

Modeller för spridning av metaller från mark till vatten

RAPPORT 5741 • AUGUSTI 2007



Kunskapsprogrammet



Modeller för spridning av metaller från mark till vatten

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

NATURVÅRDSVERKET

Beställningar

Ordertel: 08-505 933 40

Orderfax: 08-505 933 99

E-post: natur@cm.se

Postadress: CM-Gruppen, Box 110 93, 161 11 Bromma

Internet: www.naturvardsverket.se/bokhandeln

Naturvårdsverket

Tel 08-698 10 00, fax 08-20 29 25

E-post: natur@naturvardsverket.se

Postadress: Naturvårdsverket, SE-106 48 Stockholm

Internet: www.naturvardsverket.se

ISBN 91-620-5741-3.pdf

ISSN 0282-7298

Elektronisk publikation

© Naturvårdsverket 2007

Tryck: CM Digitaltryck AB

Omslagsbild: Maria Evertsson

Förord

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

Föreliggande rapport redovisar projektet ”Modeller för spridning av metaller från mark till vatten” som genomförts inom Hållbar sanering. Rapporten redovisar det befintliga kunskapsläget när det gäller modeller för spridning från föroreningskälla till recipient. Denna typ av modellering är viktig för den del av miljöriskbedömningen som handlar om att belysa den långsiktiga spridningen av oorganiska föroreningar till grundvatten, vattendrag, sjöar och hav.

Projektgruppen har utgjorts av: Jon Petter Gustafsson, KTH, Institutionen för mark- och vattenteknik (projektledare), Mark Elert, Kemakta Konsult AB, Dan Berggren Kleja och Nicholas Jarvis, båda vid SLU, Institutionen för markvetenskap. Till projektet har även hört en referensgrupp som bestått av Inger Kindvall, Länsstyrelsen i Gävleborgs län, samt Per-Olof Johansson, Artesia AB. Niklas Löwegren, Banverket, har varit Hållbar sanerings kontaktperson för arbetet.

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

Naturvårdsverket augusti 2007

Innehåll

FÖRORD	3
INNEHÅLL	5
SAMMANFATTNING	7
SUMMARY	9
1 INLEDNING	11
1.1 Bakgrund och syfte	11
1.2 Rapportens upplägg	12
2 SPRIDNINGSMODELLER	14
2.1 Spridningsmodeller i riskbedömningen	14
2.2 Metoder att simulera föroreningstansport	14
2.3 Kort orientering om dagens modeller	16
2.4 Erfarenheter från närliggande områden: kärnavfallsförvar, pesticidutlakning	17
3 SORPTION AV OORGANISKA FÖRORENINGAR I MARK	22
3.1 Markkemiska processer som bidrar till sorption	22
3.2 Enklare sorptionsmodeller	28
3.3 Modeller baserade på kemisk jämvikt	31
4 METODIK FÖR FRAMTAGANDE AV K_d-VÄRDEN FÖR SPRIDNING	36
4.1 Allmänt om K_d -värden	36
4.2 Användning av lakteter och kemiska analysdata	40
4.3 Freundlichsamband för uppskattning av K_d -värden	43
4.4 Uppskattning av K_d -värden för grundvattenzonen	55
4.5 Rekommendationer	61
5 HUR PÅVERKAR FÖRÄNDRAD MARKKEMI SPRIDNINGEN?	63
5.1 Åtgärder som påverkar de markkemiska förhållandena vid föroreningskällan	63
5.2 Scenarier och modeller för hur förändrad markkemi påverkar spridning	66
6 HUR PÅVERKAR EN HETEROGEN MARKSTRUKTUR SPRIDNINGEN?	69
6.1 Fördröjningsfaktorer	70
6.2 Partikelstorleksfördelning	71
6.3 Preferentiellt flöde	75
6.4 Sammanfattning	79
7 KRAVSPECIFIKATION – VAD ÄR EN BRA SPRIDNINGSMODELL?	80
8 FRAMTIDA FORSKNINGSBEHOV	82

9 REFERENSER	83
Bilaga 1. Ytkomplexmodeller och organiska komplexmodeller	88
Bilaga 2. Länkar till datorprogram som omnämns i rapporten	98

Sammanfattning

Att förstå och kvantifiera metallers spridning i mark och grundvatten är en central del av riskbedömningen för förorenad mark. För att göra detta krävs kunskap om hur stor utlakningen av den aktuella metallen är från föroreningskällan samt hur den lokala hydrologin, geologin och geokemin påverkar spridningen till en närliggande recipient genom bl.a. utspädning och fördröjning.

Olika typer av spridningsmodeller kan användas beroende på förorenings typ, förorenat media (mark, grundvatten, ytvatten, sediment), hydrogeologiska förhållanden samt inte minst beroende på vilken typ av frågor som man vill besvara. De allra enklaste spridningsmodeller som används idag för förorenade områden (t.ex. för beräkning av riktvärden för mark) tar inte hänsyn till någon bindning till den fasta fasen - *sorption* - i marken och därmed ingen fördröjning under grundvattentransporten. Istället uppskattas endast den utspädning som sker när förorenat vatten blandas upp med annat grundvatten. Nästa typ av modeller, som i framtiden bör föredras framför de enklaste modellerna, använder sig av advektions-dispersionsekvationen med antagande om linjär sorption (K_d -värden). Dessa modeller kan beräkna halter och utsläpp som funktion av tid och rum. Två närliggande områden där utvecklingen av spridningsmodeller kommit relativt långt, och där det finns erfarenheter av intresse att hämta i samband med riskbedömning av förorenad mark, är säkerhetsanalyser av kärnavfallsförvar i berg, samt simulering av pesticidutlakning från åkermark.

Fördelningskoefficienten mellan jord och lösning, det s.k. K_d -värdet, är av central betydelse i riskbedömningen för att korrekt kunna förutsäga spridningen av en förorening genom markvatten- och grundvattenzonen. Man bör dock skilja denna fördelningskoefficient från den som beskriver utlakningen från en föroreningskälla grundad på totalhalten av föroreningen; denna koefficient bör kallas K_{tot} . Den senare kan användas för att bestämma den lösta koncentrationen för en förorening vid föroreningskällan (C_w i riktvärdesmodellen), men bör inte användas för bedömning av spridningsrisk till grund- och ytvatten. Då "egna" K_d -värden för spridning uppskattas i samband med platsspecifika riskbedömningar, bör dessa utgå antingen från den geokemiskt aktiva mängden bestämd från en extraktion / tillgänglighetstest eller från ett sorptionstest.

Utvidgade Freundlichuttryck kan, rätt använda, vara ett enkelt men ändå betydligt förbättrat redskap för att uppskatta K_d -värden för spridning av vissa metaller i ytliga jordlager. I rapporten har flera publicerade modeller byggda på utvidgade Freundlichuttryck utvärderats. Av de undersökta modellerna framgår det att Sauvés modell är den som ligger närmast till hands att rekommenderas för uppskattningar av K_d -värden i ytliga jordlager för Cd, Cu, Ni, Pb och Zn. För att använda Sauvés modell behövs uppskattningar av pH, halt organiskt kol, och av antingen koncentrationen löst metall i vattenfas eller halt fastlagd (potentiellt lakbar) metall. På sikt kan mer termodynamiskt grundande så kallade *multiytmodeller* vara ett intressant alternativ för många oorganiska föroreningar; dessa har dock i dagens läge alltför låg användarvänlighet. I djupare jordlager i t.ex. grundvattenzonen kan inte Sauvés modell användas. Inte heller är det lämpligt att använda t.ex. Naturvårdsverkets

konservativa antaganden om K_d -värden för den generella riktvärdesmodellen, eftersom dessa endast är konservativa för ytliga jordhorisonter och riskerar att överskatta K_d -värden för grundvattenzonen. Det är angeläget med mer forskning för att belysa djupare jordlagars sorptionsegenskaper.

Vid beräkningar av transport i jordar är det viktigt att ta hänsyn till att endast en del av den totala mängden jord är tillgänglig för sorption. Vid simuleringar med advektions-dispersionsmodellen kan fördröjningsfaktorn justeras för att kompensera för den begränsade sorptionskapaciteten, men även andra mer komplicerat uppbyggda modeller finns som även beräknar utbytet mellan delar av jorden med mobilt respektive immobilt vatten.

En bra spridningsmodell omfattar: (i) en tidsberoende beskrivning av utlakningsförloppet från en föroreningskälla; (ii) en transportmodell som tar hänsyn till heterogeniteter och till att endast vissa delar av jorden är tillgänglig för sorption; (iii) hänsynstagande till halt löst organiskt material vilket kan forcera utlakningen för vissa metaller (t.ex. Cu, Hg), (iv) beskrivning av sorption av föroreningar med hjälp av utvidgade Freundlichuttryck.

Summary

In risk assessments for contaminated soils an important part is to understand and to describe the transport of metals in soils and groundwaters. This requires knowledge not only of the leaching patterns from the contamination source for the metals under consideration, but also of hydrological, geological and geochemical factors that affect the transport to nearby water systems through dilution and retardation processes.

Different types of transport models can be applied, depending on the nature of the contaminant, on the nature of the medium (soil, groundwater, surface water, sediment), on hydrogeological conditions, and not least on the question to be answered. The most simplified transport models in use today for contaminated areas (used for example for calculations of guidance values) do not consider sorption of contaminants to the solid phase and hence not to any retardation during the transport through the saturated zone. Instead only dilution processes with groundwater are considered. The next type of models, which should be preferred in the future to the most simplified models, is based on the advection-dispersion equation and they assume linear sorption (K_d values). These models can be used to estimate emissions and concentrations as a function of time and distance from the source. Experiences can be drawn from two closely related research areas in which the development of transport models has been substantial; safety analyses of nuclear waste storage, and simulation of pesticide leaching from agricultural soils.

The distribution coefficient between soil and solution, the so-called K_d value, is used to predict the retardation of a contaminant through the unsaturated and saturated zones, and it is therefore of vital importance for the risk assessment. However, it is important to differentiate between this coefficient and the one that describes the leaching from a contamination source in relation to the total amount in the solid phase; this coefficient should be called K_{tot} . The latter can be used to determine the dissolved concentration of a contaminant at the source (C_w in the model for guidance value calculation), but it should not be used to estimate the transport to groundwaters and surface waters. Whenever "own" K_d values are estimated in site-specific risk assessments, these should be based on the geochemically active concentration as determined from an extraction or from a leaching test, or alternatively they should be determined using a sorption test.

The extended Freundlich equation constitutes an improved, yet simple, tool to estimate K_d values for transport of certain metals in the surface horizons of soils. In the report a number of published models, derived from the extended Freundlich equation, have been investigated. The results indicate that Sauvé's model is probably the best model in terms of estimates of K_d values for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in the surface horizons of soils. Sauvé's model requires estimates of pH, soil organic carbon, and of either the concentration dissolved metal or of its geochemically active solid-phase concentration. In the future it is possible that thermodynamically based models, so-called multisurface models, may be interesting alternatives for many inorganic contaminants, but this would require the development of more user-friendly interface programs. In deeper soil horizons, it is not

possible to use Sauvé's model to estimate K_d values. The use of the so-called 'generic' K_d values of the Swedish EPA is also not advised as these may be higher than the real K_d values for deeper soils. More research focusing on the sorption properties of deeper soils is recommended.

To calculate transport through soils it is important to consider the fact that only part of the soil mass is available for sorption reactions. In simulations with the advection-dispersion equation the retardation factor may need to be adjusted to compensate for the limited sorption capacity, but there are also more complicated model descriptions that explicitly calculate the exchange of water between mobile and immobile domains of the soil compartment.

A 'good' contaminant transport model includes: (i) a time-dependent description of the leaching patterns from the contamination source; (ii) a transport model that considers material heterogeneities and a limited availability for soil sorption sites, (iii) consideration of dissolved organic matter, which can accelerate the leaching of certain metals (for example Cu and Hg), (iv) description of soil sorption using a model based on the extended Freundlich equation.

1 Inledning

1.1 Bakgrund och syfte

Vid Naturvårdsverket initierades under våren 2004 Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering vars syfte är att stärka utvecklingen och kunskapsspridningen inom området efterbehandling av förorenade mark- och vattenområden. Denna rapport är resultatet av ett av de projekt som utförts och syftar till att stärka kunskaperna inom området riskbedömning och transport/spridning av föroreningar.

Att förstå och kvantifiera metallers spridning i mark och grundvatten är en central del av riskbedömningen för förorenad mark. För att göra detta krävs kunskap om:

- Hur stor utlakningen av den aktuella metallen är från föroreningskällan, vid olika tidpunkter
- Hur den lokala hydrologin, geologin och geokemin påverkar spridningen till en näraliggande recipient genom bl.a. utspädning och fördröjning.

När man bedömer hur stor utlakningen blir gäller det 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 utlakningen påverkas då de miljömässiga förutsättningarna förändras, t.ex. vid förändrad markanvändning. Enligt Naturvårdsverkets kvalitetsmanual för efterbehandling av förorenad mark (Naturvårdsverket, 2003) krävs en riskbedömning för att utreda vilka risker föroreningssituationen kan medföra idag och i framtiden. I bedömningen bör ”tidsperspektivet vara hundratals till tusentals år med tyngdpunkt på de femtio första åren”, dvs en bedömning av hur riskbilden kan tänkas förändras ingår.

Den kemiska specieringen av metallen i mark- och grundvatten påverkar också starkt dess rörlighet. Många tungmetaller, till exempel Hg, Cr, Cu och Pb, bildar mycket starka komplex med lösta, högmolekylära organiska syror, vilka utgör huvuddelen av det lösta organiska kolet (DOC). Som regel är dessa komplex betydligt mer lösliga än den fria metalljonen, vilket betyder att den huvudsakliga transporten av dessa metaller sker som organiska komplex.

I samband med riskbedömning använder man generella eller plats specifika riktvärden (Naturvårdsverket, 1997, Naturvårdsverket, 2003; Elert m.fl., 2006). Platsspecifika riktvärden ska, åtminstone i teorin, ta större hänsyn till lokala förhållanden. På grund av de stora skillnaderna mellan olika jordar vad gäller dessas kemiska egenskaper är det också rimligt att riskbedömningar baseras på egenskaper för den aktuella jorden. Detta nödvändiggör någon form av laktest (Elert m.fl., 2006) i kombination med modellering av de lösta metallernas dynamik i tiden och spridning i omgivningen. Den spridningsmodell som används för detta måste kunna beskriva graden av metallens upplösning eller bindning i marken (det s.k. K_d -värdet) och hur denna varierar med tiden.

I vårt tidigare arbete med projektet ”Metallers mobilitet i mark” i kunskapsprogrammet Hållbar sanering (Berggren Kleja m.fl., 2006) har vi konstaterat följande:

Platsspecifika K_d -värden för användning i riskbedömningar kan fås genom laktest (kolonntestet SIS/CEN-TS 14405:2004) i kombination med bestämning av potentiellt lakbar halt av ämnet i fråga. Dessa K_d -värden kan användas i spridningsmodeller för bedömning av utlakning på kort sikt.

Även om lakteter kan användas också för att uppskatta utlakningen av metaller på lång sikt (50 år eller mer), blir denna typ av bedömning osäker på grund av:

- utspädningseffekter av salter och DOC (löst organiskt kol) i laktesterna. Detta kan leda till en överskattning av det faktiska K_d -värdet.
- förändrad markanvändning / kemiska förhållanden under tidsperioden. I rapporten föreslog vi att man för att ta hänsyn till detta kan simulera vad spridningen blir vid a) en förändring av pH om en enhet, och b) fördubbling eller halvering av DOC i det vatten som lämnar den jordvolym som betraktas.

Metoder och kemiska modeller finns som beskriver metallers utlakning från förorenad mark, men användningen för förorenade områden är än så länge begränsad. De mer komplexa modeller som tar hänsyn till de processer som sker i marken är ofta svårare använda och de generella och platsspecifika data som erfordras för beräkningarna bedöms vara svåra att samla in. Spridningsmodeller som använder mycket förenklade kemiska beskrivningar, t.ex. statiska eller tidsberoende K_d -värden, används i större utsträckning, men i många fall utan att tillräckligt analysera om de antaganden modellerna bygger på är rimliga för det aktuella problemet.

Syftet med den här rapporten är att närmare belysa den kunskap som finns om metallers utlakning och spridning, och på vilka sätt den kunskapen kan utnyttjas i spridningsmodeller för att ge bästa möjliga resultat.

1.2 Rapportens upplägg

Rapporten har delats in i olika delar:

I kapitel 2 går vi igenom allmänt om spridningsmodeller. Huvudförfattare till detta avsnitt har varit Mark Elert och Nick Jarvis.

Kapitel 3 går in på kemiska fastläggningsprocesser för oorganiska ämnen i mark (Jon Petter Gustafsson och Dan Berggren Kleja).

Kapitel 4 behandlar principer för olika fördelningskoefficienter för spridning, samt utvärderar olika modeller för bedömning av metallers löslighet i förorenad mark (Jon Petter Gustafsson)

Kapitel 5 presenterar befintlig kunskap rörande hur t.ex. beskogning, kalkning och andra jordstabiliseringsåtgärder kan tänkas förändra spridningsförhållandena, samt presenterar resultatet från ett scenario med spridningsmodellen SLAM (Gustafsson & Jarvis)

Kapitel 6 behandlar heterogeniteten i markstrukturen, och hur dessa påverkar simuleringar med spridningsmodeller; hur ska man ta hänsyn till detta? (Elert & Jarvis)

Kapitel 7 listar några av de viktigaste förutsättningarna för att skapa en bra spridningsmodell

I kapitel 8, slutligen, listar vi de forskningsbehov vi har kunnat konstatera finns under utarbetandet av den här rapporten.

2 Spridningsmodeller

2.1 Spridningsmodeller i riskbedömningen

Förorenade områden innehåller ofta stora mängder föroreningar som potentiellt kan mobiliseras och spridas till omgivningen och påverka grundvatten och ytvatten. Spridningen i dagsläget kan till viss del bedömas genom att analysera halter i markvatten, grundvatten och ytvatten. För att däremot kunna förstå spridningsprocessen och ge en prognos för framtida spridning krävs någon form av modellering. Spridningsmodeller fyller därför en viktig funktion vid riskbedömning av förorenade områden.

Olika typer av modeller kan användas beroende på föroreningens typ, förorenat media (mark, grundvatten, ytvatten, sediment), hydrogeologiska förhållanden samt inte minst beroende på vilken typ av frågor som man vill besvara.

I rapporten ”Metallers mobilitet i mark” beskrivs olika metoder och modeller som kan användas för att uppskatta storleken på spridningen och vilken risk denna medför. Även om denna rapport är inriktad på metallföroreningar är många av de modeller som används även tillämpbara på andra typer av föroreningar. För att kunna bedöma riskerna med spridning krävs kunskap om:

1. Hur föroreningarna kan mobiliseras/lakas från den förorenade jorden.
2. Hur föroreningarna transporteras vidare i mark- och grundvatten, och hur detta kan beskrivas i modeller.
3. Hur biotillgänglig föroreningen är när den når människor eller andra organismer.

I denna rapport kommer vi främst att inrikta oss på de två första frågeställningarna, dvs modeller som beskriver hur föroreningar mobiliseras och transporteras i mark- och grundvatten. Detaljerade genomgångar och användarhandledningar för dagens generation spridningsmodeller behandlas i andra rapporter (Gustafsson m.fl. 2006; Gustafsson & Refsgaard, 2007; von Brömssen m.fl., 2006), liksom kopplingarna mellan föroreningarnas egenskaper och dessas biotillgänglighet och toxicitet (Jones m.fl., 2006).

2.2 Metoder att simulera föroreningstransport

Föroreningar som lakas ut från den förorenade jorden kommer att transporteras vidare med markvattnet och grundvattnet. Transporten sker huvudsakligen av lösta ämnen, men även löst organiskt material eller små partiklar (kolloider) kan bidra till att transportera förorening. Under transporten kan föroreningen interagera med det fasta materialet i jorden och därigenom fastläggas (sorbera). Detta gör att föroreningen kan transporteras väsentligt långsammare än vattnet.

Spridningsmodeller som används för riskbedömningar av förorenade markområden beskriver hur lösta eller komplexbundna föroreningar 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 en mikroskala motsvarande de enskilda porerna i jorden.
- Genom olika reaktioner kan föroreningen också 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 olika kemiska processerna i vattnet, och framförallt mellan vatten och de fasta faserna gör att halten av ”transporterbar” förorening varierar i tid och rum.
- De interaktioner som sker mellan föroreningar i det rörliga vattnet och de fasta faserna styrs dels av kemiska faktorer, men kan även påverkas av strömningsförhållandena som styr hur effektivt utbytet är mellan fast fas och rörlig fas.

De spridningsmodeller som används för riskbedömningar av förorenade områden bygger i de flesta fall på advektions-dispersionsmodellen där det antas att:

1. Akviferen i någon skala är homogen och att genomsnittliga vattenflöden och transporttider används. Storleken på hur stora volymer som antas vara homogena kan variera kraftigt mellan olika modeller.
2. Variationer i spridningshastighet beroende på variationer i vattnets strömningshastighet kan beskrivas som en dispersiv process som resulterar i genombrottskurvor som är normalfördelade kring ett medelvärde. Simuleringar ger därför en spridning som inte helt motsvarar den som kan ses i fältförsök, bl.a. en symmetrisk fördelning av spridningen. Modellen ger också vissa avvikelser vid uppskalning av spårämnesförsök.
3. Metallerna transporteras i löst form som kan reagera med det fasta materialet i marken. De flesta modeller antar också att fastläggningen på fasta ytor 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.

Det sista antagandet 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. 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.

Metallernas attraktion till de fasta ytorna försämras kraftigt om de binds till rörligt organiskt material eller mycket små partiklar (kolloider) som kan röra sig i marken. Detta kan i viss mån tas hänsyn till genom att anpassa de parametrar som används för att beskriva fastläggningen.

Förekomsten av sprickor och andra 'preferentiella' flödeskanaler i mark och berggrund orsakar ett mycket snabbare utsläpp av föroreningar än vad som skulle förväntas utifrån klassisk advektiv-dispersiv transportteori. Dessa fenomen berör vi närmare i kapitel 6.

2.3 Kort orientering om dagens modeller

De allra enklaste spridningsmodeller som används idag för förorenade områden (t.ex. för beräkning av riktvärden för mark) tar inte hänsyn till någon fastläggning till den fasta fasen - *sorption* - i marken och därmed ingen fördröjning under grundvattentransporten. Istället uppskattas endast den utspädning som sker när förorenat vatten blandas upp med annat grundvatten. Dessa modeller ger således ett mått på det maximala utsläppet som kan uppkomma, men säger inte när i tiden detta utsläpp kan komma och tar heller inte hänsyn till den reduktion i maxutsläpp som en "utsmetning" i tiden i vissa fall kan orsaka. Ett exempel är den modell som används i modellen för beräkning av riktvärden för förorenad mark.

Nästa steg av modeller använder sig av advektions-dispersionsekvationen med antagande om linjär sorption (K_d -värden). Dessa modeller kan beräkna halter och utsläpp som funktion av tid och rum. Även här finns stora variationer i komplexitet. De enklaste modellerna beskriver transporten i en dimension. För dessa fall finns analytiska lösningar för olika typer av randvillkor och specialfall, vilket kan förenkla beräkningarna.

De endimensionella modellerna kan användas för att beskriva transport i en homogen akvifer. Den endimensionella beskrivningen passar också bra för mer komplexa förhållanden där man inte har divergenta eller konvergenta flöden, t.ex. vertikal infiltration genom ett markskikt. Modellerna kan beskriva komplexa flödesmönster genom att man från en separat beräkning av vattenflöden (t.ex. med en hydrologisk modell) tar ut flera flödesbanor och beräknar den endimensionella transporten längs med dessa. Eftersom modellen inte kan beskriva dispersion på vinkelrätt mot flödesriktningen är den under icke-homogena förhållanden mindre lämpad att simulera halter i grundvattnet, men kan användas för att beräkna utsläpp. Eventuell utspädning måste beräknas med andra metoder. Däremot kan denna typ av modell användas för att beskriva hur föroreningsflöden varierar i tid och rum. Eftersom den endimensionella modellen är förhållandevis enkel i sig går det lätt att koppla på andra processer såsom immobila zoner, kemiska reaktioner m.m. Därför är denna typ av modell lämpad för simuleringar av förhållanden där andra processer är av större betydelse än rent hydrogeologiska, till exempel då diffusion in i områden med stillastående vatten förekommer eller där kemiska processer skall beskrivas mer detaljerat.

Advektions-dispensionsmodellen kan även utökas till två eller tre dimensioner. För mycket enkla fall (homogena akviferer) finns analytiska lösningar (Domenico), men oftast används numeriska lösningar (MODFLOW-RT3D, Mike-SHE). Denna typ av modell kan ge en detaljerad bild av flödesvägar för vatten och transportvägar för förorening, men kräver å andra sidan stora mängder data för att beskriva de hydrogeologiska och transportmässiga förhållandena väl. Den snabbt ökande

komplexiteten med att införa flera dimensioner gör det också mer resurskrävande att inkludera komplexa processer i dessa modeller.

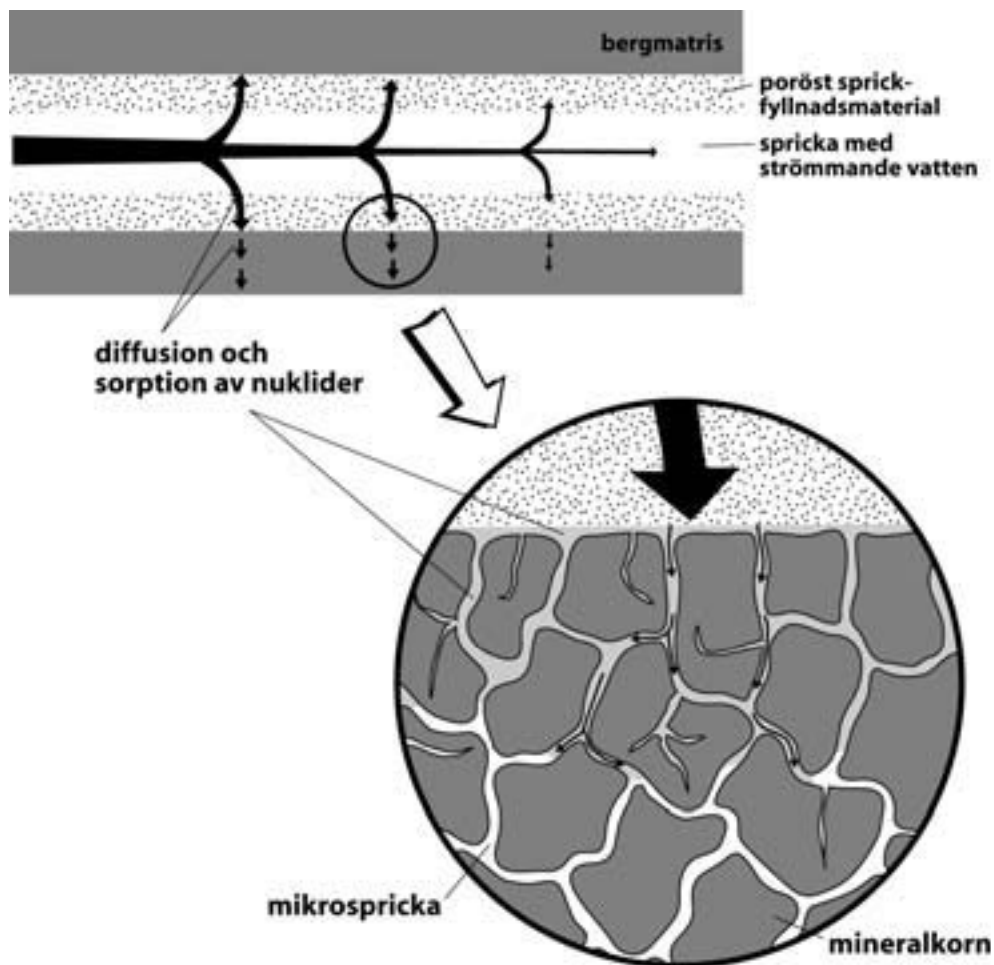
En rad alternativ har också tagit fram till advektions-dispersionsmodellen. Dessa modeller syftar till att ta fram en beskrivning av dispersion som bättre överensstämmer med fältobservationer. Till exempel har modeller tagits fram där vattenströmningen beskrivs stokastiskt, dvs att den naturliga variabiliteten i markens genomsläpplighet används för att beräkna statistiska fördelningar för transporttiden av föroreningar i mark samt sorption. Se till exempel (Dagan, 1989; Jury och Roth, 1990, Berglund och Cvetkovic, 1996; Proce m.fl, 2004).

Förutom de modeller som huvudsakligen baserar sig på hydrologi och transport finns modeller med en huvudsaklig kemisk inriktning och med en mer eller mindre utvecklad transportdel, till exempel PHREEQC och GWB (se Berggren Kleja m.fl., 2006).

2.4 Erfarenheter från närliggande områden: kärnavfallsförvar, pesticidutlakning

2.4.1 Erfarenheter från kärnavfallsförvar

I säkerhetsanalyser av kärnavfallsförvar har spridningsmodeller använts i flera decennier. En viktig fråga är hur radionuklider transporteras i det sprickiga berget som omger ett djupförvar av kärnavfall. Därför har modeller utvecklats som beräknar transport i sprickor, fastläggning på sprickytor samt interaktion med immobil vatten i bergmatrisen. Se exempel i figur 2.1.



Figur 2.1. Transport och sorption av radionuklider i sprickigt berg.

Olika typer av spridningsmodeller har tagits fram, dels vetenskapliga modeller som syftar till att ge förståelse för de processer som äger rum på kandidatplatserna för ett slutförvar (platsbeskrivande modeller) samt modeller som används i säkerhetsanalysen av förvaret för att beskriva effekten av transport över långa avstånd under stora tidsrymder (säkerhetsanalysmodeller). Skillnaden mellan modellerna är inte alltid så stor och vissa modeller används i dubbelt syfte.

I det sprickiga berget finns huvuddelen av kapaciteten att fastlägga föroreningar i själva bergmatrisen med sina små sprickor och porer och därmed stora ytor. Eftersom porerna i bergmatrisen är så små är vattenströmningen försumbar, vilket gör att lösta ämnen (såsom radionuklider) endast kan tränga in i dessa genom diffusion. I modellerna beskrivs berget därför med olika faser; en mobil fas (sprickorna) där vattnet strömmar och en (eller flera) immobilas faser där vattnet är stillastående. Utbytet mellan de två faserna sker med diffusion. Storleken på utbytet är av stor vikt för hur de lösta ämnena transporteras i berget och när de kan förväntas nå en utsläppspunkt. Utbytet med den immobilas fasen försenar utsläppet av radionuklider och leder samtidigt till att föroreningspulsen "smetas" ut i tiden, vilket leder till ett lägre maxutsläpp. För radionuklider är tidpunkten för ett genombrott i många fall extra viktig eftersom innehållet av radionuklider förändras med

tiden på grund av radioaktivt sönderfall. Om ett utsläpp av en radionuklid fördröjs med motsvarande 3 halveringstider är aktiviteten en 1/8 av den ursprungliga.

Fördröjningen på grund av fastläggning på sprickytor och framförallt i bergmatriken är därför mycket viktig och stora insatser har gjorts för att ta fram modeller som beskriver fördröjningen. Det har visats att kontaktytan mellan det strömmande vattnet i sprickorna och sprickytan är en mycket viktig parameter. Denna brukar kallas ”flödesvätt” yta och definieras ofta som kvoten mellan den yta som flödet passerar förbi och vattenflödet i sprickan. Denna kvot ger ett mått mellan en radionuklids möjlighet att fastläggas på sprickytor eller bergmatriken i förhållande till dess möjlighet att transporteras vidare i sprickan.

Naturliga sprickor har mycket varierande vidd, både i flödesriktningen och tvärs med sprickans plan. Både modeller av sprickor och observationer i fält visar att detta skapar områden med högre flöde i sprickorna som bildar ”kanaler” där huvuddelen av vattenflödet sker. Därigenom minskar den kontaktytan mellan det flödande vattnet och berget. Den ”flödesvätt” ytan går inte direkt att mäta utan måste uppskattas indirekt med olika metoder. De senaste åren har stor möda lagts ned på att ta fram metoder för att uppskatta den flödesvätt ytan samt att ta fram metoder för att bestämma effektiva medelvärden som kan användas för att simulera radionuklidtransport över längre avstånd i berget.

Mycket av det arbete som lagts ned på att ta fram modeller för transport av radionuklider i sprickigt berg är också tillämpligt på transport av föroreningar i mark. Även i marken är vattenflödet ojämnt fördelat, vilket innebär att delar av marken fungerar som mobila zoner och andra delar som immobiliserade zoner. Utbytet av lösta ämnen mellan dessa zoner är mycket viktigt för att bestämma spridningen.

Hittills har de fastläggningsprocesser som sker i berget beskrivits med K_d -värden (linjär, reversibel sorption). De K_d -värden som används anpassas till de kemiska förhållanden som råder i berget. Under senare år har modeller tagits fram som också beskriver kemiska reaktioner som sker i berget och grundvattnet. Syftet är att bättre kunna beskriva och förutsäga konsekvenser av kemiska förändringar i tid och rum.

2.4.2 Pesticidutlakning

Användningen av simuleringsmodeller för riskbedömning för bekämpningsmedel har kommit längst i världen inom ramen för EU's registreringsprocedurer, där EU-kommissionen har varit den stora drivkraften. Simuleringsmodeller används idag för beräkning av utlakningsrisken till grundvatten inom godkännandeprocessen för 'aktiva substanser' på EU-nivå och för olika produktanvändningar i varje enskild medlemsstat. Utvecklingen tog fart för 15 år sedan med EU direktiv 91/414 som lade fram 'gemensamma principer' för hur riskbedömningen för bekämpningsmedel skulle gå till inom EU. Det förordades i direktivet att modeller måste användas, men inga specifika modeller föreslogs och inte heller fanns det några allmänt accepterade metoder för att parameterisera modellerna. För att komma till rätta med denna situation etablerades ett antal arbetsgrupper (de s.k. FOCUS-grupperna) med uppgiften att rekommendera modeller som ansågs bäst anpassade för ändamålet samt skapa ett fåtal 'rimliga värstafallsscenarioer' som underlag för

beräkningarna. FOCUS-grupperna utvecklade tio grundvattensscenarier som var tänkt att täcka den stora variationen i jordart, jordbruk och klimat inom EU, samt parameteriserade fyra modeller (PEARL, PRZM, PELMO och MACRO) för att kunna göra utlakningsprognoser med hjälp av de fördefinierade scenarierna. De tre förstnämnda modellerna baseras på advektions-dispersionsekvationen, medan MACRO-modellen är en dubbelporsystemsmodell som tar hänsyn till makroporflöde. Många medlemsstater har också utvecklat egna scenarier som underlag för riskbedömning av produktanvändning på nationell nivå. Till exempel kör KemI i Sverige MACRO-modellen för tre scenarier som anses representera typiska sårbara grundvattensituationer i landet.

Under senare år har utvecklingsarbetet kring användningen av simuleringsmodeller inom riskbedömning för pesticidutlakning intensifierats. Fördefinierade 'värsta fall scenarier' är en lämplig metod inom registreringsprocessen, men metoden medför stora restriktioner i andra sammanhang, t.ex. om man vill göra prognoser för specifika platser i landskapet. Mycket arbete pågår för närvarande för att utveckla lämpliga metoder för sådana platsspecifika riskprognoser, huvudsakligen med tre olika syften:

1. Utveckling av användarvänliga pedagogiska verktyg som hjälpmedel i rådgivningssituationer, där lantbrukaren tillsammans med sin rådgivare kan öka sin förståelse för hur han/hon genom val av produkt, tidpunkt för besprutning, dos, samt diverse andra åtgärder (t.ex. jordbearbetningssystem, buffertzoner m.m.) kan minska sin egen belastning på vattenmiljön på fält- och gårdsnivå.
2. Riskbedömning för tillståndsprovning för besprutning inom vattenskyddsområden. I Sverige har kommunerna ansvar för detta. Hittills har ett beslutsschema använts som bygger på en klassning av jordmånen, en lista över befarat lättrörliga ämnen och en lista över troligen kemikalieintensiva odlingssystem. Fördelen med detta system är att det är snabbt och lätt att använda. Nackdelen är att inte all tillgänglig kunskap om de processer som styr läckage av bekämpningsmedel tas tillvara, vilket kan få till följd att grundvattenförekomsten inte garanteras ett tillräckligt skydd eller att onödiga inskränkningar av markanvändningen äger rum. SLU har nyligen skapat ett enkelt simuleringsverktyg som är tänkt att fungera som hjälpmedel i beslutsprocessen.
3. Regionala prognoser av bekämpningsmedel förluster till grund- och ytvatten t.ex. på avrinningsområdesskalan. Målet här är att utveckla prognosverktyg som kan vara till hjälp för de ansvariga vattenmyndigheterna som har uppgiften att bibehålla eller förbättra yt- och grundvattenkvalitet inom ramen för EUs vattendirektiv.

Gemensamt för dessa tre tillämpningsområden är att man är tvungen att göra utlakningsprognoser för platser som oftast är dåligt karakteriserade eller undersökta. Modellerna måste då köras med endast enkla och lättillgängliga indata, t.ex. med den typ av information som erhålls från markkarteringar (exempelvis textur och organisk kolhalt). Modellparametrarna skattas då med hjälp av statistiska samband (s.k. 'pedotransferfunktioner') vilket givetvis ökar osäkerheten i prediktionerna.

3 Sorption av oorganiska föroreningar i mark

De flesta ämnen som sprids från föroreningskällan igenom mark och grund till vatten färdas mycket långsammare än vattenmolekylerna. Det finns många orsaker till detta; biologiskt upptag och kemiska reaktioner är exempel på processer som fördröjer transporten av lösta ämnen. Detta kapitel kommer huvudsakligen att behandla de kemiska processerna som närmare beskrivs i avsnitt 3.1. I avsnitt 3.2 och 3.3 beskrivs olika modeller för att beskriva dessa processer.

3.1 Markkemiska processer som bidrar till sorption

De viktigaste kemiska mekanismerna för fördröjning är adsorption och utfällning. Begreppet ”sorption” använder vi som en samlingsbenämning för dessa processer. För principerna bakom processerna hänvisar vi till vår tidigare rapport (Berggren Kleja m.fl., 2006). I relativt oförorenade jordar och akviferer är det adsorption som dominerar bland sorptionsmekanismerna, även om speciellt sulfidutfällning kan vara viktigt för flera metaller då förhållandena är måttligt till starkt reducerande. I detta kapitel går vi lite mer in i detalj när det gäller sorptionsprocesser och vilka modeller som finns för att beskriva dessa.

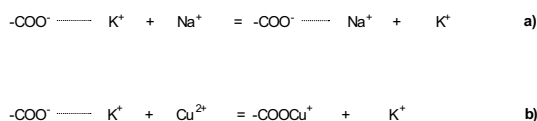
3.1.1 Adsorption

Jonbyte

En löst jon attraheras elektrostarkt av en laddad partikelyta, och på så sätt adsorberas. Då adsorptionen enbart är elektrostark behåller jonen sitt skal av vattenmolekyler och därför befinner sig jonen relativt långt ifrån ytan. Som en konsekvens av detta kan elektrostarkt adsorberade joner lätt bytas ut av konkurrerande joner (se Figur 3.1 a och b). Eftersom jordpartiklarnas laddning oftast är övervägande negativ är jonbyte mest betydelsefullt för katjoner. I jorden är det framför allt lermineral och organiskt material som har negativ laddning (se nedan). Jonbyte påverkar oftast inte ytans laddning, vilket illustreras av Figur 3.1 a.

Ytkomplexbildning

Lösta joner kan också bilda komplex med reaktiva ytgrupper på partikelytor. Ytkomplexbildning underlättas avsevärt om ytan är av motsatt laddning (dvs anjoner binds bäst till ytor som har många positivt laddade grupper), medan den ofta omöjliggörs då ytan är av samma laddning. 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. Många anjoner bildar däremot ytkomplex på oxidtytor med Fe och Al, där de binds till metalljonen. Därför kan anjoner som lätt bildar komplex med Fe och Al adsorberas starkt i många jordar, medan anjoner som inte bildar sådana komplex adsorberas endast mycket svagt.

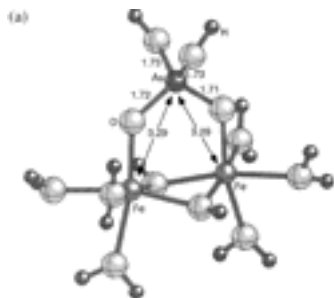


Figur 3.1. Exempel a) visar reaktionen då en kaliumjon som finns jonbytt till en humusyta (med karboxylgrupp betecknad som -COO^-) byts ut mot en natriumjon, som också adsorberas genom jonbyte. I exempel b) byts kaliumjonen ut mot en kopparjon, som istället bildar ett ytkomplex.

För joner som bildar ytkomplex är olika ytstrukturer möjliga. Figur 3.2 visar ett exempel på hur ett sådant kan se ut för arsenat. Senare tids forskning med röntgenspektroskopi har visat att arsenats adsorption till järnoxid domineras av detta komplex, ett s.k. bidentatkomplex i vilket en arsenatjon binds till två syren tillhöriga näraliggande Fe-oktaedrar. Även när det gäller katjonadsorption till oxider så dominerar bidentatkomplex. Kännedom om hur ytkomplexens struktur ser ut är viktiga för att man ska korrekt kunna beskriva adsorptionen med hjälp av modeller. För närvarande arbetar många markkemiska forskare världen över med att kartlägga ytkomplexens struktur med hjälp av röntgenspektroskopi och andra avancerade tekniker som kräver strålkällor från stora synkrotronanläggningar.

Adsorberande ytor i jorden

Vad är det då för partikelytor i jorden som medverkar till adsorption av ämnen? Generellt kan man säga att det endast är partiklar med mycket stor specifik yta som har någon nämnvärd adsorptionsförmåga. Grövre partiklar som t.ex. sand har mycket liten yta och är därför oviktiga. I våra jordar finns framför allt tre olika slags partikelytor med hög specifik yta, nämligen lermineral (dvs. sekundära skikt-silikater), oxidtytor och humusämnen. Alla dessa kan ha specifika ytor på tiotals eller till och med hundratals m^2/g .



Figur 3.2. Ytkomplex av arsenat på järnoxid. Från Sherman & Randall (2003).

Lermineral har en liknande struktur som skikt-silikaterna biotit och muskovit (eller glimmer) och de uppstår ofta som en följd av vittring av dessa. Lermineral återfinns, som namnet antyder, huvudsakligen i jordens lerfraktion. Det bör dock påpekas att andra mineral, t.ex. kvarts och fältspater, också finns i lerfraktionen trots att de inte är lermineral. De innehåller en negativ överskottsladdning. Denna

uppstår oftast genom att katjoner, vilka balanserar den negativa laddning som finns inne i kristallstrukturer i de bergartsbildande mineral som lermineralen uppkommer ur, lakas ur. Ett vanligt exempel är kaliumjoner, som håller ihop skikten längs skikt-silikaternas basalplan, och som relativt lätt lakas ur då vittringen långsamt fortskrider. Några exempel på vanliga lermineral i svenska jordar är illit och vermikulit, där illit är en tidig vittringsprodukt som fortfarande innehåller en del fixerade kaliumjoner som i ursprungsmineralet glimmer. Den negativa laddningen gör att mineralen kan hålla kvar joner av motsatt laddning genom jonbyte, dvs katjoner som t.ex. Ca^{2+} , Mg^{2+} och många metaller. Antalet laddningar benämns ofta för katjonbyteskapacitet eller CEC ("cation exchange capacity") och anges i enheten mol/kg (uttyds "mol laddning per kg"); förr benämndes denna enhet ofta för "ekvivalenter per kg". För rena mineral, t.ex. illit och vermikulit ligger CEC ofta mellan ca 0,02 och 0,15 mol/kg. En grov uppskattning, baserat på ett stort antal markkemiska undersökningar, är att svenska jordar i allmänhet har ett CEC från lermineral om ca 0,02 mol/kg ler.

Bindning till lermineral anses allmänt vara en mindre betydelsefull bindningsmekanism för metaller i marken. Det beror på att lermineral mestadels binder metaller genom jonbyte, som är en svag adsorptionsmekanism, varför de lätt blir utkonkurrerade av vanliga lösta joner som kalcium, magnesium, natrium och kalium. Oxider/hydroxider och organiskt material (se nedan) binder metaller betydligt starkare och dominerar därför oftast adsorptionen av metaller i mark.

Oxider/hydroxider är också vittringsprodukter som bildas när järn, aluminium och mangan vittras från bergartsbildande mineral. De fälls då strax ut igen som oxider eller hydroxider. Järnoxider är vanliga överallt i jordar. Rena aluminiumoxider/hydroxider är ovanliga i svenska jordar, men däremot förekommer frekvent mindre kristallina aluminosilikater som t.ex. allofan och imogolit – dessa har liknande egenskaper som oxider. Manganoxider kan lokalt vara vanliga, särskilt nära grundvattenytan där omväxlande oxiderande/reducerande förhållanden gör att manganoxider kan vara viktiga adsorbenter.

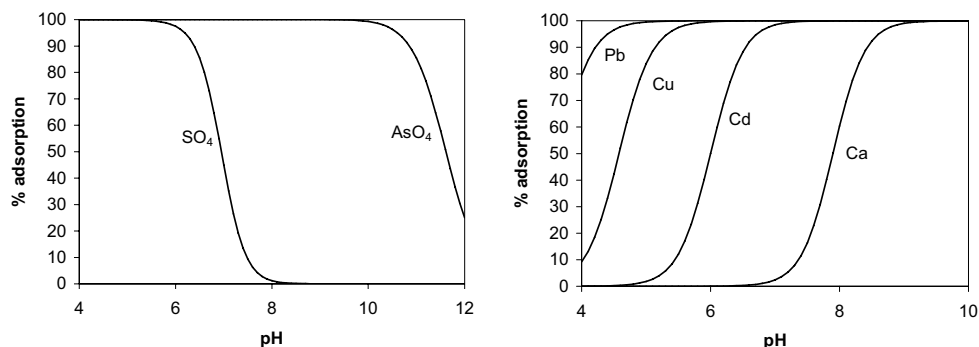
Oxider/hydroxider binder metaller främst genom ytkomplexbildning, som underlättas avsevärt av ytans laddning. Eftersom oxidernas/hydroxidernas ytladdning är starkt beroende av pH (positiv vid lågt pH, negativ vid högt pH) är adsorptionen starkt pH-beroende.

Organiskt material, framför allt humusämnen, har också en stor förmåga att kunna binda metaller. Dels sker detta genom komplexbildning till karboxyl- eller fenolgrupper som är rikligt förekommande i humusämnen, och dels finns ett inslag av jonbyte, eftersom det organiska materialet utvecklar en negativ laddning dit katjoner attraheras. Även för det organiska materialet är ytladdningen pH-beroende, dvs den blir mer negativ vid högt pH. Man skiljer ofta mellan variabel laddning (pH-beroende) som förekommer på oxider och organiskt material, och permanent laddning (ej pH-beroende) som finns knutna till lermineralens basalplan.

Adsorptionens beroende av pH

Naturligtvis påverkas graden av adsorption av hur mycket adsorberande ytor jorden innehåller. En annan viktig faktor är konkurrens med andra joner. Men pH-värdet är den enskilt viktigaste faktorn som styr adsorption av joner. Ett skäl är att en stor del av partiklarnas laddning är variabel, vilket leder till att den elektrostatiska attraktionen mellan ytan och jonerna blir olika stor vid olika pH. Av denna anledning binds anjoner starkast vid lågt pH (då oxiderna innehåller fler positivt laddade ytgrupper) medan katjoner binds starkast vid högt pH (eftersom humusämnen och oxider blir mer negativt laddade vid högt pH).

I Figur 3.3 visas adsorptionen av några olika joner till en järnoxidyta som funktion av pH. 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. Det här förklarar också varför arsenik, då det förekommer som arsenat, inte så lätt lakas ur från jordar – arsenat adsorberas ofta starkt närhelst det finns Fe- (eller Al-)oxidytor. Om däremot redoxförhållandena ändras blir arsenik mer benäget att lakas ut, se kap. 3.3. Sulfat däremot binds inte så hårt till jorden, utan transporteras i regel ganska snabbt genom den.



Figur 3.3. Adsorptionens beroende av pH för (vänster): arsenat (AsO₄) och sulfat (SO₄), 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.

Av katjonerna bildar koppar och bly starka ytkomplex med oxidytornas enkelkoordinerade syren. Kadmium bildar däremot ganska svaga ytkomplex och löses lätt upp i vattnet om pH blir lågt. Kalcium bildar endast mycket svaga ytkomplex och binds inte särskilt hårt i jorden, framför allt inte vid låga pH-värden. Det bör observeras att värdena i Figur 3.3 gäller för järnoxidytor, som normalt inte är särskilt viktiga för katjonadsorption.

Organiskt material, t.ex. humusämnen, kan binda metaller vid lägre pH än järnoxidytor, och humusen är därför en betydligt viktigare ”metallfälla” i de flesta jordar som innehåller mycket organiskt material. Spektroskopisk forskning tyder på att många metalljoner som t.ex. Cu²⁺ binds till flera syreligander på humusämnens ytor, antagligen till både karboxyl- och fenolgrupper (se t.ex. Alcacio et al., 2001).

Rena humusämnen kan dock binda små mängder av metaller, speciellt Cu och Hg, extremt hårt! Det antas bero på att humusen innehåller en liten mängd starkt komplexbindande grupper, som har mycket stor affinitet för att bilda komplex med vissa metaller. När det gäller Hg och även Cd tycks svavelinnehållande ytgrupper som t.ex. tioler (-SH-grupper) vara viktiga (Skylberg m.fl., 2003; Karlsson m.fl., 2005). Vid låga koncentrationer kvicksilver är det endast de svavelinnehållande grupperna som binder kvicksilver, och de gör det mycket starkt (Skylberg m.fl., 2006).

Konkurrens med andra, vanliga, ämnen i mark- och grundvatten är i praktiken viktig för hur starkt metaller kan bindas genom adsorption. Under svagt sura till sura förhållanden ($\text{pH} < \text{ca } 6\text{-}6,5$) är aluminium och järn viktiga konkurrenter om sorption till organiskt material eftersom dessa bildar starka komplex med det organiska materialets karboxyl- och fenolgrupper (se t.ex. Gustafsson m.fl., 2007). Vid högre pH-värden blir istället kalcium en viktig konkurrent.

3.1.2 Utfällning

Som berörts i vår tidigare rapport (Berggren Kleja m.fl. 2006) kan olika utfällningar innehållande metaller vara stabila i anslutning till föroreningskällan, där metallerna förekommer i höga koncentrationer. I sådana fall är det utfällningar och inte adsorption som reglerar en förorenings benägenhet att spridas till omgivningen. Några familjer av utfällningar är karbonater, oxider, sulfater, fosfater och sulfider. De sistnämnda kan vara av betydelse även i oförorenad jord t.ex. längs spridningsvägen från en föroreningskälla. När sulfidutfällningar är stabila kan de påverka metallers sorption högst avsevärt. Under vilka förhållanden kan metaller bilda sulfider?

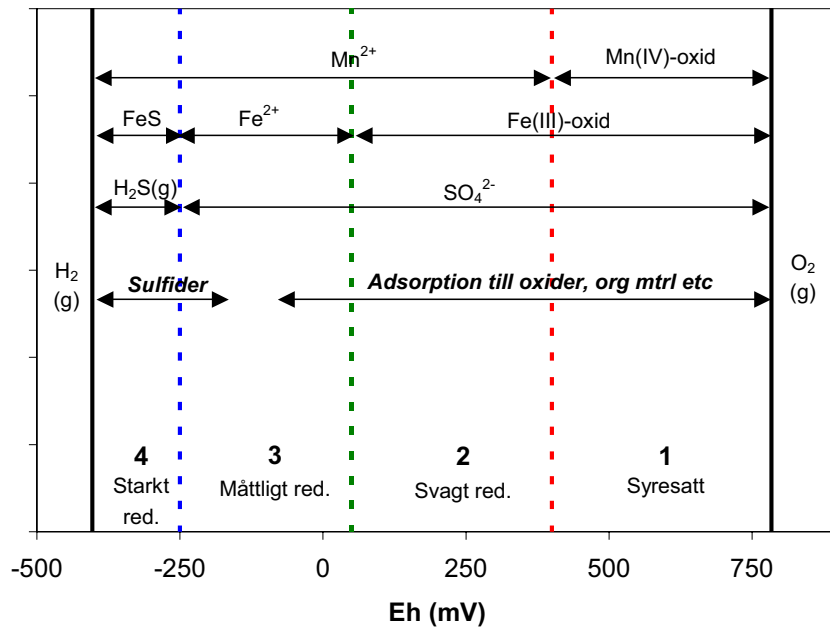
Sulfidbildande metaller

Det är inte alla metaller som lätt fällt ut som sulfider. Krom och arsenik är två exempel på oorganiska föroreningar som inte särskilt lätt bildar sulfider (även om arsenik kan göra det under starkt reducerande förhållanden). Det gör däremot kvicksilver, silver, koppar, kadmium, zink och bly. Även nickel och kobolt kan bilda sulfider, även om de är relativt lösliga. Den gemensamma nämnaren för de sulfidbildande metallerna är att de kan fungera som s.k. ”mjuka syror” som lätt utvecklar kovalenta bindningar med en mycket ”mjuk bas” som sulfid.

Betydelse av redoxförhållanden för sulfidutfällning

För att sulfidutfällning ska kunna ske måste förhållandena vara tillräckligt reducerande; det är endast då sulfid är stabilt. I Figur 3.4 illustreras vilka förutsättningar som krävs för sulfidbildning. Sulfid bildas genom reduktion av sulfat och är den dominerande formen för svavel under starkt reducerande förhållanden (redoxklass 4 enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för grundvatten). Redan under måttligt reducerande förhållanden blir metallsulfider stabila och kommer då att leda till starkare sorption av de sulfidbildande metallerna. Observera dock att Figur 3.4 är schematisk – i själva verket är gränsen för då metallsulfider fällt ut något varierande beroende på skillnader i svavelinnehåll i olika miljöer (i t.ex. marina

sediment med hög svavelhalt bildas metallsulfider lättare än i djupa grundvatten över högsta kustlinjen.



Figur 3.4. Figuren visar de fyra olika redoxklasserna enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder (Naturvårdsverket, 1999) och vilka former av mangan, järn och svavel som dominerar vid olika redoxpotentialer vid pH 7. Vidare visar figuren under vilka redoxförhållanden sulfidbildande metaller (kviksilver, koppar, bly, kadmium, zink och nickel) fälls ut som sulfider respektive adsorberas till partikeltytor.

Grundvattenmiljöer med måttligt eller starkt reducerande förhållanden (redoxklass 3 och 4) är vanliga i djupa vatten i kristallin berggrund, samt i anslutning till utströmningsområden (kärr, gyttejeleror m.m.). I morän, svallsediment och i isälvsavlagringar är det bara en liten andel av grundvattenmiljöerna som har redoxklass 3 och 4 och där alltså metallsulfider kan bildas (Naturvårdsverket, 1999).

Tabell 3.1. Exempel på empiriska adsorptionsekvationer

Namn	Matematiskt uttryck ^a
Linjära K_D -modellen	$n_i = K_D \cdot c_{TOT,i}$
Freundlich	$n_i = K_F \cdot c_i^m$
Utvidgad Freundlich	$n_i = K_F \cdot c_i^m \cdot c_i^n \cdot \dots$
Langmuir	$n_i = \frac{K_L \cdot c_i}{1 + K_L \cdot c_i}$
Langmuir-Freundlich	$n_i = Q_{max} \cdot \frac{(\tilde{K}_{LF,i} \cdot a_i)}{\sum_i (\tilde{K}_{LF,i} \cdot a_i)} \cdot \frac{\left\{ \sum_i (\tilde{K}_{LF,i} \cdot a_i) \right\}^m}{1 + \left\{ \sum_i (\tilde{K}_{LF,i} \cdot a_i) \right\}^m}$
Gaines-Thomas	$K_{GT} = \frac{X_2^{\frac{1}{2z_2}} \cdot c_1^{\frac{1}{z_1}}}{X_1^{\frac{1}{z_1}} \cdot c_2^{\frac{1}{z_2}}}$

^a n_i är adsorberad mängd av ämne i (mol kg^{-1}), $c_{TOT,i}$ är den lösta totalkoncentrationen av ämnet i , c_i är koncentrationen av species i , a_i är den lösta aktiviteten av ämne i . Andra symboler förklaras i texten

3.2 Enklare sorptionsmodeller

Eftersom adsorption ofta är den viktigaste fördröjande processen behöver man uppskatta hur effektiv adsorptionen är för att kunna förutsäga hur snabbt ämnet transporteras genom marken. Traditionellt har man använt sig av några enkla empiriska samband (Tabell 3.1). Med 'empirisk' menar vi att modellerna inte avses göra "korrekta" beskrivningar av adsorptionen på processnivå; istället ska de betraktas enbart som matematiska verktyg. Då man för någon speciell jord vill använda sig av något sådant samband behöver man i regel först utföra skakförsök på laboratorium för att uppskatta de justerbara parametrar som ingår i sambandet.

Sorptionsmodellerna varierar oerhört i sin komplexitet; det har förstås att göra med naturens egna komplexitet, vilket bidrar till flera element som "stör" en enkel modell: pH-variationer, konkurrenseffekter, skillnader i jonstyrka, och så vidare. Därför kan en mycket enkel modell som t.ex. den linjära K_d -modellen vara enkel att tillämpa men giltig endast under mycket begränsade förhållanden, medan en mer komplicerad modell som t.ex. Langmuir-Freundlich kan vara betydligt mer komplicerad att tillämpa men i gengäld vara giltig under flera olika förhållanden.

För de linjära K_d - och Freundlichmodellerna är det enkelt att optimera värden för de justerbara parametrarna. När det gäller den linjära K_d -modellen, så ger linjär regression av uppskattningar av n_i mot den lösta koncentrationen av ämnet $c_{TOT,i}$ värdet på K_d . En liknande procedur kan användas för att optimera K_F och m från en plott av $\log n_i$ mot $\log c_i$ i Freundlich-ekvationen (K_F motsvarar då lutningen och $\log m$ är interceptet på y-axeln). För de andra ekvationerna i Tabell 3.1 får man använda sig av mer avancerade numeriska metoder, t.ex. Newton-Raphson-metoden, för att optimera de olika justerbara parametrarna.

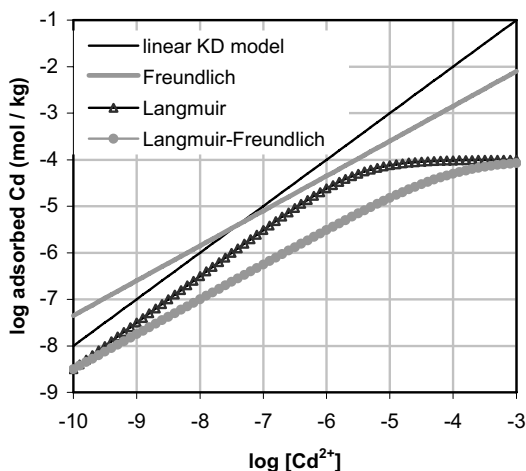
3.2.1 Den linjära K_d -modellen

Det allra enklaste antagandet man kan göra är att det finns ett linjärt förhållande mellan ämnets koncentration i markvattnet och den adsorberade mängden. Det s.k. K_d -värdet anger då fördelningen av ett ämne mellan fast fas och lösning, alltså n/c , se Tab. 3.1. I verkligheten är dock K_d -värdet ofta inte konstant eftersom adsorptionen varierar kraftigt med bl.a. pH, jämviktskoncentrationen av jonen och koncentrationen av konkurrerande joner, som vi har sett ovan. I själva verket kan K_d -värdet för ett ämne variera med flera tiopotenser beroende på omständigheterna. Av dessa anledningar är det en omöjlig uppgift att ange "representativa" K_d -värden för olika typer av jordar annat än inom en-två tiopotensers marginal! Med kunskap om dessa begränsningar kan dock den linjära K_d -modellen användas för att simulera ett ämnes adsorption i jorden förutsatt att (i) modellen kalibrerats för jorden i fråga genom experimentella försök, och (ii) de kemiska egenskaperna för jorden (t.ex. pH och graden av konkurrens) inte förändras så mycket under den tidsrymd man är intresserad av.

Antagandet om att K_d -värdet är konstant stämmer oftast bättre när det gäller organiska föroreningars adsorption i jord eftersom de vanligen är mindre känsliga för förändringar av pH och jämviktskoncentrationer. Det finns dock undantag som t.ex. fenoler och klorfenoler vilka kan förekomma i jonform och därför har en pH-beroende adsorption på samma sätt som oorganiska anjoner.

3.2.2 Freundlich- och utökade Freundlichekvationer

Den ursprungliga formen för Freundlichekvationen kan ses som en vidareutveckling av den linjära K_d -modellen så att man kan beakta ett icke-linjärt förhållande mellan n och c (Figur 3.5). Den har två justerbara parametrar, Freundlichkoefficienten K_F och icke-idealitetsparametern m ; den senare har vanligen ett värde lägre än 1. Dock kan vi fortfarande inte ta hänsyn till effekter av pH och konkurrerande joner med denna ekvation. För att förbättra uttrycket kan vi utvidga Freundlichekvationen med ytterligare termer som t.ex. inkluderar vätejonaktiviteten och koncentrationen av konkurrerande joner som t.ex. Ca^{2+} ; alla termer har sin egen icke-idealitetsparameter. Den utvidgade Freundlichekvationen kan ofta ge acceptabla modeller i praktiska sammanhang, som täcker in olika förhållanden och kan användas för flera jordar. Det har föreslagits att man skulle kunna använda utvidgade Freundlichekvationer i samband med riskbedömningar för metaller i förorenad mark. En nackdel med den utvidgade Freundlichekvationen är att de justerbara parametrarna är svåra att optimera när många termer ingår i uttrycket; det är oftast inte möjligt att inkludera fler än tre koncentrationstermer i högerledet. Den enkla matematiska formen på uttrycket gör dessutom att förhållandena (t.ex. vad gäller pH och koncentrationer av konkurrerande joner) ej bör variera alltför mycket för att den utvidgade Freundlichekvationen ska fungera.



Figur 3.5. Adsorption av kadmium beskriven med fyra olika ekvationer. I samtliga fall gäller följande parametervärden: $Q_{\max} = 10^{-4}$ mol/kg, $m = 0,75$. Värderna på konstanter: $\log K_d = 2$, $\log K_F = 0,15$, $\log K_L = 4,5$, $\log K_{LF} = 4$.

3.2.3 Langmuir-ekvationen och Langmuir-Freundlich

Langmuirekvationen utvecklades ursprungligen för adsorption av en gas till en homogen yta, och den har visat sig fungera väl även för adsorption av oladdade species till homogena partikelytor. Även Langmuirekvationen kan ses som en vidareutveckling av den linjära K_d -modellen, men istället för att beakta ytans heterogenitet (som i Freundlichekvationen) definieras en adsorberande ytgrupp med adsorptionsmaximumet Q_{\max} . Konsekvensen av detta illustreras i Figur 3.5: när koncentrationen av ämnet är låg, blir uttrycket likt den linjära K_d -modellen, med ett linjärt förhållande mellan $\log n$ och $\log c$ (och med en lutning på 1). När ytan börjar bli mättad med avseende på kadmiumjoner så kommer adsorptionskurvan (även kallad isotermen) att avvika från lutningen 1 och asymptotiskt närma sig Q_{\max} för ökande värden på c . Precis som för den ursprungliga Freundlichekvationen är detta naturligtvis en förenklad bild av verkligheten, och Langmuirekvationen har i stort sett samma begränsningar och svagheter som den linjära K_d -modellen.

Man kan på olika sätt vidareutveckla Langmuirekvationen. Närvaron av ett sorptionsmaximum Q_{\max} gör att man kan samtidigt ta hänsyn till adsorption av flera komponenter genom att utveckla uttrycket; denna typ av ekvation kallas ibland för Langmuir's flerkomponentmodell. Det går även att ta in icke-idealitetsparametrar och extra termer. Ett sådant exempel är Langmuir-Freundlichekvationen, vars generella uttryck för flera komponenter ges i Tabell 3.1. En nackdel med sådana metoder är att parametrarna blir svårare att optimera, vilket gör att denna typ av uttryck inte används så mycket i praktiska sammanhang. Ytkomplexmodeller, vilka vi behandlar i kap. 3.3, kan ses som specialfall av Langmuir's flerkomponentmodell.

3.2.4 Katjonbytesekvationer

Gaines-Thomas' ekvation är ett exempel på ett uttryck som utvecklats för att simulera jonbytesreaktioner. I ett system med två stycken adsorberande joner (benämnda 1 och 2) så relaterar Gaines-Thomas' ekvation de lösta koncentrationerna av jonerna till "ekvivalentandelarna" bundna joner (X_1 och X_2), där X_1 definieras som kvoten mellan den adsorberade mängden av species 1 (uttryckt som laddningsenheter, dvs. som mol/kg) och den totala mängden bundna laddningar, dvs. CEC (också i mol/kg). Parametern z anger mängden laddningar och speglar det starkare jonbytet för joner med många laddningar. När selektivitetskoefficienten $K_{GT} = 1$ betyder det att inte finns någon selektivitet mellan katjonerna, dvs. att joner med samma laddning binds lika starkt. Dock är K_{GT} oftast annorlunda än 1: t.ex. observeras det ofta att Ca^{2+} jonbyts starkare än Mg^{2+} trots att de har samma laddning. Det antas bero på att Ca^{2+} -jonen är större och utvecklar svagare bindningar till vattenmolekyler, varför denna jon lättare kan dras in i det diffusa skiktet runt en laddad partikelyta. På samma sätt binds K^+ betydligt starkare än Na^+ eftersom K^+ är avsevärt större, och därför blir K_{GT} för systemet K/Na större än 1. Gaines-Thomas' ekvation kan med viss modifiering även användas för system med fler än två katjoner.

Det finns även andra liknande katjonbytesekvationer, som t.ex. Vanselow- och Gapon-ekvationerna. Dessa uttryck skiljer sig åt huvudsakligen i hur aktiviteten för jonbytespositionerna på ytorna definieras.

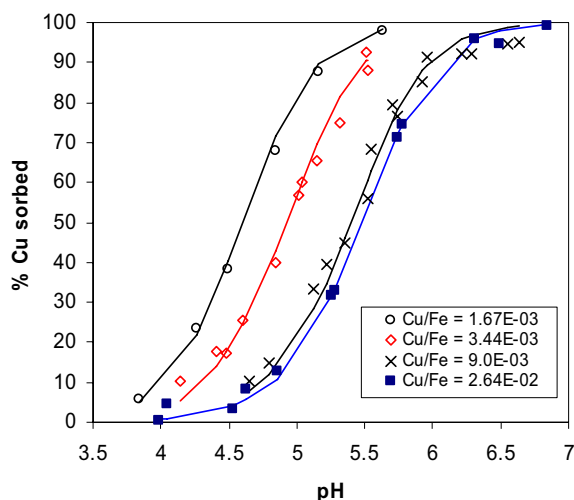
3.3 Modeller baserade på kemisk jämvikt

Det finns även mer avancerade modeller som utgår från termodynamisk teori för att beskriva sorption av ämnen i mark. Oftast bygger dessa på antagandet om att kemisk jämvikt råder. Vi har i vår tidigare rapport beskrivit datorprogram för kemisk jämvikt (t.ex. PHREEQC, Visual MINTEQ) och hur dessa kan användas för att simulera utfällningsreaktioner (Berggren Kleja m.fl., 2006). Flera program innehåller även undermodeller för adsorption till oxidtytor (s.k. ytkomplexmodeller), komplexbildning till organiskt material (organiska komplexmodeller) och katjonbyte till lermineral.

3.3.1 Ytkomplexmodeller

Ytkomplexmodeller utgår från Langmuir-ekvationen för att beskriva adsorptionen (Tabell 3.1). Langmuir-ekvationen, i sin ursprungliga form, är dock egentligen teoretiskt giltig endast för adsorption av oladdade gaser till oladdade ytor. För att göra en termodynamisk beskrivning av adsorptionen vill man kunna modellera de elektrostatiska interaktionerna mellan adsorberande joner och oxidytan, och mellan hydroxylgrupperna på oxidytan. Det är här ytkomplexmodeller kommer in i bilden. Det finns flera olika ytkomplexmodeller som har använts för att beskriva, eller simulera, adsorption av joner till oxider. Skillnaderna mellan dem är främst vilken elektrostatisk modell som används för att beskriva sambandet mellan yt-laddning och ytpotential. Detta kan göras med olika hög grad av detaljrikedom.

Den s.k. *Diffuse Layer Model (DLM)* är en enkelt uppbyggd ytcomplexmodell som utvecklades på 1970-talet. 1990 publicerade Dzombak & Morel (1990) en sammanställning av många olika ämnens adsorption till ferrihydrit (en vanlig järnoxid) med DLM. Modellen har, tillsammans med Dzombak & Morels konstanter, använts många gånger sedan dess för att uppskatta K_d -värden för föroreningar i mark i samband med riskbedömning, särskilt i USA.



Figur 3.6. Kopparadsorption till ferrihydrit vid olika pH-värden och kvoter mellan Cu och Fe. Punkter är uppmätta data (Swedlund & Webster, 2001) och linjer är anpassningar med CD-MUSIC-modellen.

En mer komplicerat uppbyggd ytcomplexmodell är CD-MUSIC-modellen, ursprungligen utvecklad i Nederländerna. Den tros ge en bättre beskrivning av metallers adsorption till oxider/hydroxider än vad DLM gör, men antalet tillämpningar med denna modell är än så länge mycket få.

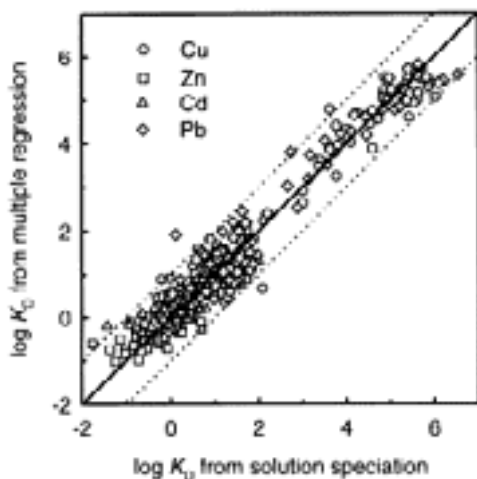
Ytcomplexmodeller ger många gånger utmärkta beskrivningar till t.ex. metalladsorptionens pH-beroende (se Figur 3.6). Trots detta finns det några skäl till att användningen av ytcomplexmodeller i samband med riskbedömningar ännu är begränsad. Vissa parametrar, som t.ex. det totala antalet adsorberande ytgrupper på oxider, är svåra att uppskatta. En annan svårighet är hur man på ett någorlunda enkelt sätt ska kunna beskriva adsorptionen av humusämnen till oxider, vilket är en process som interagerar med andra adsorptionsreaktioner. Med mer kunskap om detta kan ytcomplexmodellerna bli ett kraftfullt verktyg.

3.3.2 Modeller för organisk komplexbildning

En annan kategori modeller är de som kan användas för att simulera adsorption av katjoner (som t.ex. tungmetaller) till humusämnen eller till annat organiskt material. Detta kan föreligga antingen i löst form (som DOC) eller som fasta partiklar i mark och sediment. Precis som för ytcomplexmodellerna ovan, försöker man i de organiska komplexmodellerna att förena kemiska och fysikaliska aspekter av komplexbildningen. De två vanligaste organiska komplexmodellerna är WHAM ('Windermere Humic Acid Model') som utvecklats i England, samt NICA-Donnanmodellen från Nederländerna. En tredje modell är SHM ('Stockholm

Humic Model”) som utvecklats av huvudförfattaren till denna rapport. I rapportens bilaga presenteras dessa modeller mer i detalj.

De organiska komplexmodellerna har visats kunna ge mycket bra beskrivningar av metallers komplexbildning till humusämnen, särskilt när de förekommer lösta i vatten. De används därför som en del i en typ av biotillgänglighetsmodeller (s.k. biotiska ligandmodeller), vilka rekommenderats av EU som ett verktyg för riskbedömningar i ytvatten.

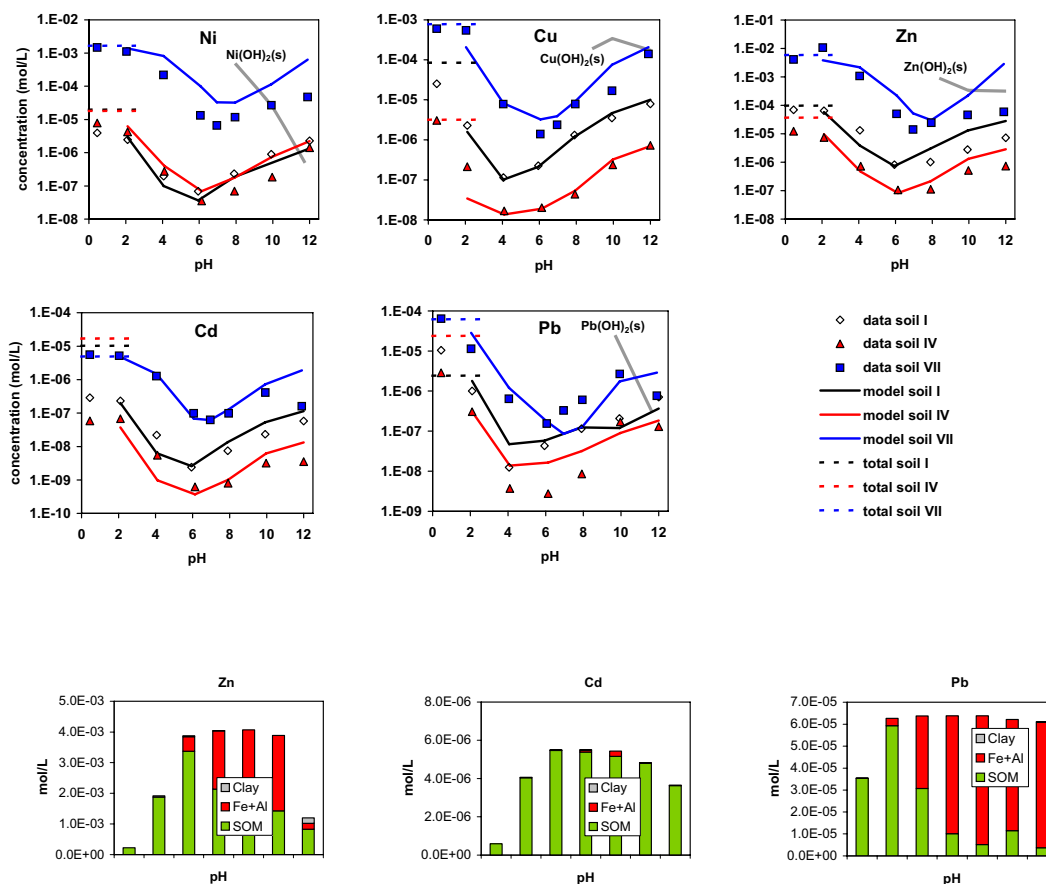


Figur 3.7. Jämförelse mellan simulerade och uppmätta K_d -värden för Cu, Zn, Cd och Pb för ytliga jordhorisonter i England och Wales. Modellen som användes var WHAM (Tipping m.fl., 2003).

Även för simulering av K_d -värden i jordar med högt innehåll organiskt material har de organiska komplexmodellerna ofta visat sig vara lovande, även om man inte kan förvänta sig helt precisa modellresultat. I Figur 3.7 visas som exempel att de K_d -värden som simulerades med WHAM för ytliga jordhorisonter i England och Wales överensstämde med de uppmätta inom en storleksordning.

3.3.3 Multiytmodeller

Jordar innehåller vanligen olika typer av ytor och fler än en typ kan vara av betydelse för metallsorptionen. För att kunna hantera detta inom ramen för jämvikt-baserade modeller har en ny typ av sorptionsmodeller utvecklats där man kombinerar ytkomplexmodeller, organiska komplexmodeller och katjonbytesekvationer för att beskriva metallers bindning till oxider, organiskt material respektive lermineral. Denna typ av modeller, som lanserades av Lofts & Tipping (1998) och av Weng m.fl. (2001) kallas ofta "multisurface models" på engelska, på svenska använder vi begreppet *multiytmodeller*. Ett intressant exempel är den modell som några nederländska forskare använde för att simulera lösta metallkoncentrationer i förorenade jordar. Som visas i Figur 3.8 lyckades modellen i allmänhet bra; det bör emellertid sägas att modellresultatet i detta fall inte helt och hållet är en förutsägelse; för att få bästa möjliga anpassning valde man att anta att allt organiskt material beter sig som humussyra (vilket i och för sig inte kunde visas). För Zn och Cd var organiskt material den viktigaste adsorberande partikelytan (enligt modellen) medan järnoxider var viktigare för bly, särskilt vid högt pH.



Figur 3.8. Resultat från pH-statiskt laktest på tre förorenade nederländska jordar (datapunkter) och simulerade koncentrationer lösta metaller med multiytmodell som funktion av pH (linjer). De streckade linjerna anger jordens totalhalt bestämd genom uppslutning med syra. Den nedre raden visar olika partikeltytors relativa betydelse för metallernas sorption (från Dijkstra m.fl., 2004).

I multiytmodellerna görs en rad antaganden, bl.a. om hur stor andel av det organiska materialet som är ”aktivt” (vanligen mellan 25 och 100 %) och vilken typ av oxid (vanligen järnoxid) som står för adsorptionen till oxidytorna.

Det finns naturligtvis många osäkerheter med dessa komplicerat uppbyggda modeller, men erfarenheter från de allra senaste årens forskning tyder på att de i de flesta fall förmår ge överraskande bra uppskattningar av K_d -värden för metaller som beter sig som katjoner, åtminstone i ythorisonter. Bly är dock en metall som modellerna inte klarar av lika bra att hantera.

I denna rapport används en multiytmodell för att simulera metallsorption som en funktion av bl.a. pH, se kapitel 4 och 5. Denna multiytmodell kallas MS-DSGM (”Multi-Surface Diffuse-layer – Stockholm humic – Gaines Thomas Model”) där alltså DLM, SHM och Gaines-Thomasekvationen kombinerats för att simulera metallernas bindning till oxider, organiskt material samt lermineral.

Ännu finns inget programpaket som på ett enkelt sätt inkluderar multiytmodeller, men vi bedömer att det redan inom några år kan finnas program som på detta sätt kan uppskatta K_d -värden för mark med olika egenskaper.

4 Metodik för framtagande av K_d -värden för spridning

Fördelningskoefficienten mellan jord och lösning, det s.k. K_d -värdet, är av central betydelse i riskbedömningen för att korrekt kunna förutsäga spridningen av en oorganisk förorening från föroreningskällan genom markvatten- och grundvattenzonen. Detta kapitel inleds med en allmän diskussion om terminologin kring K_d -värden; vi försöker reda ut begreppen kring vad som kan betraktas som ett ”korrekt” K_d -värde. Vidare går vi in på hur K_d -värden (eller kanske snarare *så kallade* K_d -värden) kan bestämmas med hjälp av laktester och grundvattendata, samt hur K_d -värden för spridning kan uppskattas med olika typer av modeller.

4.1 Allmänt om K_d -värden

Det s.k. K_d -värdet säger något om hur starkt ett ämne binds i marken. Ett högt K_d -värde indikerar att ämnet ifråga binds starkt och att en låg utlakning sker. Rent allmänt definieras K_d -värdet som fördelningen av ett ämne mellan fast fas och lösning. I modellen för riktvärden för mark (Naturvårdsverket, 1997a & 1997b) diskuteras inte innebörden av K_d -värdet, och någon åtskillnad mellan olika typer av fördelningskoefficienter görs inte heller. Rent allmänt definieras K_d -värdet i riktvärdesmodellen som:

$$K_d = \frac{n_{i,\text{total}}}{c_i} \quad (4.1)$$

, där $n_{i,\text{total}}$ är totalhalten av föroreningen i (i mg/kg) och c_i den lösta totalkoncentrationen i mark- eller grundvattnet (i mg/l). Detta är det K_d -värde som används för det förorenade markområdet. K_d -värdet används för uppskattning av utlakningen från den förorenade jorden och därmed risken för spridning till ytvatten och grundvatten. Detta innebär ett avsteg från den definition som gavs i kapitel 3 eftersom $n_{i,\text{total}}$ i ekvation 4.1 inte bara innehåller den andel av föroreningen som är sorberad (och som står i jämvikt med vattenfasen) utan även andra former av metallen som inom kortare eller längre tidsrymd inte kan frigöras från markpartiklarna, t.ex. metall som är bunden i silikatminerals gitter eller i kristallina slagg- eller avfallsrester. K_d -värdet används således som ett mer generellt mått på en haltberoende linjär utlakning.

I riktvärdesmodellen antas att utlakningen från föroreningskällan är konstant över tiden samt att adsorptions/desorptionsprocesser längs flödesvägen i t.ex. grundvattenzonen inte beaktas, dvs. K_d -värdet används inte för att beskriva sorptionen under transporten i grundvattnet.

4.1.1 K_d -värdet i transportmodeller

Som vi även omnämnt i våra tidigare rapporter (Berggren Kleja m.fl., 2006; Elert m.fl., 2006) bygger flertalet modeller som används för att beskriva adsorption 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 ofta 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:

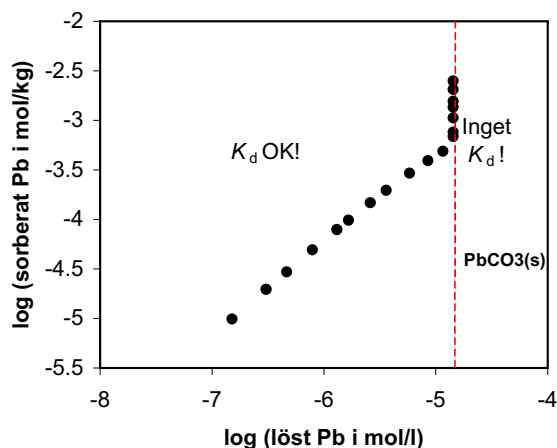
$$R = 1 + \frac{K_d \rho}{\theta} \quad (4.2)$$

där ρ är jordens skrymdensitet och θ är jordens vattenhalt. Ekvation 4.2 antar att jordens hela fasta material deltar i adsorptionsprocessen samt att hela markens vattenfyllda porvolym deltar i ämnestransporten. I verkligheten behöver det inte vara så, och då blir transporten snabbare än vad ekvation 4.2 skulle förutsäga, se vidare kap. 6.

Fördröjningsfaktorn R kan lätt integreras i transportmodeller, varför denna enkla beskrivning av sorption (som ett K_d -värde) är en bekväm konstruktion. Som omtalats av bl.a. McKinley & Alexander (1992) finns ett par viktiga förutsättningar för att K_d -konceptet ska fungera:

- a) Den fastlagda mängden av ämnet står i jämvikt med den lösta koncentrationen.
- b) Adsorption och inte utfällning reglerar ämnets koncentration i vattnet

Om den fastlagda mängden definieras som i ekvation 4.1 kan även starkt bundna fraktioner av ämnet ingå vilka inte befinner sig i jämvikt med det som löses upp. Det innebär att K_d -värdet överskattas; även om en sådan modell skulle kunna förutsäga utlakningen av ett ämne för en källa förmår den inte att beskriva sorptionen av ämnet från vattenfasen. Det gör att en sådan definition av K_d -värdet inte är lämplig för spridningsmodeller.



Figur 4.1. Samband mellan löst och sorberat (= fastlagt) Pb i en jord. K_d -konceptet är OK så länge sorberat Pb är proportionellt mot löst Pb. Då jämvikt med utfällningen $PbCO_3(s)$ inträder finns längre inget samband och ett K_d kan ej definieras.

Att det är viktigt att det är adsorption och inte utfällning som styr lösligheten av ämnet kan man förstå när man betraktar Figur 4.1. Så länge adsorption är den dominerande metallbindningsmekanismen är mängden fastlagt Pb proportionell mot koncentrationen löst Pb, och värdet för K_d är entydigt. När jämvikt med en utfällning nås (i detta fall cerrusit, $PbCO_3(s)$), finns inte längre ett sådant förhållande; istället styrs koncentrationen löst Pb av löslighetsprodukten för cerrusit, vilket gör att K_d ej kan definieras.

Som vi kommer att se i kapitel 4.3 kan K_d -värdet komma att förändras när de markkemiska förutsättningarna förändras, t.ex. om pH höjs eller sänks beroende på kalkning eller beskogning. Detta bör man också tänka på i spridningsmodeller.

4.1.2 Definition av K_d -värden och andra fördelningskoefficienter

För teoretiskt riktiga K_d -värden gäller att jämvikt ska råda, och att den fastlagda mängden i täljaren av uttrycket endast ska återspegla den adsorberade mängden (se Tabell 4.1). Ett K_d -värde kan bestämmas från skakexperiment på ett laboratorium där en känd koncentration av ämnet tillsatts. Den fastlagda mängden fås då som skillnaden mellan tillsatt mängd och uppmätt koncentration.

Tabell 4.1. Definition av fördelningskoefficienter. Modifierat från McKinley & Alexander (1992) och Payne m.fl. (2001).

<i>Förhållanden då koefficienten är giltig</i>	<i>Uttryck</i>
Jämvikt råder, $n_{i,ads}$ bestäms från adsorptionsexperiment, inkluderar endast adsorberad mängd	$K_d = \frac{n_{i,ads}}{c_i}$
$n_{i,active}$ bestäms från extraktion av geokemiskt aktiv fraktion	$K_{acc} = \frac{n_{i,active}}{c_i}$
$n_{i,total}$ är totalmängden metall som bestäms genom t.ex. uppslutning	$K_{tot} = \frac{n_{i,total}}{c_i}$

När man använder t.ex. lakteter och grundvattendata för att uppskatta fördelningskoefficienter mellan jord och lösning kan man inte vara säker på att den fastlagda mängden (som i detta fall fås t.ex. genom röntgenfluorescens, uppslutning eller en extraktion / tillgänglighetstest) representerar den adsorberade mängden – andra mer eller mindre svårslösliga faser kan ju vara inkluderade. Den fördelningskoefficient som fås när man antar att den fastlagda mängden kan likställas med totalhalten benämns K_{tot} . I många fall kan K_{tot} vara mycket högre än K_d , speciellt när en stor del av ämnet man är intresserad av förekommer i starkt bundna former t.ex. i avfallsrester eller bergartsbildande mineral. Som vi nämnde inledningsvis kan inte K_{tot} användas som ett K_d -värde i spridningsmodeller utan att mycket stora fel inträffar.

En tredje fördelningskoefficient är K_{acc} , för vilken man använder en extraktion för att bestämma den geokemiskt aktiva mängden $n_{i,active}$. I vår förra rapport (Berggren Kleja m.fl., 2006) föreslog vi att EDTA eller svag syra (t.ex. 0,1 M HNO_3) kunde användas för att uppskatta denna mängd. Den geokemiskt aktiva mängden kan sedan antas vara en uppskattning på den mängd som står i jämvikt med den lösta koncentrationen. I allra bästa fall kan man därför göra följande antagande:

$$K_{acc} \approx K_d \quad (4.3)$$

Baserat från positiva erfarenheter från markkemisk modellering, där man använt den geokemiskt aktiva mängden för att förutsäga bindning och upplösning av metaller i förorenade jordprover (ett exempel: Dijkstra m.fl., 2004) finns grund till att tro att detta antagande kan fungera ganska väl. Fel kan dock uppkomma när utfällningar är viktiga eftersom dessa delvis kommer att lösas upp i extraktioner och tester och därmed tillföras den fastlagda mängden. Men, som vi såg tidigare (Figur 4.1) är K_d -konceptet ändå inte teoretiskt giltigt när utfällningar reglerar lösligheten för ett ämne.

4.1.3 En pragmatisk revidering av koncepten: skilj mellan K_{tot} och K_d !

Vi tror att riktvärdesmodellen skulle vinna i tydlighet om man skilde mellan två olika typer av fördelningskoefficienter. Detta skulle minska risken för sammanblandningar och vi skulle få ett mer pedagogiskt upplagt system. Det är speciellt viktigt i samband med införandet av den platsspecifika riktvärdesmodellen som ger större utrymme för egna bestämningar av ” K_d -värden” och andra parametrar av betydelse för spridningen. I modellen för riktvärden i mark, där de s.k. generella K_d -värdena tillämpas, används en konservativ (= låg) uppskattning av K_d -värdet, vilket gör att risken inte är stor för att man underskattar spridningsrisken.

Då ” K_d -värden” istället uppskattas med hjälp av K_{tot} -värden från lakteter och bestämningar av totalhalter, finns betydligt större risk för att spridningsrisken underskattas.

De så kallade K_d -värden som används för att beskriva utlakning från föroreningskällan kan vara användbara just som beskrivning av utlakning i förhållande till totalmängden; dessa koefficienter bör dock betecknas som K_{tot} . Då spridningsmodeller används för att uppskatta den vidare spridningen bör vi inte använda dessa värden; istället kan man anta att K_d -värden kan approximeras med K_{acc} från lakteter eller grundvattendata i kombination med uppskattning av den geokemiskt aktiva mängden, vilken i sin tur kan fås från extraktioner eller från s.k. tillgänglighetstester.

Det här problemet har tidigare diskuterats utförligt av Elert m.fl. (2006) som dock valde att beteckna de två koefficienterna som ”sorption- K_d ” respektive ”källterms- K_d ” (motsvarar K_d resp. K_{tot}). De påpekade också, vilket vi också gör här, att ”Det är mycket viktigt att klargöra att sorptions- K_d inte är detsamma som källterms- K_d ”.

För att sammanfatta det hela:

- Då ”egna” K_d -värden för spridning uppskattas i samband med platsspecifika riskbedömningar, bör dessa utgå antingen från den geokemiskt aktiva mängden bestämd från en extraktion / tillgänglighetstest eller från ett sorptionstest. Extraktionstester bör utföras på sekundärt förorenad mark, inte mark med innehåll av avfall, slagg, m.m.
- Den fördelningskoefficient som används när man använder totalhalten som grund bör betecknas K_{tot} . Den kan användas för att bestämma den lösta koncentrationen för en förorening vid föroreningskällan (C_w i riktvärdesmodellen), men bör inte användas för bedömning av spridningsrisk till grund- och ytvatten.

4.2 Användning av lakteter och kemiska analysdata

Vilka lakteter och analyser ska man då använda för att experimentellt bestämma K_d -värdet? I rapporten av Elert m.fl. (2006) finns en detaljerad sammanställning av lakteter och de diskuterar även hur dessa resultat kan användas för tillämpning för

att uppskatta K_{tot} (som de kallar ”källterms- K_d ”) för riktvärdesmodellen. De lakteter som föreslås användas är de som f.n. är standardiserade för avfalls-karakterisering; det rör sig t.ex. om perkolationstestet CEN/TS 14405 och skaktesten SS-EN 12457-3 och CEN/TS 14429. Liknande tester för jord är på gång att standardiseras. Detaljer om dessa tester finns beskrivna i de tidigare rapporterna av Elert m.fl. (2006) och delvis även av Berggren Kleja m.fl. (2006).

4.2.1 Fastställande av platsspecifik fördelningskoefficient för riktvärdesmodellen

Kortfattat föreslås följande procedur för att uppskatta den platsspecifika fördelningskoefficienten K_{tot} , då man vill bestämma utlakning från föroreningskällan i riktvärdesmodellen (se Elert m.fl. 2006):

1. Bestämning av K_{tot} -värdet för ett visst ämne som kvoten mellan totalhalten och den *maximala halten* i eluat från perkolations- eller skaktest. Om K_{tot} -värden från flera försök skall viktas till ett totalt K_{tot} bör ett harmoniskt medelvärde användas. Detta eftersom det är medelvärdet av halten i lakvätskan som utgör ett representativt medelvärde. Halten i lakvätskan är proportionell mot inversen på K_{tot} .
2. Det framtagna K_{tot} -värdet jämförs med de som beräknas från fältmätningar vid föroreningskällan, t.ex. totalhalter i jord i förhållande till koncentrationer i porvatten eller grundvatten.
3. Om K_{tot} -värdet från lakteterna är högre än de som fältmätningarna antyder bör K_{tot} -värdet justeras nedåt
4. Om K_{tot} -värdet blir mycket högt och överstiger det medianvärde som redovisas i underlagsrapport 3 i rapporten av Elert m.fl. (2006) bör starka motiv anföras för att behålla K_{tot} -värdet, annars ska K_{tot} -värdet justeras nedåt till detta värde.

Den fördelningskoefficient som beräknas på detta sätt kan bara användas för att beskriva utlakning och spridning i riktvärdesmodellen. I den används inte fördelningskoefficienter för beräkning av fördröjning av spridningen eftersom, det för- enklade antagandet görs att ingen sorption av ämnet sker under dess vidare färd mot en recipient.

I riktvärdesmodellen förutsätts också att utlakningen är konstant i tiden. Utlakningens avklingning med tiden kan beräknas från lakteter med t.ex. TAC-modellen, som är en enkel empirisk modell för detta (se vidare Berggren Kleja m.fl., 2006).

Då mer avancerade metoder används för att beräkna spridning (se kap. 2), och då man vill ta hänsyn till att ämnena kan sorberas längs flödesvägen, bör man istället beräkna K_d -värden enligt nästa kapitel.

4.2.2 Experimentell uppskattning av K_d -värde för spridning

K_d -värdet kan uppskattas experimentellt på två sätt. Det ena sättet utgår från bestämning av den geokemiskt aktiva fraktionen av ämnet. K_d -värdet fås sedan som

kvoten mellan denna mängd och den maximala halten i eluatet från ett perkola-tions- / skaktest. För samtliga metaller utom arsenik föreslås den geokemiskt aktiva fraktionen bestämmas genom följande extraktion (modifierad efter Lumsdon, 2004):

Geokemiskt aktiv fraktion: 2,00 g jord skakas med 40,0 ml 0,1 M HNO₃ (helst av suprapur-kvalitet) i 16 h. Provet centrifugeras och filtreras genom 0,2 µm membranfilter innan analys.

Fördelen med denna metod är att den är mycket enkel och kan utföras på de flesta laboratorier. EDTA-metoden, som vi berörde i tidigare rapport (Berggren Kleja m.fl., 2006) är något mer komplicerad. Opublicerade resultat från våra laboratorier tyder på att EDTA- och salpeterssyrametoderna oftast ger jämförbara resultat.

För arsenik (och delvis även för en del andra metaller som uppträder som anjoner, t.ex. antimon) riskerar syraextraktionen att underskatta den geokemiskt aktiva fraktionen eftersom anjonen arsenat binds starkt vid lågt pH, se kap. 3. I vår förra rapport (Berggren Kleja m.fl., 2006) angav vi extraktion med oxalat som ett möjligt alternativ.

Det andra sättet att experimentellt bestämma K_d -värdet är att göra sorptions-tester på laboratorium, där en liten mängd av det relevanta ämnet tillförs en suspension med jord från den aktuella platsen. K_d -värdet beräknas sedan som kvoten mellan den mängd av det tillförda ämnet som binds och den koncentration som finns kvar i lösning. Se vidare Elert m.fl. (2006) för referenser till denna typ av tester.

4.2.3 Undantagsfall – när ska man vara försiktig med K_{tot} - och K_d -värden?

Som nämndes i kapitel 4.1 finns ingen teoretisk giltighet för K_d -konceptet i de fall då utfällningar styr lösligheten av metaller. Vidare finns situationer då man ska vara försiktig med härledandet av ”egna” platsspecifika fördelningskoefficienter K_{tot} för användning i riktvärdesmodellen. Vi vill särskilt peka på tre typer av fall:

a) Beräkning av K_{tot} då sulfider förekommer i anslutning till föroreningskällan.

Detta är vanligt t.ex. då gruvavfall eller sulfidjord utgör viktiga komponenter där föroreningen finns koncentrerad. I sådana fall riskerar man att få missvisande resultat vid bestämning av K_{tot} för riktvärdesmodellen, eftersom utlakning av många metaller är starkt beroende av sulfidvittringen, vilken i sin tur styrs av syretillgången. Detta betyder att man vid t.ex. torra perioder kan förvänta sig en betydligt större oxidation av sulfider vilket kan leda till förhöjd utlakning under nästkommande nederbördsrika period. Då man befärad att man har att göra med sulfider i den omättade zonen som tidvis kan vara utsatta för stark vittring, och då föroreningen i fråga är en sulfidbildande metall, kan det vara bättre att använda ett konservativt antagande om utlakning, t.ex. enligt de generella ” K_d ”-värdena, än att använda fördelningskoefficienter från laktester!

b) Beräkning av K_d -värden inom föroreningskällan. Särskilt i starkt förorenad mark kan ett antal sekundära utfällningar bildas som styr lösligheten av metallen precis i anslutning till föroreningskällan. För beräkning av spridning till grund- och ytvatten kan det därför vara bäst att ”bryta ur” själva föroreningskällan ur spridningsmodellen och i stället betrakta den som en källterm som tillför en viss koncentration av föroreningen till den omgivande miljön, enligt fördelningskoefficienten K_{tot} i kap. 4.2.1.

c) Uppskattning av K_d -värden då sulfider förekommer längs spridningsvägen i avrinningsområdet. Även i detta fall kan det vara svårt att definiera entydiga K_d -värden för spridning, se också kap. 4.4. Förekomst av sulfider kan i många fall effektivt bromsa upp spridningen av sulfidbildande metaller. Misstänker man detta kan det finnas anledning att överväga uppjustering av de K_d -värden man använder i spridningsmodeller.

4.3 Freundlichsamband för uppskattning av K_d -värden

För korrekt uppskattning av spridning av en metallförorening krävs kännedom om hur starkt metallen kan bindas i jordmaterialet längs strömningsvägen. I de flesta spridningsmodeller används ett konstant s.k. K_d -värde; detta K_d -värde är kvoten mellan den fastlagda mängden av ämnet (i mg/kg) och den totalt lösta koncentrationen (i mg/l); se kap. 4.1 och 4.2 hur dessa kan uppskattas från uppmätta data.

Det är dock inte alltid som det går att uppskatta K_d -värdet i fält. Ett par tänkbara skäl är resursbrist, eller att den intressanta jorden ligger för långt under markytan. Dessutom kan man ibland vilja göra uppskattningar för vilket K_d -värde man får om förutsättningarna ändras, t.ex. om kalkning sker så att pH stiger 2 enheter.

I praktiska sammanhang används oftast de K_d -värden som finns tabulerade för de generella riktvärdena (Naturvårdsverket, 1997). Dessa är konservativt satta, dvs. spridningen överskattas ofta med dessa K_d -värden eftersom de representerar ett ”worst-case scenario”. De tar ingen hänsyn till faktorer som t.ex. pH som påverkar sorptionen. En bättre grund för uppskattning av K_d -värdet kan därför vara att använda sig av en sorptionsmodell, som tar hänsyn till t.ex. skillnader i pH-värde. Kriteriet för en sådan modell är att den ska vara lätt att använda samtidigt som den ger någorlunda realistiska uppskattningar av K_d -värdet.

4.3.1 Allmänt om Freundlichsamband

Den typ av modell som använts mest internationellt är den utvidgade Freundlichekvationen (se även kap. 3.2). Den har följande utseende:

$$[M]_{\text{sorb}} = K_f \cdot [M]_{\text{diss}}^x \cdot \{H^+\}^y \cdot \text{SOC}^z \cdot \dots \quad (4.4)$$

, eller i logaritmerad form:

$$\log [M]_{\text{sorb}} = \log K_f + x \cdot \log [M]_{\text{diss}} - y \cdot \text{pH} + z \cdot \log \text{SOC} + \dots \quad (4.5)$$

, där $[M]_{\text{sorb}}$ är den fastlagda mängden av metallen (i mg/kg), $[M]_{\text{diss}}$ är den lösta koncentrationen av metallen (i $\mu\text{g/l}$), $\{\text{H}^+\}$ är vätejonaktiviteten (är relaterad till pH-värdet genom $\{\text{H}^+\} = 10^{-\text{pH}}$), SOC är halten organiskt kol (i %) och K_f , x , y och z är koefficienter. Fler termer kan läggas till uttrycket med en ny koefficient för varje ny parameter. Från ekvation 4.5 kan man få K_d -värdet ($K_d = 0,001 \cdot [M]_{\text{sorb}}/[M]_{\text{diss}}$) för ett givet värde för antingen $[M]_{\text{sorb}}$ eller $[M]_{\text{diss}}$.

Vår bedömning är att utvidgade Freundlichekvationer representerar en "lagom" avvägning mellan användbarhet och precision när det gäller uppskattning av K_d -värden från sorptionsmodeller. Det finns dock två problem:

1. Hittills har man kalibrerat ekvationerna endast för jordar i den omättade zonen (i ungefär den översta halvmeteren av jorden). Eftersom dessa jordar vanligen innehåller mer organiskt material och oxider än de horisonter som ligger längre ned och i den mättade zonen kan modellerna användas med någon tillförlitlighet endast för de övre liggande jordlagren.
2. De metaller som studerats är relativt få, och sammanställningar finns gjorda endast för kadmium, koppar, bly, zink och nickel.

Användningen av utvidgade Freundlichekvationer är därför begränsad till kadmium, koppar, bly, zink och nickel i ytliga jordlager, under syresatta eller måttligt reducerande förhållanden då sulfider inte fälls ut (se vidare kap. 3).

4.3.2 Utvärdering av utvidgade Freundlichsamband

Vi har gått igenom litteraturen och funnit några relevanta sammanställningar där parametrar för den utvidgade Freundlichekvationen optimerats, se Tabell 4.2. De rapporterade parametrarna har vid behov räknats om för att de ska bli direkt jämförbara med varandra. Vi har sedan gjort simuleringar med modellerna för två olika typjordar, en sandjord med en hög halt organiskt kol (5 %), och en lerjord som innehåller en hög halt Fe-oxid (1 %) samt en låg halt organiskt kol (0,5 %). pH-värdet har varierats i intervallet 4-7,5 för att belysa K_d -värdets funktion av pH. I simuleringen sattes de fastlagda mängderna metaller till koncentrationer som ungefärligen motsvarar bakgrundshalter i svenska jordar. Relevanta jordegenskaper redovisas i Tabell 4.3.

Tabell 4.2. Antal observationer, analyserade metaller, och medelvärden för pH och halt organiskt C för valda dataset

Dataset	Referens	Metaller	<i>n</i>	pH	SOC (%)
HornB ^a	Horn (2002)	Cd	2677	4,2	1,7
HornA ^a		Cu	118		
		Ni	146		
		Zn	663		
Bergkvist	Bergkvist m.fl. (2005)	Cd	187	i.u.	i.u.
Carlön	Carlön m.fl. (2004)	Pb	248	6,5	4,2 ^b
Sauvé	Sauvé m.fl. (2000)	Cd	751	i.u.	i.u.
		Cu	353		
		Ni	69		
		Pb	204		
		Zn	212		
Elzinga	Elzinga m.fl. (1999)	Cd	1125	i.u.	i.u.
		Cu	408		
		Zn	478		
Römkens	Römkens m.fl. (2004)	Cd	863	5,0	4,3
		Cu	1421		
		Ni	1153		
		Pb	535		
		Zn	1458		

^aHornA och HornB representerar två olika sammanställningar av data

^bData redovisade endast för 135 av 248 prover

Resultaten har vidare jämförts med de från en mer komplicerad termodynamiskt baserad modell, MS-DSGM (se kap. 3.3) där adsorptionen till Fe-oxid beskrivs med ytkomplexmodellen Diffuse Layer Model (Dzombak & Morel, 1990), komplexbildning till organiskt material i såväl jordens fasta fas som i lösning beskrivs med Stockholm Humic Model (Gustafsson, 2001; Gustafsson & Berggren Kleja, 2005), och jonbyte på lermineral beskrivs med Gaines-Thomas' ekvation, se kapitel 3.2. Några nyckelparametrar för MS-DSGM redovisas också i Tabell 4.2. För bly redovisas inte prediktioner med MS-DSGM eftersom tidigare försök visar att modellen inte klarar av att beskriva blyets sorption till organiskt material på ett tillförlitligt sätt. Det är viktigt att komma ihåg att många parametrar (t.ex. komplexkonstanter) i MS-DSGM baseras på laboratorieförsök med ibland oklar koppling till förhållandena i jord; därför är det inte helt säkert att MS-DSGM ger ”bättre” resultat än vad Freundlichmodellerna gör, även om det är sannolikt.

Tabell 4.3. Jordegenskaper för simulerade ”typjordar”

Jordparameter	”Organisk sandjord”	”Järnhaltig lerjord”
Temperatur	10°C	10°C
Vattenhalt, %	10	10
Totalhalt organiskt kol (SOC), %	5	0,5
Löst organiskt kol (DOC), mg/l	20	2
Sammanlagd CEC, cmol _c /kg ^a	50	30
Lerhalt, %	0	30
Extraherbart Fe, %	0	1
Fastlagd mängd ($[M_{\text{sorb}}]$), mg/kg		Cd: 0,11 Cu: 29 Ni: 30 Pb: 37 Zn: 115
<i>Parametrar för MS-DSGM</i>		
Koldioxidtryck, atm		1,8×10 ⁻³
Löst Na ⁺ , mmol/l		0,5
Löst Cl ⁻ , mmol/l		1
Al ³⁺ -aktivitet		pH < 5: Enligt Tipping (2005) pH ≥ 5: Jämvikt med Al(OH) ₃ (s)
Fe ³⁺ -aktivitet		Jämvikt med ferrihydrit(s)
Specifik yta, Fe-oxid		600 m ² /g
CEC (permanent), lermineral		0,2 mol/kg ler
Andel aktiv organisk substans		50 %, varav 50 % humussyra o. 50 % fulvosyra
Löst Ca ²⁺		Optimerat vid varje pH för att ge laddningsbalans

^aEj använd parameter för MS-DSGM

4.3.3 Kadmium

Kadmium är den mest studerade tungmetallen när det gäller framtagandet av sorptionsmodeller baserade på Freundlichekvationen. I Tabell 4.4 redovisar vi modellparametrar från de studier vi valt ut.

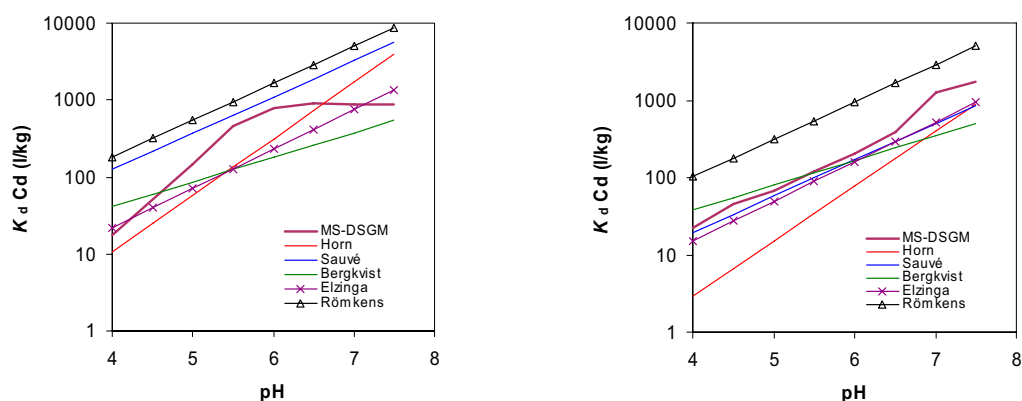
Tabell 4.4. Koefficienter i den utökade Freundlichekvationen för kadmium

Data	K_f	$[Cd]_{\text{diss}}^x$	$\{H^+\}^x$	SOC ^x	Oxid ^x	CEC ^x	$[Ca]_{\text{diss}}^x$	Ler ^x	DOC ^x
HornB (Full)	5,57×10 ⁻⁶	0,88	-0,625	0,574	0,175			0,276	
HornB (Red)	1,36×10 ⁻⁵	0,88	-0,645	0,627					
Bergkvist	7,96×10 ⁻⁴	1,043	-0,335	0,504				0,318	
Sauvé	0,000681	0,926	-0,435	0,75					
Elzinga	1,48×10 ⁻⁶	0,87	-0,445			0,629	-0,471		
Römkens	0,005715	0,54	-0,26	0,61				0,29	-0,05

Enhet för $[Cd]_{\text{sorb}}$ och $[Cd]_{\text{diss}}$ var mg/kg resp. µg/l, för SOC och Ler %, för CEC mmol_c/kg, för DOC mg/l samt för $[Ca]_{\text{diss}}$ mol/l. Oxid definierades som summan av ditionitextraherbart Fe + Mn i g/kg.

För HornB (Horn, 2003) redovisas två olika modeller, där (Full) inkluderar oxid- och lerinnehåll som extra termer, och (Red) utan dessa termer. I simuleringarna har vi använt (Red) för den organiska sandjorden och (Full) för den järnrika lerjorden. De resulterande modellprediktionerna för de två jordarna, tillsammans med simuleringen med MS-DSGM, visas i Figur 4.2.

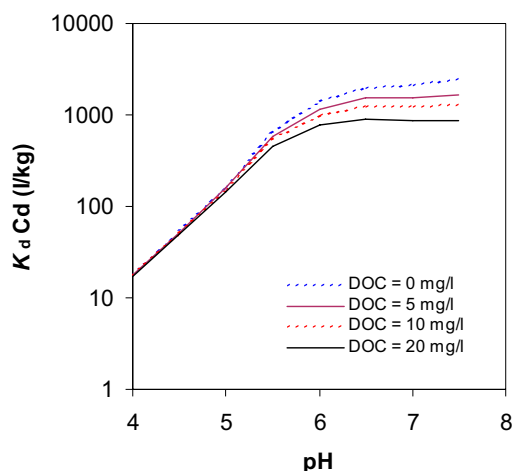
Resultaten visar att alla modeller förutsäger ett ganska stort pH-beroende för K_d -värdet. Kadmium binds således betydligt starkare vid högre pH-värden och lakas lättare ur jorden om pH är lågt. De simulerade K_d -värdena är relativt samstämmiga, även om Hornmodellen resulterar i ett pH-beroende som är större än vad de andra modellerna visar. Simuleringen med MS-DSGM uppvisar störst likheter med Sauvés, Elzingas och Bergkvists modeller.



Figur 4.2. K_d -värden som funktion av pH för kadmium enligt olika sorptionsmodeller. Vänster: den organiska sandjorden; höger: den järnrika lerjorden.

De Freundlichbaserade modellerna ger ingen information om vilken sorptionsmekanism som är verksamt, det gör däremot MS-DSGM. I den organiska sandjorden dominerar förstås sorption till det organiska materialet totalt (eftersom halten ler och oxid sattes till 0, se Tabell 4.3). I den järnrika lerjorden förutsäger MS-DSGM att jonbyte till lermineral dominerar vid $\text{pH} < 5,5$, komplexbildning till organiskt material mellan $\text{pH} 5,5$ och $6,5$, medan ytcomplexbildning till järnoxid dominerar då $\text{pH} > 6,5$.

En ibland viktig faktor för K_d -värdet för metaller är koncentrationen DOC, eftersom det lösta organiska kolet komplexbinder metaller. En hög DOC-koncentration kan därför minska K_d -värdet och därmed öka spridningen av metallen. I Figur 4.3 visas en simulering med MS-DSGM för den organiska sandjorden, där DOC varieras mellan 0 och 20 mg/l. Vid lågt pH har inte DOC någon betydelse för K_d -värdet, medan det har ett visst inflytande vid högre pH-värden.



Figur 4.3. K_d -värden för kadmium i den organiska sandjorden enligt MS-DSGM då koncentrationen löst organiskt kol (DOC) varierar. Se tabell 4.3 för övriga parameter-värden.

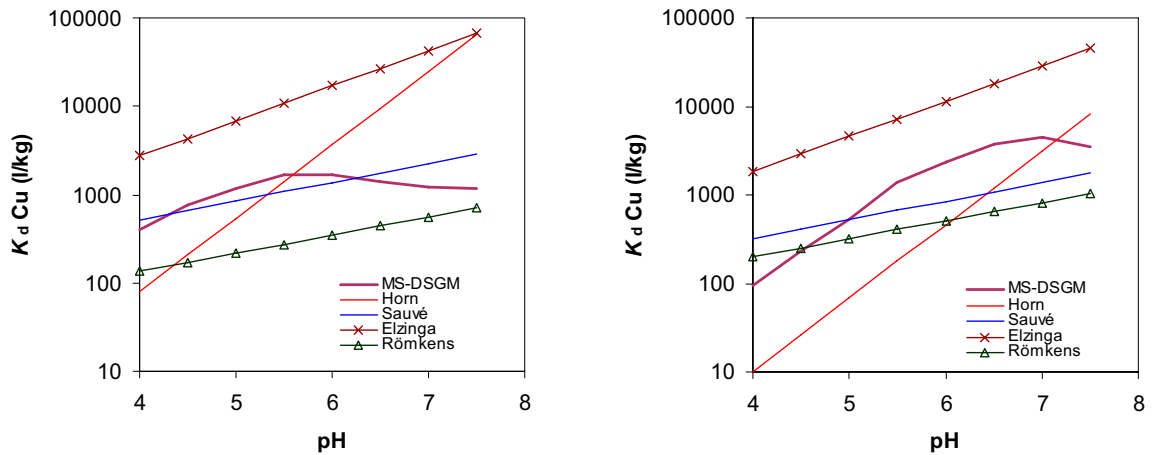
4.3.4 Koppar

För koppar skiljer sig de olika modellerna åt mer än vad fallet är för kadmium. I Tabell 4.4 redovisas Freundlichkoefficienterna, och Figur 4.4 visar simuleringsresultaten för de två typjordarna. Parametern L/S-kvot som förekommer i Elzinga-modellen står för förhållandet mellan vattenfas (L) och jord (S). Denna kvot har en något oklar relevans i sammanhanget eftersom modellen kalibrerats för skakförsök på laboratorium med höga L/S-kvoter (ofta > 10). I simuleringen har en L/S-kvot på 1 använts, som är mer representativ för fältförhållanden.

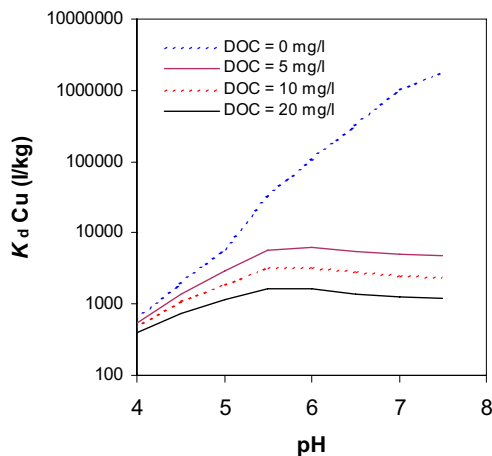
Tabell 4.4. Koefficienter i den utökade Freundlichekvationen för koppar

Data	K_f	$[Cu]_{diss}^x$	$\{H^+\}^x$	SOC ^x	Oxid ^x	CEC ^x	Ler ^x	L/S-kvot ^x	DOC ^x
HornA (Full)	0,00502	0,537	-0,432	0,283	0,403				
HornA (Red)	0,01233	0,518	-0,43	0,467					
Sauvé	0,0336	1,075	-0,226	0,226					
Elzinga	0,168	0,567	-0,225			0,445		-0,632	
Römkens	0,0204	0,59	-0,12	0,60			0,23		-0,27

Enhet för $[Cu]_{sorb}$ och $[Cu]_{diss}$ var mg/kg resp. $\mu\text{g/l}$, för SOC och Ler %, för CEC mmol_c/kg, för DOC mg/l samt för L/S-kvoten kg/l. Oxid definierades som summan av ditionitextraherbart Fe + Mn i g/kg.



Figur 4.4. K_d -värden som funktion av pH för koppar enligt olika sorptionsmodeller. Vänster: den organiska sandjorden; höger: den järnrika lerjorden.



Figur 4.5. K_d -värden för koppar i den organiska sandjorden enligt MS-DSGM då koncentrationen löst organiskt kol (DOC) varieras. Se tabell 4.3 för övriga parametervärden.

Även för koppar ligger Sauvés modell mycket nära MS-DSGM-simuleringen. Horn- och Elzingamodellerna skiljer ut sig från de övriga och utgör sannolikt sämre alternativ. För koppar har K_d -värdet endast ett litet pH-beroende. Detta beror antagligen på att fördelningen av koppar påverkas av den starka komplexbildningen till organiskt material i såväl vattenfas som i jord. MS-DSGM visar t.ex. att löst koppar utgörs till mer än 90 % av organiskt komplexbundet koppar. Det slutliga K_d -värdet återspeglar därför snarare fördelningen av organiskt material mellan löst och fast fas, än själva tendensen för koppar att bindas till jorden. I Figur 4.5 visas det simulerade K_d -värdet enligt MS-DSGM då DOC varieras. Till skillnad från kadmium så är K_d -värdet starkt beroende av koncentrationen DOC. Om DOC vore 0 mg/l skulle K_d -värdet stiga till mer än 1 miljon vid pH > 7!

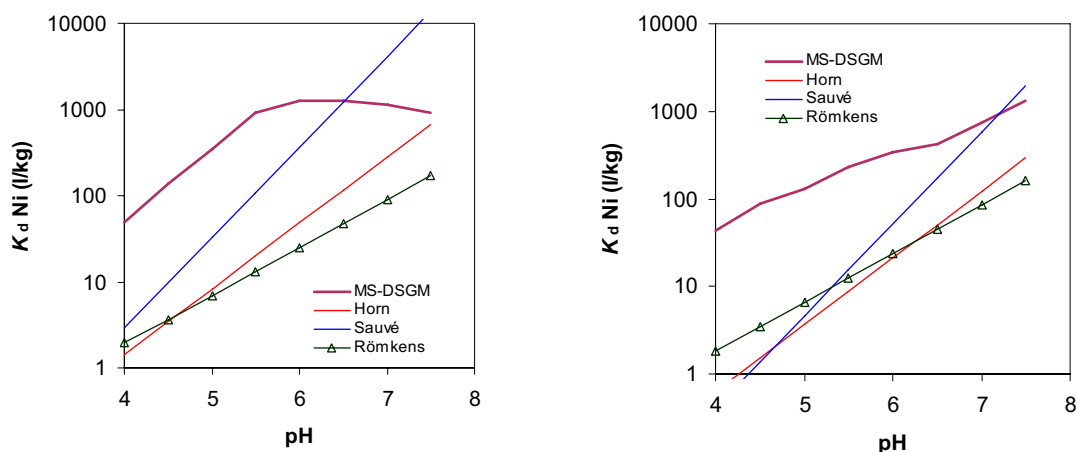
4.3.5 Nickel

För nickel är det mer tveksamt om dagens sorptionsmodeller ger rättvisande resultat. Freundlichkoefficienter för tre dataset visas i Tabell 4.5 och modellsimuleringar för de två typjordarna finns i Figur 4.6. Som figurerna visar är visserligen Freundlichmodellerna sinsemellan relativt samstämmiga, men de skiljer sig mycket från MS-DSGM-simuleringen speciellt vid lågt pH. För t.ex. den järnrika lerjorden vid pH 4 är K_d -värdet enligt alla tre Freundlichmodeller ca 1, medan det är 40 enligt MS-DSGM. I detta fall får det anses som klart att MS-DSGM ger en mer realistisk beskrivning av K_d -värdet vid lågt pH, eftersom nickel är en tvåvärd jon som bör bindas med ungefär samma styrka till jonbytespositioner som kadmium och zink. Vid höga pH-värden är det endast Sauvémодellen som ger K_d -värden av samma storleksordning som MS-DSGM.

Tabell 4.5. Koefficienter i den utökade Freundlichekvationen för nickel

Data	K_f	$[\text{Ni}]_{\text{diss}}^x$	$\{\text{H}^+\}^x$	SOC ^x	Oxid ^x	Ler ^x	DOC ^x
HornA (Full)	$1,525 \times 10^{-4}$	0,649	-0,504	0,48	0,376		
HornA (Red)	$1,991 \times 10^{-4}$	0,647	-0,492	0,598		0,248	
Sauvé	$1,578 \times 10^{-6}$	0,826	-0,868	0,702			
Römkens	0,00479	0,54	-0,30	0,72		0,39	-0,13

Enhet för $[\text{Ni}]_{\text{sorb}}$ och $[\text{Ni}]_{\text{diss}}$ var mg/kg resp. $\mu\text{g/l}$, för SOC och Ler %, för CEC mmol_c/kg, och för DOC mg/l. Oxid definierades som summan av ditionitextraherbart Fe + Mn i g/kg.



Figur 4.6. K_d -värden som funktion av pH för nickel enligt olika sorptionsmodeller. Vänster: den organiska sandjorden; höger: den järnrika lerjorden.

Enligt MS-DSGM binds nickel i allt väsentligt på samma sätt som kadmium. I den järnrika lerjorden har alltså både lermineral, organiskt material och oxider betydelse för K_d -värdet. K_d -värdets beroende av DOC är ganska litet; mest betydelsefullt är det vid högt pH på samma sätt som Figur 4.3 visar.

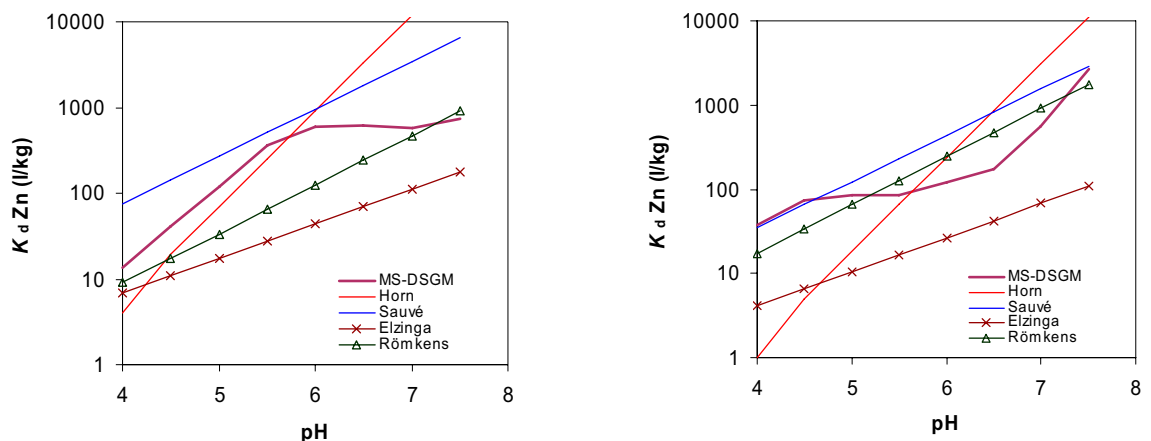
4.3.6 Zink

Zink är kemiskt likt kadmium, och många studier har också rapporterat att dessa två ämnen binds med ungefär samma styrka i jordar. Modellsimuleringarna i Figur 4.7 har också stora likheter med de för kadmium, och K_d -värdet varierar med pH på ungefär samma sätt. Sauvés och Römzens modeller är de som ligger närmast simuleringarna med MS-DSGM, medan Elzingamodellen resulterar i, som det verkar, väl låga K_d -värden.

Tabell 4.6. Koefficienter i den utökade Freundlichekvationen för zink

Data	K_f	$[Zn]_{diss}^x$	$\{H^+\}^x$	SOC ^x	CEC ^x	Ler ^x	DOC ^x
HornA	$9,397 \times 10^{-5}$	0,629	-0,723	0,56		0,123	
Sauvé	$1,22 \times 10^{-4}$	1,064	-0,585	0,362			
Elzinga	$6,90 \times 10^{-4}$	0,697	-0,282		0,675		
Römzens	0,00130	0,75	-0,43	0,47		0,37	-0,14

Enhet för $[Zn]_{sorb}$ och $[Zn]_{diss}$ var mg/kg resp. $\mu\text{g/l}$, för SOC och Ler %, för CEC mmol/kg, och för DOC mg/l.



Figur 4.7. K_d -värden som funktion av pH för zink enligt olika sorptionsmodeller. Vänster: den organiska sandjorden; höger: den järnrika lerjorden.

4.3.7 Bly

Av de här behandlade metallerna, är bly den som i allmänhet binds starkast och har de högsta K_d -värdena. Det betyder att transporttiden för bly genom mark- och vattensystemen kan vara mycket lång. Ännu har man inte lyckats förstå alla orsaker till varför bly binds så starkt i ytliga jordlager; simuleringar med MS-DSGM (Linde m.fl., 2007) och med andra liknande modeller (Weng m.fl., 2001) underskattar i allmänhet K_d -värden för bly med cirka en storleksordning och ibland mer. Tankbara orsaker kan vara att bly binds mycket starkt till vissa typer av fast organiskt material som t.ex. cellväggar hos växter och bakterier, eller att blyets sorption på oxidytorna är starkare än vad som tidigare framkommit i laboratorieförsök.

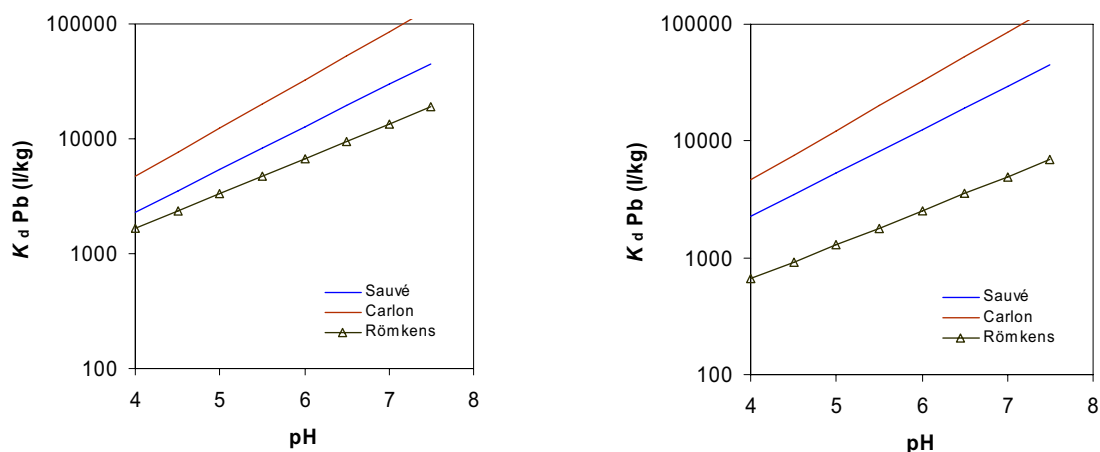
Freundlichkoefficienter och modellsimuleringar med dessa för de två typjordarna återfinns i Tabell 4.7 respektive Figur 4.8. På grund av osäkerheten med MS-DSGM för bly har vi valt att inte göra någon simulering. Som resultaten visar är skillnaderna mellan de tre modellerna ganska stora för den järnrika lerjorden. Man kan notera att Sauvés modell ligger i mitten med ett K_d -värde på 50 000 vid pH 7; dock ger den exakt samma modellbeskrivning för båda jordarna eftersom varken halten organiskt kol, ler, eller järnoxid ingår som parametrar i modellen.

Tabell 4.7. Koefficienter i den utökade Freundlichekvationen för bly

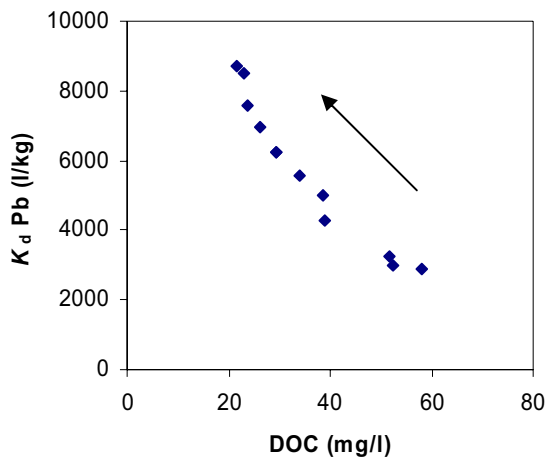
Data	K_f	$[Pb]_{diss}^x$	$\{H^+\}^x$	SOC ^x	Oxid ^x	Ler ^x	DOC ^x
Sauvé	0,000586	1,786	-0,661				
Carlön	97,72	1	-0,42				
Römkens, med oxider	0,0229	0,79	-0,23	0,71	0,59	-0,09	-0,25
Römkens, utan oxider	0,2195	0,73	-0,22	0,95		0,07	-0,23

Enhet för $[Pb]_{sorb}$ och $[Pb]_{diss}$ var mg/kg resp. µg/l, för SOC och Ler %, och för DOC mg/l. Oxid definierades i detta fall som summan av oxalatextraherbar Fe + Al (mmol/kg) enligt Römkens m.fl. (2004).

Även för bly varierar K_d -värdet ganska starkt som funktion av DOC. Figur 4.9 visar hur det varierade under ett kolonnförsök med en förorenad jord från Stockholm, då artificiellt regnvatten tillfördes (Linde m.fl., 2007). Under försökets gång sköljdes DOC ur jorden och det minskade (enligt pilen), samtidigt som K_d -värdet ökade med en faktor fyra.



Figur 4.8. K_d -värden som funktion av pH för bly enligt olika sorptionsmodeller. Vänster: den organiska sandjorden; höger: den järnrika lerjorden. För Römkens modell har varianten utan oxider använts för den organiska sandjorden, medan den med oxider har använts för den järnrika lerjorden.



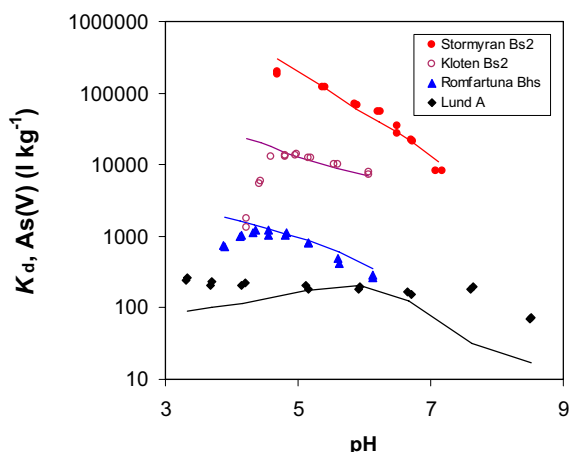
Figur 4.9. K_d -värde som funktion av koncentrationen DOC under ett kolonnförsök med en förorenad organisk jord (data från Linde m.fl. 2007). I detta fall var pH-värdet = 5,9, SOC = 17 % och $[Pb]_{sorb} = 209$ mg/kg.

4.3.8 Arsenik

Arsenik är en vanlig förorening och finns t.ex. i anslutning till träimpregneringsanläggningar. Detta till trots finns inga utökade Freundlichuttryck framtagna för arsenik. Det beror antagligen inte på att det inte har gjorts försök att få fram sådana; Schug m.fl. (1999) redovisar till exempel resultat från en analys av arseniksorption till 159 st jordprover. Deras slutsats var att det inte var möjligt att få fram något Freundlichuttryck med ett acceptabelt prediktionsvärde. Sannolikt har flera mer eller mindre misslyckade försök gjorts vilka inte redovisats i litteraturen.

Arsenik skiljer sig åt från de metaller som behandlats tidigare i kapitlet på flera sätt. För det första reagerar det företrädesvis som en anjon (arsenat eller arsenit, se även kap. 3), och dessutom är det ett redoxkänsligt ämne. Arsenikformerna binds troligen nästan inte alls till organiskt material och endast i blygsam utsträckning till lermineral; istället är det oxider, särskilt järn(III)-(hydr)oxider, som dominerar sorptionen. Arsenat, som är den stabilare formen under syresatta förhållanden, binds som regel starkare än arsenit då pH är under 9. Flera undersökningar har visat att sorptionen av arsenik i jord i stor utsträckning är beroende av konkurrens med andra anjoner som fosfat och sulfat och även med organiskt material och kisel syra, vilka också interagerar med oxidytorna (se Gustafsson & Bhattacharya, 2007).

Ytkomplexmodeller tycks vara mer lovande än Freundlichuttryck för att simulera arseniksorption till jord. Det har dock visat sig vara svårt att på ett korrekt sätt få med konkurrens effekterna, och därför är användningen av ytkomplexmodeller för att simulera arseniksorption i jord ännu på utvecklingsstadiet. I Figur 4.10 visas resultat från skakförsök med fyra svenska jordprover, där pH har varierats med hjälp av tillsatser med syra eller bas (figuren är hämtad från Gustafsson, 2006). De fyra jordproverna representerar fyra typer av jordmiljöer med olikartade förutsättningar för arseniksorption:



Figur 4.10. K_d -värde för arsenat som funktion av pH för fyra olika jordprover. Punkter är observerade värden och linjer är modell-anpassningar. Se texten för närmare information. Från Gustafsson (2006).

1. Jordprovet "Stormyrans Bs2" är den undre delen av en rostjordshorisont från en jämpodsol i Västerbottens inland. Detta prov karakteriseras av en hög halt oxidtytor (oxalatextraherbart järn och aluminium var 0,7 % resp. 1,3 %) och ett mycket lågt innehåll av organiskt material (0,9 %). Denna typ av jord binder arsenat mycket starkt; som figuren visar är K_d -värdet ca 60 000 vid pH 6, då jorden innehöll 143 mg/kg As(V).
2. Jordprovet "Kloten Bs2" från Bergslagen är en mer typisk representant för den undre delen av en rostjordshorisont utvecklad i morän. Halten oxalatextraherbart järn och aluminium var hög, 1,2 resp. 2,1 %, och halten organiskt material mycket högre än i jordprov 1, 3,9 %. Här är K_d -värdet ca 7 000 vid pH 6, för ett innehåll av As(V) på 125 mg/kg.
3. Jordprovet "Romfartuna Bhs" kommer från den övre delen av en svagt utvecklad rostjord i ett sandsediment från Västmanland; antagligen är provet ganska representativt för denna typ av miljö. Halten oxalatextraherbart järn och aluminium var här lägre, 0,4 resp. 0,5 %, och halten organiskt material var 2,1 %. Här är K_d -värdet för arsenat endast ca 300 vid pH 6, då jorden innehöll 68 mg/kg As(V).
4. Slutligen kommer "Lund A" från en matjordshorisont utvecklad i silt. Här är halten oxalatextraherbart järn och aluminium låg, 0,3 resp. 0,16 %, och halten organiskt material ganska hög, 3,7 %. Här blir, som synes, K_d -värdet för arsenat ganska lågt, ca 200 vid pH 6, då jorden innehöll 33 mg/kg As(V).

K_d -värdena för arsenik är i ganska hög utsträckning beroende av arsenikhalt i jorden – de blir lägre med ökad arsenikhalt. I Figur 4.10 har även lagts in modell-anpassningar med en avancerad ytkomplexmodell, där konkurrens effekter från sulfat, fosfat, kisel syra och organiskt material beaktats (se Gustafsson, 2006 för detaljer om detta).

4.3.9 Sammanfattande omdöme

Utvidgade Freundlichuttryck kan, rätt använda, vara ett enkelt men ändå betydligt förbättrat redskap för att uppskatta K_d -värden för spridning av vissa metaller i ytliga jordlager. Jämförelser med en mer ”heltäckande” termodynamiskt grundad modell (MS-DSGM) visar att Sauvés prediktioner av K_d -värden för Cd, Cu och Zn ligger inom en storleksordning ifrån de som erhålls med MS-DSGM. För nickel klarar sig ingen sorptionsmodell bra i jämförelsen, särskilt inte vid lågt pH, men även i detta fall är Sauvés modell den som ligger närmast den mer komplicerat uppbyggda modellen.

Av de undersökta modellerna framgår det alltså att Sauvés modell är den som ligger närmast till hands att rekommenderas för uppskattningar av K_d -värden i ytliga jordlager för Cd, Cu, Ni, Pb och Zn. För att använda Sauvés modell behövs uppskattningar av pH, halt organiskt kol, och av antingen koncentrationen löst metall i vattenfas eller halt fastlagd (potentiellt lakbar) metall. För andra element, t.ex. As, Sb och Hg, har man inte kalibrerat fram motsvarande modeller, vilket åtminstone delvis kan förklaras med att de visat sig vara olämpliga för dessa ämnen. Sannolikt är ytkomplexmodeller och multiytmodeller mer lovande redskap för dessa metaller; sådana modeller kräver dock sannolikt ytterligare utveckling och mer användarvänliga ”förpackningar” innan de kan börja användas i större skala för riskbedömningar.

4.4 Uppskattning av K_d -värden för grundvattenzonen

Som kapitel 4.3 visar finns ändå en hel del data att utgå ifrån när det gäller bedömning av metallers sorption i ytliga jordlager. För att få till en bra spridningsmodell är det dock väsentligt att kunna förutsäga storleksordningen av sorptionen även i djupare jordlager som t.ex. i grundvattenzonen. Att uppskatta K_d -värden för grundvattenzonen är dock vanskeligare än för de ytliga jordlagren, av flera orsaker:

1. Det finns mycket få data för svenska förhållanden som har rapporterat sorptionsdata för metaller i grundvattenzonen. I de fall då data rapporterats saknas ofta väsentlig information som t.ex. halt organiskt kol och järnoxider samt potentiellt lakbar mängd av metallen. Av dessa skäl är dataunderlaget för en bra bedömning nästan obefintligt.
2. Vid praktiska tillämpningar är det svårare att uppskatta vissa nödvändiga indata i modellerna som t.ex. pH, halt organiskt kol och mängd järnoxider i jordmaterialet i grundvattenzonen.

Det finns därför skäl att iaktta viss försiktighet när man uppskattar K_d -värden för grundvattenzonen. I allmänhet kan man förvänta sig att K_d -värdena för de djupare liggande jordlagren är lägre; detta beror på att materialet innehåller färre sekundära mineral som kan adsorbera metaller, t.ex. järnoxider. Också innehållet av organiskt kol är betydligt lägre.

För att få en uppfattning om sorptionen av metaller i djupare jordlager har vi gått igenom diverse opublicerade data för extraherbart Fe och Al (som indikerar halt oxider) samt organiskt kol. Vi har därefter valt ut parametrar för simuleringar med MS-DSGM-modellen på ett liknande sätt som i kapitel 4.3. Två hypotetiska jordar har behandlats, K_d -värden uppskattats, och dessa jämförs sedan med de generella K_d -värdena (Naturvårdsverket, 1997a; 1997b) och med rekommenderade sorptionskoefficienter för bergmaterial (Carbol & Engkvist, 1997).

Tabell 4.8. Jordegenskaper för simulerade jordar i grundvattenzonen

Jordparameter	"Sandsediment"	"Lerlager"
pH	7	7,5
Temperatur		10°C
Vattenhalt, %		10
Totalhalt organiskt kol (SOC), %		0,1
Löst organiskt kol (DOC), mg/l		1 alt. 3
Lerhalt, %	0	30
Extraherbart Fe + Al, %		0,19
Löst koncentration (M_{diss}), µg/l		As: 15 ^a ; Pb: 3 Cd: 0,3 ; Cu: 9 Cr: 15 ^a ; Ni: 45 Zn: 60 ; Hg: 0,1
Koldioxidtryck, atm		$1,8 \times 10^{-3}$
Löst Na ⁺ , mmol/l		0,5
Löst Cl ⁻ , mmol/l		1
Al ³⁺ -aktivitet		Jämvikt med Al(OH) ₃ (s)
Fe ³⁺ -aktivitet		Jämvikt med ferrihydrit(s)
Specifik yta, Fe-oxid		600 m ² /g
Specifik yta, allofan (Al-oxid)		240 m ² /g
CEC (permanent), lermineral		0,2 mol/kg ler
Andel aktiv organisk substans		50 %, varav 50 % humussyra o. 50 % fulvosyra
Löst Ca ²⁺		Optimerat för att ge laddningsbalans
Löst PO ₄ -P		15 µg/l (medianvärde för svenska brunnar; Naturvårdsverket, 2001)
Löst Si		3 mg/l

^aSimuleringar gjordes för båda oxidationstillstånden för metallen, för As som AsIII (arsenit) och AsV (arsenat), och för Cr som CrIII (kromit) och CrVI (kromat)

4.4.1 Modellsimuleringar

Parametrarna för simuleringen med MS-DSGM redovisas i Tabell 4.8. Två tänkbara jordar simulerades: ett sandsediment med pH 7 och ingen ler, och ett lerlager med pH 7,5 och 30 % ler. I övrigt antogs förhållandena vara identiska. Vi satte de lösta koncentrationerna av ett antal metaller till "riktvärden" för förorenat ytvatten (Naturvårdsverket, 1999), vilka vi antog var representativa för ett grundvatten i ett måttligt förorenat område (de är ofta ca tre gånger lägre än riktvärdena för förorenat grundvatten). Från opublicerade data (konsultuppdrag, kursrapporter) för några djupare jordlager uppskattade vi att halten extraherbart Fe till 0,11 % och

halten extraherbart oorganiskt Al till 0,09 %. I modellen antogs att Al-oxidfraktionen, som antagligen utgörs mestadels av mineralet allofan, adsorberar metaller på samma sätt som den reaktiva järnoxiden, men att dess specifika yta endast var 40 % av Fe-oxiden, i enlighet med resultat för rostjordshorisonter (Gustafsson, 2001). Vidare uppskattades totalhalten organiskt kol till 0,1 %, och K_d -värdena simulerades för två DOC-koncentrationer, 1 och 3 mg/l.

Resultaten från modellsimuleringarna presenteras i Tabell 4.9. MS-DSGM-modellen visade att under de givna förhållandena var oxidkomponenterna dominerande för metallsorptionen för nästan alla metaller utom kvicksilver, för vilket komplexbildning till organiskt material dominerade helt.

Tabell 4.9. Simulerade K_d -värden enligt MS-DSGM för två jordar i grundvattenzonen

Metall	K_d -värde (l/kg)			
	Sandsediment DOC = 1 mg/l	Sandsediment DOC = 3 mg/l	Lerlager DOC = 1 mg/l	Lerlager DOC = 3 mg/l
As som AsIII	110	110	150	160
som AsV	1 400	1 400	1 020	990
Cd	30	34	100	120
Cr som CrIII	330	130	310	110
som CrVI	1.0	1.0	0.3	0.4
Cu	2 400	570	4 080	680
Hg	240	75	270	92
Ni	70	62	230	230
Pb	10 200	5 600	13 400	4 100
Zn	140	160	660	710

För As, Cd, CrVI, Ni och Zn hade DOC ingen eller mycket liten betydelse för K_d -värdet vilket kan förklaras av att DOC inte nämnvärt komplexband dessa metaller under de aktuella förhållandena. Däremot för CrIII, Cu, Hg och Pb var inflytandet av DOC märkbart; dessa metaller är också kända för sin starka bindning till löst organiskt material.

Det bör noteras att vi i modellen gjort det förenklade antagandet att det endast är järnoxider, lermineral och organiskt material som styr adsorptionen. Detta behöver inte alltid vara sant. Till exempel menar Malmström m.fl. (2006) att primära (bergartsbildande) mineral som t.ex. biotit och klorit, vilka har en viss koncentration funktionella ytgrupper (AlOH- och SiOH-grupper) med ytkomplexbildande egenskaper, kan vara betydelsefulla för sorptionen av nickel och andra spårmetaller i sprickigt berg, där koncentrationen av de övriga adsorberande faserna är låg. Om det är korrekt att primära mineral har en viss betydelse för adsorptionen, blir förstås de verkliga K_d -värdena antagligen något högre än vad modellen visar.

4.4.2 Jämförelser

Det finns generellt sett ytterst få data för sorption av metaller i grundvattenzonen. Till att börja med kan man jämföra dessa simulerade K_d -värden med de generella K_d -värdena enligt Naturvårdsverket (1997b), modifierade av RVF (2002),

rekommenderade sorptionskoefficienter enligt Carbol & Engkvist (1997), och även med Sauvés modell för ytliga jordlager (se föregående kapitel). Som tabellerna 4.9 och 4.10 visar ligger Naturvårdsverkets generella K_d -värden för några metaller (Cd, CrIII, CrVI, Hg, Ni och Zn) ofta högre än de simulerade. Störst är skillnaden för CrIII och Hg vilka binds mycket starkt till löst organiskt material enligt MS-DSGM modellen. De relativt höga K_d -värdena i Naturvårdsverkets rekommendationer beror på att dessa i första hand avser K_d -värden för spridning från källan, alltså oftast i ytnära jordlager med större mängder adsorberande ytor. Alltså är de generella K_d -värdena, även om de är konservativt satta för ytnära jordlager, sannolikt inte särskilt lämpliga att använda som utgångspunkt för sättande av K_d -värden i grundvattenzonen.

Denna gång verkar inte Sauvés modell för att beskriva sorptionen av metaller fungera särskilt väl. Återigen är anledningen sannolikt att Sauvémодellen inte kalibrerats för jordprover med så här pass låga halter adsorberande ytor.

För arsenik och CrVI beror modellresultatet i stor utsträckning på hur koncentrationen för PO_4 -P sätts, eftersom fosfat är en stark konkurrent om adsorption till oxidytorna. Det mest rimliga förefaller vara att sätta koncentrationen PO_4 -P till medianvärdet för svenska grundvatten (se Tabell 4.9). Det resulterar i mycket låga K_d -värden för CrVI, som alltså knappast binds alls under dessa förhållanden. Vi har ej kunnat hitta data som stöd för detta. För AsV är däremot resultaten jämförbara med tidigare observationer. I några västerbottniska jordar låg t.ex. K_d -värdena för AsV på mellan 300 och 3 000 på knappt en meters djup (Gustafsson & Jacks, 1995).

Tabell 4.10. K_d -värden för metaller i grundvattenzonen och för bergmaterial enligt andra sammanställningar

Metall	K_d -värde (l/kg)		
	Naturvårdsverket (1997b) RVF (2002)	Carbol & Engkvist (1997) ^a	Beräknat enligt Sauvé m.fl. (2000)
As som AsIII	100	-	-
som AsV	100		
Cd	100	100	330
Cr som CrIII	2 000	-	-
som CrVI	30		
Cu	500	-	1 300
Hg	500	-	-
Ni	200	100	700
Pb	1 000	-	126 000
Zn	200	-	2 000

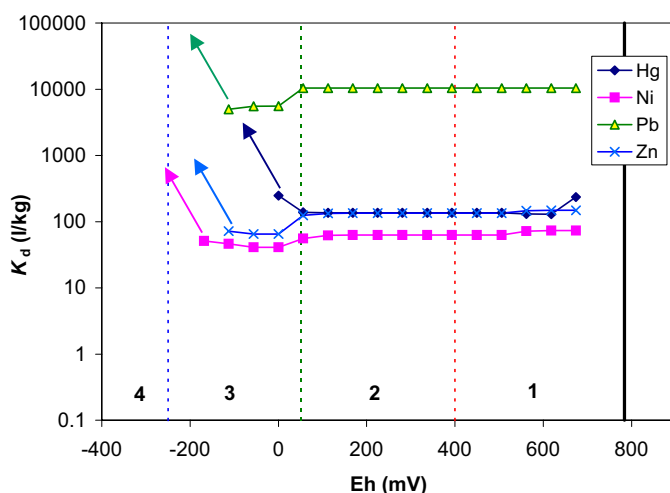
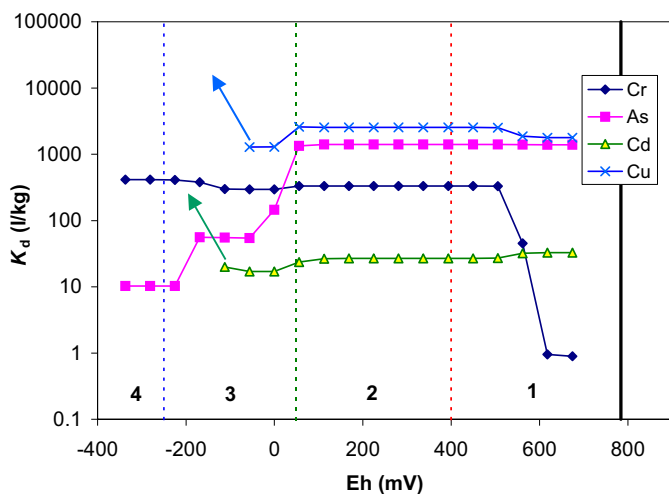
^aDessa värden sägs gälla för sorption till bergmaterial (granit) när pH \geq 7, vattnet ej är salint (< 6500 mg Cl / l) och då reducerande förhållanden råder.

4.4.3 K_d -värdenas beroende av redoxförhållandena

I den ovanstående simuleringen med MS-DSGM-modellen beaktade vi inte eventuellt inflytande av redoxförhållandena; vi antog att förhållandena antingen var syresatta eller måttligt reducerande. Detta är också vanligen fallet för ytligare

grundvatten. I djupare grundvatten samt i t.ex. utströmningsområden nära torv och gyttjelera kan starkt reducerande förhållanden råda, och då kan K_d -värdena påverkas kraftigt. För att illustrera möjlig påverkan på K_d -värdena visar vi i Figur 4.11 resultat av simuleringar där redoxpotentialen varieras för sandsedimentet i föregående kapitel, då DOC = 1 mg/l. För att genomföra simuleringen på ett någorlunda rättvisande sätt gjordes följande antaganden:

- Reaktiv järnoxid ansågs stabilt så länge koncentrationen av Fe^{2+} i jämvikt med denna var lägre än 5 mg/l. Vid mer reducerande förhållanden togs därför järnoxiden bort.
- Koncentrationen löst sulfid beräknades från redoxjämvikt med 10 mg/l löst sulfat. Under starkt reducerande förhållanden antogs dock lösligheten av sulfid styras av järnsulfiden mackinawit, FeS.
- Då löslighetsprodukten för metallernas sulfidutfällningar överskridits, togs dessa metaller bort från simuleringen eftersom det blev omöjligt att beräkna dessas K_d -värden.



Figur 4.11. K_d -värden för åtta metaller som funktion av redoxpotential för sandsedimentet. Pilarna indikerar där löslighetsprodukten för metallernas sulfidutfällningar överskridits. De streckade linjerna visar gränser för Naturvårdsverkets redoxklassningar, se Figur 3.4.

Modellsimuleringarna visar att K_d -värden för de flesta metaller inte är särskilt känsliga för redoxförhållandena så länge syresatta eller svagt reducerande förhållanden gäller. Undantaget är krom, som har låga K_d -värden i starkt syresatt miljö (på grund av dominans av CrVI) och betydligt högre under mindre syresatta och måttligt reducerande förhållanden. Då redoxpotentialen sjunker under 50 mV inträder måttligt reducerande förhållanden; då kommer järnoxid att lösas upp och övergå till tvåvärda järnjoner. Detta leder till att K_d -värdet sjunker för de flesta metaller eftersom mängden adsorberande ytor minskar. Speciellt mycket påverkas arsenik, som dessutom övergår från AsV till AsIII, som ju binds sämre till partikelnytor.

Då redoxpotentialen sjunker under 0 mV kommer metallsulfider att börja fällas ut, vilket betyder att sorptionen av metallen blir mer effektiv. Med modellen är det omöjligt att avgöra hur stora K_d -värdena då blir eftersom sorptionen beror på hur mycket av metallsulfid som bildas; i figurerna indikeras därför den ökande

sorptionen endast som pilar. Det är alltså inte korrekt att tala om K_d -värden under sådana förhållanden, vilket vi berörde även i kap. 4.1. Kvicksilversulfid är den sulfidutfällning som är mest stabil. I allmänhet kan man säga att de metaller som bildar sulfider blir i stort sett immobiliserade då redoxpotentialen är såpass låg att sulfiderna är stabila. Däremot bildar krom och arsenik inga sulfider under dessa förhållanden, även om utfällning av arseniksulfiden orpiment är möjlig under de allra mest reducerande förhållandena.

4.4.4 K_d -värdens beroende av salinitet

Simuleringarna ovan gäller för måttligt höga koncentrationer lösta salter. Vi har antagit 35 mg/l Cl och 11 mg/l Na, koncentrationer som ligger över medianvärdet för svenska brunnar - å andra sidan har vi inte tagit med andra lösta salter som t.ex. magnesium, kalium och sulfat i simuleringarna och därför är den elektriska konduktiviteten förmodligen ganska lik den som på många håll finns i grundvattenzonen.

Ibland, t.ex. i djupare grundvatten, speciellt i kustnära områden, kan saliniteten vara väsentligt förhöjd. Detta kan påverka sorptionen och därmed K_d -värdena. I allmänhet minskar K_d -värdena då saliniteten ökar, men sambandet är långtifrån entydigt. Storleksordningen på effekten beror dels på vilka metaller som betraktas, och dels på vilka adsorberande ytor det är frågan om. Kadmium, zink och nickel, metaller som binds relativt svagt, får oftast ett klart lägre K_d -värde med ökad salt-halt. Även arsenik binds svagare ju högre saliniteten är. Koppar, bly och kvicksilver påverkas däremot i betydligt mindre grad.

4.5 Rekommendationer

Utbyggda Freundlichekvationer kan vara ett enkelt verktyg för att uppskatta K_d -värden för spridning från förorenad mark. Framför allt kan de användas för de vanligast förekommande tungmetallerna i ytliga jordlager (ungefär den översta halvmeteren av den omättade zonen), dock ej arsenik. Enligt vår analys är Sauvés modell den mest intressanta i detta sammanhang; den är mycket enkel (kräver kännedom endast om pH och halt organiskt kol) och förutsäger K_d -värden för kadmium, koppar, nickel och zink som är av samma storleksordning som de som fås fram med betydligt mer avancerade, termodynamiskt baserade, modeller. Speciellt värdefulla kan utbyggda Freundlichekvationer vara för att användas i scenarier för förändrad markanvändning (se vidare kapitel 5).

I djupare jordlager och i grundvattenzonen kan inte Sauvés modell användas. Inte heller är det lämpligt att använda t.ex. Naturvårdsverkets konservativa antaganden om K_d -värden för den generella riktvärdesmodellen, eftersom dessa endast är konservativa för ytliga jordhorisonter och ofta tycks överskatta K_d -värden för grundvattenzonen. Tyvärr finns det en stor brist på data för dessa miljöer, vilket gör det svårt att föreslå enkla modeller för att uppskatta K_d -värden. En allvarlig kunskapsbrist är till exempel att vi inte känner till hur stora mängder av adsorberande ytor (t.ex. organiskt material och järnoxider) som i allmänhet finns i djupare jordar. De K_d -värden som finns beräknade i denna rapport med MS-DSGM-

modellen kan möjligen ge en fingervisning om storleksordningen på K_d -värdena, men eftersom det finns få data att jämföra med, finns inga garantier om att dessa simuleringar ger ”bättre” K_d -värden än vad som ges t.ex. av den generella rikt-värdesmodellen.

5 Hur påverkar förändrad markkemi spridningen?

I riskbedömningar av förorenad mark ska man bedöma risken för spridning med den markanvändning som förväntas på medellång sikt (ca 50 år) (se t.ex. Naturvårdsverket, 2005). Dessutom bör man i ett mer långsiktigt perspektiv (tusentals år) kunna bedöma eventuella spridningsrisker som uppkommer till följd av förändrad markanvändning. Som exempel på tänkbar markanvändning kan nämnas beskogning. Det kan även vara intressant att bedöma konsekvenserna av olika stabiliseringsåtgärder som kan komma ifråga, t.ex. kalkning och järnstabilisering, vilka påverkar de markkemiska förhållandena kraftigt, och därmed risken för spridning. Ett problem i sammanhanget är att det idag finns mycket få, om ens några, resultat från studier som behandlat långsiktiga effekter av förändrad markanvändning och stabilisering på spridning från förorenade områden. I många fall måste därför bedömningar göras kvalitativt, med vetskap om dagens förhållanden, med uppskattning av framtida förhållanden, samt med kunskap om hur grundläggande markkemiska egenskaper påverkar spridningen (se kap. 3). I sådana bedömningar kan man även använda modeller, som de som beskrivits i kap. 4.

5.1 Åtgärder som påverkar de markkemiska förhållandena vid föroreningskällan

De kemiska förutsättningarna för utlakning av metaller från förorenade områden kan påverkas kraftigt av förändrad markanvändning (t.ex. beskogning) och jordstabilisering (t.ex. kalkning, järnstabilisering, fosfatbehandling).

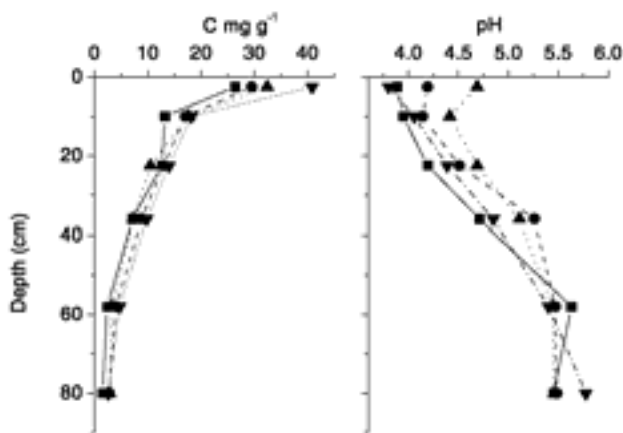
Många förorenade områden kommer sannolikt att beskogas och därför är det intressant att förstå hur skog kan påverka spridningen av metaller. När det gäller jordstabilisering så är avsikten med denna oftast att öka sorptionen och därmed minska risk för upptag och utlakning. Helldén m.fl. (2006) redovisar tidigare erfarenheter med jordstabiliseringsmetoder i Sverige. Det bedrivs en omfattande forskning både i Sverige och internationellt om jordstabilisering, och det finns anledning att tro att denna typ av metoder kommer att bli vanligare.

5.1.1 Beskogning

Ofta kan det förväntas att ett förorenat område förr eller senare kommer att beskogas. Som berörts ovan saknas det alltså tyvärr resultat från långtidsstudier där man undersökt beskogningens effekt på metaller i förorenade områden. Vi kan dock dra vissa slutsatser baserade på forskning som bedrivits i samband med beskogning av åkermark (se t.ex. Andersen m.fl., 2002; Strobel m.fl., 2005). I allmänhet kan följande effekter förväntas:

- Beskogning ger på sikt ett lägre pH i de ytliga horisonterna. Hur lågt pH blir beror på jordegenskaperna. Det lägre pH-värdet minskar K_d -värdet för kadmium och zink medan K_d -värdet för arsenik ökar.

- Koncentrationen löst organiskt material (DOM) ökar, vilket ökar utlakningen av metaller som binds starkt till DOM (t.ex. koppar och bly).
- Effekten av beskogning beror i stor utsträckning på trädslag. Barrträd ger i allmänhet ett lägre pH och högre halt DOM i markvattnet, vilket ger större effekter. Lövträd som t.ex. björk och ek har mindre effekt på spridning av metaller. Som exempel visas i Figur 5.1 pH och halt organiskt C i danska åkerjordar som 1964 beskogades med fyra olika trädslag. Redan efter 35 år (1999) uppgick skillnaden i pH mellan ek- och tallplanteringarna till ungefär en enhet.



Figur 5.1. Organiskt C och pH i jordar som beskogats med kustgran (■), gran (▼), björk (●) och ek (▲). Från Andersen m.fl. (2004).

Viss effekt kan även förväntas genom den förändrade hydrologin. Den generella regeln är att mindre vatten rinner av från beskogad mark än från mark utan skog (Lundin, 2003); denna effekt i sig betyder antagligen att de utlakade mängderna per tidsenhet blir något lägre med beskogning, medan de lösta koncentrationerna i det avrinnande vattnet påverkas i mindre grad. Dessutom kan beskogningen leda till lägre grundvattennivåer, vilket har en komplex inverkan på sorption av metaller (t.ex. blir Fe-oxider, som binder metaller genom adsorption, mer stabila, medan sulfider, som binder vissa metaller genom utfällning, i stället blir mindre stabila).

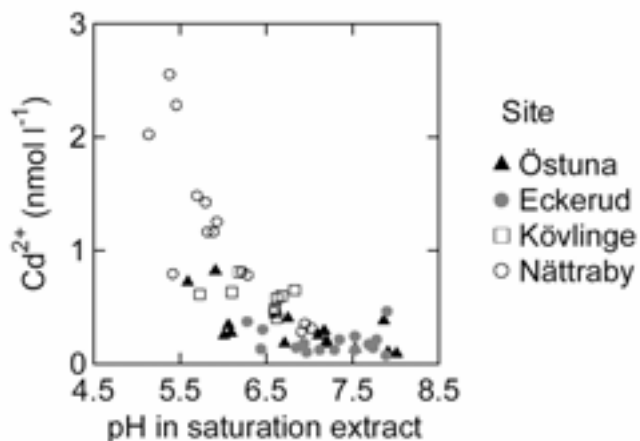
Effekten på en metalls K_d -värde kan i princip uppskattas från de modeller som redovisas i kap. 4; problemet är dock att uppskatta vad pH och halt organiskt material blir efter många års beskogning. Uppskattningar av detta kan fås från markkemin i annan skogsmark med motsvarande jordart och mineralogi.

5.1.2 Kalkning

Kalkning är en vanlig jordstabiliseringsmetod för förorenad mark, och likaså är kalkning en rutinemässig åtgärd inom jordbruket för att motverka försurning p.g.a. skörd och för att öka pH till ett optimalt värde. Kalkning avses ofta minska lösligheten av många metaller, bl.a. kadmium, zink och nickel. De vanligaste kalkmedlen är kalksten och dolomit, men även t.ex. benmjöl och förbränningsrester kan

verka pH-höjande. I de flesta fall gäller att kalkning kan öka jordens pH till ca. 8. Kalkning är alltså oftast inte verksamt för jordar som redan har ett högt pH.

Även om kalkning ökar koncentrationen kalciumjoner (som konkurrerar om tillgängliga sorptionsplatser på organiskt material och oxider) så dominerar pH-effekten helt för metaller. Det betyder att kalkning, eftersom det verkar pH-höjande, också kommer att minska lösligheten (dvs öka K_d -värdet) för många metaller. I Figur 5.2 visas hur koncentrationen löst kadmium i markvattnet beror av pH för fyra svenska kalkningsexperiment med åkerjordar.



Figur 5.2. Samband mellan pH och löst Cd i markvattnet i fyra svenska kalkningsexperiment (Jansson, 2002).

Det ökande pH-värde som kalkningen medför kommer dock att öka lösligheten för vissa andra föroreningar, t.ex. arsenik och antimon. Det beror på att dessa ämnen fungerar som anjoner vilka binds bättre vid lågt pH, se kap. 3. Därför är kalkning inte någon bra jordstabiliseringsmetod om jorden är förorenad med arsenik och/eller antimon.

5.1.3. Järnstabilisering

Det har länge varit känt att behandling med järn(III)-salt kan minska utlakningen av arsenik från arsenikförorenade jordar (Bergholm & Dryler, 1989), eftersom arseniken bildar starka yt-komplex med järn(III)-(hydr)oxid, se kap. 3. Man kan också använda t.ex. järnfilspån, vilka då de blandas med jord kommer att oxideras till järn(III)-(hydr)oxider och stabilisera arseniken (Kumpiene m.fl., 2006).

Järnstabiliseringsmetoder är verksamma för de metaller som bildar starka yt-komplex med järn(III)-(hydr)oxider t.ex. arsenik, antimon, krom och bly. De får alltså högre K_d -värden som resultat av stabilisering. Kumpiene m.fl. (2006) fann även att utlakningen av koppar minskade med 93 % från en järnstabiliserad jord. Många andra metallföroreningar påverkas sannolikt i mindre utsträckning.

Effekten av järnstabilisering på lösligheten av metaller kan idag inte förutsägas med enkla empiriska modeller (t.ex. Sauvés modell); däremot kan man i princip använda multiytmodeller, t.ex. MS-DSGM för detta.

5.1.4. Tillförsel av fosfat

Fosfatgödsling är en annan stabiliseringsmetod som använts i t.ex. England och Tyskland. Det är främst blyförorenade jordar, t.ex. skjutbanor, som är aktuella, men även andra jordar som förorenats med zink och kadmium kan komma ifråga. Principen är i första hand att flera metaller kan bilda svårslösliga utfällningar tillsammans med fosfat, t.ex. blyföreningen pyromorfit (för reaktion se Berggren Kleja m.fl., 2006). Dessutom kan fosfat underlätta sorptionen till järn(III)-(hydr)oxider för flera metaller.

Fosfatet kan tillsättas till den förorenade jorden på flera sätt, t.ex. som benmjöl eller apatit (Sneddon m.fl., 2006; Campbell m.fl., 2006). Många resultat finns idag som pekar på att fosfattillsats är en lovande jordstabiliseringsmetod för bly, kadmium och möjligen även för zink.

Det finns dock en viktig reservation och det är att metoden inte bör användas för förorenad mark där arsenik förekommer i förhöjda koncentrationer. Eftersom arsenik och fosfat binds ungefär på samma sätt till oxider, kommer en ökad fosfattillsats att konkurrera bort arsenik från jordpartiklarnas ytor, vilket leder till större utlakning för arsenik. Denna negativa bieffekt har också visats i praktiken (Impelliteri, 2005).

5.2 Scenarier och modeller för hur förändrad markkemi påverkar spridning

5.2.1 Principer

En modell eller ett scenario för hur förändrad markkemi påverkar spridningen kan utformas på olika sätt. Till att börja med kan man, som behandlats i kap. 4 och 5.1, konstruera en ”kemisk” modell utgående från t.ex. ett Freundlichuttryck eller en multiytmodell. En sådan övning ger ett ”steady-state”- K_d -värde för någon tänkt uppsättning av markkemiska förhållanden. Detta värde ger dock ingen uppfattning om på vilket sätt spridningen av en metall förändras innan man till slut får detta K_d -värde. Dessutom kan värdet ge en felaktig bild av utlakningen, inte minst eftersom den geokemiskt aktiva mängden av metallen kan hinna förändras under tiden, vilket i sin tur påverkar den faktiskt utlakade koncentrationen. För att bättre kunna belysa dessa faktorer i ett scenario måste man konstruera en dynamisk spridningsmodell, dvs en modell där man kombinerar kemi med transportprocesser, och där massflöden av utlakade komponenter beaktas. Vi har i kapitel 2 gått igenom de fysikaliska aspekterna av spridningsmodeller. Det är nu dags att kombinera dessa med den typ av empiriska kemiska modeller som beskrivits i kapitel 4.

Ett exempel på en någorlunda enkel spridningsmodell som innehåller utökade Freundlichuttryck för att simulera metallsorption/desorption är SLAM (Bergkvist & Jarvis, 2004) som bygger på en endimensionell advektiv dispersionsmodell (se kap. 2). Den utvecklades ursprungligen för att simulera utlakningen av kadmium från åkermark med tillfört rötslam. Vi använder SLAM nedan för att ge exempel på hur scenarier av utlakning kan se ut i praktiken; det gäller då en simulering där pH

ändras från 7 till 5 under en tidsrymd på 2 000 år, ett scenario som kan vara tänkbart t.ex. när ett förorenat område beskogas.

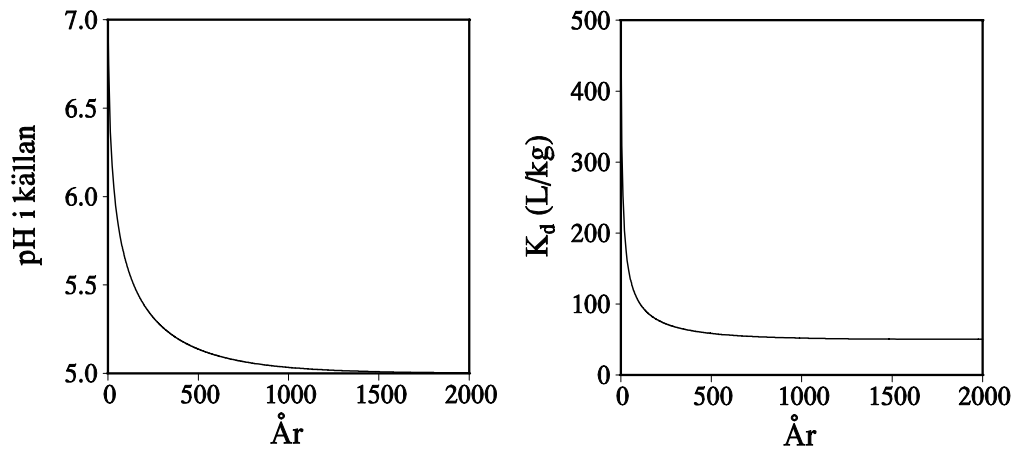
5.2.2 Användning av SLAM för simulering av utlakningsförloppet för en metall då pH ändras

Scenario: en 1 m djup profil i den omättade zonen simulerades med en förorenad 'källa' (initialkoncentration = 10 mg kg^{-1}) som sträckte sig från markytan ner till 40 cm djup. Initialkoncentrationen sattes till noll under 40 cm djup. Ett konstant vattenflöde på 300 mm/år antogs perkolera igenom profilen. Ingen deposition vid markytan beaktades och inte heller upptag eller bortförsl av ämnet i vegetation eller skörd. Andra parametrar sattes till:

- Volymvikt = 1,2 och $1,6 \text{ g/cm}^3$ vid 0-20 respektive 20+ cm
- Vattenhalten = $0,4 \text{ m}^3/\text{m}^3$
- Dispersionslängden = 3 cm

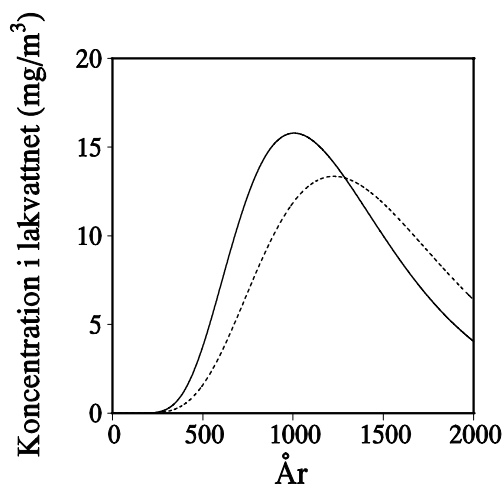
En enkel empirisk modell antogs för att beskriva hur markens pH ändras med tid. Vätejonkoncentrationen antogs bero på balansen mellan en konstant produktion av H^+ -joner (0:te ordningens kinetik) och en konsumtion som följer första ordningens kinetik (dvs att konsumtionen beror på den aktuella vätejonkoncentrationen). Ett ursprungligt pH-värde på 7 antogs och parametrarna sattes för att skapa ett scenario där pH i källan sjunker successivt från 7 till 5 under 2000 år (see Figur 5.3).

Exponenten i den utökade isotermen som beskriver pH effekten på adsorptionen sattes till 0,5. En linjär isoterm antogs, med ett K_d -värde av 500 L/kg vid pH 7 (dvs. det initiala värdet). För enkelhetens skull antas att inga förändringar sker när det gäller halt adsorberande partikelytor i jorden, t.ex. organiskt material (i verkligheten kan man dock tänka sig att halten organiskt material ökar efter beskogning, vilket skulle minska utlakningen av metallen jämfört med simuleringen). Figur 5.3 visar för den beskrivna parameteriseringen hur K_d -värdet i källan förändras med tiden (från 500 till 50 L/kg) som följd av förändringen i pH-värdet.



Figur 5.3. Simulerad pH-minskning och därmed förändrat K_d -värde i simuleringen med SLAM.

Figur 5.4 nedan visar att pH-förändringen i sin tur påverkar utlakningen vid 1 m djup genom att genombrottet kommer betydligt tidigare och med högre maximala koncentrationer.

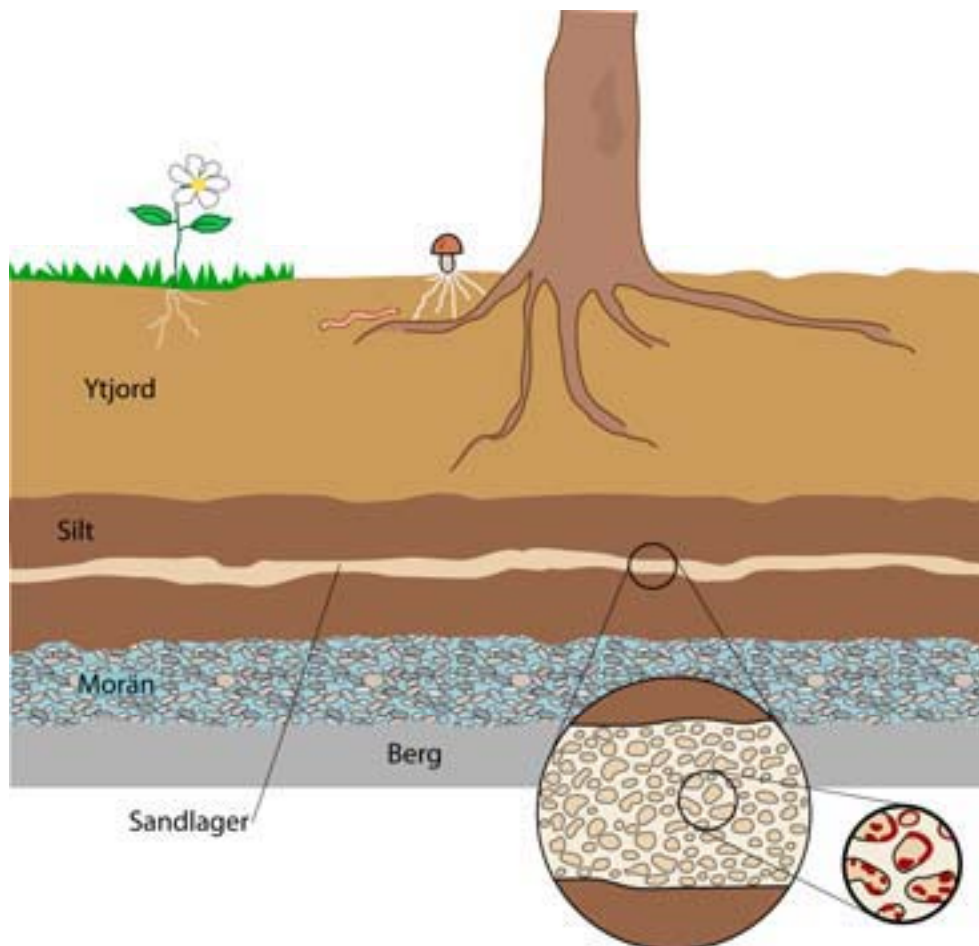


Figur 5.4. Genombrottskurvor för metallen på 1 m djup enligt SLAM-simuleringen. Heldragen linje: med pH-sänkning från pH 7 till pH 5; streckad linje: pH ändras ej.

6 Hur påverkar en heterogen markstruktur spridningen?

Jordens heterogenitet kan på flera olika sätt påverka transporten av föroreningar. Heterogeniteten kan bestå av (se figur 6.1):

- Småskaliga variationer i struktur såsom i graderade jordarter med fraktioner med olika storleksfraktioner av partiklar.
- Mineralogiska skillnader inom och mellan olika jordpartiklar. Varierande mineralsammansättning, järnutfällningar på partikelytor, m.m.
- Variationer i större skala, skiktade jordar med genomsläppliga lager (sand och grus) och mindre genomsläppliga lager (lera och silt).



Figur 6.1. Schematisk beskrivning av olika heterogeniteter i mark.

De olika typerna av heterogenitet påverkar transportvägarnas egenskaper (volym av jorden som transport sker i, transportvägens längd, omblandning mellan transportvägar), men inverkar också på sorptionen som sker av lösta ämnen som

transporteras i marken genom att det påverkar den tillgängliga ytan för sorption och hur stor andel av sorptionskapaciteten som är tillgänglig.

De flesta transportmodeller antar att jämvikt råder lokalt i en representativ volym. Detta innebär att i denna volym kan de lösta ämnenas transport och sorption beskrivas med hjälp av medelvärden. Idealt skulle man kunna använda sig av mycket små representativa volymer för att kunna beskriva jordens struktur i detalj. I praktiken är det dock omöjligt att beskriva jordens struktur i detalj eftersom det saknas kunskap om hur den verkligen ser ut, i synnerhet på specifika platser. I stället använder man sig av *effektiva egenskaper* som beskriver viktiga transport- och sorptionsegenskaper över större volymer. När dessa effektiva egenskaper bestäms försöker man ta hänsyn till jordens detaljerade struktur och heterogenitet.

I det följande skall några exempel ges på hur effektiva egenskaper påverkas av heterogenitet och vilken inverkan detta har på transport och sorption av lösta ämnen i jorden.

6.1 Fördröjningsfaktorer

Ett vanligt sätt att inkludera sorptionseffekter i en transportmodell är att använda *fördröjningsfaktorer* (eller *retardationsfaktorer*). Dessa beskriver hur mycket långsammare en löst förorening transporteras än själva vattnet. Med en fördröjningsfaktor på 100 skulle det ta 10 år för en förorening att transporteras den sträcka som vattnet transporteras på under 0,1 år.

Det finns flera problem med att använda fördröjningsfaktorer. Dels förutsätter de att hastigheten för det lösta ämnet är direkt proportionell mot vattnets hastighet. Flera av de processer som påverkar sorptionen är dock inte linjära vilket gör att antagandet om proportionalitet bara blir en grov approximation. Detta exemplifieras nedan. Vidare är vattnets hastighet svår att mäta i fältförhållanden. De flesta mätmetoder mäter markens genomsläpplighet och tryckgradienter. Ur dessa beräknas sedan vattenflöden i marken. För att omsätta vattenflöden till hastighet krävs kunskap om transportporositeten i marken, vilket är en osäker parameter. Det enda sättet att mäta transporthastighet är att utföra spårämnesförsök. Denna typ av försök är dock kostsamma och utförs sällan.

Fördröjningsfaktorn brukar ofta definieras enligt ekvation 4.2 i avsnitt 4.1.1 som:

$$R = 1 + \frac{K_d \rho}{\theta} \quad (6.1)$$

där ρ är jordens skrymdensitet och θ är jordens vattenhalt. Såsom nämns i kapitel 4 antas att jordens hela fasta material deltar i adsorptionsprocessen samt att hela markens vattenfyllda porvolym deltar i ämne-transporten. I en verklig jord är detta sällan fallet. Nedan skall ges några exempel på hur stor inverkan dessa antaganden kan ha. Därför presenteras några beräkningsexempel för att utvärdera följande fall:

1. Marken består av partiklar med olika storlek. Den huvudsakliga sorptionskapaciteten finns i de inre delarna av partiklarna dit föroreningen måste diffundera. Eftersom diffusion är en långsam process är inte hela sorptionskapaciteten tillgänglig.
2. Föroreningen transporteras i ett genomsläppligt skikt (grus eller sand) i ett tätare material (lera eller silt). I det genomsläppliga skiktet uppnås mer eller mindre jämvikt, men det tätare materialet nås enbart genom diffusion.

6.2 Partikelstorleksfördelning

I nedanstående exempel studeras sorptionskapaciteten i en jord med varierande partikelstorlek. Beräkningen bygger på att sorptionen är helt volymbaserad, dvs. huvuddelen av sorptionskapaciteten finns inne i mineralpartiklarna och att det lösta ämnet tränger in i partiklarna genom diffusion. Diffusionen in i partiklarna fördröjs genom den sorption som sker. För ett enkelt fall där man räknar med en-dimensionell diffusion in i partiklarna kan inträngningsdjupet, η , enligt Neretnieks (1980) uppskattas såsom:

$$\eta = \zeta \sqrt{\frac{D_e t}{K_d \rho_b}} \quad (6.2)$$

där t är kontakttiden, D_e och K_d är den effektiva diffusiviteten respektive sorptionskoefficienten för föroreningen i partikeln och ρ_b är partikelns densitet. Parametern ζ beror på vid vilken koncentration som man beräknar inträngningsdjupet för. Om inträngningsdjupet beräknas där koncentrationen inuti partikeln nått 1 % av jämviktsskoncentrationen vid partikelytan är $\zeta = 3,64$. Om istället inträngningsdjupet räknas vid 50% av jämviktsskoncentrationen är $\zeta = 0,954$ (Crawford, 2006). För att beräkna ett medeldjup används uttrycket:

$$\bar{\zeta} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (6.3)$$

Medeldjupet för inträngningen har egentligen ingen fysikalisk betydelse utan skall ses som det djup som hinner komma i jämvikt med koncentrationen på ytan vid en given kontaktid.

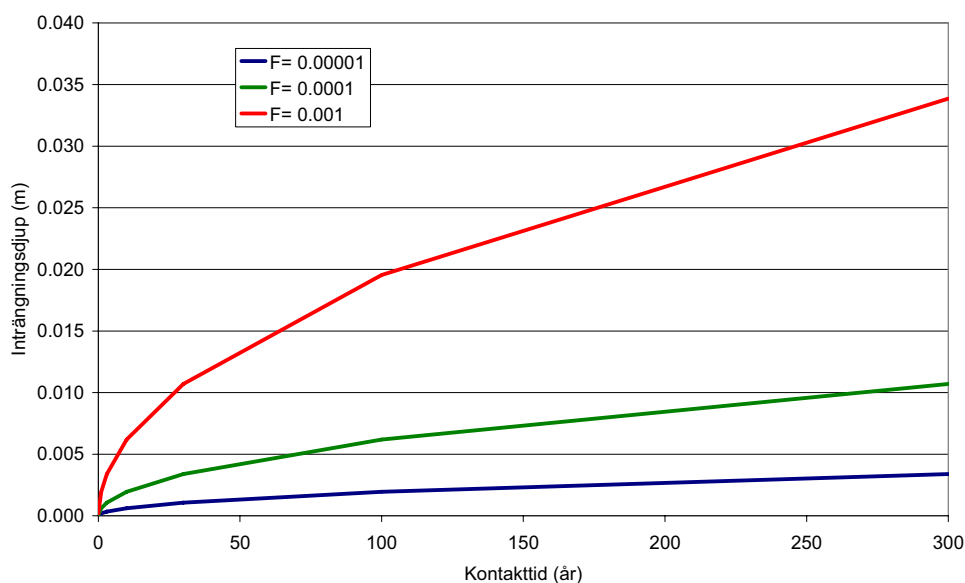
Diffusiviteten inne i partiklarna är lägre än i fritt vatten eftersom porerna har förträngningar samt att de inte går raka vägen utan ”vindlar” fram. Den effektiva diffusiviteten brukar relateras till ämnets diffusivitet i rent vatten, D_w , enligt:

$$D_e = D_w F \quad (6.4)$$

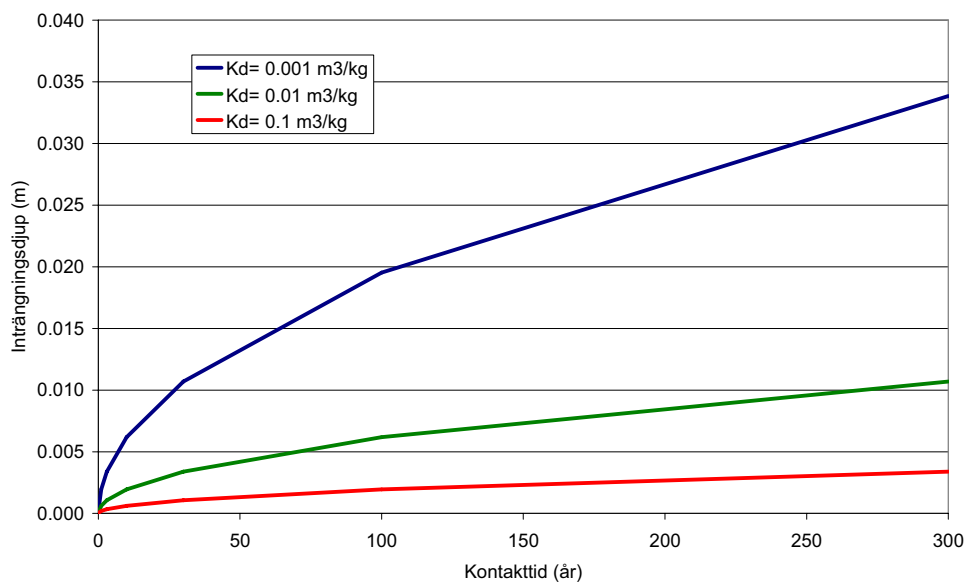
där F är en faktor som beskriver effekten av porerna i jordpartikeln. Denna faktor brukar benämnas formationsfaktorn. För intakt berg är typiska värden på formationsfaktorn 10^{-5} , dvs. den effektiva diffusiviteten är 100 000 gånger lägre än

diffusiviteten i rent vatten. I mineralpartiklar som påverkats av vittring kan formationsfaktorn vara större, $10^{-4} - 10^{-3}$.

I figur 6.2 redovisas inträngningsdjupet som funktion av olika formationsfaktorer och i figur 6.3 visas inträngningsdjupet som funktion av olika K_d -värden för en formationsfaktor på 10^{-4} . Figurerna visar att inträngningsdjupet är vid ett K_d -värde på $0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$ ($10 \text{ l}/\text{kg}$) och en formationsfaktor på 10^{-4} är ca 2 mm efter 10 år och 6 mm efter 100 år. Ett högre K_d -värde medför långsammare inträngning eftersom diffusionsfronten rör sig långsammare.



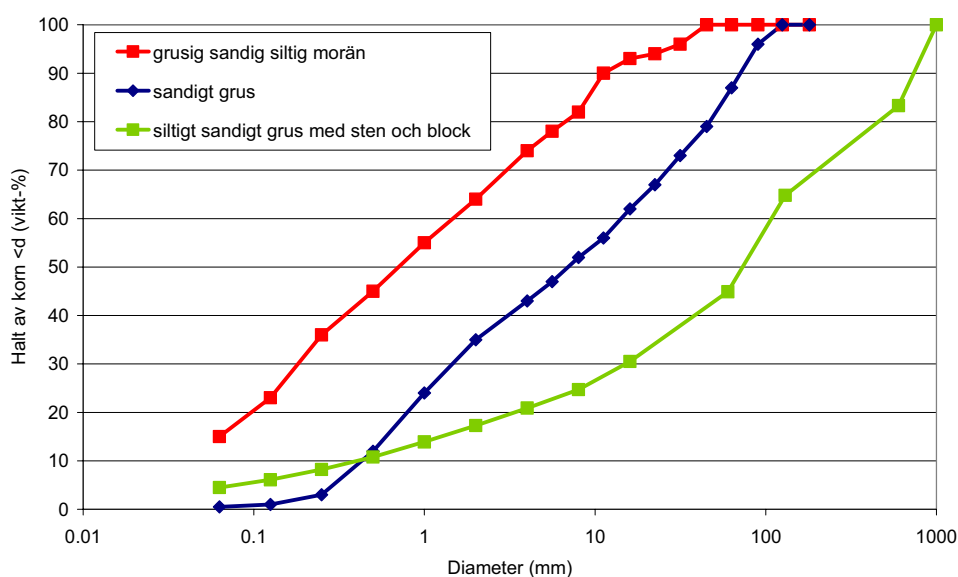
Figur 6.2 Inträngningsdjup som funktion av tid för olika värden på formationsfaktorn ($F=D_E/D_W$). $K_d=0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$.



Figur 6.3 Inträngningsdjup som funktion av tid för olika K_d -värden. $F=0,0001$

Inträngningsdjupet har använts för att uppskatta hur stor del av en partikel som aktivt kan bidra till sorptionskapaciteten vid en viss kontakttid. Hur stor andel av partikeln som bidrar till sorptionskapaciteten beror på partiklens storlek. För ett givet inträngningsdjup kommer små partiklar att helt att bidra till sorptionskapaciteten, medan för stora partiklar kommer bara ett tunt skikt kring ytan att bidra.

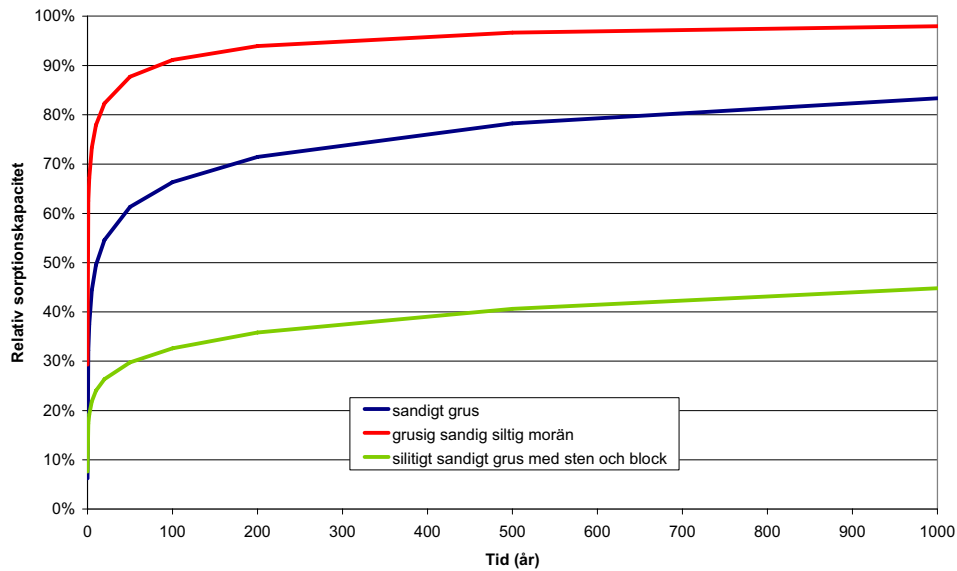
För verkliga material med en partikelstorleksfördelning kan volymsandelen som berörs vid olika kontakttid (och därmed olika inträngningsdjup) beräknas genom att summera över olika partikelfraktioner. För att illustrera effekten av olika fördelningar har tre kornstorleksfördelningar använts. Dessa bygger på verkliga material från förorenade områden och representerar jordar med varierande mängd grövre material, se figur 6.4.



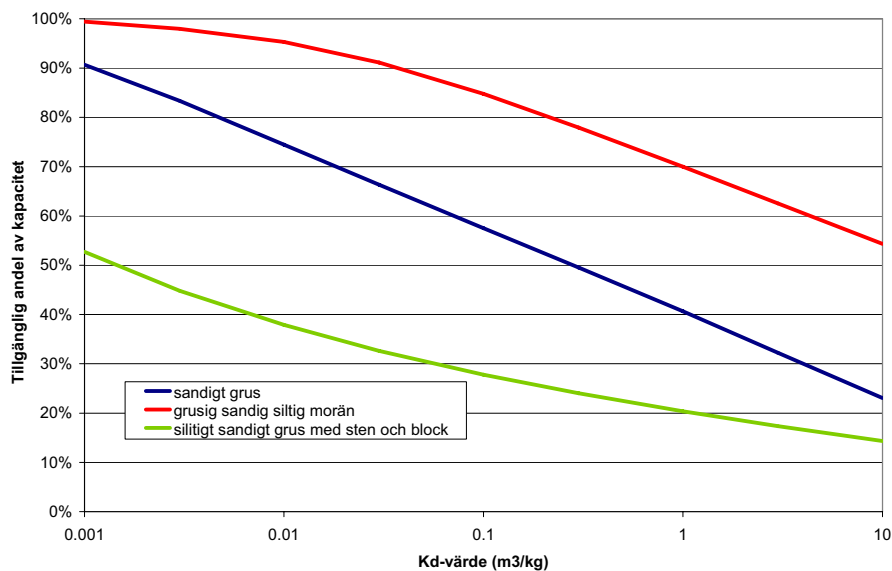
Figur 6.4 Kornstorleksfördelningar på jordar som använts för exempelberäkningarna.

I figur 6.5 redovisas hur andelen som bidrar till sorptionskapaciteten varierar med kontakttiden för de olika materialen. Formationsfaktorn har antagits vara 10^{-4} och K_d -värdet $0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$ (10 l/kg). För ett material som betecknas som grusig sandig siltig morän visar figuren att efter ett års kontakttid är ca 63 % av volymen tillgänglig för sorption, efter 10 år 71 % och efter 100 år 93 %. För sandigt grus är 65% av volymen tillgänglig för sorption efter 100 år och för det grövre materialet med block och sten endast drygt 30%.

I figur 6.6 redovisas andel tillgänglig sorptionskapacitet efter 30 års kontakttid som funktion av K_d -värdet. Beräkningen för grusig sandig siltig morän visar att för svagt sorberande ämnen ($K_d < 0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$) är huvuddelen av kapaciteten tillgänglig efter 30 års kontakttid. För måttligt sorberande ämnen ($K_d 0,1 - 1 \text{ m}^3/\text{kg}$) är mellan 70-85 % av kapaciteten tillgänglig och även för starkare sorberande ämnen ($K_d > 1 \text{ m}^3/\text{kg}$) är mindre än 70 % av kapaciteten tillgänglig.



Figur 6.5 Sorptionskapacitet som funktion av kontakttid för olika jordarter.



Figur 6.6 Andel tillgänglig sorptionskapacitet efter 30 års kontakttid som funktion av K_d -värdet för olika jordarter.

Beräkningar visar att vid rimliga K_d -värden blir partiklar upp till en storlek på ca 1 mm helt mättade inom en kontakttid av några tiotals år. För stora partiklar (större än 20 mm) krävs flera hundra års kontakttid innan större delen av sorptionskapaciteten utnyttjas. Beräkningen visar att sorptionskapaciteten kan vara begränsad för mycket grova jordar eller om K_d -värdet är högt.

Ovanstående exempel är i flera avseenden en stark förenkling av verkligheten, till exempel antas att alla partikelytor är tillgängliga för föroreningen i det strömmande vattnet. Detta antagande kan vara giltigt för grövre jordar, men i mer finkorniga jordar kommer aggregat att bildas med "ihopklumpade" finpartiklar.

Detta innebär att de verkliga sträckorna för diffusion är betydligt större än partikelstorleken.

Vidare antas att sorption huvudsakligen sker på mineral inne i partiklarna. Om sorptionen huvudsakligen sker direkt på partikelytorna kommer partikelstorleken inverka på sorptionskapaciteten eftersom små partiklar har en relativt sett större yta, men det tidsberoende som visas i de tidigare exemplen kommer inte att gälla.

Diffusion in i zoner med stagnant vatten kan också vara av betydelse i de fall strömning huvudsakligen sker i skikt av grövre material omgivet av tätare jordarter. I detta fall kan metaller genom diffusion ta sig in i det tätare materialet. Detta beskrivs närmare i följande avsnitt.

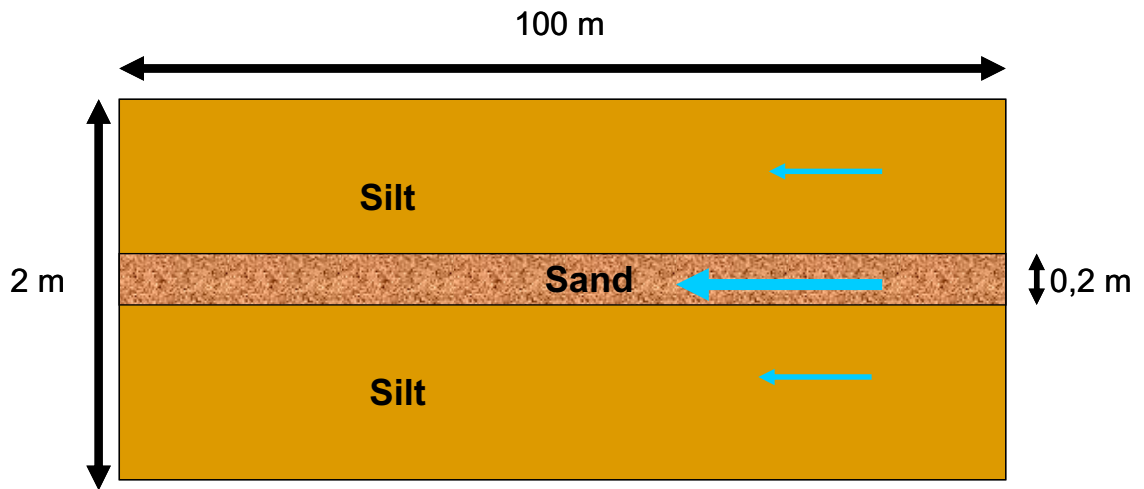
6.3 Preferentiellt flöde

På grund av svårigheterna att undersöka en rumsligt varierande jord är effekten av heterogeniteter på flöde och transport dåligt undersökt. Fältstudier som genomförts visar dock att preferentiellt flöde förekommer under en mängd olika förhållanden och kan ha en dominerande effekt på transporten (Jury och Wang, 2000). Det finns flera olika orsaker till att preferentiellt flöde uppkommer, tomrum i jorden, olika typer av flödeshinder eller på grund av instabilt flöde som kan uppstå av en rad olika anledningar. Tidigare har man ansett att det huvudsakligen är i jordar med starkt utvecklad struktur som effekten uppstår, men man har på senare tid insett att preferentiellt flöde kan uppkomma under mängd olika förhållanden inkluderande jordar som bedöms som homogena.

Flödesvägarna med preferentiellt flöde ger möjlighet till en snabb transport av vatten vilket leder till ett tidigare utsläpp (se Gustafsson m.fl., 2006).

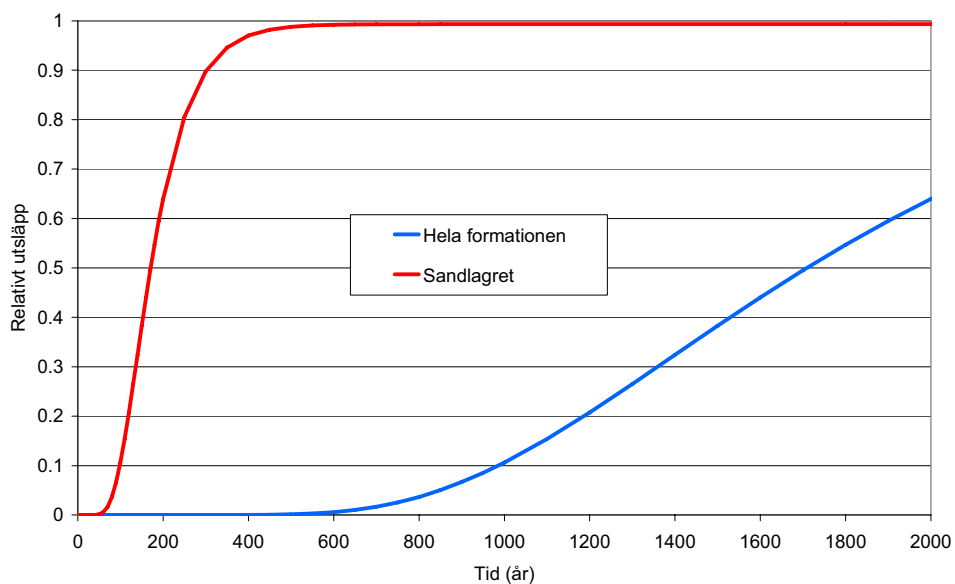
Preferentiella flödesvägar innebär också att flöde kommer i kontakt med endast en liten del av jordvolymen vilket innebär att sorptionskapaciteten där är begränsad och möjligheten till sorption liten. Mycket lite information finns tillgänglig om hur transport sker i typiska svenska jordar. De beräkningsexempel som presenteras här bygger därför på hypotetiska data.

Det första exemplet gäller transport i ett siltlager med ett sandskikt, se figur 6.7. Transportavståndet är 100 meter. Siltlagret antas ha en mäktighet på 2 meter innehållande ett 20 cm tjockt sandlager. Den hydrauliska konduktiviteten i silten uppskattas till 10^{-7} m/s och i sandlagret till 10^{-5} m/s. Gradienten antas vara 3 % och transportporositeten antas vara 20 %. Två beräkningar görs: i den första används ett medelvärde för transportparametrarna (hydraulisk konduktivitet, transporttid, m.m.) över hela det två meter tjocka lagret och i den andra beräknas transporten enbart för sandlagret.



Figur 6.7 Exempel med transport i ett genomsläppligt sandlager.

För fallet när hela formationen beaktas blir den genomsnittliga hydrauliska konduktiviteten $1,1 \cdot 10^{-6}$ m/s. Detta ger ett Darcyflöde (vattenflöde per tvärsnittsytta) på 1 m/år och en transporttid på 20 år. När enbart flödet över sandlagret beaktas får man ett Darcyflöde på 9,45 m/år och en transporttid på 2,1 år. I figur 6.8 presenteras genombrottskurvan för de två fallen beräknad med en advektions-dispersionsekvation. Peclets tal som anger förhållandet mellan advektiv och dispersiv transport har satts till 10 vilket ger en dispersionslängd på 10 meter. Som framgår av figuren ger beräkningen med endast sandlagret ett betydligt tidigare genombrott än beräkningen med medelvärden för hela lagret.



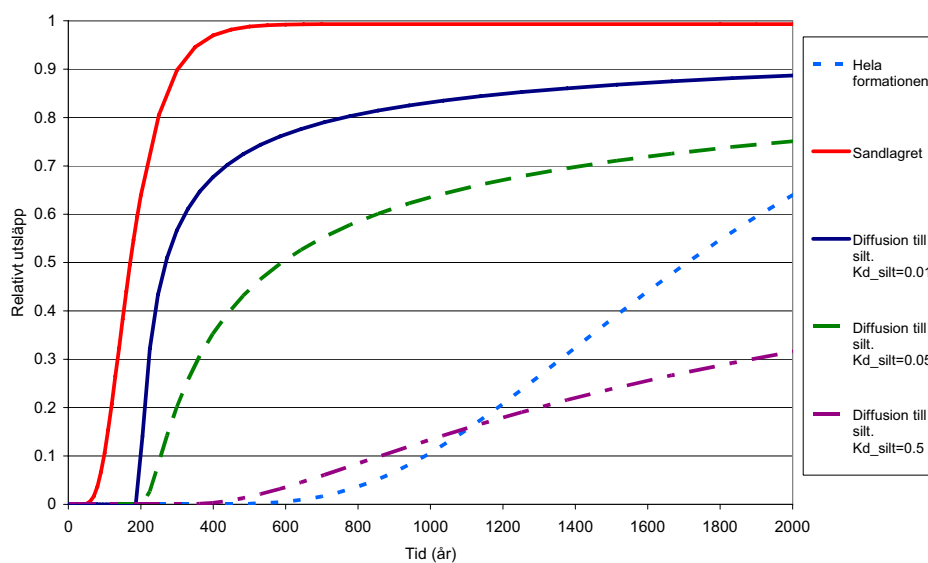
Figur 6.8 Genombrottskurvor för fallet med medelvärdet över hela formationen respektive med transport endast i sandlagret.

Ett sätt att kompensera för att endast en del av jordvolymen är tillgänglig för sorption när advektions-dispersionsekvationen används är att justera beräkningen av fördröjningsfaktorn. Istället för att använda ekvation (6.1) som anges i början av detta kapitel är att istället definiera faktorn som:

$$R = 1 + \frac{K_d \rho}{\theta f_{sorp}} \quad (6.5)$$

där f_{sorp} är andelen av jordvolymen som är tillgänglig för sorption. Om vi i det aktuella fallet antar att sorption endast sker i sandlagret så blir värdet på $f_{sorp} = 2/0,2 = 10$. Detta innebär att den effektiva fördröjningsfaktorn bara en tiondel av den som beräknas med ekvation 6.1.

Ett alternativt sätt är att beräkna transporten med en modell som tar hänsyn till att endast en del av vattnet i jorden är att betrakta som mobilt. Denna typ av modeller kan på olika sätt beräkna utbytet av förorening mellan den mobila och den immobila fasen. Ett sätt att göra detta är att inkludera ytterligare en term i advektions-dispersionsekvationen som beskriver det diffusiva utbytet mellan den mobila och den immobila vattenfasen. I det exempel som beskrivs i figur 6.7 kan metaller som transporteras i sandskiktet genom diffusion ta sig in i de omgivande siltlagren. Om diffusiviteten är stor eller om sorptionen i siltlagret är kraftig kan detta ha en väsentlig inverkan på när genombrott av en metall sker. I figur 6.9 redovisas beräkningar för fall där transport endast sker i sandlagret (röd heldragen linje), om diffusion kan ske in i siltlagret (effektiv diffusivitet antas vara $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) med låg sorption $0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$ (blå heldragen linje), måttlig sorption, $K_d = 0,05 \text{ m}^3/\text{kg}$ (grön streckad linje), respektive stark sorption, $K_d = 0,5 \text{ m}^3/\text{kg}$ (lila punktstreckad linje). I figuren visas också det genombrott som beräknas om hela akviferen antas vara homogen.



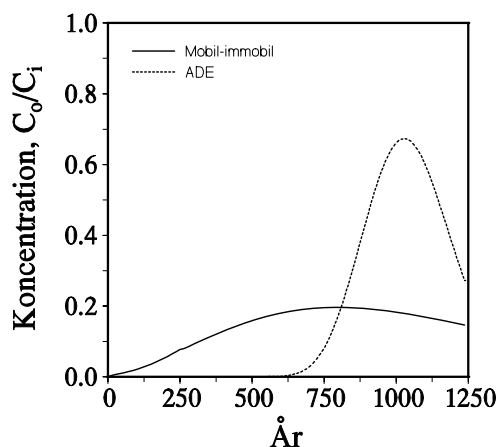
Figur 6.9 Genombrottskurvor för fallet med medelvärdet över hela formationen respektive med transport endast i sandlagret samt för fall där diffusion antas ske från sandlager till immobilt vatten i silten.

Exemplet visar att diffusion kan in i zoner med immobilt vatten kan i vissa fall vara en betydelsefull mekanism för att fördröja utsläpp av föroreningar. I samtliga de beräknade fallen startar utsläppet tidigare än vad som gäller för det fall när formationen antas vara homogen.

Nedan ges ytterligare ett exempel på preferentiellt flöde som illustrerar transport av en metall med grundvattenflöde till en recipient i sprickig morän. Olika modellansatser har utvecklats för att beskriva effekter av sprickflöde på ämnes-transport. I detta exempel används en analytisk lösning av den s.k. 'mobil-immobila' advektions-dispersionsekvationen som återfinns i datorprogrammet STANMOD. Programmet STANMOD delar porsystemet i en mobil fas (som beskrivs med advektions-dispersionsekvationen) och en immobil (orörlig) fas som bara lagrar ämnet genom utbyte med den rörliga fasen. Utbytet styrs av diffusion och storleken på denna avgörs av en empirisk utbyteskoefficient. Parametrarna i STANMOD sattes till följande värden:

- Dispersivitet = 1 m
- 'Darcy' flödes hastigheten = 2 m år⁻¹
- Vattenhalten (= totalporositet) = 0,25 m³ m⁻³
- Den 'mobila' vattenhalten (sprickporositet) = 0,02 m³ m⁻³
- Volymvikten = 1,8 g cm⁻³
- Linjär sorptionskonstant (K_d) = 10 cm³ g⁻¹
- Utbyteskoefficienten = 0,12 år⁻¹

Vidare antas att de adsorberande grupperna på partikelytorna fördelar sig mellan de två porsystemen på samma sätt som vattnet (dvs. 8% i sprickorna). Figur 6.10 nedan visar genombrottskurvorna som fås med och utan 'sprickflöde' efter en hundra meter lång transportsträcka i grundvattnet med en input 'puls' (= källan) av koncentration 1 som varar i 250 år.



Figur 6.10. Simulerade genombrottskurvor med olika antaganden om flöde genom sprickor (se texten).

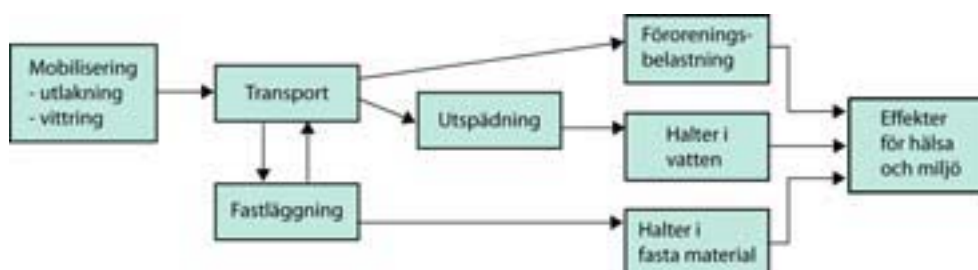
Figur 6.10 visar att föroreningen, som utan sprickflöde skulle ta mer än 750 år för att nå recipienten, får ett snabbt genombrott efter några få år, även om de koncentrationerna som uppnås blir lägre eftersom input 'pulsens' blir mer 'utsmetad' av den extra dispersionen som uppstår p.g.a. av utbytet med den immobila fasen.

6.4 Sammanfattning

Den tid det tar för föroreningar att transporteras i marken påverkas kraftigt av de processer som orsakar fastläggning och fördröjning på det fasta materialet. Fördröjning har också stor inverkan på de maximala utsläpp som kan ske, speciellt för fall där utsläppets utsträckning i tiden är liten. Olika modeller finns som kan uppskatta fastläggning och fördröjning. Markens inhomogena struktur gör dock att de teoretiska beräkningarna i många fall blir mycket osäkra. Vid beräkningar av transport i jordar är det viktigt att ta hänsyn till att endast en del av den totala mängden jord är tillgänglig för sorption. Detta kan bero på att jorden innehåller stora partiklar där en stor del av sorptionskapaciteten är knuten till inre ytor som endast långsamt blir tillgänglig genom sorption men också beroende på att strömningen sker längs med preferentiella flödesvägar (sprickor, kanaler) och att utbytet mellan de delar av jorden där vatten strömmar och de övriga delarna är långsamt. Vid simuleringar med advektions-dispersionsmodellen kan fördröjningsfaktorn justeras för att kompensera för den begränsade sorptionskapaciteten, men även andra mer komplicerat uppbyggda modeller finns som även beräknar utbytet mellan delar av jorden med mobilt respektive immobilt vatten.

7 Kravspecifikation – vad är en bra spridningsmodell?

För att kunna uppskatta spridning från ett förorenade områden krävs att en lång rad processer ska kunna beskrivas på ett ”tillräckligt bra” sätt. Med begreppet ”tillräckligt bra” menas att kraven på modellen skall vara anpassade till de frågeställningar som man i första hand vill besvara, nämligen risken att spridning från det förorenade området leder till oönskade konsekvenser för hälsa och miljö i omgivningen. Som det knappast undgått läsaren så finns det en rad olika processer som är aktiva vid spridning från förorenade områden. Deras relativa betydelse varierar kraftigt beroende på typ av förorening, typ av markförhållanden, tidsskala, etc. För många av processerna saknas bra modellbeskrivningar eller så är viktiga indata komplicerade att mäta och därför inte tillgängliga. Förutsättningar och förhållanden kan dessutom ändras under de långa tidsskalor som bör beaktas. Trots dessa svårigheter finns det möjlighet att göra kvantitativa uppskattningar av spridning från förorenade områden samt även göra uppskattningar av hur spridningen kan förändras i en framtid. Möjligheterna att direkt validera beräkningsresultat är dock mycket begränsade, ofta kan endast delprocesser valideras i direkta experiment. Däremot kan mer allmän kunskap om metallers fördelning i miljön ge värdefull insikt om hur de olika processerna fungerar tillsammans, t.ex. genom studier av spridning av metaller från jordhorisonter med naturligt förhöjda halter.



Figur 7.1 Schematisk beskrivning av beräkningsmetodik för spridning från förorenade områden.

En beräkningsmetodik för att bedöma risker för spridning skall kunna hantera en rad olika steg, se figur 7.1. Dessa steg kan inkorporeras i en enda enskild modell, men beräkningsstegen kan även delas upp på olika delmodeller. Det är svårt att konstruera en generell modell som är anpassad till alla upptänkliga situationer utan valet av beräkningsmetod och modell blir avhängigt av problemets natur. I vissa situationer är det relevant att lägga stor tonvikt på att beskriva mobiliseringsprocesserna, medan i andra fall kan det vara transportprocesserna som är styrande och att modellen för att beskriva dessa därför bör vara mer detaljerad.

Generellt bör följande moment ingå i en bra metodik/modell för beräkning av spridning från förorenade områden:

- Mobilisering från förorenade områden bör beskrivas som en tidsberoende process. I många fall kan resultat från lakteter användas för att bedöma förändringar i källtermen. Det är dock viktigt att lakteter beskriver mobiliseringen under kort tid under artificiella förhållanden. Därför måste resultatet av lakteter utvärderas och kritiskt granskas. I utvärderingen ingår en kemisk tolkning av utlakningsförloppet. I avsnitt 4.2 beskrivs ett antal speciella fall när man skall vara extra försiktig vid tolkning av lakteter. I många fall är det väsentligt att utreda hur mobiliseringen kan påverkas av förändringar i yttre betingelser (förändrad vattenföring, förändrad kemi). För att kunna göra detta bör de grundläggande processerna kunna beskrivas på ett sådant sätt att effekten av förändringar kan simuleras.
- Transport av föroreningar i mark- och grundvatten bör modelleras på ett sådant sätt att heterogeniteter i vattenflöden och begränsningar i sorptionskapacitet kan beskrivas. Modellen bör även kunna ta hänsyn till effekten av löst organiskt kol.
- Sorption förutses i de flesta fall kunna beskrivas med K_d -värden. Utbyggda Freundlichekvationer kan vara ett verktyg för att uppskatta K_d -värden för spridningen i ytliga jordlager. För spridning i djupare jordlager saknas idag bra metoder att uppskatta K_d -värden. Generellt bör K_d -värden väljas försiktigt med hänsyn till att den sorptionskapacitet som är tillgänglig är begränsad.
- De modeller som används för att uppskatta transport är i många fall mycket känsliga för de data som används för att beskriva flödesfördelning och sorptionskapaciteten. Även små ändringar av sorptionskapaciteten kan ge stora effekter på när utsläpp kan förväntas och hur stort det kan bli. Det bör också betonas att kunskapen om storskalig transport av metaller i jordar och i synnerhet över tidsperioder längre än enstaka år är mycket begränsad. Modeller för föroreningstransport bör därför tillämpas med stor försiktighet för att inte riskera att underskatta eventuella utsläpp.

8 Framtida forskningsbehov

Under utarbetandet av den här rapporten har vi kunnat konstatera följande:

- Det är i stora delar okänt vilka sorptionsegenskaperna är för djupare liggande jordlager i grundvattenzonen och i bergmaterial. Det saknas till exempel kvantitativa analyser av halt organiskt material och av järn-oxider, faktorer som sannolikt är viktiga för metallers K_d -värden, samt detaljerade analyser av hur viktiga bergartsbildande mineral som t.ex. biotit och klorit är för sorptionen. Dessutom finns mycket få experimentellt bestämda K_d -värden från sådana miljöer.
- Markkemin för flera metaller är dåligt känd, t.ex. för miljömässigt relevanta ämnen som Ag, Ba, Mo, Sb och Sn. Därför saknas idag också tillförlitliga spridningsparametrar för dessa ämnen.
- I många fall är samspelet mellan metaller och andra vanliga ämnen i mark (t.ex. aluminium och kalcium) dåligt känd. Bättre kunskap behövs om konkurrens mellan ämnen av samma laddning, och om andra typer av interaktioner mellan ämnen av motsatt laddning (t.ex. elektrostatik och bildandet av ternära komplex), för att förbättra sorptionsmodellerna.
- Även om det finns termodynamiskt baserade modeller som kan simulera metallers löslighet inom en storleksordning, åtminstone för ythorisonter i mark, finns ännu inga användarvänliga program där man kan använda s.k. multiytmodeller och ytkomplexmodeller.
- Redoxförhållandena är viktiga för flera ämnens uppträdande, t.ex. för krom och arsenik. Ännu saknas kunskap om hur man bäst ska behandla redoxstillståndet i spridningsmodeller – ett problem är att koncentrationen av redoxpar sällan är vid termodynamisk jämvikt.

Det finns förstås många andra angelägna forskningsinsatser som kan göras på området, men vi har valt att begränsa oss till de vi tror är de viktigaste.

9 Referenser

- Alcacio, T.E., Hesterberg, D., Chou, D.W., Martin, J.D., Beauchemin, S. & Sayers, D.E. (2001). Molecular-scale characteristics of Cu(II) bonding in goethite-humate complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1355-1366.
- Andersen, M.K., Refsgaard, A., Raulund-Rasmussen, K., Strobel, B.W. & Hansen, H.C.B. (2002). Content, distribution and solubility of cadmium in arable and forest soils. *Soil Science Society of America Journal* 66, 1829-1835.
- Andersen, M.K., Raulund-Rasmussen, K., Strobel, B.W. & Hansen, H.C.B. (2004). The effects of tree species and site on the solubility of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in soils. *Water Air Soil Pollution* 154, 357-370.
- Bergholm, J. & Dryler, K. (1989). *Studier av fixeringen av arsenik i jord samt rörligheten av arsenik, koppar och krom i CCA-förorenade jordar*. Meddelande 161, Svenska Träskyddsföreningen, Stockholm.
- Berggren Kleja, D., Elert, M., Gustafsson, J.P., Jarvis, N. & Norrström, A.C. (2006). *Metallers mobilitet i mark*. Naturvårdsverket Rapport 5536, Stockholm.
- Bergkvist, P. & Jarvis, N. (2004). Modeling organic carbon dynamics and cadmium fate in long-term sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality* 33, 181-191.
- Bergkvist, P., Jarvis, N., Rapp, L. & Eriksson, J. (2005). *Critical load of cadmium on arable soils in Sweden*. Report Emergo 2005:4, Department of Soil Sciences, SLU, Uppsala.
- Berglund S & Cvetkovic V (1996). Contaminant displacement in aquifers: Coupled effects of flow heterogeneity and nonlinear sorption, *Water Resources Research* 32(1), 23-32.
- Campbell, C.G., Garrido, F., Illera, V. & García-Gonzalez, M.T. (2006). Transport of Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with phosphogypsum, sugar foam and phosphoric rock. *Applied Geochemistry* 21, 1030-1043.
- Carbol, P. & Engkvist, I. (1997). *Compilation of radionuclide sorption coefficients for safety assessments*. SKB R-97-13, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Carlson, C., Dalla Valle, M. & Marcomini, A. (2004). Regression models to predict water-soil heavy metals partition coefficients in risk assessment studies. *Environmental Pollution* 127, 109-115.
- Crawford, J. (2006). *Modelling in support of bedrock transport property assessment. Preliminary site description Laxemar subarea – version 1.2*. R-06-28, Svensk Kärnbränslehantering AB.

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

Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L. & Comans, R.N.J. (2004). Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study. *Environmental Science and Technology* 38, 4390-4395.

Dzombak, D.A. & Morel, F.M.M. 1990. *Surface complexation modeling*. Wiley & Sons, New York.

Elert, M., Fanger, G., Höglund, L.O., Jones, C., Suér, P., Wadstein, E., Bjerre-Hansen, J. & Groen, C. (2006). *Lakter för riskbedömning av förorenade områden*. Naturvårdsverket Rapport 5535, Stockholm.

Elzinga, E.J., van Grinsven, J.J.M. & Swartjes, F.A. (1999). General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. *European Journal of Soil Science* 50, 139-149.

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

Gustafsson, J.P. (2006): Arsenate adsorption to soils: Modelling the competition from humic substances. *Geoderma* 136(1-2), 320-330.

Gustafsson, J.P. & Bhattacharya, P. (2007): Geochemical modelling of arsenic adsorption to oxide surfaces. In: *Arsenic in soil and groundwater environment* (eds. P. Bhattacharya, A.B. Mukherjee, J. Bundschuh, R. Zevenhoven & R.H. Loeppert). Elsevier, under tryckning.

Gustafsson, J.P. & Berggren Kleja, D. (2005). Modeling salt-dependent proton binding by organic soils with the NICA-Donnan and Stockholm Humic models. *Environmental Science and Technology* 39, 5372-5377.

Gustafsson, J.P. & Jacks, G. (1995). Arsenic geochemistry in forested soil profiles as revealed by solid-phase studies. *Applied Geochemistry* 10, 307-315.

Gustafsson, J.P., Persson, I., Berggren Kleja, D. & van Schaik, J.W.J. (2007). Binding of iron(III) to organic soils: EXAFS spectroscopy and chemical equilibrium modeling. *Environmental Science and Technology* 41, 1232-1237.

Gustafsson, L.G., Refsgaard, A. & Sabel, U. (2006). *Datormodeller för förorenings-spridning, fas 1*. Naturvårdsverket Rapport 5534, Stockholm.

Gustafsson, L.G. & Refsgaard, A. (2007). *Datormodeller för förorenings-spridning, fas 2*. Naturvårdsverket Rapport 5676, Stockholm.

Helldén, J., Juvonen, B., Liljedahl, T., Broms, S. & Wiklund, U. (2006). *Åtgärds-lösningar – erfarenheter och tillgängliga metoder*. Naturvårdsverket Rapport 5637, Stockholm.

- Horn, A.L. (2003). *Beiträge zur Parametrisierung und Validatierung erweiterter Freundlich-Isothermen für die Beschreibung der Sorption von Cd, Zn, Ni und Cu im Boden*. Doktorsavhandling, Justus-Liebig-Universität Giessen, Tyskland.
- Impelliteri, C.A. (2005). Effects of pH and phosphate on metal distribution with emphasis on As speciation and mobilization in soils from a lead smelting site. *Science of the Total Environment* 345, 175-190.
- Jansson, G. (2002). *Cadmium in arable crops. The influence of soil factors and liming*. Doktorsavhandling, Inst. f. markvetenskap, SLU, Uppsala.
- Jones, C., Allard, A.S., Bengtsson, B.E., Gilek, M. & Gunnarsson, J. (2006). *Förbättrade miljöriskbedömningar*. Naturvårdsverket Rapport 5538, Stockholm.
- Jury W.A & Roth, K. (1990). Transfer functions and solute movement through soil. Theory and applications. Birkhäuser.
- Jury W A & Wang Z. (2000). Unresolved problems in vadose zone hydrology and contaminant transport, *Dynamics of fluids in fractured rock*, vol. 122, pp. 67-72.
- Karlsson, T., Persson, P. & Skyllberg, U. (2005). Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy evidence for the complexation of cadmium by reduced sulfur groups in natural organic matter. *Environmental Science and Technology* 39, 3048-3055.
- Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Borkovec, M., Benedetti, M.F. & Avena, M. (1999). Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A* 151, 147-166.
- Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A. & Maurice, A. (2006). Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper and arsenic in soil. *Environmental Pollution* 144, 62-69.
- Linde, M., Öborn, I. & Gustafsson, J.P. (2007). Effects of changed soil conditions on the mobility of trace metals in moderately contaminated urban soils. *Water Air and Soil Pollution* 183, 69-83.
- Lofts, S. & Tipping, E. (1998). An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2609-2625.
- Lumsdon, D.G. (2004). Partitioning of organic carbon, aluminium and cadmium between solid and solution in soils: application of a mineral-humic particle additivity model. *European Journal of Soil Science* 55, 271-285.
- Lundin, L. (2003). Betydelsen av skogsbruksåtgärder för höga vattenflöden och översvämningar. *KSLA Tidskr.* 142(22), 15-22.
- Malmström, M.E., Docampo Cabaleiro, E. & Regenspurg, S. (2006). Modelling Ni(II) sorption in granitic groundwater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70(18), A387.

- McKinley, I.G. & Alexander, W.R. (1992). Constraints on the applicability of 'in-situ' distribution coefficient' values. *Journal of Environmental Radioactivity* 15, 19-34.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H. & Tipping, E. (2003). Generic NICA-Donnan model parameters for metal ion binding by humic substances. *Environmental Science and Technology* 37, 958-971.
- 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 contaminated soils in Sweden*. Rapport 4639, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket (1999). *Bedömningsgrunder för förorenade områden*. Rapport 4918, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket (2003). *Efterbehandling av förorenade områden. Kvalitetsmanual för användning och hantering av bidrag till efterbehandling och sanering*. Manual Efterbehandling, utgåva 1, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket (2005). *Beräkningsmodell för riktvärden för mark*. Remissversion. Naturvårdsverket, Stockholm.
- Neretnieks, I. (1980). Diffusion in the rock matrix: An important factor in radionuclide migration. *J. Geophys. Res.*, 85, 4379-4397.
- Payne, T.E., Edis, R., Fenton, B.R. & Waite, T.D. (2001) Comparison of laboratory uranium sorption data with 'in situ distribution coefficients' at the Koongarra uranium deposit, Northern Australia. *Journal of Environmental Radioactivity* 57, 35-55.
- Proce, C.J., Ritzi R.W., Dominic, D.F. & Dai, Z. (2004). Modeling multiscale heterogeneity and aquifer interconnectivity, *Ground Water* 42(5), 658-670.
- RVF (2002). *Bedömningsgrunder för förorenade massor*. RVF utveckling Rapport 02-09, Stockholm.
- Römkens, P.F.A.M., Groenenberg, J.E., Bonten, L.T.C., de Vries, W. & Bril, J. (2004). *Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions*. Alterra report 3005, Alterra, Wageningen, Nederländerna.
- Sauvé, S., Hendershot, W. & Allen, H.E. (2000). Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence of pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science and Technology* 34, 1125-1131.
- Schug, B., Hoss, T., Düring, R.A. & Gäth, S. (1999). Regionalization of sorption capacities for arsenic and cadmium. *Plant and Soil* 213, 181-187.

- Sherman, D.M. & Randall, S.R. (2003). Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4223-4230.
- Skylberg, U., Qian, J., Frech, W., Xia, K. & Bleam, W.F. (2003). Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution, and stream in a boreal forest catchment. *Biogeochemistry* 64, 53-76.
- Skylberg, U., Bloom, P.R., Qian, J., Lin, C.M. & Bleam, W.F. (2006). EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups. *Environmental Science and Technology* 40, 4174-4180.
- Sneddon, I.R., Orueetxebarria, M., Hodson, M.E., Schofield, P.F. & Valsami-Jones, E. (2006). Use of bone meal amendments to immobilize Pb, Zn and Cd in soil: A column leaching study. *Environmental Pollution* 144, 816-825.
- Strobel, B.W., Borggaard, O.K., Hansen, H.C.B., Andersen, M.K. & Raulund-Rasmussen, K. (2005). Dissolved organic carbon and decreasing pH mobilize cadmium and copper in soil. *European Journal of Soil Science* 56, 189-196.
- Swedlund, P.J. & Webster, J.G. (2001) Cu and Zn ternary complex formation with SO₄ on ferrihydrite and schwertmannite. *Applied Geochemistry* 16, 503-511.
- Tipping, E. (1998). Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry* 4, 3-48.
- Tipping, E. (2002). Cation binding by humic substances. Cambridge University Press.
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E. & Thornton, I. (2003). The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution* 125, 213-225.
- Weng, L.P., Temminghoff, E.J.M. & van Riemsdijk, W.H.. (2001). Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environmental Science and Technology* 35, 4436-4443.
- von Brömssen, M., Gunnemyr, L., Lindstrand, O. & Jonasson, S. (2006). *Modeller för spridning och transport av föroreningar, fas 1*. Naturvårdsverket Rapport 5541, Stockholm.

Bilaga 1

Ytkomplexmodeller och organiska komplexmodeller

Här presenterar vi den teoretiska bakgrunden till ytkomplexmodeller och organiska komplexmodeller. Som framgår av texten är modellerna ganska svåra att tränga in i om man inte har tillräckliga förkunskaper i fysikalisk kemi.

Ytkomplexmodeller

De flesta ytkomplexmodeller utgår från Langmuir-ekvationen för att beskriva adsorptionen. Langmuir-ekvationen, i sin ursprungliga form, är dock egentligen teoretiskt giltig endast för adsorption av oladdade gaser till oladdade ytor. För att göra en termodynamisk beskrivning av adsorptionen behöver vi också kunna modellera de elektrostatiske interaktionerna mellan adsorberande joner och oxidytan, och mellan hydroxylgrupperna på oxidytan. Det är här ytkomplexmodeller kommer in i bilden.

Ytkomplexmodellerna bygger på antagandet att adsorptionens fria energi kan delas upp i två komponenter, en kemisk (dvs strävan att bilda komplex), vilken benämns ΔG_{int} , och en elektrostatisk (dvs attraktionen mellan jonen och ytans laddning) ΔG_{coul} :

$$\Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_{\text{int}} + \Delta G_{\text{coul}} \quad (\text{B1.1})$$

Den fria energin för den elektrostatiske adsorptionskomponenten kan uttryckas som:

$$\Delta G_{\text{coul}} = \Delta Z F \psi \quad (\text{B1.2})$$

där ΔZ beskriver hur ytans laddning förändras p.g.a. adsorptionsreaktionen (är t.ex. -2, -1, 1 eller 2), F är Faradays konstant och ψ är potentialen (i V). Vi tar nu in Lewis' ekvation i sammanhanget, som är förbindelselänken mellan den fria energin för en reaktion och dess jämviktskonstant:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad (\text{B1.3})$$

Genom att kombinera ihop B1.2 och B1.3 så kan man komma fram till följande samband:

$$K^{\text{int}} = K e^{\frac{\Delta Z F \psi}{RT}} \quad (\text{B1.4})$$

, där K^{int} är en ursprunglig ("intrinsic") jämviktskonstant som är oberoende av ytladdningen. Innebörden av ψ beror på hur jonen i fråga binds; binds den ända in i

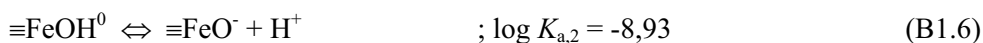
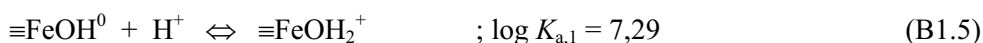
ytans plan, det s.k. *o*-planet, så är det ψ_o som gäller, medan ψ_d är den potential som är relevant vid adsorption något utanför ytans plan, i det s.k. *d*-planet. Termen $e^{\frac{\Delta ZF\psi}{RT}}$ är den elektrostatiska korrektionstermen (benämns ofta *Boltzmann*-termen), och den måste man ta hänsyn till vid beräkningar så snart som reaktionen innebär en laddningsförändring (dvs. när $\Delta Z \neq 0$). För att ha någon praktisk nytta av denna term så är det nödvändigt att använda samband som relaterar ytladdning till ytpotential och att relatera laddningsdensiteten på ytan till den molära koncentrationen adsorberade ytspecies. Det görs i de ytkomplexmodeller som beskrivs nedan.

YTKOMPLEXMODELLER FÖR ADSORPTION AV JONER TILL OXIDYTOR

Det finns flera olika ytkomplexmodeller som har använts för att beskriva, eller simulera, adsorption av joner till oxider. Skillnaderna mellan dem är främst vilken elektrostatisk modell som används för att beskriva sambandet mellan ytladdning och ytpotential. Man kan beskriva potentialgradienten nära en laddad yta med olika hög grad av detaljrikedom. Potentialgradienten beskriver den elektrostatiska potential (=”attraktion”) en laddad yta har som funktion av avståndet från ytan. Absolutvärdet för potentialen avtar med ökande avstånd eftersom joner av motsatt laddning attraheras till lösningen närmast ytan. Kärnan i alla modeller för beräkningen av potentialgradienten utgörs av den s.k. *Poisson-Boltzmann-teorin*. Vi går inte närmare in på denna här utan hänvisar till speciallitteraturen i fysikalisk ytkemi.

Den s.k. *Diffuse Layer Model (DLM)* är en enkelt uppbyggd ytkomplexmodell. I DLM beräknas potentialgradienten utan att hänsyn tas till något *Stern-skikt*. Ett Stern-skikt är ett mycket tunt skikt precis i närheten av en yta, där man tänker sig att potentialgradienten kan beräknas från antagandet att ytan där betar sig som en plattkondensator. Vidare kan ytkomplex kan bindas endast till *o*-planet i DLM. De enklaste ytkomplexmodellerna där ett Stern-skikt finns inkluderat är *Constant Capacitance Model (CCM)* och *Basic Stern Model (BSM)*. Vidare kan Stern-skiktet delas upp i ett yttre och ett inre skikt, vilket resulterar i *Three Plane Model (TPM)*, där ytkomplex kan bindas i tre olika plan, *o*-, *b*-, och *d*-planen. Nedan så jämför vi DLM och TPM i hur de beskriver adsorption av arsenat till järnoxiden ferrihydrit som blandats upp i en suspension med vatten.

Till att börja med: för att kunna beskriva arsenatadsorption till ferrihydrit, så måste vi beskriva syrabasegenskaperna för ferrihydriten. För ferrihydrit är *Point of Zero Charge (PZC)* ungefär 8,1 (dvs. detta är den punkt längs pH-skalan där antalet positiva laddningar på ytan är lika många som antalet negativa). I DLM använder man två olika reaktioner för att beskriva syrabasegenskaperna, vilka tillsammans resulterar i $PZC = 8,1$:



Av detta skäl benämns DLM som en 2-pK-modell, eftersom den använder två konstanter för att beskriva syrabaskemin för ferrihydrit. I dessa reaktioner inkluderar $\log K_{a,1}$ och $\log K_{a,2}$ även elektrostatiske korrektionstermer; som exempel kan vi se på hur $\log K_{a,1}$ definieras:

$$K_{a,1} = \frac{[\equiv \text{FeOH}_2^+]}{[\equiv \text{FeOH}^0] \{ \text{H}^+ \}} \cdot e^{\frac{1 \cdot F \Psi_o}{RT}} \quad (\text{B1.7})$$

Här står $[\equiv \text{FeOH}_2^+]$ och $[\equiv \text{FeO}^-]$ för koncentrationerna $\equiv \text{FeOH}_2^+$ resp. $\equiv \text{FeO}^-$ i vår suspension med ferrihydrit (enligt konvention så är aktiviteten för species i adsorberad fas lika med dess koncentration), och eftersom $\Delta Z = 1$ kommer Boltzmann-termen att bli $e^{\frac{1 \cdot F \Psi_o}{RT}}$.

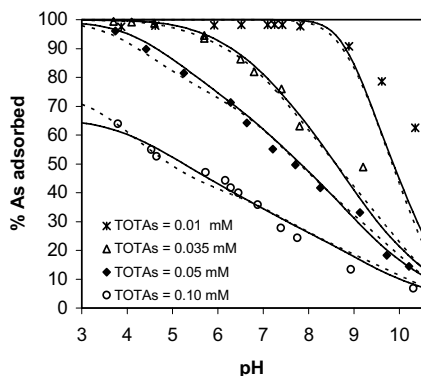
Även om ytkomplexreaktioner kan beskrivas på detta sätt, så är det betydligt mer överskådligt att använda sig av en s.k. speciestabell. Tabell B1.1 visar speciestabellen för de två syrabasreaktioner vi beskrivit ovan, och för de fyra ytkomplexreaktioner som behövs för att beskriva arsenatadsorption i DLM. I Figur B1.1 visar vi anpassningen av DLM för uppmätta data för adsorption av arsenat i en ferrihydritsuspension, då vi antar att ferrihydriten har en specifik yta på 600 m²/g, och en gruppdensitet (täthet av adsorberande ytgrupper) på 2,31 grupper per nanometer (dessa värden brukar man anta för ferrihydrit i DLM).

Tabell B1.1. Speciestabell för adsorptionsreaktioner i DLM^a

Species	P_o^b	$\equiv \text{FeOH}$	H^+	AsO_4^{3-}	$\log K$
$\equiv \text{FeOH}_2^+$	1	1	1	0	7,29
$\equiv \text{FeO}^-$	-1	1	-1	0	-8,93
$\equiv \text{FeH}_2\text{AsO}_4^0$	0	1	3	1	30,98
$\equiv \text{FeHAsO}_4^-$	-1	1	2	1	25,84
$\equiv \text{FeAsO}_4^{2-}$	-2	1	1	1	19,50
$\equiv \text{FeOHAsO}_4^{3-}$	-3	1	0	1	11,92

^aVattenmolekyler är inte inkluderade i denna speciestabell

^b $P_o = \exp(-F\Psi_o/RT)$, där F är Faradays konstant, Ψ_o är den elektrostatiske potentialen i o -planet, R är den allmänna gaskonstanten och T är den absoluta temperaturen.



Figur B1.1. Procentuell adsorption av AsO_4 till ferrihydrit som funktion av pH. Linjerna är anpassningar med DLM (heldragna linjer) och med TPM (streckade linjer). Reaktionen och konstanter för modellerna visas i Tabell B1.1 och Tabell B1.2. Bakgrunds elektrolyten var 0,01 M NaClO_4 och suspensionen bestod av 0,03 g/L ferrihydrit.

För att beskriva arsenatadsorptionen med TPM, behöver vi endast en enda syrabasreaktion (TPM är därför en 1-pK-modell), men vi behöver även två jonparsreaktioner och tre yt komplexreaktioner. Det har visat sig att man i TPM kan använda reaktioner som är i bättre överensstämmelse med det som är känt om oxidytornas fysikaliska kemi. Vi använder följande syrabasreaktion för enkelkoordinerade FeOH-grupper:



I vår modell tar vi för enkelhetens skull inte hänsyn till trippelkoordinerade $\equiv\text{Fe}_3\text{O}$ -grupper, även om de kan finnas i ferrihydrit likaväl som de finns i goethit. Vi behöver dessutom ha ett par reaktioner som beskriver adsorption av elektrolytjonerna Na^+ och ClO_4^- till d -planet, dvs. det diffusa skiktets inre begränsning. Det behövs två stycken bidentatkomplex i modellen för att korrekt beskriva arsenatadsorptionen (se Figur B1.1). Dessutom, för att modellen ska fungera korrekt behövs det även ett tredje monodentatkomplex i modellen som blir av viss betydelse vid mycket låga pH-värden. I Tabell B1.2 kan man notera att en extra korrektionsfaktor ρAN_s behövs för att korrigera bidentatkomplexkonstanterna. Detta har att göra med att konstanterna egentligen är definierade på basis av molära fraktioner och inte av molära koncentrationer (den här korrektionen görs automatiskt när ett kemiskt jämviktsprogram som t.ex. Visual MINTEQ används för beräkningar). Anpassningen av TPM till uppmätta adsorptionsdata demonstreras i Figur B1.1, med antagandena att den specifika ytan är $750 \text{ m}^2/\text{g}$, att Stern-skiktets sammantagna kapacitans är $1,03 \text{ C}/\text{m}^2$, och att gruppdensiteten är 4 grupper per nm.

Tabell B1.2. Speciestabell för adsorptionsreaktioner i TPM^a.

Species	P_o^b	P_b^b	P_d^b	$\equiv\text{FeOH}$	H^+	Na^+	ClO_4^-	AsO_4^{3-}	$\log K$
$\equiv\text{FeOH}_2^{+0.5}$	1	0	0	1	1	0	0	0	8,1
$\equiv\text{FeOH}^{-0.5}\text{-Na}^+$	0	0	1	1	0	1	0	0	-0,4
$\equiv\text{FeOH}_2^{+0.5}\text{-ClO}_4^-$	1	0	-1	1	1	0	1	0	6,5
$\equiv\text{FeOAsO}_3\text{H}_2^{-0.5}$	0,5	-0,5	0	1	3	0	0	1	30,72
$(\equiv\text{Fe})_2\text{O}_2\text{AsOOH}^-$	1	-1	0	2	3	0	0	1	$34,22 - \log(\rho AN_s)^c$
$(\equiv\text{Fe})_2\text{O}_2\text{AsO}_2^{-2}$	0,5	-1,5	0	2	2	0	0	1	$27,77 - \log(\rho AN_s)$

^aVattenmolekyler är inte inkluderade i denna speciestabell

^b $P_o = \exp(-F\Psi_o/RT)$, $P_b = \exp(-F\Psi_b/RT)$, och $P_d = \exp(-F\Psi_d/RT)$, där F är Faradays konstant, Ψ_o , Ψ_b och Ψ_d är elektriska potentialer i o -, b - och d -planen, R är den allmänna gaskonstanten och T den absoluta temperaturen.

^c ρ är suspensionens partikeldensitet (g l^{-1}), A är den specifika ytan ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), och N_s är densiteten av enkelkoordinerade FeOH-grupper (här i mol m^{-2}).

Det är tydligt från Figur B1.1 att båda modellerna kan ge goda anpassningar till uppmätta data. Dock, när man betraktar mer komplicerade system där konkurrerande joner finns närvarande, är TPM antagligen ett bättre val. Nackdelen med TPM är (som vanligt för mer komplicerade modellbeskrivningar) dess större mängd justerbara parametrar som måste optimeras eller uppskattas.

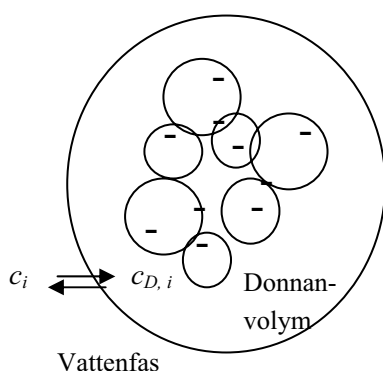
Idag används ytkomplexmodeller för oxidtytor mest inom forskningen. Det finns tyvärr fortfarande osäkerheter i hur man ska tillämpa dem för att beskriva bindning av ämnen i mark. Vissa parametrar, som t.ex. det totala antalet adsorberrande ytgrupper på oxider, är svåra att uppskatta. En annan svårighet är hur man på ett någorlunda enkelt sätt ska kunna beskriva adsorptionen av humusämnen till oxider, vilket är en process som interagerar med andra adsorptionsreaktioner.

Modeller för organisk komplexbildning

En annan kategori komplexmodeller är de som kan användas för att simulera adsorption av katjoner (som t.ex. tungmetaller) till humusämnen. Humusämnena kan föreligga antingen i löst form (som DOC) eller som fasta partiklar i mark och sediment, varför det kan vara missvisande att inkludera denna typ av modeller under ytkomplexmodellerna. Dock, precis som för ytkomplexmodellerna ovan, försöker man i de organiska komplexmodellerna att förena kemiska och fysikaliska aspekter av komplexbildningen. I detta kapitel beskrivs en modell i detalj, den s.k. *NICA-Donnan*-modellen. Två andra modeller, *Stockholm Humic Model (SHM)* och *WHAM 6*, beskrivs också, fast mer kortfattat. En mer omfattande bakgrund till WHAM-modellerna, vilken samtidigt är en bra och genomgripande introduktion till mekanismer och modeller för organisk komplexbildning, är Tipping (2002).

Innan vi ger oss in på detaljerade beskrivningar av dessa modeller så bör vi kanske ställa oss frågan varför överhuvud taget ska bry oss om dem. Det finns två skäl till detta:

1. Den toxikologiska effekten av tungmetaller i hög grad på vilken förekomstform (speciering) de har i vattenfasen. Organiskt komplexbundna metaller är oftast betydligt mindre toxiska än när metallerna förekommer som fria joner. Naturligtvis kan man utföra toxicitetstester för att direkt utvärdera toxiciteten, men dessa tester är ofta dyrbara och arbetskrävande. Det finns även metoder för att analytiskt uppskatta specieringen för att fastställa andelen fria joner i ett prov (DGT är ett exempel på en sådan metod), men dessa metoder är även de dyrbara. Simuleringsverktyg som de organiska komplexmodeller som beskrivs nedan är mycket billigare att använda (om de används korrekt). De kan också användas för scenarier; till exempel, vad händer om pH sjunker en halv enhet?
2. Eftersom organiskt material i fast fas ofta är den enskilt viktigaste adsorberrande ytan i jordar, så kommer upplösning av tungmetaller från t.ex. förorenad mark vara beroende av jämviktsreaktioner med markens organiska material. Därför, för att bättre förstå och uppskatta den potentiella risken för utlakning av metaller, så kan man använda organiska komplexmodeller.



Figur B1.2. Donnan-modellen. Lösningen i omedelbar kontakt med humusaggregaten utgör den s.k. Donnan-fasen eller Donnan-volymen, där motjoner som balanserar humusens negativa laddningar finns. Donnanjämvikten relaterar koncentrationen av det lösta ämnet i i vattenfasen, c_i , till dess koncentration i Donnan-fasen, $c_{D,i}$.

NICA-DONNANMODELLEN

NICA-Donnanmodellen är egentligen en kombination av två modeller: (i) den så kallade NICA-modellen, som är en komplicerat uppbyggd empirisk adsorptions-ekvation som bygger på Langmuir-Freundlich-ekvationen (Tabell 3.1), och (ii) den s.k. Donnan-modellen som tar hänsyn till den elektrostatiska komponenten av komplexbildningen. I Figur B1.2 visas hur Donnan-modellen beskriver ett aggregat med humusämnen tillsammans med det omgivande vattnet. Den negativa laddningen hos humusämnena ger upphov till attraktion av motjoner, vilka ackumuleras i närheten av molekylerna, inuti den s.k. *Donnan-fasen*. Volymen hos Donnan-fasen beskrivs av följande uttryck:

$$\log V_D = b(1 - \log I) - 1 \quad (\text{B1.9})$$

, där V_D är volymen hos Donnan-fasen (L/kg), I är jonstyrkan (M), och b är en empirisk parameter som beskriver hur Donnan-volymen förändras med jonstyrkan.

Värdet på b behandlas som en justerbar parameter som kan vara olika för olika organiska prover; b kan optimeras från syrabastitreringar vid olika jonstrykor. All laddning hos humusämnenen, q (i mol_c/kg), antas vara helt neutraliserad av motjoner inuti Donnan-volymen. Detta leder till följande uttryck för laddningsvillkoret:

$$\frac{q}{V_D} + \sum_i z_i (c_{D_i} - c_i) = 0 \quad (\text{B1.10})$$

, där c_{D_i} är koncentrationen av komponent i med laddningen z_i i Donnan-volymen, medan c_i är dess koncentration i vattenfasen (den koncentrationen är vanligen betydligt lägre). Dessutom antas följande samband mellan c_{D_i} och c_i :

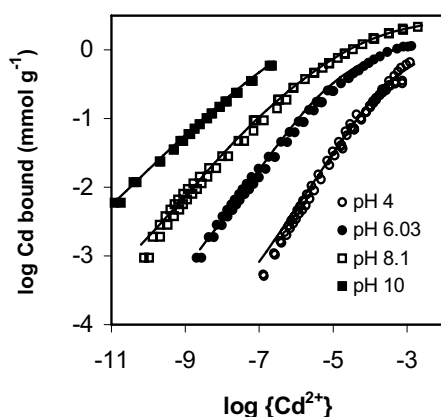
$$c_{D_i} = \chi^{z_i} c_i \quad (\text{B1.11})$$

, där χ är en Boltzmann-term som inkluderar en Donnan-potential; dock behöver den senare inte beräknas för att lösa ekvationssystemet med avseende på Q_i och c_{D_i} i de övriga ekvationerna. Slutligen behöver vi också den ekvation som utgör NICA-delen av modellen; den formuleras så här (gäller för en typ av ytgrupp):

$$Q_i = \frac{n_i}{n_{\text{ref}}} \cdot Q_{\text{max,ref}} \cdot \frac{(\tilde{K}_i \cdot c_{D,i})^{n_i}}{\sum_i (\tilde{K}_i \cdot c_{D,i})^{n_i}} \cdot \frac{\left\{ \sum_i (\tilde{K}_i \cdot c_{D,i})^{n_i} \right\}^p}{1 + \left\{ \sum_i (\tilde{K}_i \cdot c_{D,i})^{n_i} \right\}^p} \quad (\text{B1.12})$$

, där Q_i är den mängd av komponent i som komplexbundits, n_i är en icke-idealitetsparameter giltig för komponent i , n_{ref} är icke-idealitetsparametern för referensspeciet (vanligen H^+), $Q_{\text{max,ref}}$ är adsorptionsmaximumet för referensspeciet, \tilde{K}_i är NICA-adsorptionskonstanten för komponent i , $c_{D,i}$ är koncentrationen av komponenten i Donnan-fasen, och p är en icke-idealitetsparameter för själva ytgruppen. Vanligen används NICA-Donnanmodellen för två ytgrupper, en karboxylgrupp och en fenolgrupp, var och en med sina egna parametrar men med en gemensam Donnan-fas.

Ett exempel på tillämpningen av NICA-Donnanmodellen visas i Figur B1.3, där modellen anpassats för data för bindning av Cd till löst humussyra i ett laboratorieexperiment. Bindningen av Cd studerades vid fyra olika pH-värden, och jämviktsaktiviteten Cd^{2+} bestämdes med hjälp av jonselektiv elektrod. Modellanpassningarna gjordes med hjälp av de parametrar som visas i Tabell B1.3 och visas i figuren som heldragna linjer.



Figur B1.3. Bindning av kadmium till en ren torvhumussyra vid fyra olika pH-värden. De heldragna linjer är optimerade anpassningar av NICA-Donnanmodellen med de parametrar som listas i Tabell B1.3.

Tabell B1.3. Parametrar för NICA-Donnanmodellen optimerade för Cd-data i figur B1.3^a

Parameter	Ytgrupp 1 ("karboxyl")	Ytgrupp 2 ("fenol")
Q_{\max, H^+}	2,3 mmol g ⁻¹	4,32 mmol g ⁻¹
b (Donnanvolymparameter)		0,334
p	0,629	0,423
n_{H^+}	0,869	0,594
$\log K_{H^+}$	2,89	8,83
$n_{Cd^{2+}}$	0,797	0,498
$\log K_{Cd^{2+}}$	0,0	2,3

^a Från Kinniburgh et al. (1999).

Parametrar för NICA-Donnanmodellen har optimerats för många isolerade humus- och fulvosyror i laboratorieförsök, och vissa skillnader har man kunnat notera. Genom att beräkna viktade medelvärden för olika publicerade studier kunde Milne m.fl. (2003) presentera en lista på generiska modellparametrar, vilka rekommenderas i praktiska tillämpningar. Hittills har NICA-Donnanmodellen använts mest för att simulera metallers speciering i vattenprover; ännu så länge är den inte väl testad för simulering av speciering i hela jordar.

STOCKHOLM HUMIC MODEL OCH WHAM 6

WHAM är en serie av modeller som utvecklats av Ed Tipping och hans medarbetare i England, och den senaste versionen är WHAM 6 (Tipping, 1998). SHM kan ses som en variant av WHAM och utvecklades för att kunna användas i Visual MINTEQ (Gustafsson, 2001). WHAM och SHM har många likheter med ytkomplexmodeller för oxider. I både WHAM och SHM beskrivs humusämnenas syra-basegenskaper med följande typ av reaktioner:



, där R representerar en humusmolekyl, medan K_i är en ursprunglig jämviktskonstant vilken inkluderar en elektrostatisk korrektionsterm. Den elektrostatiska undermodellen skiljer sig åt en del mellan WHAM och SHM; vi beskriver inte den närmare här (se istället t.ex. Tipping, 1998; Gustafsson & Berggren Kleja, 2005).

I både WHAM och SHM används en serie jämviktskonstanter för att beskriva syrabasreaktionen. Så många som 8 olika ROH-grupper är definerade, var och en med olika värden för K_i . De 4 mest sura grupperna ($i = 1-4$) antas representera karboxylgrupper, medan de övriga 4 representerar fenolgrupper. Fyra konstanter ($\log K_A$, $\log K_B$, ΔpK_A och ΔpK_B) behövs för att definiera de 8 $\log K_i$ -värdena, enligt:

$$i = 1-4 \quad \log K_i = \log K_A - \frac{(2i-5)}{6} \Delta pK_A \quad (B1.14)$$

$$i = 5-8 \quad \log K_i = \log K_B - \frac{(2i-13)}{6} \Delta pK_B \quad (B1.15)$$

Fördelningen mellan antalet karboxyl- och fenolgrupper kan variera i modellerna beroende på typen av humusämne (dvs. om det är en humus- eller fulvosyra). I WHAM och SHM kan metaller bindas antingen som monodentat-; bidentat- eller tridentatkomplex (i SHM används tridentatkomplex dock endast för Fe^{3+}). Följande reaktioner beskriver monodentat- och bidentatkomplexbildning av Cd^{2+} i SHM:



För att förbättra beskrivningen av metallbindning i modellerna antas att varje ytgrupp är heterogen med avseende på bindningsstyrka så att ett litet antal grupper binder metaller mycket starkt medan ett stort antal grupper binder metaller svagare. I SHM används parametern ΔLK_2 för att modifiera komplexbildningskonstanterna enligt följande:

$$\log K_{Cdm,x} = \log K_{Cdm} + x \cdot \Delta LK_2, \quad x = 0, 1, 2 \quad (B1.18)$$

$$\log K_{Cdb,x} = \log K_{Cdb} + x \cdot \Delta LK_2, \quad x = 0, 1, 2 \quad (B1.19)$$

På så sätt delas varje ytgrupp in i tre olika undergrupper med olika bindningsstyrka för katjoner. Vanligen sätts x till 0 för 90,1 % av grupperna, till 1 för 9 % och till 2 för 0,9 %.

Precis som för NICA-Donnanmodellen har s.k. generiska parametrar bestämts för en ”medel-fulvosyra” och en ”medel-humussyra”, för både WHAM 6 och SHM. När man använder modellerna antar man vanligen att löst organiskt kol består mest av fulvosyra, medan humussyra endast finns bland fasta partiklar.

Bilaga 2

Länkar till datorprogram som nämns i rapporten

Programpaket med huvudsaklig inriktning mot transport och spridning

MACRO (SLU): <http://bgf.mv.slu.se/>

MikeSHE (DHI):

<http://www.dhigroup.com/Software/WaterResources/MIKESHE.aspx>

MODFLOW, RT3D (USGS m.fl.): <http://www.modflow.com>.

PEARL (Alterra, MNP, RIVM): <http://www.pearl.pesticidemodels.eu/>

PRZM (USEPA): <http://www.epa.gov/ceampubl/gwater/przm3/index.htm>

STANMOD (PC-Progress): http://www.pc-progress.cz/Fr_STANMOD.htm

Kemiska jämviktsprogram

Geochemist's Workbench, GWB (RockWare):

<http://www.rockware.com/catalog/pages/gwb.html>

PHREEQC (USGS): http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/

Visual MINTEQ (KTH): <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>

Modeller för spridning av metaller från mark till vatten

RAPPORT 5741

NATURVÅRDSVERKET
ISBN 91-620-5741-3
ISSN 0282-7298

Att förstå och kvantifiera metallers spridning i mark och grundvatten är en central del av riskbedömningen för förorenad mark. För att göra detta krävs kunskap om hur stor utlakningen av den aktuella metallen är från föroreningskällan samt hur den lokala hydrologin, geologin och geokemin påverkar spridningen till en näraliggande recipient genom bl.a. utspädning och fördröjning. Rapporten redovisar det befintliga kunskapsläget när det gäller modeller för spridning från föroreningskälla till recipient. Denna typ av modellering är viktig för den del av miljöriskbedömningen som handlar om att belysa den långsiktiga spridningen av oorganiska föroreningar till grundvatten, vattendrag, sjöar och hav.

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, SGI, SLU, SAKAB och Umeå Universitet.