så är möjligt, gör ett försök till korrigering av de lakade mängderna under realistiska förhållanden med hjälp av geokemiska modeller.

För sulfidinnehållande jordar bör man komplettera dessa resultat med sekventiell extraktion enligt BCR-schemat, som ger en uppskattning av metallens lakbarhet efter oxidation. På grundval av resultaten från a) och b) kan man använda CSTR-metoden för att beräkna de utlakade mängderna som funktion av tiden; det bör dock återigen betonas att detta kan ge mycket osäkra resultat, speciellt för höga L/S-kvoter.

5.4.2 Bedömning av biotillgänglighet och toxicitet, under i övrigt konstanta förhållanden

- a) Genomför punkterna ovan i kap. 5.4.1.
- b) Här bör även en specieringsmodell användas för att beräkna fördelningen av olika lösta metallformer som funktion av L/S-kvot, i det mark- eller grundvatten man är intresserad av.
- c) Utvärdera resultaten tillsammans med de som erhålls från ekotoxikologiska tester, om sådana görs.

5.4.3 Framtagande av K_d -värden för användning i spridnings- och riktvärdesmodeller

För modeller som inkluderar beräkning av adsorption-desorption av föroreningar som sprids i mark- och grundvatten kan lakteter användas för att ta fram K_d -värden. Denna typ av tester kan utföras på jordar som förorenats av metallhaltiga lösningar. Följande procedur kan följas då man avser ta fram K_d -värden för att beräkna läckaget av metaller med hjälp av någon spridningsmodell:

- a) Genomför punkterna i kap. 5.4.1.
- b) Gör en enstegsextraktion för att uppskatta potentiellt lakbar mängd av de aktuella metallerna.
- c) Beräkna K_d -värden från potentiellt lakbar mängd och löst totalkoncentration av metallen, se kap. 2.3. För bedömning av K_d -värdet som gäller under rådande förhållanden, använd den högsta lösta totalkoncentration som uppmätts; denna observeras vanligen vid $L/S \leq 0,5$ då perkolationstest använts (om det endast finns värden för kontrolltest tillgängliga, bör man använda uppmätta koncentrationer för $L/S = 2$).

Perkolationstester och kontrolltester kan även användas som underlag för att ta fram K_d -värden för att beskriva utlakning från förorenade jordar med modellen för platsspecifika riktvärden. I detta fall bör dock inte laktetestet ses som en direkt mätning av K_d -värdet och kvantitativa värden från enskilda mätningar bör inte användas direkt (t.ex. medelvärden från utförda laktester). Laktester skall istället ses som en metod att bedöma den relativa lakbarheten för det aktuella materialet. När K_d -värdet väljs för en riktvärdesberäkning skall även hänsyn tas till annan information såsom halter i grundvatten eller markporvatten, tänkbara långtidsförändringar, m.m. I den metodik som föreskrivs i riktvärdesmodellen förutsätts dessutom att K_d -värdet baseras på totalhalt (syralakbar halt).

I den metodik som används för att beräkna platsspecifika riktvärden för förorenad mark används K_d -värden för att beräkna metallhalten i vatten som passerar genom de förorenade massor utifrån totalhalten av metaller i jorden. Därför förutsätter modellen att K_d -värdet beräknas som kvoten mellan total (syralakbar) halt i jorden och halt i eluatet.

Eftersom förorenade jordar kan innehålla mycket höga metallhalter, är den andel metaller som finns i bundna i mineraler vanligen liten. Därför är skillnaden mellan K_d -värden beräknade utifrån total halt respektive potentiellt lakbar halt i praktiken inte särskilt stor. I de fall där en stor del av metallerna föreligger i olösliga former (t.ex. som rena metaller i avfallsrester och ammunition) kan det dock bli mycket stora skillnader i K_d -värden beroende på om man utgår från totalhalt eller potentiellt lakbar halt; K_d -värdena blir då orealistiskt höga om totalhalten används. Extremt höga K_d -värden (t.ex. i jämförelse med typiska K_d -värden för det aktuella ämnet eller de generella värdena) är en indikation på att metallen inte är bunden i jorden genom sorption utan att svårösliga fasta faser finns. I sådana fall finns inte några direkta samband mellan halt i fast fas och halt i lösning och ” K_d -värden” som beräknas från laktester är inte representativa för förhållanden generellt inom det förorenade området, t.ex. områden med betydligt lägre totalhalter.

Användning av totalhalt för att definiera K_d -värden försvårar också jämförelser mellan jordar som har olika stor andel olösliga metallformer, och därmed generaliseringar av metaller spridningsegenskaper. Därför är K_d -värden som utgår från potentiellt lakbar halt teoretiskt sett bättre att utgå ifrån när man istället för att beräkna riktvärden använder spridningsmodeller för att uppskatta utläckage utifrån den faktiska föroreningssituationen.

5.4.4 Scenarier för lakning av metaller för att belysa spridningsrisk på lång sikt

Enligt Naturvårdsverkets kvalitetsmanual för förorenad mark (Naturvårdsverket, 2003) ska man i samband med riskbedömningar göra en miljökonsekvensbeskrivning av 0-alternativet, dvs. riskerna om objektet inte åtgärdas. Detta innebär att man bör bedöma risk för spridning med tidsperspektiv av ”hundratals till tusentals år med tyngdpunkt på de femtio första åren”. I detta sammanhang bör man ta hänsyn till hur förändrad markanvändning kan tänkas påverka spridningen. För metaller är det främst den eventuella pH-förändring, orsakad av den förändrade markan-

vändningen, som påverkar spridningsrisken. För vissa metaller, t.ex. Hg, Cr, Cu och Pb, är dessutom koncentrationen löst organiskt kol (DOC) viktig. Åtgärder som t.ex. kalkning, uppodling eller tillförsel av organiskt material påverkar alla det platspecifika K_d -värdet och därmed spridningen. I manualen finns inte angivet exakt hur effekterna av en eventuellt förändrad markanvändning ska beaktas. I praktiken görs det idag genom att man gör ”försiktiga” bedömningar av metallers K_d -värden som täcker in tänkbara förhållanden (se kapitel 4). Om man vill göra en mer direkt bedömning genom laktester eller modellering är det önskvärt att utforma tydliga kriterier för hur man ska ta hänsyn till ev. förändrad markanvändning. En rimlig utgångspunkt är att man bör bedöma hur följande faktorer påverkar metallspridningen från den jordvolym man betraktar:

- en förändring av pH-värdet om *en (1) pH-enhet*.
- en *fördubbling* eller *halvering* av DOC-koncentrationen.

Att rätt uppskatta hur dessa förändringar påverkar hur mycket av metallen som lakas ut på lång sikt är dock svårt i dagsläget. En grov uppskattning om hur pH-värdet påverkar kan fås från laboratoriestudier där man varierar pH, t.ex. laktestet prEN 14429 (se Tabell 2.5) i vilket man kan få utlakningen som funktion av pH vid L/S = 10. Man bör dock vara medveten om att detta är en osäker metod, bl.a. eftersom man då inte beaktar de faktorer som åstadkommer själva pH-förändringen (t.ex. tillförs ju mer Ca till jorden när man kalkar, vilket i sin tur påverkar metallens löslighet).

Modellering kan ge ytterligare värdefull information för att bedöma effekter av förändrad markanvändning på utlakning och spridning av metaller. Exempel:

- Uppskattning av spridning med hjälp av geokemiska modeller som är mer eller mindre starkt kopplade till spridningsmodeller (s.k. kopplade masstransportmodeller, se kap. 5.1). Exempel är PHREEQC och LeachXS. Denna typ av modeller är dock, som vi tidigare nämnt, fortfarande på utvecklingsstadiet och ofta svåra att använda.
- Användning av spridningsmodeller som innehåller relativt avancerade undermodeller för metallers bindning, där bl.a. inverkan av pH och konkurrens på K_d -värdet beaktas. Detta kan göras genom att spridningsmodellerna tillämpar t.ex. utökade Freundlichuttryck istället för endast K_d -värden.

Ett exempel på den sistnämnda typen av modell är SLAM-modellen (Bergkvist & Jarvis, 2003) som utvecklats för att beskriva transport av Cd genom en jordprofil. I SLAM-modellen beskrivs jordens bindning av Cd med en utökad Freundlichekvation där pH, halten organiskt kol och en valfri oorganisk adsorberande jordfraktion finns med som ytterligare variabler. För att använda modeller som t.ex. SLAM behöver man dels bestämma de parametrar som beskrivs under kap. 5.4.3 ovan, och dels ange ett antal hydrologiska parametrar, vilka beskrivs i kapitel 4 och 6. SEFAH är en liknande tysk modell.

I dagens kommersiella program däremot (t.ex. MIKE SHE, Femlab och GMS) finns idag endast möjligheten att inkludera den enklare Freundlichekvationen, i

vilken pH tyvärr ej kan inkluderas som variabel. Det går visserligen att använda sådana program för att simulera t.ex. pH-effekter, men det krävs att användaren betraktar Freundlich-koefficienten K_F som en variabel som ändras som funktion av t.ex. pH. Detta kräver en stor ytterligare arbetsinsats och är knappast realistiskt. Därför är dagens kommersiella program otillräckliga för att belysa risker för spridning av metaller.

För spridningsmodeller med mer avancerade kemiska beskrivningar gäller att det i dagsläget är svårt för användaren att veta hur man rätt ska uppskatta de parametrar som behövs; lättfattliga sammanställningar saknas. Dessutom är de få modeller som finns i många avseenden otillräckligt validerade. Delvis beror detta på att det saknas högkvalitativa data från fältförsök som bedrivits under flera decennier. Vår bedömning är att modeller typ SLAM-modellen bör kunna få ökad användning i framtiden i riskbedömningarna, förutsatt att sammanställningar av nödvändiga indata (t.ex. i form av länkade databaser eller parameteriseringsalgoritmer) och handledningar produceras. Kopplade masstransportmodeller kommer att inom överskådlig tid förbli ett forskningsverktyg som endast används i vissa fallstudier.

6 Bedömning av förorenings-spridning

6.1 Användning av spridningsmodeller för riskbedömningar av metaller

I många av de riskbedömningsmodeller som används för förorenad mark ingår bedömningar av förorenings-spridning till grundvatten och ytvatten. I kapitel 4 ges en sammanfattning av olika typer av metoder som används. I dessa modeller är ofta spridningen en av flera risker som skall bedömas och relativt enkla spridningsmodeller används. Dessa bygger ofta på generaliseringar av det förorenade områdets uppbyggnad och föroreningsens uppträdande i miljön. För många förorenade områden är riskerna för spridning avgörande för vilka efterbehandlingsåtgärder som kan behöva vidtas på området och en korrekt bedömning av dessa risker är väsentlig. Det är därför väsentligt att dels bedöma effekten av de förenklingar som görs i de ”konventionella” riskbedömningsmodellerna samt i många fall även motiverat att använda sig av mer avancerade spridningsmodeller.

Nedan görs en genomgång av olika spridningsmodeller samt exempel på hur olika antaganden styr resultatet av beräkningarna. Vidare diskuteras även olika möjligheter att förbättra modeller för metallspridning från förorenade områden.

6.2 Typer av spridningsmodeller

De flesta spridningsmodeller som tillämpas på förorenade markområden beskriver hur lösta eller komplexbundna metaller rör sig med det strömmande vattnet. Denna i grunden tämligen enkla process kompliceras av en rad faktorer:

- Vattnets strömningshastighet varierar mellan olika delar av ett område, mellan olika skikt i jordprofilen och även i skala motsvarande de enskilda porerna.
- Kemiska processer i vattnet, men framförallt mellan vatten och de fasta faserna gör att halten av ”transporterbar” förorening varierar i tid och rum.
- De interaktioner som sker mellan metallspecier i det rörliga vattnet och de fasta faserna styrs dels av kemiska faktorer, men kan även påverkas av strömningförhållandena som styr hur effektivt utbytet är mellan fast fas och rörlig fas.

De spridningsmodeller som används för riskbedömningar av förorenade områden bygger i sina enklaste former på antaganden om att:

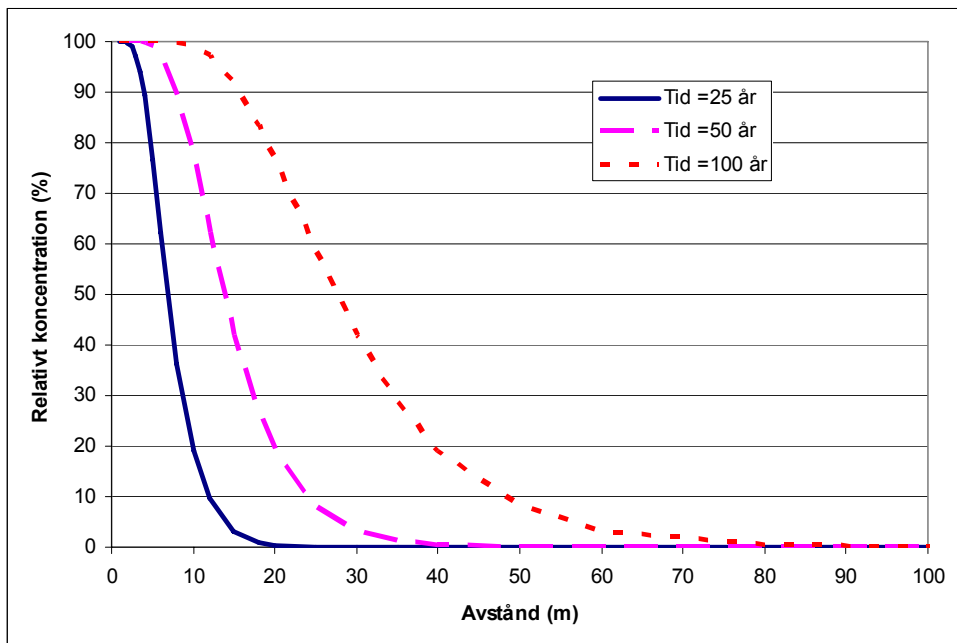
1. Akviferen är homogen och att genomsnittliga vattenflöden och transporttider används
2. Variationer i vattnets strömningshastighet kan beskrivas som en dispersiv process

3. De kemiska processer som sker mellan metall i vattnet och de fasta faserna beskrivs som en linjär reversibel jämviktsprocess (K_d -värden)
4. Allt fast material antas i princip kunna delta i adsorptionsreaktioner.

Redan det första antagandet är oftast en kraftig förenkling – stora skillnader finns i egenskaperna mellan olika jordarter på ett område och även för enskilda jordarter är spridningsförhållandena kraftigt heterogena. Detta påverkar de andra antagandena som därmed blir mer eller mindre ogiltiga.

6.2.1 Hanteringen av dispersion

I advektion-dispersionsmodellen beskrivs effekten av variationer i vattenhastighet som en dispersiv process på samma matematiska sätt som molekylär diffusion enligt Ficks lag. Föroreningsspridningen beskrivs statistiskt med en fördelning besläktad med normalfördelningen. Den dispersiva spridningen av en föroreningsfront antas alltså vara symmetriskt fördelad uppströms och nedströms ett medelvärde, se figur 6.1.



Figur 6.1 Koncentrationsprofil beräknad med advektion-dispersionsekvation vid olika tidpunkter.

Storleken på spridningen bestäms av en dispersionskoefficient som antas vara proportionell mot strömningshastigheten u :

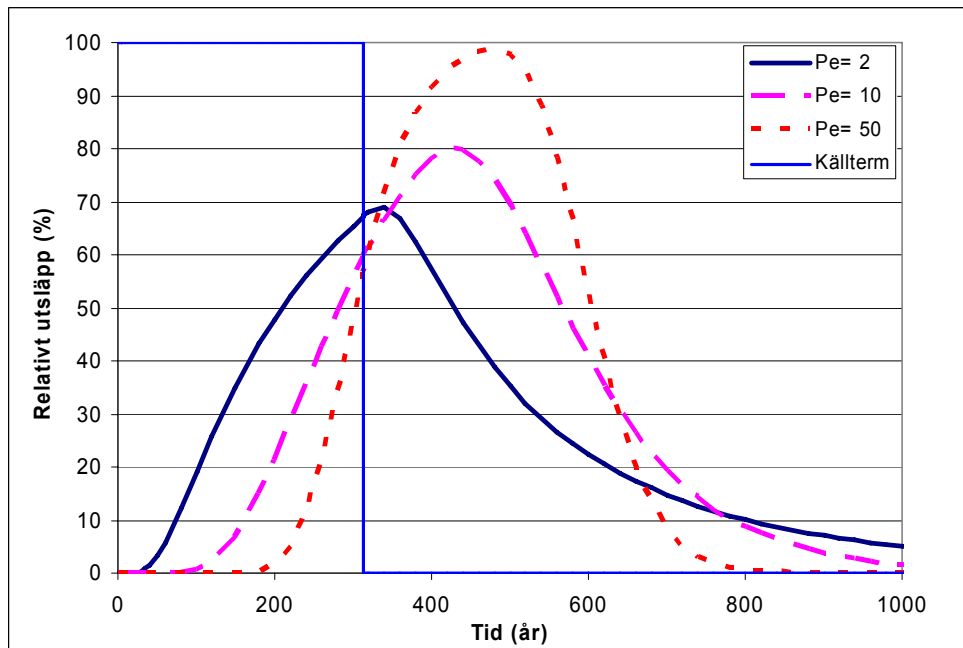
$$D_L = \alpha u$$

Dispersionslängden α antas ofta vara proportionell mot transportsträckan L enligt:

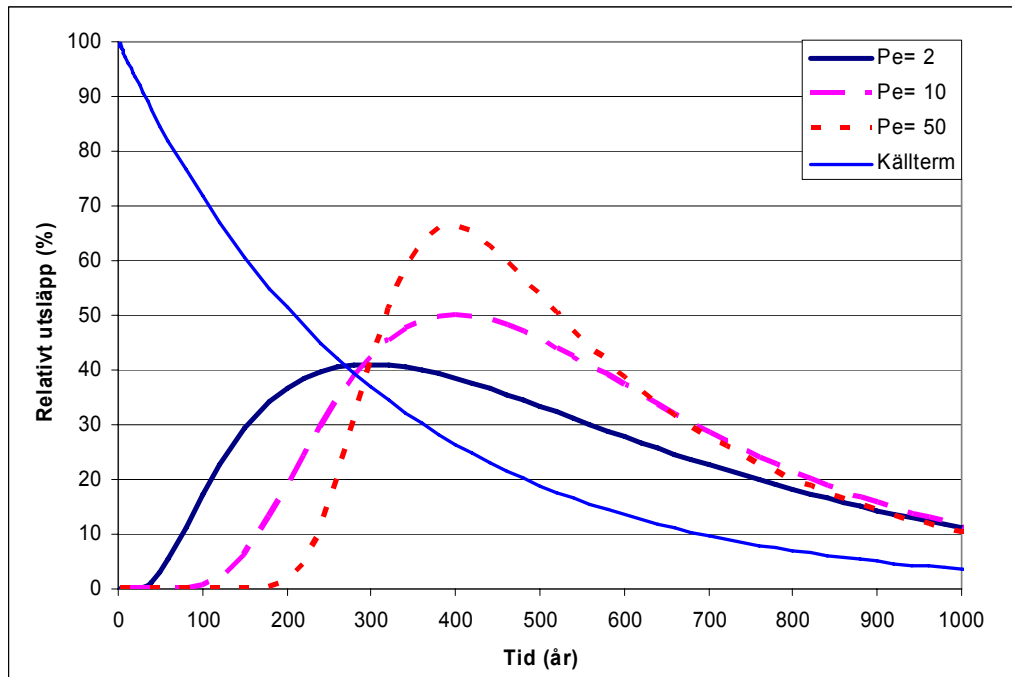
$$Pe = \frac{L}{\alpha}$$

där Pe är Peclets tal som vanligen varierar mellan 2 och 50 för olika typer av akviferer. Där låga värden på Peclets tal anger en stor dispersion och höga värden en liten dispersion.

I figur 6.2 och 6.3 visas effekten av olika Peclet-värden för ett fall med ett konstant utsläpp under begränsad tid respektive ett fall med ett exponentiellt avtagande utsläpp. Den totala mängden som släpps ut är densamma i de båda fallen.



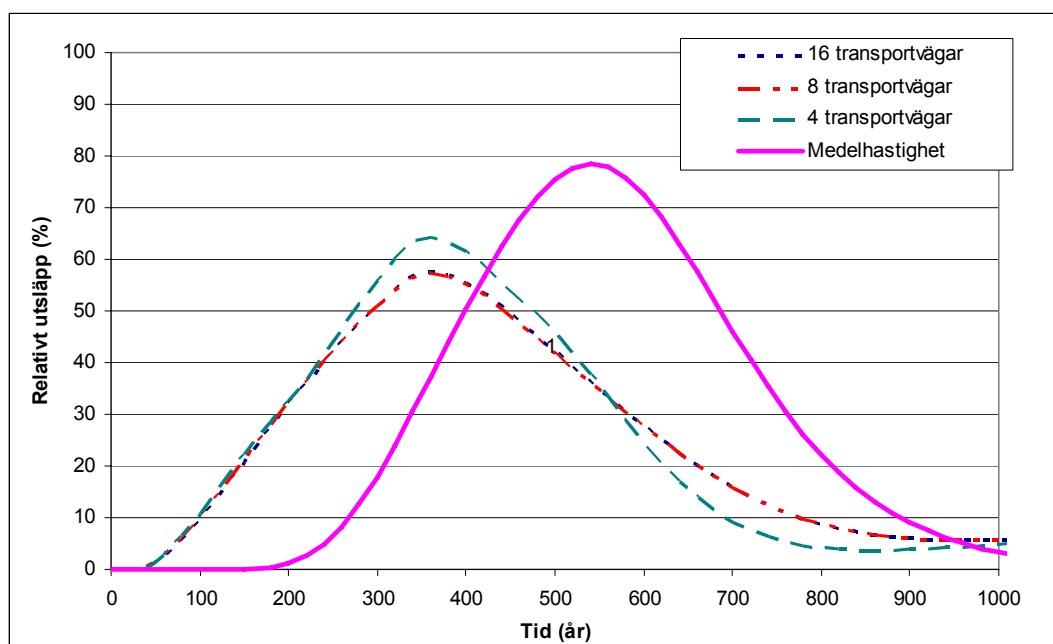
Figur 6.2 Relativt utsläpp i en punkt nedströms en föroreningskälla. Vattentransporttid 10 år och fördröjningsfaktor $R=30$. Konstant utläckage i 300 år. Hög dispersion (låga Pe) orsakar en utspridning i tiden som ger ett lägre maxutsläpp, men ger samtidigt ett tidigare genombrott.



Figur 6.3 Relativt utsläpp i en punkt nedströms en föroreningskälla. Vattentransporttid 10 år och fördröjningsfaktor $R=30$. Exponentiellt avtagande utläckage, halveringstid 208 år. Dispersionen reducerar markant den initiala toppen i utsläppskurvan. Reduktionen ökar med ökande dispersion (lägre Pe).

Beskrivningen av variationen i vattenhastighet som en dispersiv process kan visas vara giltig om man har ett stort antal strömningsvägar som regelbundet återblandar sig med varandra. I många geologiska material, t.ex. sprickigt berg, lagrade strukturer kan dock enskilda transportvägar utbildas som inte återblandas med varandra. I detta fall erhålls en dispersion som inte blir symmetrisk och som inte skalas linjärt mot transportsträckan. Detta kan väsentligt påverka hur snabbt en förorening når en punkt man önskar skydda (en brunn eller ytvatten), vilket är viktigt för att bedöma inom vilka tider problem kan uppkomma. För tidsberoende fastläggnings- eller nedbrytningsprocesser är transporttiden av extra stor vikt och en mindre förändring av transporttiden kan kraftigt påverka koncentrationen i grundvattnet.

I figur 6.4 visas effekten av att flera spridningsvägar med olika vattenhastighet förekommer. I beräkningen antas att vattenhastigheten är lognormalfördelad med en variationskoefficient, $CV = 0,91$. I beräkningarna har detta beskrivits med 1, 4, 8 respektive 16 olika transportvägar. I de fall flera transportvägar modelleras erhålls ett väsentligt tidigare utsläpp än om endast en transportväg används. Detta visar att antagandet om att variationen i vattenhastighet mellan olika spridningsvägar kan modelleras som en dispersiv process kan underskatta spridningen i tidiga skeden.



Figur 6.4 Fall med varierande vattenhastighet som beskrivs med 1, 4, 8 eller 16 separata transportvägar.

Den symmetriska dispersion som förutsätts i advektion-dispersionsmodellen kan även under särskilda omständigheter leda till att modellen beräknar en ofysikalisk spridning av förorening uppströms källan. Detta har i vissa modeller justerats genom att begränsa den dispersiva transporten som är motriktat det advektiva flödet.

Alternativa metoder har utvecklats att hantera variationer i vattenhastighet och vilken effekt detta har på förorenings-spridningen. Ett exempel är att dela upp flödet över ett antal enskilda transportvägar med olika transporthastighet och beräkna spridning för dessa separat och sedan summera resultatet, enligt exemplet i figur 6.4. Detta tillvägagångssätt förutsätter att det inte sker någon betydande omblandning mellan de olika transportvägarna. Transporten längs med de enskilda transportvägarna beräknas med advektion-dispersionsmodellen (eller någon annan modell).

Även s.k. *stokastiska* metoder har använts för att beräkna transport i heterogena material. I sådana utgår man oftast från en sannolikhetsfördelning av markens hydrauliska egenskaper och beräknar utifrån denna ett flödesfält med varierande strömningshastighet. Med denna typ av modeller blir dispersionen en effekt av variationen i flödet och ingår därför inte explicit i modellerna. Det går även att visa att dispersionen är relaterad till variansen i hydraulisk konduktivitet.

6.2.2 Hanteringen av adsorption

Flertalet modeller som används för att beskriva adsorption bygger på att en lokal jämvikt råder mellan halten av en förorening i vattenfasen och den halt som finns sorberad på det fasta materialet i jorden. Jämviktsförhållandet beskrivs av en fördelningskoefficient som oftast betecknas K_d -värde. I många sammanhang antas att allt det fasta materialet i jorden finns tillgängligt för denna lokala jämvikt. Med

dessa antaganden kommer en förorenings rörelse i marken fördröjas av adsorptionen och förhållandet mellan förorenings hastighet i marken och vattnets hastighet kan beskrivas med en fördröjningsfaktor, R . Denna kan för enkla fall definieras som:

$$R = 1 + \frac{K_d \rho}{\varepsilon}$$

där ρ är jordens skrymdensitet och ε är jordens porositet.

K_d -modellen antar en linjär isoterm, dvs. en konstant fördelning mellan fast och löst fas (se kap. 2.3.4). I själva verket är sorptionsisotermen i förorenad jord mer eller mindre icke-linjär. Detta får till följd att fördröjningsfaktorn blir koncentrationsberoende, så att fördröjningen pga. sorption blir starkare vid låga koncentrationer. Detta kan leda till att K_d -modellen underskattar den tid det tar för en förorening att först nå en vattenrecipient.

I en verklig jord kan det ta en ansevärd tid innan den jämviktssituation uppnås som antas med K_d -modellen och fördröjningsfaktorer. Detta kan dels bero på kemiska reaktioner som har en viss kinetik eller på fysikaliska effekter som påverkar kontakten mellan det strömmande vattnet och ytorna på det fasta materialet. Därigenom är inte allt fast material eller alla ytor inte omedelbart tillgängliga för fastläggning, vilket kan leda till att K_d -modeller och fördröjningsfaktorer överskattar den tid det tar för en förorening att nå en recipient.

Ett speciellt exempel är strömning i sprickigt berg där en snabb adsorptionsjämvikt kan förväntas endast i en liten del av bergmassan – de sprickytor som står i kontakt med det strömmande vattnet – medan lösta föroreningar kan komma i kontakt med den stora volymen berg endast genom diffusion. Modeller som beskriver transport i sprickigt berg tar därför hänsyn till transporten med det strömmande vattnet i sprickan – *advektion* – och diffusionen in i bergmassan – *matrisdiffusion*. Adsorption kan ske både på sprickytorna eller i bergmatrisen. Ofta beaktas också den spridning som sker på grund av skillnader i hastighet mellan olika strömningsvägar – *dispersion*. Matrisdiffusionen ger dock även den upphov till en dispersiv effekt som i många fall kan dominera över den hydrodynamiska dispersionen, därför är det vanligt att den hydrodynamiska dispersionen försummas.

Som beskrivs i kapitel 3 kan vattenflödet vara mycket ojämnt fördelat även i jordar, vilket leder till att områden med i praktiken orörligt vatten kan uppstå. Detta beskrivs matematiskt genom att dela upp i porssystem i en del med rörligt vatten (mobil fas) och en del med orörligt (immobil fas) vatten (dubbelporositetsmodeller). I modellen beräknas hur föroreningar kan transporteras mellan de olika faserna. Överföringen kan beskrivas som en diffusionsprocess, eller med första ordningens överföringsfaktorer. En speciell tillämpning är att använda fördelningar för överföringsfaktorer och den immobilas fasens upptagskapacitet för att beskriva komplicerade strukturer (multi-rate transfer) (Haggerty och Gorelick, 1998). Modeller som tar hänsyn till mobila och immobilas faser kräver en god karakterisering av jordens struktur och de flödesvägar som vattnet har genom jorden.

Speciellt är förhållandet mellan tillgänglig yta för överföring till ett immobiliserat porsystem och vattenflödet i det mobila porsystemet en viktig faktor eftersom den bestämmer i vilken omfattning lösta föroreningar kan fastna i små porer med låga flöden och stor tillgänglig yta för adsorption.

6.3 Exempel på användning av spridningsmodeller och användning av dessa

Spridningsmodeller har i Sverige använts i relativt begränsad omfattning vid riskbedömningar av förorenad mark. I de flesta fall har utlakningen från det förorenade området använts som mått på den belastning ett område orsakar utan att ta hänsyn till den fördröjning som sker innan utsläppet når en recipient. Utläckaget har uppskattats genom att använda halter i grundvattnet, alternativt med hjälp av halter i porvattnet beräknade utifrån halten i den förorenade jorden och ett K_d -värde. Vattenflödet genom grundvattenzonen respektive genom de förorenade massorna uppskattas genom hydrologiska bedömningar, t.ex. med hjälp av Darcys lag, uppmätta gradienter och uppskattade hydrauliska konduktiviteter. I vissa studier har hydrologiska modeller använts för att kvantifiera grundvattenflöden samt identifiera strömningsvägar och utsläppspunkter (Elert et al., 2000), med en två eller tredimensionell beskrivning av de geologiska lagrens geometri och egenskaper. Flera programpaket finns som kan användas för detta, t.ex. GMS (ModFlow) och Visual ModFlow.

Det är däremot mer sällan att beräkningarna har inkluderat transport i marken eller i grundvattenzonen. I de fall transportberäkningar utförts har källtermen beskrivits genom användning av K_d -modellen eller genom att extrapolera resultat från lakförsök. Transporten har modellerats med advektions-dispersionsekvationen där en linjär adsorption beskrivits med K_d -värden och fördröjningsfaktorer. Vanligen används samma programpaket och samma geometriska modell som använts för de hydrologiska beräkningarna. De flesta programpaket innehåller moduler för att beräkna transport.

I de spridningsberäkningar som genomförts betraktas vanligen marken som homogen eller bestående av distinkta lager med inom sig homogena egenskaper. Den spridning som heterogenitet i marken skapar beskrivs med dispersionstermen i advektions-dispersionsekvationen. Så som visas i avsnitt 6.2.1 ger inte denna en rättvisande bild av spridningen för fall där skillnaden i transporthastighet mellan olika strömningsvägar är stor. En underskattning av den dispersion som sker kan kraftigt överskatta den tid det tar innan föroreningen når ett skyddsobjekt. En överskattning av dispersionen (framförallt om en diffusiv typ av dispersion antas såsom i advektions-dispensionsmodellen) riskerar att underskatta den maximala halt som kan uppkomma för fall då källtermen har en begränsad utsträckning i tiden. Transport av föroreningen påverkas också av variationer i jordlagrens kemiska egenskaper som kan ge olika adsorption i olika delar av jorden.

Stokastiska modeller kan användas för att beskriva effekten av olika typer av heterogenitet på transport i grundvatten av föroreningar (se till exempel Dagan, 1989; Destouni m.fl., 1998), men dessa har endast i begränsad utsträckning tilläm-

pats i riskbedömningar för förorenade områden i Sverige. I riskbedömningen av en impregneringsanläggning i Högsby-Ruda (Fanger och Höglund, 2002) genomfördes beräkningar i syfte att belysa möjliga tidsförlopp för spridningen av föroreningar till en vattentäkt. Som utgångspunkt för beräkningarna delas området in i delområden med olika föroreningshalt. Från de olika delområdena förutsattes föroreningar spridas via grundvattenströmning i en idealiserad homogen jord, via högpermeabla zoner i jorden samt via dagvatten och ledningsgravar inom området. De olika transportvägarna tillskrevs olika avstånd och transporttider och en fördelning av det totala vattenflödet mellan de olika flödesvägarna gjordes. Beräkningarna visade att trots att en mycket liten andel av det totala flödet gick via de snabba transportvägarna resulterade de i ett tidigt utsläpp som kunde ge en väsentlig belastning på en vattentäkt.

En typ av projekt där dessa använts är för att bedöma framtida miljöeffekter i samband med nedläggning av bergrumslager för petroleumprodukter (Holmén och Qvarfort, 1999; Marsic och Elert, 2000). När pumpningen upphör i bergrum och dessa fyllts med vatten kommer grundvattenströmningens riktning att ändras, från den tidigare riktningen in mot anläggningen till en riktning genom anläggningen för att kunna förutsäga framtida grundvattenflöden och föroreningsspridning krävs modellering.

6.4 Begränsande faktorer för användning av spridningsmodeller i Sverige

Den begränsade användning som spridningsmodeller hittills har haft i Sverige beror på flera orsaker, bl.a. de hydrogeologiska förhållandena i Sverige, behovet av anpassningen av de modeller som är allmänt tillgängliga, svårigheter att ta fram bra dataunderlag samt en svag tradition i att använda modeller och förstå modellresultat.

De hydrogeologiska förhållanden som är vanliga i Sverige kännetecknas av små avrinningsområden med en sammansatt geologi. Ofta förekommer lagrade strukturer med täta och genomsläppliga material vars egenskaper kan variera kraftigt på korta avstånd. Därför saknas allmänt tillgängliga data om jordlagrens egenskaper i olika områden, såsom finns i många andra länder, t.ex. i Nederländerna. Den kunskap som finns om de geologiska lagrens geometri och egenskaper är ofta begränsad till ett fåtal punkter. Inom typiska förorenade områden såsom gamla industriområden kan dessutom installationer och konstruktioner (dränageledningar, ledningsgravar, byggnadsgrunder, mm.) påverka grundvattenflödena. Dessa är ofta inte kända eller kartlagda. Det krävs därför omfattande undersökningar för att skapa en geologisk beskrivning som är tillräckligt komplett för att motivera användningen av en komplicerad spridningsmodell.

De modeller som ofta används har sitt ursprung i USA och är därför anpassade till de geologiska förhållandena som råder där med större och mäktigare akviferer. Det är ofta en tidskrävande arbete att anpassa dessa modeller för att beskriva geometrin av de geologiska strukturer som är vanliga i Sverige, tunna jordlager med

varierande jordtyper i delar av området, t.ex. lerlager med mycket varierande måktighet som förekommer i delar av ett område.

Akviferer i Sverige är ofta små och grunda och därmed påverkas vattennivåer och vattenflöden kraftigt av variationer i nederbörd och avdunstning. I de fall variationer är väsentliga för transporten, t.ex. för spridning av bekämpningsmedel i mark krävs därför tidsberoende modeller med god upplösning i tiden. De tunna jordlagren innebär ofta att utbytet med berggrundvattnet är stort: Därför kan även berggrunden behöva tas med i modellen. Det är dock mycket svårt att ta fram bra modeller för hydrologi och transport en typisk svensk berggrund med sprickigt kristallint berg där sprickorna och sprickzonernas läge, egenskaper och förbindelser styr vattenflöde och transport. Många av de enskilda brunnar som finns i Sverige är bergboreade och kunskapen om hur förorening från jordlagren kan nå dessa är begränsad.

Många förorenade områden ligger också i anslutning till hav, sjöar eller vattendrag som kan påverka vattenutbytet i den förorenade marken. Nivåvariationer i vattendraget kan orsaka att vatten trycks in och ut i det förorenade området och därigenom orsaka spridning av föroreningar. Denna typ av spridning är oftast inte medtagen i de modeller som finns tillgängliga på marknaden.

Kunskapen om metaller transport i typiska svenska jordar är begränsad. Detta gäller till exempel adsorptionen av metaller (adsorptionsisotermer, K_d -värden) och transportvägarnas egenskaper (kontaktyta mellan strömmande vatten och fasta partiklar). God kunskap om transport och adsorptionsprocesser är viktig för att uppskatta när en förorening når ett skyddsobjekt (brunn eller ytvatten) och för fall med tidsbegränsade utläckage även viktigt för att uppskatta maximala koncentrationer.

Den insats som krävs för att sätta upp en spridningsmodell för ett förorenat område är stor i förhållande till övriga utredningsmoment, vilket har lett till att det ofta är svårt att motivera användningen av spridningsmodeller i annat än mycket stora projekt eller i projekt av forskningskaraktär.

Erfarenheten av och kunskapen om spridningsmodeller och deras användning är generellt låg hos problemägare, konsulter och myndigheter. Det finns därför antingen en övertro i de resultat som modellerna ger eller en allmän skepsis till modeller som verktyg.

6.4.1 Behov av framtida utveckling

Det behov som ses för framtida utveckling vad gäller spridningsmodeller för förorenade områden är att ta fram relativt enkelt användbara modeller för spridning i mark. Dessa bör vara anpassade att svara på de frågor som är väsentliga för riskbedömningar av förorenade områden. Modellerna bör kunna ge svar med en tillräcklig precision för riskbedömningen även om detaljkunskaperna om det förorenade området är begränsade. De moment som bör ingå är:

- uppskattningar av vattenflöden och transportvägar för typiska svenska jordartsförhållanden. Detta innefattar även utbyte med angränsande ytvatten samt uppskattning av samverkan mellan jordgrundvattnet och berggrundvattnet.

- uppskattningar av metallers adsorptionsegenskaper för olika kemiska miljöer och jordarter.
- uppskattning av risken för och betydelsen av transport av annat än lösta föroreningar, t.ex. transport av kolloider.

Till vissa delar finns användbara metoder framtagna som kan användas efter viss anpassning. I andra delar krävs mer omfattande utveckling, t.ex. transportvägars egenskaper, samverkan mellan grundvatten i jord och berg.

Spridningsmodeller för riskbedömning av förorenade områden skall kunna förutse spridningsprocesser som kan förväntas pågå i 10-tals till många 100-tals år. Därför är det inte nödvändigt att använda modeller som exakt förutser transportvägar och utsläppspunkter i dagsläget. Variationer och långtidsförändringar i randvillkor, infiltration och hydrauliska egenskaper gör att det inte är möjligt att förut säga dessa för långa tidsintervall. Den exakta utbredningen av flödesvägar är också av begränsat intresse i riskbedömningssammanhang. I stället bör fokus inriktas på att beskriva de processer som styr transport och fastläggning av föroreningar i det långa tidsperspektivet, med inriktning på parametrar såsom andel av jordmaterialet som är tillgängligt för adsorption, jordarnas transportegenskaper samt påverkan av förändringar i kemisk miljö.

7 Framtida forsknings- och utvecklingsbehov

En ökad användning av grundvatten- och transportmodellering i samband med riskbedömningar av förorenade områden kan förväntas i framtiden. Beräkningar av tidsförloppet för utsläpp från förorenade områden kommer att efterfrågas, bland annat för att bedöma hur akut behovet är av efterbehandling. För att dessa skall kunna ge en bra beskrivning av spridningen krävs att vattnets rörelse i marken kan uppskattas, men också att fastläggning av förorening på det fasta materialet i marken kan beskrivas på ett tillfredsställande sätt. Interaktionen mellan föroreningar i det strömmande vattnet och det fasta materialet beror dels på olika kemiska faktorer, men även på fysikaliska faktorer som styrs av hur vattnets strömningsvägar ser ut på detaljnivå samt av det fasta materialets egenskaper.

I vår rapport föreslår vi att man uppmuntrar användningen av spridningsmodeller, där tonvikten fortfarande ligger på fysikalisk transport, men där man tar hänsyn till kemin på ett bättre sätt än vad som är fallet idag, och där särskild hänsyn tas till effekterna av DOC på metalltransport. Till exempel kan man, som i SLAM-modellen (Bergkvist & Jarvis, 2003), använda utökade Freundlichuttryck där metallens löslighet i mark som funktion av pH, organiskt kol och konkurrerande joner beskrivs. Tyvärr saknas idag förslag till parametervärden för de flesta metaller. På grundval av försök som redovisats i litteraturen är det dock möjligt att göra uppskattningar av de relevanta parametrar som ingår i Freundlichuttrycket och därigenom få användbara modeller för utlakning. Detta tror vi *på kort sikt* är en mer framkomlig väg än att använda mer mekanistiskt inriktade s.k. kopplade masstransportmodeller (t.ex. PHREEQC eller det nederländska LeachXS), som i allmänhet kräver en mycket ingående parameterisering och stor kunskap från användaren för att modellering ska vara meningsfull. Freundlichuttrycket kan relativt enkelt integreras i spridningsmodeller där tidsberoende K_d -värden används.

Den modell som idag används för beräkning av riktvärden tar inte hänsyn till fastläggning under transporten med grundvattnet och kan därför väsentligt överskatta den spridning som sker från förorenade områden. Vidare ger modellen ingen information om tidsförloppet i spridningen och modellens resultat är därför inte jämförbara med halter som kan uppmätts i dagsläget. Modellen ger heller inget underlag för att bedöma hur akuta problemen är. Å andra sidan riskerar man då man använder TAC-modellen att för heterogena jordar kraftigt överskatta föroreningens fördröjning i marken och därmed underskatta utsläppets storlek.

Även om det finns många modeller, såväl kemiska som fysikaliska, som kan användas i riskbedömningar är ett hinder att många inte är tillräckligt användarvänliga och/eller skräddarsydda för att användas i en riskbedömning. Det finns därför ett stort behov av att utveckla användarvänliga gränssnitt och att göra modellerna mer specialiserade för att användas i riskbedömningar.

Några angelägna forsknings- och utvecklingsinsatser kan därför vara:

- Att utveckla ett ramverk för användning av experimentella data (t.ex. laktestdata) i spridningsmodeller som bygger på den utökade Freundlichekvationen
- Att ge vägledning för när och hur jordars heterogena egenskaper måste beaktas i föroreningsspridningen och utvärdera hur olika modeller som utvecklats för föroreningstransport i heterogena material kan anpassas för riskbedömningar av förorenade områden.
- Att utveckla användarvänliga och ”skräddarsydda” gränssnitt för modeller så att de enkelt kan användas i samband med riskbedömningar för förorenad mark.

8 Slutsatser

- Risken för spridning av metaller från förorenade områden är beroende av markkemiska förhållanden som t.ex. pH och förekomsten av organiskt material och oxider, vilka styr graden av bindning (oftast adsorption) i marken. En nyckelparameter för många metaller är även koncentrationen löst organiskt kol (DOC) i porvattnet.
- Spridning av metaller är också beroende av vattnets väg i mark och grund. I vissa typer av mark som innehåller stora porer kan det infiltrerande vattnet transporteras fort genom dessa porer, varför en del lösta metaller kan förflyttas betydligt snabbare genom marken än vad som skulle beräknas utifrån markvattnets medelhastighet och metallens bindning.
- Den biologiska tillgängligheten och toxiciteten påverkas starkt av vilken form metallerna förekommer i. Fria metalljoner är i allmänhet mer toxiska än organiskt komplexbundna.
- Geokemiska modeller kan användas för att t.ex. belysa fördelningen mellan olika förekomstformer av metaller i porvattnet, för att förstå vilka mekanismer som styr upplösning av metaller, och för att tolka lakteter. Spridningsmodeller, som finns av flera typer, kan användas för att bedöma risk för spridning till t.ex. känsliga recipienter. Erfarenheten och kunskapen om geokemiska modeller och spridningsmodeller är idag generellt låg hos problemägare, konsulter och myndigheter, trots att användningen av dessa redskap på olika sätt kan förbättra riskbedömningen. Det finns även osäkerheter t.ex. när det gäller att bedöma hur starkt metaller binds längs vattnets väg. Därför bör såväl användbarheten som dataunderlagen för modellerna förbättras, så att de i ökad utsträckning kan användas i riskbedömningar för förorenad mark.

Referenser

ASTM (1995). Risk-based corrective action (RCBA) E1739-95 Standard Guide for Risk-based corrective action applied at petroleum sites, American Society of Testing and Materials.

ASTM (2001). Risk-based corrective action (RCBA) E2081-00 Standard Guide for Risk-based corrective action, American Society of Testing and Materials.

ATDSR (2005). Toxicological profile information sheet. Web:
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>

Berggren D (1989) Speciation of aluminium, cadmium, copper and lead in humic soil solutions – a comparison of the ion exchange column procedure and equilibrium dialysis. *Int J Environ Anal Chem* 35, 1–15.

Bergkvist P & Jarvis N (2003). Modeling organic carbon dynamics and cadmium fate in a long-term sludge-amended soil. *J Environ Qual* 33, 181–191.

Cappuyns V & Swennen R (2004). Secondary mobilisation of heavy metals in overbank sediments. *J Environ Monit* 6, 434–440.

CEN (1997). Characterization of waste. Methodology for the determination of the leaching behaviour of waste under specified conditions. CEN, European Committee on Standardization, ENV 12920.

Dagan G (1989): Flow and transport through heterogeneous formations, Springer Verlag.

Destouni G, Malmström M, Berglund S & Lindgren M (1998): MiMi – Predictive Modelling, State-of-the-art report. MiMi Report 1998:1, ISSN 1403-9478, ISBN 91-89359-01-4. 1998:1.

Domenico PA (1987): An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species, *J Hydrol* 91, 49–58.

Dzombak DA & Morel FMM (1990). Surface complexation modeling. Wiley, New York.

EG (2003). Rådets beslut av den 19 december 2002 om kriterier och förfaranden för mottagning av avfall i avfallsdeponier, 2003/33/EG.

Elert M, Fanger G, Jones C & Berd G (2000). Förslag till efterbehandling av förorenat industriområde vid Bengtsbrohöljen, Bengtsfors kommun, KEMAKTA AR 2000-05, Kemakta Konsult AB.

Eriksson J, Andersson A & Andersson R (1997). Tillståndet i svensk åkermark. Rapport 4778, Naturvårdsverket, Stockholm.

Fanger G & Höglund LO (2002). Projekt Högsby-Ruda: Underlag för hälso och miljöriskbedömning, Bilaga 8 till Huvudstudie Högsby-Ruda.

- Fanger G, Elert M, Höglund LO, Wadstein E, Grøn, C, Bjerre-Hansen J (2006). Metodik för utförande och tolkning av laktester vid miljö- och hälsoriskbedömningar för förorenade områden. Naturvårdsverket, Stockholm, under tryckning.
- Haggerty R & Gorelick S M (1998). Modeling mass transfer processes in soil columns with pore-scale heterogeneity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62 (1), pp. 62–74.
- Hjelmar, O, Van Der Sloot, HA, Guyonnet, D, Rietra, RPJJ, Brun, A & Hall, D (2001). Development of acceptance criteria for landfilling of waste. An approach based on impact modelling and scenario calculations. In: T.H. Christensen, R. Cossu, and R. Stegman, Eds., *Proceedings of the 8th Waste Management and Landfill Symposium*, Vol. 3, pp. 711–721.
- Holm J, & Kjaergaard M (2000). Manual for program til risikovurderinger – JAGG (Jord; Afdampning, Gas, Grundvand), Miljøstyrelsen, Danmark.
- Holmen, G & Qvarfort, U (1999). Modeling of groundwater flow field and a possible transport of dissolved pollutants at the Blådinge underground storage plant. A mathematical modeling based on the stochastic continuum approach, including release and transport of dissolved pollutants as well as degradation of stationary and dissolved pollutants. Statens oljelager, TfoU-program. 65 pp
- IPCS (2005). INCHEM – chemical safety information from intergovernmental organizations. Web: <http://www.inchem.org/>
- Lakanen E & Erviö, R (1971). A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agric Fenn* 128, 223–232.
- Linde M, Gustafsson JP & Öborn I (2005). Effects of changed soil conditions on the mobility of trace metals in two moderately contaminated urban soils. Manuskrift.
- Lithner G & Holm K (2003). Nya metaller och föroreningar i svensk miljö. Rapport 5306, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Lofts S, Spurgeon DG, Svendsen C. & Tipping E (2004). Deriving soil critical limits for Cu, Zn, Cd and Pb: A method based on free ion concentrations. *Environ Sci Technol* 38, 3623–3631
- Marsic N & Elert M (2000). Miljöriskbedömning och modellering av en berggrumsanläggning vid Vetlanda, SGU/Statens Oljelager, Stockholm.
- MarkInfo (2005). Web: <http://www-markinfo.slu.se/>
- Miljøstyrelsen (1998a). Oprydning på forurenede lokaliteter, Vejledning fra Miljøstyrelsen, Nr 6, Miljøstyrelsen, Danmark.
- Miljøstyrelsen (1998b). Oprydning på forurenede lokaliteter, Vejledning fra Miljøstyrelsen, Appendikser, Nr 7 Miljøstyrelsen, Danmark.

Naturvårdsverket (1997a). Generella riktvärden för förorenad mark. Rapport 4638, Naturvårdsverket, Stockholm.

Naturvårdsverket (1997b). Development of generic guideline values, Model and data used for generic guideline values for conataminated soils in Swedem. Rapport 4639, Naturvårdsverket, Stockholm.

Naturvårdsverket (1999a). Bedömningsgrunder för förorenade områden. Rapport 4918, Naturvårdsverket, Stockholm.

Naturvårdsverket (1999b). Bedömningsgrunder för grundvatten. Rapport 4915, Naturvårdsverket, Stockholm.

Naturvårdsverket (2003). Efterbehandling av förorenade områden. Kvalitetsmanual för användning och hantering av bidrag till efterbehandling och sanering. Manual efterbehandling 1, Naturvårdsverket, Stockholm.

Naturvårdsverket (2005). Beräkningsmodell för riktvärden för mark, REMISSVERSION 2005-07-04, Naturvårdsverket, Stockholm.

NFS (2004). Naturvårdsverkets föreskrifter om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall, NFS 2004:10, ISSN 1403-8234.

Niyogi, S & Wood CM (2004) Biotic ligand model, a flexible tool for site-specific water quality guidelines for metals. *Environ Sci Technol* 38, 6177-6192.

Nyhlén E (2004). Lakteter för riskbedömning av förorenad mark. Examensarbete. Institutionen för markvetenskap, SLU, Uppsala.

Rauret G, López-Sanchez JF, Saquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A & Quevauviller P (1999). Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J Environ Monit* 1, 57–61.

Sherman DM & Randall SR (2003). Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta* 67, 4223–4230.

Spence L R, Walden T (2001). RISC 4.0 User's manual, BP Oil International Ltd.

Tessier A, Campbell PGC & Bisson M (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51, 844–851.

Van Der Sloot H & Dijkstra JJ (2004). Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: A material-based or release-based approach? Report ECN-C-04-060. ECN, Petten, Nederländerna.

VROM (2000). Circular on target values and intervention values for soil remediation. Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, Nederländerna.

Wenzel WW, Kirchbaumer N, Prohaska T, Stingeder G, Lombi E & Adriano DC (2001). Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal Chim Acta* 436, 309–323.

Zhu C & Anderson G (2002). *Environmental Applications of Geochemical Modeling*. Cambridge University Press, Cambridge.

Bilaga 1

Kemiska begrepp och definitioner

Koncentration

Mängden av ett ämne i förhållande till mediets volym. Vattenlösta koncentrationer anges ofta i mg/l. Med hjälp av de aktuella grundämnenas molvikter kan man räkna om koncentrationen till enheten mol/l eller M, som är den enhet som används i kemiska uttryck, se nedan.

Koncentrationen för ett ämne betecknas med klammerbeteckningarna [].

pH

Mått på "surheten", dvs. mängden vätejoner (H⁺), i vatten. pH definieras vanligen som:

$$\text{pH} = -\log\{\text{H}^+\}$$

där {H⁺} är aktiviteten vätejoner, vilket är ungefär samma sak som koncentrationen vätejoner i mol/l då jonstyrkan är låg, se nedan under jonstyrka och aktivitet.

Jonstyrka

Mått på hur mycket salter som finns i ett vatten. Avgör bl.a. förhållandet mellan aktivitet och koncentration. Definieras som:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\text{alla joner}} c_i z_i^2$$

där c_i är koncentrationen av jonen i i mol/l och z_i är jonens laddning. Jonstyrkan I har enheten mol/l.

Aktivitet

Mått på ett ämnes reaktivitet i förhållande till dess koncentration. Ges av följande samband:

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i$$

där a_i är ämnets aktivitet, c_i dess koncentration i mol/l, och γ_i i en aktivitetskoefficient vars värde beror på jonstyrkan och ämnets laddning. Ett ofta använt samband för att beräkna aktivitet är Davies-ekvationen, som kan användas vid jonstyrkor upp till ca 0,5 M:

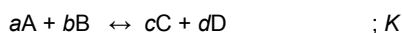
$$-\log \gamma_i = 0.51 \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

Vid låga jonstyrkor går γ_i mot 1 och aktivitet = koncentration. Detta kan vara en acceptabel förenkling för vatten med låg elektrisk konduktivitet.

Aktiviteten för ett ämne betecknas med klammerbeteckningarna { }

Jämvikter

Antag att vi har en reaktion där a mol av ämne A reagerar med b mol av ämne B. Som resultat får vi c mol av ämne C och d mol av ämne D. Vi har följande kemiska reaktion:



Jämviktskonstanten K för reaktionen reglerar förhållandet mellan produkterna i högerledet och reaktanterna i vänsterledet, och definieras som:

$$K = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b}$$

där {C}, {D}, {A} och {B} är *aktiviteterna* av C, D, A och B (se ovan under "aktivitet") Följande regler gäller för användning av aktivitet i kemiska jämviktsreaktioner:

1. Aktiviteten för vatten (H₂O) sätts till 1.
2. Aktiviteten för ideala fasta faser (dvs. rena utfällningar) antas vara 1. Aktiviteten för en ideal gas sätts till värdet för dess partialtryck i bar.

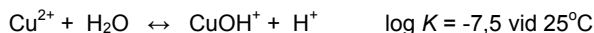
OBS att givna jämviktskonstanter oftast gäller för en temperatur på 25°C. Vid andra temperaturer kan man behöva räkna om konstanterna. Oftast görs detta med hjälp av reaktionsentalpier ΔH_r^0 , som finns framtagna för många reaktioner. Då temperaturen är mellan ca 50°C och 400°C gäller:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H_r^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

där K_1 och K_2 är jämviktskonstanterna vid temperaturerna T_1 och T_2 , medan ΔH_r^0 är reaktionsentalpin (J/mol) och R är den allmänna gaskonstanten.

Komplexjämvikter

Dessa jämvikter, då ett löst komplex bildas, beskrivs på det sätt som allmänt anges för jämvikter ovan. Exempel: Vid höga pH-värden kan Cu bilda komplexet CuOH⁺. Reaktionen beskrivs så här:



Jämviktskonstanten K definieras på följande sätt:

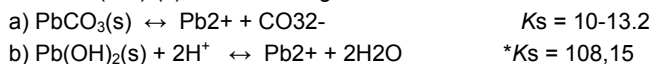
$$K = \frac{\{\text{CuOH}^+\} \{\text{H}^+\}}{\{\text{Cu}^{2+}\}} = 10^{-7,5}$$

OBS att man väljer att uttrycka reaktionen med H⁺ i högerledet. Det är naturligtvis också möjligt att definiera reaktionen så att OH⁻ finns i vänsterledet (dvs. reaktionen skulle se ut så här: Cu²⁺ + OH⁻ ↔ CuOH⁺), men det förra uttryckssättet föredras eftersom H⁺ är relaterat till pH, som är en mätbar storhet.

Utfällningsjämvikter

Löslighetsprodukterna för utfällningar definieras på ungefär samma sätt som ovan för jämvikter och komplexjämvikter, men utfällningen finns alltid på vänster sida i reaktionen. Vi illustrerar med två exempel:

Jämviktsreaktionerna för utfällning / upplösning av a) cerrusit, PbCO₃(s), och b) blyhydroxid, Pb(OH)₂(s), beskrivs enligt:



Löslighetsprodukterna K_s och $*K_s$ definieras enligt följande sätt:

$$K_s = \{Pb^{2+}\} \cdot \{CO_3^{2-}\} = 10^{-13,2}$$

$$*K_s = \frac{\{Pb^{2+}\}}{\{H^+\}^2} = 10^{8,15}$$

Här listas många av de utfällningsreaktioner som diskuteras i kap. 2, samt dessas löslighetsprodukter vid 25°C, samt reaktionsentalpier:

Utfällningsreaktion	log *K _s (25°C)	ΔHr0 (kJ/mol)
<i>Sulfider</i>		
HgS(s) + H ⁺ ↔ Hg ₂ ⁺ + HS ⁻	-38,7	-
CuS(s) + H ⁺ ↔ Cu ⁺ + HS ⁻	-22,2	97
PbS(s) + H ⁺ ↔ Pb ²⁺ + HS ⁻	-14,9	80
CdS(s) + H ⁺ ↔ Cd ²⁺ + HS ⁻	-14,0	55
ZnS(s) + H ⁺ ↔ Zn ²⁺ + HS ⁻	-8,6	21
<i>Karbonater</i>		
PbCO ₃ (s) ↔ Pb ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-13,2	24,8
CdCO ₃ (s) ↔ Cd ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-12,01	6,8
<i>Hydroxider</i>		
Pb(OH) ₂ (s) + 2H ⁺ ↔ Pb ²⁺ + 2H ₂ O	8,15	-58,5
Cu(OH) ₂ (s) + 2H ⁺ ↔ Cu ²⁺ + 2H ₂ O	9,29	-53,1
Cr(OH) ₃ (s) + H ⁺ ↔ Cr(OH) ₂ ⁺ + 2H ₂ O	-0,49	-110
<i>Sulfater och fosfater</i>		
PbSO ₄ (s) ↔ Pb ²⁺ + SO ₄ ²⁻	-7,79	12,0
BaSO ₄ (s) ↔ Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻	-9,98	23
Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl(s) ↔ 5Pb ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + Cl ⁻	-84,43	-

Mättnadsindex

Indikerar om ett mineral kan fällas ut eller ej. Definieras som

$$SI = \log IAP - \log K_s$$

där SI = mättnadsindex (eng. "saturation index") och IAP = jonaktivitetsprodukten (alltså produkten av aktiviteterna för de joner som ingår i löslighetsprodukten). Vid jämvikt är SI = 0. Då SI > 0 är lösningen övermättad, vilket innebär att mineralet kan fällas ut. Då SI < 0 är lösningen undermättad, vilket betyder att det inte finns tillräckligt av de ingående jonerna för att mineralet ska kunna fällas ut.

Redoxreaktioner

Förhållandet mellan pe och EH:

$$EH = \frac{2,3RT}{F} pe = 0,059pe \text{ (vid 25°C),}$$

där R = allmänna gaskonstanten, T = den absoluta temperaturen och F = Faradays konstant.

Nernst' ekvation definierar skillnaden mellan standardpotentialen och den rådande redoxpotentialen:

CC

där v är antalet elektroner som ingår i reaktionen, $\{ox\}$ aktiviteten av det oxiderade ämnet och $\{red\}$ aktiviteten för det reducerade ämnet.

Jämviktskonstanten för en delreaktion är relaterad till standardelektronaktiviteten genom:

$$\frac{\log K}{v} = pe^0$$

Nedan ges exempel på standardpotentialer för några vanliga delreaktioner. Observera att E_H^0 normalt ges för $\{H^+\} = 1$, dvs. då $pH = 0$

Delreaktion	$\log K$ (25°C)	Standard-potential E_H^0 vid 25°C
1. $Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe(s)$	14,9	0,44
2. $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2(g)$	0,0	0,00
3. $S(s) + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2S(g)$	4,8	0,14
4. $CO_2(g) + 8H^+ + 8e \leftrightarrow CH_4(g) + 2H_2O$	23	0,17
5. $SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e \leftrightarrow HS + 4H_2O$	34	0,25
6. $Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu(s)$	11,4	0,34
7. $Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	13,0	0,77
8. $Fe(OH)_3(s) + 3H^+ + e \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	17,1	1,01
9. $O_2(g) + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	83,2	1,23
10. $NO_3^- + 6H^+ + 5e \leftrightarrow 5/16N_2(g) + 3H_2O$	105,2	1,24
11. $MnO_2(s) + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	43,6	1,29
12. $Cl_2(g) + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	46	1,36

Bilaga 2

Fysikaliska begrepp och definitioner

Darcys lag

I analogi med Ohms lag för uppkomst av elektrisk ström i en ledare, där den elektriska potentialskillnaden mellan två poler ger upphov till strömmen, drivs strömning av vatten i mark av skillnaderna i total hydraulisk potential ψ_t . Uttryckt över sträckan x mellan två punkter (i teorin oändligt liten) kan vi skriva den s.k. hydrauliska gradienten som $-\partial\psi_t/\partial x$. Minustecknet visar att drivkraften, gradienten, och den därav uppkomna strömningen av vatten, är riktad mot lägre värden på ψ_t (dvs. vattnet rinner ifrån lägen med hög potential energi till lägen med låga). Hastigheten på vattenflödet q (m s^{-1}) som uppstår pga. skillnader i ψ_t är proportionell mot den hydrauliska gradienten och kan skrivas m.h.a. Darcy's lag:

$$q = -K \frac{\partial \psi_t}{\partial x}$$

där proportionalitetskoefficienten K (m s^{-1}), som kallas genomsläppligheten eller hydraulisk konduktivitet, är ett mått på jordens förmåga att leda vatten.

Dispersionskoefficient

Den hydrodynamiska dispersionen formuleras matematiskt analogt med diffusionsprocessen (se *Ficks lag*), med undantag av att en dispersionskoefficient D_h ersätter diffusionskoefficienten D_s . Dispersionskoefficienten har visat förhålla sig nästan linjärt till medelflödes hastigheten v_m (se *Advektiv transport*):

$$D_h = \delta v_m$$

där δ är en empirisk parameter som kallas dispersivitet som beror på bredden i porstorleksfördelningen i jorden (variationer i porstorlek). Förhållandet i denna ekvation beror på att högre v_m speglar en högre vattenhalt θ , dvs. att en bredare porstorleksfördelning deltar i transporten och ger upphov därmed till större dispersion.

På grund av likheterna i påverkan på koncentrationsskillnader mellan diffusion och dispersion är det frestande att anta att effekterna av de två kan adderas. Därför är respektive koefficienter ofta kombinerade i en gemensam koefficient diffusions-dispersionskoefficienten D_{sh} , vilken är en funktion av både vattenhalten θ och medelhastigheten v_m :

$$D_{sh}(\theta, v_m) = D_s(\theta) + D_h(v_m)$$

Diffusions-dispersionskoefficienten används i advektions-dispersionsekvationen.

Ficks lag

Diffusionshastigheten f_l ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) i vatten beskrivs med Ficks lag:

$$f_l = -D_o \frac{\partial C}{\partial x}$$

där D_o är diffusionskoefficienten för ämnet som diffunderar i vatten ($m^2 s^{-1}$), och $\theta C/\theta s$ är koncentrationsgradienten. För diffusion i markens vätskefas är den effektiva diffusionskoefficienten i regel mindre än diffusionskoefficienten i vatten av flera anledningar. För det första utgör vätskefasen endast en viss andel av jordens totala volym. Som mest, när jorden är vattenmättad, motsvarar den porositeten. För det andra är markens porväggar slingriga så att den verkliga distansen som ämnena måste tillryggalägga mellan två punkter är betydligt längre än den raka vägen. I en omättad jord där vattenhalten minskar, så minskar andelen av volymen tillgänglig för diffusion i vätskefasen ytterligare, samtidigt som den slingriga sträckan ökar.

Om vattenhalten θ och tortuositeten τ_l vore de enda faktorerna som påverkar diffusionskoefficienten i jorden D_s skulle vi skriva:

$$D_s = D_o \theta \frac{1}{\tau_l}$$

där tortuositetsfaktorn τ_l är en empirisk faktor som uttrycker kvoten mellan den slingriga sträckan för diffunderande molekyler eller joner i de vattenfyllda porerna, och den raka sträckan. Denna faktor beror både på vattenhalten och den geometriska konfigurationen av vattenfasen, och $1/\tau_l$ minskar med minskande θ . Vi kan nu skriva om Ficks lag att gälla för diffusion i markvätskan i omättad jord vid stationär strömning:

$$f_l = -D_s(\theta) \frac{\partial C}{\partial x}$$

Advektions-dispersionsekvationen

Om vi kombinerar de tre mekanismerna för lösta ämnens rörelse som beskrivits här (advektion, diffusion och dispersion) fås:

$$f = v_m \theta C - \left[D_{sh}(\theta, v_m) \frac{\partial C}{\partial x} \right]$$

där f är den totala massan lösta ämnen transporterad över en enhet tvärsnittsytta jord per tidsenhet. Denna ekvation gäller endast för stationär strömning av lösta ämnen.

För att beskriva icke-stationära processer, där flödestäthet och koncentrationer kan variera både över tiden och i rummet, betraktar vi återigen kontinuitetsvillkoret, i analogi med vattenströmning, som för kombinerad advektiv, diffusions-, dispersionstransport kan skrivas:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial x} + a_s$$

där A den totala mängden av ämnet i en jordvolym ges av summan av mängderna i markvätskan och den fasta fasen (dvs. adsorberade till markpartiklar):

$$A = C\theta + \gamma s$$

där γ är markens volymvikt och s är den adsorberade koncentration (dvs. massa ämne per massa jord). Termen a_s representerar nettosumman av alla möjliga källor och sänkor för ett visst löst ämne, som ger en ökning alternativt minskning av kvantiteten av

det lösta ämnet per enhet jordvolym och tidsenhet. En sänktterm kan t.ex. introduceras för att beskriva växtupptag av tungmetaller.

Om vi kombinerar de tre ovannämnda ekvationerna får vi en generell ekvation för ämnestransport i mark, den s.k. advektions-dispersions ekvationen:

$$\frac{\partial(C\theta + \gamma s)}{\partial t} = -\frac{\partial(v_m \theta C)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{sh} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + a_s$$

För att lösa denna ekvation, måste man kvantifiera förhållandet mellan de lösta och fasta faserna, dvs. kunna ange en *adsorptionsisoterm* (se kapitel 2.3.4).

Advektiv transport

Advektions- eller masströmningen av markvatten bär med sig en advektiv flödestäthet av lösta ämnen f_c som är proportionell mot deras koncentration C och vattnets flödes-hastighet q :

$$f_c = qC$$

Eftersom q vanligtvis uttrycks som en volym markvatten eller markvätska som strömmar genom en ytenhet (vinkelrätt mot strömningsriktningen) per tidsenhet, och C som massan lösta ämnen per volymenhet markvätska, så blir f_c massan lösta ämnen som passerar genom en tvärsnittsytta av en markkropp per tidsenhet.

För att kunna senare beräkna hur långt ett löst ämne rör sig per tidsenhet beaktar vi medelhastigheten v_m ($m s^{-1}$) för markvätskan:

$$v_m = \frac{q}{\theta}$$

där vi bortser från den slingriga väg som vattnet faktiskt tar orsakad av den geometriska tortuositeten i porssystemet. Medelhastigheten för ett löst ämne i vattnet ges av v_m gånger en *retardationsfaktor*.

Lagen om bevarande av materia (kontinuitetsvillkoret)

För endimensionellt flöde q av vatten i mark kan kontinuitetsvillkoret skrivas:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial x}$$

Villkoret uttrycker förändringen av vattenhalten θ (m^3 vatten per m^3 jord) med tiden t över en viss liten sträcka x i marken beroende på skillnaden mellan den mängd vatten som rinner till respektive från den sträckan under motsvarande tid.

Retardationsfaktorn

Retardationsfaktorn R är en enhetslös siffra som beskriver hur mycket långsammare ett löst ämne rör sig jämfört med markvattnet pga. adsorptionen. För den linjära K_d -modellen (se kapitel 2.3.4) ges R av:

$$R = 1 + \frac{\gamma K_d}{\theta}$$

där γ är markens volymvikt, θ är vattenhalten och K_d är *fördelningskoefficienten*.

Richards' ekvation

En generell ekvation för icke-stationär vattenrörelse i mark fås genom att kombinera *lagen om bevarande av materia* (kontinuitetsvillkoret) med en modifierad form av *Darcys lag*. Detta sker genom att q i kontinuitetsvillkoret byts ut mot uttrycket till höger om likhetstecknet i Darcys lag, samt att K antas vara en funktion av vattenhalten θ . Då erhålls den s.k. Richards' ekvation:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K(\theta) \frac{\partial \psi_t}{\partial x} \right) - S$$

där $K(\theta)$ är den omättade *hydrauliska konduktivetsfunktionen* och S är en "förlust" funktion som tar hänsyn till upptag av vatten från marken via rötter. Funktionen S beskrivs med en separat modell. Den hydrauliska konduktiviteten K varierar starkt (och icke-linjärt) med vattenhalten i marken. Konduktivetsfunktionen varierar också mycket mellan olika typer av jordar beroende mest på geometrin och configurationen på den vattenfyllda delen av porsystemet. Detta beror i sin tur på porstorleksfördelningen i marken, vilken bestäms av texturen och strukturen.

Kunskap om ytterliggare en hydraulisk funktion utöver konduktivetsfunktionen fördras för att lösa Richards ekvation, nämligen sambandet mellan vattenhalten θ och tryckpotentialen (bindningstryck). Denna funktion, som bestäms av porstorleksfördelningen, är karakteristisk för olika jordar, och kallas därför *bindningskarakteristikan* eller *bindningskurvan*.

Vattenpotential

I och med att variationer i lufttryck och salthalt (under svenska förhållanden åtminstone) normalt ger upphov till endast försumbara effekter på vattnets energitillstånd, kan den totala (egentligen "hydrauliska") potentialen uttryckas som:

$$\psi_t = \psi_p + \psi_g$$

där ψ_p och ψ_g är s.k. tryck- respektive lägespotentialer. Vattnets rörelse bestäms av den sammanlagda effekten av dessa två potentialer, dvs. vattnet rör sig från hög hydraulisk potential ψ_t (= hög energi) till låg. Potentialer uttrycks i enheter av energi (Joule) per enhet vatten, antingen per mass-, volyms- eller tyngdenhet. Enklast i markfysikaliska sammanhang är att uttrycka potentialer per tyngdenhet vatten, eftersom potentialerna får då längd enheter (m). Eftersom det inte finns en absolut skala för energi uttrycks vattenpotentialer relativt en referens energitillstånd. Lägespotentialen ψ_g ges av höjden relativt en vald referensnivå (dvs. den avtar med djupet). Atmosfärstrycket fungerar som referensstillstånd för tryckpotentialen, som tar därför negativa värden för vattnet ovanför grundvattenytan (pga. adhesions- och kapillärkrafter). Tryckpotentialen är positiv i den mättade zonen under grundvattenytan där adhesionskrafterna är försumbara pga. avsaknaden av vatten/luft kontaktytor, medan vattnets egen tyngd skapar ett övertryck. Skillnader i totalpotential ger upphov till vattenrörelse som kan beskrivas med *Darcys lag*.

Bilaga 3

Sammanställning av metallers markkemi

På följande sidor beskrivs 17 olika metallers markkemi översiktligt. Urvalet baseras främst på de 11 metaller som Naturvårdsverket listat som ”de viktigaste tungmetallerna”. Ytterligare några metaller har tagits med, som bedömts vara av intresse för sammanställningen. Lagg märke till följande:

TOXIKOLOGISKA EFFEKTER

I de flesta fall har informationen hämtats från ATDSR (ATDSR, 2005) och INCHEM (IPCS, 2005). Uppgifter om cancerogenitet har hämtats från Kemikalieinspektionens klassificeringslista KIFS 2001:3 (www.kemi.se).

HALTNIVÅER I MARK. VÄRDEN HÄMTADE FRÅN:

- Webelements.com (jordskorpan),
- Lithner & Holm (2003; mårskikt i Norra Sverige)
- Eriksson m.fl. (1997; matjord i svensk åkermark)
- MarkInfo (2005; C-horisont i svensk skogsmark).

RIKTVÄRDEN. VÄRDEN HÄMTADE FRÅN:

- Naturvårdsverket (1999; jämförvärden för förorenad mark)
- Naturvårdsverket (2005; generella riktvärden för förorenad mark, remiss)
- VROM (2000; nederländska riktvärden)

Jämförvärdena avses ge en bild av hur koncentrationsnivån av metallen vore om ingen mänsklig påverkan förekom. De generella riktvärdena beskrivs i kapitel 4; de värden för känslig markanvändning (KM) och mindre känslig markanvändning (MKM) som visas här är f.n. på remiss och är delvis modifierade från Naturvårdsverket (1997a). Det nederländska *target value* avses utgöra en referensnivå där ämnet inte medverkar till några skadliga effekter i jorden, medan *intervention value* anger att jordens funktioner är allvarligt skadade eller hotade och att ett brådskande behov av åtgärder finns. För några ämnen är den ekotoxikologiska informationen otillräcklig för att motivera ett *intervention value*. För dessa är istället en indikationsnivå, *indicative level*, definierad. De nederländska riktvärdena gäller för en ”standardjord” med 25 % lera och 10 % organiskt material (det senare bestäms genom glödförlust och ger ofta ett ca 2 ggr högre värde än % organiskt kol). För att räkna om värdena för jordar med andra halter lera och organiskt material används en omräkningsfaktor, som är unik för varje ämne. Formeln är: $RV = RV_{stand} \cdot omf$, där RV är det framräkande riktvärdet, RV_{stand} är värdet som ges i tabellen, och *omf* är omräkningsfaktorn. I de omräkningsfaktorer som ges i tabellen betyder ler% och OM% de procentuella halterna av lera och organiskt material.

K_d -VÄRDEN

K_d -värden är fördelningskoefficienter mellan jord och porvatten. De K_d -värden som ges i tabellen syftar till att ge en uppfattning om hur stor andel av en liten mängd tillförd metall som är bunden i marken. Dessa är definierade som n/c_{tot} , där n är den fastlagda mängden av ämnet (i mol/kg) och c_{tot} är löst koncentration i mark- eller grundvatten inklusive alla komplex (i mol/l). Värdena ska ses som ungefärliga uppskattningar som baserats på tillgänglig markkemisk litteratur. Observera att det är vanskligt att använda analyserade totalhalter och de här listade K_d -värdena som grund för att uppskatta de lösta koncentrationerna. Detta beror på att totalhalten kan inkludera metaller som är bundna i kristallgitter i primära mineral, avfallsrester, ammunition m.m. och som inte på kort sikt deltar i kemiska reaktioner. Det är bättre att använda värden från extraktion med EDTA (metallkationer) eller oxalat (anjoner). Se vidare kap. 2.3 och 5 där vi diskuterar tolkning av laktester. För flera metaller är K_d -värdena starkt beroende av:

- Halten löst organiskt kol (DOC). För de tre typjordar vi bedömer har vi antagit en DOC-koncentration på 5 mg/L.
- Innehållet av Fe- och Al-oxider. Vi har antagit att mängden oxalatlösligt Fe och Al ligger kring ca 0,5 % vardera för de tre jordarna, vilket kan anses vara en "typisk" halt i många jordar.

Antimon (Sb)

Källor och spridningsvägar

Ingår i legeringar i t.ex. ammunition och vapen, färger. Förekommer ofta i flamskyddsmedel. Kan spridas från gruvavfall och petroleumprodukter eftersom stibnit (se nedan) ofta förekommer i förhöjd koncentration i sulfidmalmer och råolja. Sb(III) möjligen cancerogent.

Toxikologiska effekter

Ingen känd biologisk funktion, men toxisk vid höga koncentrationer. Många olika typer av toxiska effekter har rapporterats. Sb(III) är mer toxiskt än Sb(V). Enligt EUs vattendirektiv är gränsvärdet för Sb i dricksvatten 5 µg/l.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (V), men även (III) vid låga pH-värden och/eller reducerande miljö. Dominerande form i vatten: antimonat, $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Vid låga pH-värden och under reducerande förhållanden även antimon(III), $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Förekomstformer i jord: I ett stort antal primära mineral, varav de vanligaste är stibnit, Sb_2S_3 , och andra sulfidmineral; en liten andel kan dessutom vara adsorberat till Fe- och Al-oxider.

Viktigare markkemiska processer

Antimonat adsorberas till viss del till Fe- och Al-oxider då $\text{pH} < 7$. Antimon(III) adsorberas sannolikt svagt till Fe- och Al-oxider, och som mest vid höga pH-värden. Vid anaeroba förhållanden kan båda antimonformerna reagera med sulfid, och bilda olika typer av komplex och utfällningar. Vid mycket höga koncentrationer antimonat (t.ex. markvatten i skjutbanor) kan kalciumantimonat, $\text{Ca}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$, fällas ut. Sammantaget gör detta att Sb kan bindas till viss del i jorden under syresatta förhållanden och då $\text{pH} < 7$. Under övriga förhållanden är Sb lösligt.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	0,20 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	0,61 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	ej undersökt
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	ej undersökt

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	ej definierat
S: Generella riktvärden för förorenad mark	ej definierade
NL: Target value, "standardjord"	3 mg/kg
NL: Indicative level, "standardjord"	15 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	1 (ej definierad)

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input checked="" type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input checked="" type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000
<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000

Arsenik (As)

Källor och spridningsvägar

Träimpregnering med CCA-salter, gruvdrift, spridning från smältverk (luftemissioner) och förr i tiden även från pesticider.

Toxikologiska effekter

Vid höga koncentrationer orsakar arsenik en mångfald av olika toxiska effekter för djur, störd reproduktion och hudsjukdomar. Cancerogent. Det internationella gränsvärdet för dricksvatten enligt WHO och EU är f.n. 10 µg/l As.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (V), men även (III) vid låga pH-värden och/eller reducerande miljö. Dominerande form i vatten: arsenit (arseniksyrlighet), H_3AsO_3 , speciellt vid lågt pH och/eller reducerande förhållanden, samt arsenat, $H_2AsO_4^-$. Även metylerade As-former förekommer (t.ex. MMA och DMA), vilka är betydligt mindre toxiska. Förekomstformer i jord: Adsorberat till Fe- och Al-oxider och i primära mineral, särskilt sulfider.

Viktigare markkemiska processer

Arsenat adsorberas starkt till Fe- och Al-oxider då $pH < 8$.

Även arsenit, MMA och DMA binds till Fe- och Al-oxider, men betydligt svagare än arsenat. Arsenit binds bäst vid höga pH-värden (> 7).

Hastigheten för redoxomvandlingar av As är långsam.

Vid anaeroba förhållanden kan både arsenit och arsenat reagera med sulfid, och bilda olika slags komplex och utfällningar.

Sammantaget gör detta att As binds starkt i jorden under syresatta förhållanden och då $pH < 8$, särskilt om Fe- och Al-oxider förekommer i stora mängder. Under övriga förhållanden är risken för transport eller upptag av As större.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	2,1 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	2,1 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	4,0 mg/kg
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	ej undersökt

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	10 mg/kg (morän), 7 mg/kg (sedimentjordarter)
S: Generella riktvärden för förorenad mark	10 mg/kg (KM), 30 mg/kg (MKM)
NL: Target value, "standardjord"	29 mg/kg
NL: Intervention value, "standardjord"	55 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	$(15+0.4*ler\%+0,4*OM\%) / 29$

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input checked="" type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000
<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000

Barium (Ba)

Källor och spridningsvägar

Har en spridd användning. Ingår t.ex. i keramik, färger, tegel, glas och gummi. Har även använts vid härdning av stål.

Toxikologiska effekter

Höga koncentrationer leder till effekter som t.ex. andningssvårigheter, skador på hjärta och njurar, förhöjt blodtryck. Ej cancerogent. Kan störa fortplantningen för akvatiska organismer.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (II). Dominerande form i vatten: bariumjon, Ba^{2+} . Viss komplexbildning med DOC. Förekomstformer i jord: Adsorberat till humusämnen, lermineral, samt vid höga pH-värden även till Fe-oxider. Förekommer i flera primära mineral, varav de vanligaste är barit, $BaSO_4$.

Viktigare markkemiska processer

Barium har en liknande kemi som kalcium. Ba^{2+} adsorberas till humusämnen, särskilt vid högt pH. Adsorptionen till Fe-oxider är svag, men kan möjligen vara av viss betydelse vid höga pH-värden. Barium adsorberas i betydande utsträckning till lermineral i jordar med hög lerhalt. Vid höga sulfatkoncentrationer kan barium fällas ut som barit ($BaSO_4$), som har en löslighetskonstant på 10^{-10} .

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	340 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	227 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	ej undersökt
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	608 mg/kg

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	ej definierat
S: Generella riktvärden för förorenad mark	ej definierade
NL: Target value, "standardjord"	160 mg/kg
NL: Intervention value, "standardjord"	625 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	$(30+5*ler\%) / 155$

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input checked="" type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000
<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000

Bly (Pb)

Källor och spridningsvägar

Glasindustrin, försvaret och ackumulatorindustrin (60 % av blyanvändningen i Sverige idag). Spridning i stadsmiljön från biltrafik och gamla hus målade med blybaserad färg. Nedfallet av Pb har minskat kraftigt (>70 %) de senaste 20 åren på grund av avvecklingen av blyad bensin på 90-talet och minskade utsläpp från industrin. Spridning från varuledet till miljön främst via förbränning av avfall och läckage från soptippar.

Toxikologiska effekter

Exponering kan ge skador på nervsystemet och försämra inlärningsförmågan och den intellektuella utvecklingen, små barn och foster är speciellt känsliga. Kan även orsaka högt blodtryck och öka risken för hjärt- och kärlsjukdomar. Ej cancerogent.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (II).

Dominerande form i vatten: Pb^{2+} samt dess komplex med DOC. De sistnämnda dominerar i regel kraftigt (Figur 2.2).

Förekomstformer jord: Bindt starkt till både organiskt material och Fe-, Al- och Mn-oxider. I reducerande miljö bildar Pb svårösliga sulfider. I oxiderande miljö, vid högt pH och höga Pb-koncentrationer kan $PbCO_3$ falla ut; $Pb_5(PO_4)_3Cl$ är ett annat svårösligt mineral som kan vara av betydelse.

Viktigare markkemiska processer

Pb^{2+} bindt mycket starkt till såväl humusämnen som oxidtytor, även vid lågt pH (4). Transporten av bly i mark och vatten sker till stor del som lösta humuskomplex, alternativt i kolloidalt bunden form med järnoxider och humusämnen.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	10 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	32 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	17 mg/kg
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	12 mg/kg

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	25 mg/kg
S: Generella riktvärden för förorenad mark	120 mg/kg (KM), 300 mg/kg (MKM)
NL: Target value, "standardjord"	85 mg/kg
NL: Intervention value, "standardjord"	530 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	$(50+1*ler\%+1*OM\%) / 85$

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000
<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000

Kadmium (Cd)

Källor och spridningsvägar

Kadmium har använts i PVC-plast, som pigment i färger, som elektrodmaterial i Ni-Cd-batterier, och i olika legeringar. Många användningsområden har eller håller på att fasas ut. Kadmium finns även som en mindre beståndsdel i apatitmalm för fosfatgödsel, samt i fossila bränslen.

Toxikologiska effekter

Kadmium är toxiskt för djur. Mekanismen tycks vara att Cd reagerar med proteiner med sulfhydrylgrupper, t.ex. metallothionein, och ersätter Zn i dessa. För flera fiskarter i sötvatten märks toxiska effekter redan vid koncentrationer mellan 1 och 10 µg/l. Cancerogent.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (II). Dominerande form i vatten: Cd²⁺ samt dess olika komplex med bl.a. karbonat och DOC. Förekomstformer i jord: Bundet till organiskt material och till mindre del i Fe-oxider och karbonater vid höga pH-värden, i reducerande miljö även bundet i sulfider. Kadmium ingår som en mindre beståndsdel i många primära mineral, bl.a. karbonater och sulfider.

Viktigare markkemiska processer

Kadmium komplexbinds till organiskt material, och kan även bindas till Fe- Al- och Mn-oxider och medfällas med karbonater, särskilt vid högt pH. I reducerande miljö fälls Cd lätt ut som sulfider. Detta innebär att kadmium är ganska lösligt vid låga pH-värden och under syresatta förhållanden, men bindes starkt i marken vid höga pH-värden och i anaeroba jordar.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	0,15 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	0,34 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	0,23 mg/kg
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	ej undersökt

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark (sediment) 0,3 mg/kg (morän), 0,15 mg/kg

S: Generella riktvärden för förorenad mark 3 mg/kg (KM), 12 mg/kg (MKM)

NL: Target value, "standardjord" 0,8 mg/kg

NL: Intervention value, "standardjord" 12 mg/kg

NL: Omräkningsfaktor, andra jordar (1.4+0,007*ler%+0,021*OM%) / 0,785

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input checked="" type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000
<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000

Kobolt (Co)

Källor och spridningsvägar

Kobolt används som pigment i färger samt som tillsats i stål. Kobolt kan även tillföras miljön från kraftvärmeverk och bilavgaser.

Toxikologiska effekter

Kobolt är ett essentiellt näringsämne för djur (det ingår bl.a. i vitamin B₁₂) och för kvävefixerande bakterier eftersom det krävs för N₂-fixeringen. Vid höga koncentrationer kan Co störa reproduktionen hos hinnkräftor (vid ca 10 µg/l). Kobolt antas kunna ersätta i Zn i vissa enzymer vilket kan förklara toxiciteten. Cancerogent.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (II). I syresatt miljö vid mycket höga pH-värden även som (III).
Dominerande form i vatten: Co²⁺ samt dess olika komplex med bl.a. karbonat och DOC. Förekomstformer i jord: Bundet till organiskt material och till Mn-oxider. Kobolt ingår som en mindre beståndsdel i många primära mineral, bl.a. sulfider.

Viktigare markkemiska processer

Kobolt adsorberas förhållandevis starkt till manganoxider, särskilt vid högt pH, och komplexbinds till organiskt material. I stora drag är markkemin för kobolt mycket lik den för nickel och för zink. Detta innebär att kobolt är ganska lösligt vid låga pH-värden, men binds starkt i marken vid höga pH-värden.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	30 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	0,77 mg/kg (syralöstligt)
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	ej undersökt
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	7 mg/kg

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	10 mg/kg (morän), 15 mg/kg (sedimentjordarter)
S: Generella riktvärden för förorenad mark	20 mg/kg (KM), 250 mg/kg (MKM)
NL: Target value, "standardjord"	9.0 mg/kg
NL: Intervention value, "standardjord"	240 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	(2+0,28*ler%) / 9

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input checked="" type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000
<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000

Koppar (Cu)

Källor och spridningsvägar

Stora mängder av koppar används i samhället. Varje europeisk medborgare genererar årligen ca 2 kg koppar som avfall, varav endast hälften återanvänds. Avfall från elektrisk och elektronisk utrustning är den kategori kopparhaltigt avfall som ökar mest. Stora mängder koppar kan lokalt ha tillförts miljön från gruvor och smältverk. I stadsmiljön är korrosion av kopparkontakt en viktig källa.

Toxikologiska effekter

Koppar är ett essentiellt näringsämne för både växter och djur. Hos däggdjur ingår exempelvis Cu i viktiga enzymer som bildar röda blodkroppar och omsätter kolhydrater. I höga halter är dock Cu mycket toxisk och kan skada lever, njurar och immunförsvar. Koppar är reaktivt och binder till cellmembran och sulfhydrylgrupper på ett flertal enzymer. Toxicitetsstudier med sötvattenlevande organismer visar att skillnaden i känslighet är stor mellan olika arter; där de känsligaste arterna fick skador redan vid 3 µg/l. Ej cancerogent.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (II), ibland (I) i starkt reducerande miljö. Dominerande form i vatten: Cu²⁺ samt dess komplex med DOC. De sistnämnda dominerar i regel kraftigt (Figur 2.2). Förekomstformer i jord: Bindes mycket starkt till framför allt organiskt material, men också starkt till Fe-, Al- och Mn-oxider. I reducerande miljö bildar Cu svårslösliga sulfider. I oxiderande miljö, vid högt pH och höga Cu-koncentrationer kan malakit, Cu₂(OH)₂CO₃, falla ut (det gröna mineralet på kopparkontakt).

Viktigare markkemiska processer

Koppars markkemi karakteriseras av dess mycket starka bindning till humusämnen. I jämförelse med Pb så bildar Cu starkare humuskomplex och svagare oxidkomplex, vilken gör att halten organiskt material i marken i regel är avgörande för hur mycket Cu den kan binda. Bindningen är stark även vid lågt pH (4). Transporten av Cu i mark och vatten sker till stor del som lösta humuskomplex.

Haltnivåer i mark:

Medelhalt i jordskorpan:	68 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	6,4 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	15 mg/kg
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	31 mg/kg

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	25 mg/kg (morän), 30 mg/kg (sedimentjordarter)
S: Generella riktvärden för förorenad mark	100 mg/kg (KM), 200 mg/kg (MKM)
NL: Target value, "standardjord"	36 mg/kg
NL: Intervention value, "standardjord"	190 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	(15+0,6*ler%+0,6*OM%) / 36

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000
<input type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000

Krom (Cr)

Källor och spridningsvägar

Krom ingår i legeringar och är en vanlig tillsats i stål, varför korrosion av krominnehållande material är en källa. Andra källor är användning av ferrokromslag från stålverk samt från gruvavfall med kromitmalm. Krom används även för ytbehandling och garvning av läder.

Toxikologiska effekter

Krom är ett essentiellt näringsämne som ingår i glukostoleransfaktorn, en molekyl som behövs för förbränning av socker i kroppen. Vid höga koncentrationer kan dock krom orsaka lungcancer efter långvarig exponering, orsaka problem med lufttrör, samt komplexbindas till DNA. Kromat anses ofta vara mer toxiskt än krom(III) pga. att kromat lättare tar sig genom cellmembran. Cancerogent.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (VI) och (III), det förstnämnda i syresatta miljöer vid högt pH
Dominerande form i vatten: kromat, CrO_4^{2-} , samt olika krom(III)-komplex med t.ex. DOC. Förekomstformer i jord: Bundet till organiskt material och medfällt i Fe-oxider som krom(III), samt som kromat (dvs. Cr(VI)) adsorberat till Fe- och Al-oxider. I primära mineral som kromit, Fe_2CrO_4 , och i olika Fe-Mg-mineral.

Viktigare markkemiska processer

Kromat adsorberas till Fe- och Al-oxider vid $\text{pH} < 6$, men är annars ganska lätttröligt i marken. Krom(III) binds starkt i marken genom komplexbildning till organiskt material, och medfälls även med järnoxider. Under svenska förhållanden är det vanligt att kromat så småningom reduceras till krom(III). Kortfattat kan man därför säga att krom binds starkt i jorden när det förekommer som krom(III), dvs. speciellt vid lågt pH och under anaeroba förhållanden, medan krom är relativt lätttröligt (som kromat) vid högt pH och i torra jordar.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	140 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	14,4 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	20 mg/kg
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	59 mg/kg

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	30 mg/kg (morän), 45 mg/kg (sedimentjordarter)
S: Generella riktvärden för förorenad mark	120 mg/kg (KM), 250 mg/kg (MKM)
För krom(VI) (kromat):	4 mg/kg (KM), 18 mg/kg (MKM)
NL: Target value, "standardjord"	100 mg/kg
NL: Intervention value, "standardjord"	380 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	$(50+2 \cdot \text{ler}\%) / 100$

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar (vänster kolumn Cr(III), höger Cr(VI))

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> 10 - 100
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 100 - 1000
<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> > 1000

Kvicksilver (Hg)

Källor och spridningsvägar

Kvicksilver används i stora mängder inom kloralkaliindustrin och vid guldutvinning. Batterier, elektriska komponenter, lampor och tandamalgam innehåller Hg. Trots kraftigt minskade utsläpp i Sverige under de senaste årtiondena är nedfallet av Hg fortfarande stort i Sverige, ca 4,2 ton per år. Huvuddelen (>80%) är långväga transporter främst från andra europeiska länder. Den största antropogena källan till Hg-utsläpp globalt är förbränning av fossila bränslen.

Toxikologiska effekter

Sett i ett humantoxikologiskt perspektiv är höga halter av Hg i insjöfisk det största problemet i Sverige. I ungefär hälften av Sveriges sjöar överskrids WHO/FAO:s gränsvärde på 0,5 mg Hg/kg fisk. Även fiskätande däggdjur och fågel kan påverkas av de höga halterna i fisk. Huvuddelen av upptaget sker i form av metylkvicksilver (CH_3Hg^+), som är fettlösligt. Inne i cellen binder CH_3Hg^+ till sulfhydrylgrupper på ett flertal viktiga enzymer. Hg är en mycket toxisk metall och ger permanenta skador på centrala nervsystemet, hjärna och njurar. Ej cancerogent.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (II), (I) och (0), med (II) som dominerande oxidationstal i både starkt reducerande miljö (stabiliseras genom sulfidbildning) och oxiderande miljö. Dominerande form i vatten: huvuddelen är bundet till lösta humusämnen (DOC) som Hg^{2+} . Även CH_3Hg^+ bildar starka humus-komplex. Hg^{2+} och CH_3Hg^+ binds framför allt till humusmolekylernas sulfhydrylgrupper. I jord binds Hg mycket starkt till organiskt material. I reducerande miljö bildas svårslösliga sulfider.

Viktigare markkemiska processer

Huvuddelen av Hg i marken binds till organiskt material och större delen av all transport av Hg, i marken och från marken till omgivande vattendrag och sjöar, sker som lösta humuskomplex. Sulfatreducerande bakterier i sediment och algmattor tros stå för större delen av metyleringen av Hg(II). Förhållanden med "lagom" mycket S^{2-} tycks vara en förutsättning för metylering, vilket beror på att det neutrala HgS^0 komplexet lätt diffunderar genom bakteriernas cellmembran. Vid "för mycket" S^{2-} bildas HgS_2^{2-} .

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	0,067 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	0.16 mg/kg (syralösligt)
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	0,043 mg/kg
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	ej undersökt

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	0,1 mg/kg (morän), 0,2 mg/kg (sedimentjordarter)
S: Generella riktvärden för förorenad mark	2 mg/kg (KM), 10 mg/kg (MKM)
NL: Target value, "standardjord"	0,3 mg/kg
NL: Intervention value, "standardjord"	10 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	$(0,2+0,0034*ler\%+0,0017*OM\%) / 0,302$

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000
<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000

Molybden (Mo)

Källor och spridningsvägar

Legeringar, veterinärmedicinska preparat, förbränningsaskor från kol och hushållsavfall

Toxikologiska effekter

Molybden är ett essentiellt näringsämne som är speciellt viktigt för växter. Dock - högt intag av Mo försvårar upptag av Cu, eftersom Mo och Cu bildar en svåröslig utfällning tillsammans med sulfid. Detta leder till Cu-bristsymptom speciellt för växtätande djur. I övrigt är molybdens toxiska effekter dåligt kända. Ej cancerogent.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (VI). I starkt reducerande miljö även (IV) och (V).

Dominerande form i vatten: molybdat, MoO_4^{2-} . I sulfidmiljö även som MoS_4^{2-} . En del komplex med Ca^{2+} .

Förekomstformer i jord: Adsorberat till Fe- och Al oxider (speciellt i sura jordar), primära mineral som t.ex. molybdenit.

Viktigare markkemiska processer

Molybdat adsorberas starkt till Fe- och Al-oxider då $\text{pH} < 7$.

Sammantaget gör detta att Mo binds mycket starkt i sura miljöer, men är relativt lösligt i jordar med höga pH-värden.

Under reducerande förhållanden kan Mo reduceras och bilda former som mycket lätt reagerar med sulfider och organiskt material. Under sådana förhållanden är Mo mycket starkt bundet.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	1,1 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	0,76 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	ej undersökt
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	1 mg/kg

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	ej definierat
S: Generella riktvärden för förorenad mark	ej definierade
NL: Target value, "standardjord"	3 mg/kg
NL: Intervention value, "standardjord"	200 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	1 (ej definierad)

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input checked="" type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000
<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000

Nickel (Ni)

Källor och spridningsvägar

Nickel finns som en mindre beståndsdel i fossila bränslen och sprids med luftburna emissioner från kraftverk, bilar osv. Kolaskor kan också innehålla nickel. Nickel används i många legeringar och kan därför spridas till följd av korrosion av material. Smältverk och gruvavfall kan lokalt orsaka mycket stor Ni-spridning, t.ex. på Kolahalvön. Nickel används även för ytbehandling.

Toxikologiska effekter

Vid höga koncentrationer är nickel toxiskt för djur. Den främsta orsaken tycks vara att Ni förhindrar Zn-upptag. Cancerogent. För människor är det största problemet att 10-15 % av populationen är allergisk mot Ni.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (II).

Dominerande form i vatten: Ni²⁺ samt dess olika komplex med bl.a. karbonat och DOC. Förekomstformer i jord: Bundet till organiskt material och till mindre del i Fe-oxider vid höga pH-värden, i reducerande miljö även bundet i sulfider. Nickel ingår som en mindre beståndsdel i många primära mineral, bl.a. sulfider.

Viktigare markkemiska processer

Nickel komplexbinds till organiskt material, och kan även bindas till Fe- Al- och Mn-oxider, särskilt vid högt pH. I stora drag är markkemin för nickel mycket lik den för kobolt och för zink. Detta innebär att nickel är ganska lösligt vid låga pH-värden, men binds starkt i marken vid höga pH-värden.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	90 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	5,5 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	ej undersökt
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	22 mg/kg

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	25 mg/kg (morän), 30 mg/kg (sedimentjordarter)
S: Generella riktvärden för förorenad mark	25 mg/kg (KM), 200 mg/kg (MKM)
NL: Target value, "standardjord"	35 mg/kg
NL: Intervention value, "standardjord"	210 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	(10+1*ler%) / 35

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input checked="" type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000
<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000

Selen (Se)

Källor och spridningsvägar

Gruvavfall (från sulfidmalmsbrytning), industriella processer, elektronikskrot m.m.

Toxikologiska effekter

Selen är ett essentiellt näringsämne som ingår i bl.a. enzymet GSH-peroxidase. Vid höga koncentrationer är dock Se toxiskt. Selen bioackumuleras i mycket hög utsträckning, varför det är djur högt upp i näringskedjan som är mest utsatta. Hög exponering kan ge en mångfald effekter; människor kan få problem med hud, naglar, hår, armar och ben. Ej cancerogent.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (0) och (IV). Även (VI) och (-II). Se(VI) förekommer bara i torra jordar med högt pH.

Dominerande form i vatten: selenit, HSeO_3^- , organiska Se-föreningar. Vid höga pH-värden även selenat, SeO_4^{2-} (där Se finns i oxidationstillstånd VI)

Förekomstformer i jord: Bundet som elementärt Se tillsammans med organiskt material, i viss utsträckning adsorberat till Fe- och Al-oxider, och till viss del även som organiska Se-föreningar. Finns även i primära mineral, framför allt i sulfidmineral t.ex. pyrit.

Viktigare markkemiska processer

Selens uppträdande domineras av oxidations / reduktionsprocesser som utförs av mikroorganismer. Selen tillförs ofta marken som selenit eller selenat, vilka reduceras till elementärt Se. Den sistnämnda formen är starkt hydrofob och ackumuleras i marken, bundet till hydrofoba delar av markens organiska material. För jordar med låg halt organiskt material är denna process mindre viktig; där binds istället Se som selenit till Fe- och Al-oxider, särskilt vid lågt pH. Vid högt pH kan selenat förekomma, som är mycket lösligt (ungefär samma kemi som för sulfat). Under starkt reducerande förhållanden kan Se reduceras till selenid (Se-II) som binds in i sulfider.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	0,050 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	0,68 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	0,31 mg/kg
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	ej undersökt

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	ej definierat
S: Generella riktvärden för förorenad mark	ej definierade
NL: Target value, "standardjord"	0,7 mg/kg
NL: Indicative level, "standardjord"	100 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	1 (ej definierad)

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input checked="" type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000
<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000

Silver (Ag)

Källor och spridningsvägar

Vanlig förorening från fotografi, grafisk industri. Därför är Ag ofta förhöjd i röttslam
 Kan även spridas från smältverk (luftemissioner) och gruvavfall

Toxikologiska effekter

Mycket toxisk för akvatiska organismer eftersom silver reagerar med ett enzym i gälarna som styr natrium- och kloridupptaget. För vissa fiskarter har toxiska effekter påvisats vid ca 0.1 µg/l Ag. Silver är även toxiskt för markmikroorganismer. Ej cancerogent.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (I) eller (0), det senare är metalliskt Ag som är olösligt i vatten
 Dominerande form i vatten: Olika Ag-komplex, t.ex. AgCl^0 , AgCl_2^- , AgHS^0 , AgBr^0 samt organiska komplex; Ag^+ utgör en mindre del av det lösta silvret. Förekomstformer i jord: Komplexbundet till organiskt material, sulfider (i reducerande miljö), adsorberat till Fe/Al-oxider och lermineral.

Viktigare markkemiska processer

Den viktigaste processen är den starka bindningen till organiskt material, där silver binder till S-innehållande grupper. Bindningen är mest effektiv vid högt pH. Överhuvudtaget binder silver starkt till sulfid. Under reducerande förhållanden bildas även olika slags komplex och utfällningar mellan Ag och S. Viss adsorption till Fe-oxider och lermineral förekommer, särskilt vid höga pH-värden. Silver bildar lösliga komplex med Cl, Br, I, samt med DOC. Förekomsten av dessa ämnen i vattnet ökar rörligheten av Ag men begränsar toxiciteten eftersom det endast är Ag^+ som är toxisk. Slutsats: silver binds starkt till jorden under reducerande förhållanden (till sulfid), och binds starkt även under syresatta förhållanden, särskilt om pH och halten organiskt material är hög.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	0,080 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	1,02 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	ej undersökt
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	ej undersökt

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	ej definierat
S: Generella riktvärden för förorenad mark	ej definierade
NL: Target value, "standardjord"	ej definierat
NL: Indicative level, "standardjord"	15 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	1 (ej definierad)

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000
<input type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000

Tenn (Sn)

Källor och spridningsvägar

Det tennmineral som är av störst betydelse som malm är kassiterit (tennsten) SnO_2 . En stor mängd Sn används som korrosionsskyddande överdrag på järnplåt, framför allt inom konservburksindustrin, men också som löd- och legeringsmetall. Ett potentiellt växande miljöproblem är den ökande användningen av organiska tennföreningar. Bara i Sverige användes år 1994 285 ton organiska tennföreningar som stabilisatorer i PVC-plast. Vissa organiska tennföreningar används också som bekämpningsmedel. Tributyltenn har varit en vanlig tillsats i båtfärger för att förhindra algpåväxt, men är numera förbjuden på småbåtar. Utläckage, sönderdelning av PVC-plaster och båtfärger leder till en tillförsel av Sn till vattendrag, sjöar och hav.

Ekotoxikologiska effekter

För människan är en viktig Sn-källa frukter och grönsaker lagrade i tennbelagda konservburkar. Organiska tennföreningar kan, pga. sin giftighet, utgöra ett hot mot både människor och miljö. Exponering för organiska tennföreningar medför risker för skador på centrala nervsystemet, immunförsvar och fortplantningsförmåga. Tributyltenn anrikas i näringskedjan. Vid 1 ng/l påverkar tributyltenn fortplantningsförmågan hos snäckor; vid 20 ng/l är den giftig för musslor och fisk.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (II) och (IV), där (IV) dominerar, utom i starkt reducerande miljö. Dominerande form i vatten: Komplicerad och till stora delar okänd kemi. I rena vattenlösningar dominerar $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ vid pH 4-8; i starkt reducerande miljö kan $\text{Sn}(\text{OH})_2^0$ förekomma. I naturvatten binds Sn sannolikt till stor del till lösta humusämnen (DOC), men detaljerade studier saknas. Organiska tennföreningar binds måttligt starkt till humusämnen. Förekomstformer i jord: Sannolikt främst bundet till organiskt material.

Viktigare markkemiska processer

Både oorganiskt och organiskt Sn binds sannolikt relativt hårt till markens organiska material. Tycks ackumuleras i markens översta skikt. Generellt sett en mycket lite studerad metall.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	2.2 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	1.66 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	ej undersökt
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	6 mg/kg

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	ej definierat
S: Generella riktvärden för förorenad mark	ej definierat
NL: Target value, "standardjord"	19 mg/kg
NL: Indicative level, "standardjord"	900 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	$(4+0.6 \cdot \text{ler}\%) / 19$

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000
<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000

Vanadin (V)

Källor och spridningsvägar

Vanadinförening kan uppkomma t.ex. till följd av deposition av emissioner och askor från oljekraftverk. Dessutom kan mycket höga V-halter finnas i LD-slagg och LB-slagg från stålindustrin.

Toxikologiska effekter

Markmikroorganismernas aktivitet hämmas av tillförsel av V. Detta kan leda till minskad mineralisering av P som blir mer svårupptagbart för växter. Tillförsel av ca 50 mg/kg ger tydliga effekter. För människor sker största exponeringen i samband med inandning av vanadinhaltigt damm från industriella processer. Ej cancerogent.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (V), men även (III) och (IV) vid låga pH-värden och/eller reducerande miljö. Dominerande form i vatten: vanadat, $H_2VO_4^-$, som i viss utsträckning bildar komplex med Ca^{2+} . Vid låga pH-värden även vanadyl, VO^{2+} (där V finns i oxidationstillstånd IV), som bildar mycket starka komplex med DOC. Förekomstformer i jord: Adsorberat till Fe- och Al-oxider, organiska komplex (i sura jordar), ett stort antal primära mineral, t.ex. roscoelit och patronit, och kan även finnas i klorit.

Viktigare markkemiska processer

Vanadat adsorberas starkt till Fe- och Al-oxider då $pH < 10$. Vanadyl binds mycket starkt till organiskt material i marken. Vanadin(III) fälls lätt ut som hydroxider tillsammans med järn(III) och binds även starkt till organiskt material. Sammantaget gör detta att V binds mycket starkt i jorden över ett brett intervall av pH- och redox-förhållanden. Endast vid riktigt höga pH-värden (> 10) blir V lättlösligt.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	190 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	16,9 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	ej undersökt
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	65 mg/kg

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	40 mg/kg (morän), 60 mg/kg (sedimentjordarter)
S: Generella riktvärden för förorenad mark	100 mg/kg (KM), 200 mg/kg (MKM)
NL: Target value, "standardjord"	42 mg/kg
NL: Indicative level, "standardjord"	250 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	$(12+1,2*ler\%) / 42$

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000
<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000

Volfram (W)

Källor och spridningsvägar

Volfram ingår i många legeringar, och kan återfinnas i hög koncentration t.ex. i dubbdäck, i lampor och i ammunition. Volfram har fått aktualitet på grund av dess roll som ersättning för bly i ammunition.

Toxikologiska effekter

För djur tycks ett mycket högt intag av W ge negativa effekter i luftvägar och blod, enligt vissa rapporter. I övrigt anses de toxiska effekterna vara små. Dock är de toxikologiska effekterna av W fortfarande mycket dåligt kända. Ej cancerogent.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (VI). I starkt reducerande miljö även (IV) och (V).

Dominerande form i vatten: volframat, WO_4^{2-} . I sulfidrika miljöer även som WS_4^{2-} . En del komplex med Ca^{2+} .

Förekomstformer i jord: Adsorberat till Fe- och Al oxider (speciellt i sura jordar), primära mineral som t.ex. scheelit. I reducerande miljö även som olika slags sulfider.

Viktigare markkemiska processer

Volframat adsorberas mycket starkt till Fe- och Al-oxider då $pH < 9$.

Sammantaget gör detta att W binds mycket starkt i sura miljöer, men är mindre svårlösligt i jordar med höga pH-värden.

Under reducerande förhållanden kan W reduceras och bilda former som mycket lätt reagerar med sulfider och organiskt material. Under sådana förhållanden är W mycket starkt bundet.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	1,1 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	0,44 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	ej undersökt
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	11 mg/kg

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	ej definierat
S: Generella riktvärden för förorenad mark	ej definierade
NL: Target value, "standardjord"	ej definierat
NL: Indicative level, "standardjord"	ej definierat
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	ej definierad

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000
<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000

Zink (Zn)

Källor och spridningsvägar

Stora mängder Zn används i det moderna samhället. Den årliga produktionen av Zn uppgår till ca 10 miljoner ton per år, varav huvuddelen kommer från Kina, Australien och Peru. I Stockholm har man uppskattat den totala mängden Zn till 120 000 ton, vilken ger en belastning på den omgivande miljön på ca 2,6 ton per år. De största källorna för spridning av Zn i stadsmiljön är partiklar från bildäck och lakvatten från förzinkade metallkonstruktioner. Mosskarteringar visar att den långväga transporten och nedfallet av luftburet Zn har minskat kraftigt sedan mitten av 1970-talet.

Ekotoxikologiska effekter

Zink är ett essentiellt ämne för växter och djur. I människan ingår Zn i över 300 hormoner och enzymer, vilka bl.a. styr sårhäkning, matsmältning, fortplantning, syn, sockerbalans och njurfunktioner. En vuxen person behöver 15 mg Zn per dag. Zink har generellt sett en låg toxisk effekt på däggdjur. Sötvattenlevande organismer tycks dock vara relativt känsliga för förhöjda Zn halter; en koncentration på 25 µg/l har föreslagits som en gräns där 95% av alla arter är skyddade.

Förekomstformer i mark och vatten

Oxidationstillstånd: (II).

Dominerande form i vatten: Bildar relativt starka komplex med lösta humusämnen (DOC), vilken i regel är den dominerande formen vid högt pH (>6). Vid lågt pH dominerar i regel Zn^{2+} . Har ett liknande kemiskt beteende som Cd. Förekomstformer jord: Bundet i huvudsak till organiskt material och till en mindre del Fe- och Mn-oxider vid högt pH. I starkt förorenade jordar även utfällningar med fosfat och hydroxid.

Viktigare markkemiska processer

Vi högt pH (>6) förekommer Zn^{2+} i regel komplexbundet till markens organiska material. Vid lågt pH förekommer Zn^{2+} i huvudsak elektrostatiskt adsorberad till organiskt material och lerpartiklar. Lösligheten av Zn^{2+} ökar starkt med sjunkande pH.

Haltnivåer i mark

Medelhalt i jordskorpan:	79 mg/kg
Medelhalt i mårskikt i norra Sverige:	56 mg/kg
Medelhalt i matjord i svensk åkermark:	59 mg/kg
Medelhalt i C-horisonten i svensk skog:	60 mg/kg

Svenska och nederländska riktvärden för förorenad mark

S: Jämförvärde för förorenad mark	70 mg/kg (morän), 100 mg/kg (sedimentjordarter)
S: Generella riktvärden för förorenad mark	250 mg/kg (KM), 700 mg/kg (MKM)
NL: Target value, "standardjord"	140 mg/kg
NL: Intervention value, "standardjord"	720 mg/kg
NL: Omräkningsfaktor, andra jordar	$(50+3 \cdot \text{ler}\%+1,5 \cdot \text{OM}\%) / 140$

Uppskattade ungefärliga Kd-värden för tre olika jordar

pH 4.5, 0 % ler, 3 % org C	pH 6, 10 % ler, 2 % org C	pH 7.5, 20 % ler, 1 % org C
<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10	<input type="checkbox"/> < 10
<input checked="" type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100	<input type="checkbox"/> 10 - 100
<input type="checkbox"/> 100 - 1000	<input checked="" type="checkbox"/> 100 - 1000	<input type="checkbox"/> 100 - 1000
<input type="checkbox"/> > 1000	<input type="checkbox"/> > 1000	<input checked="" type="checkbox"/> > 1000

Metallens mobilitet i mark

RAPPORT 5536

NATURVÅRDSVERKET
ISBN 91-620-5536-4
ISSN 0282-7298

Att förstå och fastställa kvantiteten av metallens kemiska uppträdande i mark är centralt vid riskbedömning av förorenad mark. Internationellt går trenden mot en ökad användning och standardisering av laktester för att bedöma risker. Laktesterna ger dock inga besked om den faktiska lakningen och spridningen till förorenad mark. Kemiska jämviktsmodeller och spridningsmodeller skulle kunna användas för att på ett bättre sätt "översätta" laktestresultat till förhållanden i fält. Detta kräver kunskap om hur modellerna fungerar och vilka möjligheter och begränsningar de har. Här redovisas aktuell kunskap om metallens markkemiska uppträdande. Dessutom innehåller rapporten beskrivningar och kritiska utvärderingar av modeller för löslighet och spridning samt en belysning av hur modeller kan bidra till att förbättra riskbedömningar.

Naturvårdsverket har inte tagit ställning till innehållet i rapporten. Författarna svarar ensamma 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.