

# Föroreningsspredning

Tillämpning och utvärdering  
av metoder

Huvudrapport

RAPPORT 5834 • DECEMBER 2008



Kunskapsprogrammet



# Föroreningsspredning - tillämpning och utvärdering av metoder

Mark Elert, Kemakta Konsult AB  
Karin Eliaeson, IVL Svenska Miljöinstitutet AB  
Johan Strandberg, IVL Svenska Miljöinstitutet AB  
Sara Nilsson, IVL Svenska Miljöinstitutet AB  
Ebba Wadstein, Statens Geotekniska Institut  
Anja Enell, Statens Geotekniska Institut  
Dan Berggren Kleja, Sveriges Lantbruksuniversitet  
Jon Petter Gustafsson, Kungliga Tekniska Högskolan

**Beställningar**

Ordertel: 08-505 933 40

Orderfax: 08-505 933 99

E-post: [natur@cm.se](mailto:natur@cm.se)

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

Internet: [www.naturvardsverket.se/bokhandeln](http://www.naturvardsverket.se/bokhandeln)

**Naturvårdsverket**

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

E-post: [natur@naturvardsverket.se](mailto:natur@naturvardsverket.se)

Postadress: Naturvårdsverket, SE-106 48 Stockholm

Internet: [www.naturvardsverket.se](http://www.naturvardsverket.se)

ISBN 978-91-620-5834-0.pdf

ISSN 0282-7298

Elektronisk publikation

© Naturvårdsverket 2008

Tryck: CM Gruppen AB  
Omslagsfoton: Mark Elert

# 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 ”Förorenings-spridning – tillämpning och utvärdering av metoder” som genomförts inom Hållbar sanering. I projektet har olika metoder för bedömning av lakning och förorenings-spridning testats och utvärderats genom att applicera dem på två förorenade områden.

Kemakta Konsult har varit projektledare och representanter från IVL Svenska Miljöinstitutet, KTH, Statens Geotekniska Institut (SGI) och Sveriges Lantbruksuniversitet (SLU) har deltagit i projektet.

Projektet redovisas genom en huvudrapport och två delrapporter enligt följande:

Förorenings-spridning – tillämpning och utvärdering av metoder –

- *Huvudrapport*. Författare har varit Mark Elert, Kemakta Konsult; Karin Eliaeson, IVL; Johan Strandberg, IVL; Sara Nilsson, IVL; Ebba Wadstein, SGI; Anja Enell, SGI; Dan Berggren Kleja, SLU och Jon Petter Gustafsson, KTH. Rapport 5834. ISBN 978-91-620-5834-0
- *Delrapport 1*. Rapport 5862. ISBN 978-91-620-5862-3
  - Del A*. Redovisning av fältarbete och analysresultat. Författare har varit Karin Eliaeson, IVL och Dan Berggren Kleja, SLU.
  - Del B*. Multivariatmodellering av mark-, lak- och grundvattendata. Författare har varit Karin Eliaeson, Sara Nilsson, Jonas Röttorp och Johan Strandberg, IVL.
- *Delrapport 2*. Utvärdering av metoder för uppskattning av lakning för organiska och oorganiska ämnen från förorenad jord. Författare har varit Anja Enell, Ebba Wadstein och David Bendz, SGI. Rapport 5863. ISBN 978-91-620-5863-0.

Delrapport 1A redovisar utfört fältarbete och analysresultat från jord-, mark- och grundvatten. Delrapport 1B utvärderar analysresultaten från jord, mark- och grundvatten samt resultaten från laktesterna med multivariatanalys. För detaljerad information om laktesterna genomförande och analysresultat hänvisas till delrapport 2. Huvudrapporten sammanfattar delrapporterna samt utvärderar hur väl teoretiska spridningsmodeller överensstämmer med erhållna faktiska resultat från markundersökningarna och laktesterna.

Tommy Hammar, Länsstyrelsen i Kalmar län, 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 i december 2008



# Innehåll

<b>SAMMANFATTNING</b>	<b>8</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>10</b>
<b>1 INLEDNING</b>	<b>11</b>
1.1 Bakgrund	11
1.2 Syfte	11
1.3 Omfattning	11
1.4 Undersökningsobjekt	12
1.4.1 Töllstorp, Gnosjö kommun	13
1.4.2 Grimstorp, Nässjö kommun	13
<b>2 FÄLTUNDERSÖKNINGAR</b>	<b>15</b>
2.1 Inledning	15
2.2 Provtagningsmetodik	15
2.3 Töllstorp, Gnosjö kommun	17
2.4 Grimstorp, Nässjö kommun	18
2.5 Resultat kemiska analyser på fältprover	20
2.5.1 Halter av oorganiska ämnen i jord	20
2.5.2 Halter oorganiska ämnen i markvatten och grundvatten	23
2.5.3 Halter organiska ämnen i jord och vatten	26
<b>3 LABORATORIEUNDERSÖKNINGAR</b>	<b>27</b>
3.1 Inledning	27
3.2 Mål och syfte med undersökningarna	29
3.3 Metodik	30
3.3.1 Val av testmetoder	30
3.3.2 Val av material	30
3.4 Resultat och utvärdering för utlakning av oorganiska ämnen	32
3.4.1 Initiala halter av oorganiska ämnen	32
3.4.2 Metodernas repeterbarhet	34
3.4.3 Lakbara halter med H <sub>2</sub> O i jämförelse med CaCl <sub>2</sub>	38
3.4.4 Variation mellan olika tester	40
3.4.5 pH-statiska tester och ANC/BNC	43
3.5 Resultat och utvärdering för utlakning av organiska ämnen (PAH)	45
3.5.1 Initiala halter av organiska ämnen	45
3.5.2 Metodernas repeterbarhet	46
3.5.3 Utlakade halter	47
3.5.4 Uppskattningar av $K_{OC}$	49
3.5.5 Förluster till utrustningens väggar	51
3.6 Slutsatser lakteter	52
3.6.1 Lakteter för oorganiska ämnen, ANC/BNC och pH-statiska tester	52

3.6.2	Lakteter för organiska lakteter (PAH)	53
<b>4</b>	<b>MULTIVARIAT STATISTISK UTVÄRDERING</b>	<b>54</b>
4.1	Inledning	54
4.2	Halter i jorden	55
4.3	Halter i markvatten och grundvatten	57
4.4	Jämförelse av mark- grundvatten och lakvåtskor	59
4.4.1	Överensstämmelse med grundvatten- och markvattenprover	63
4.4.2	Elementens respons på olika lakteter	65
4.4.3	Jämförelse av $K_d$ -värden mellan olika jordar	66
4.5	Slutsatser	66
<b>5</b>	<b>UTVÄRDERING AV KEMISKA FÖRHÅLLANDEN</b>	<b>68</b>
5.1	Inledning	68
5.2	Kemiska modeller för simulering av data från lakteter	69
5.2.1	Steg 1: Speciering av laktestdata	69
5.2.2	Steg 2: Test av multiytmodell	76
5.2.3	Prediktion av $K_d$ -värden med Sauvés modell	80
5.3	Utvärdering av fältdata med geokemisk modell	81
5.3.1	vilka former finns metallerna i mark- och grundvatten?	82
5.3.2	Tänkbara minerallösligheter i fält	83
5.4	Slutsatser	84
<b>6</b>	<b>UTVÄRDERING AV FÖRORENINGSSPRIDNING</b>	<b>86</b>
6.1	Inledning	86
6.2	Föroreningskälla och utlakning	86
6.2.1	Utlakning baserat på halten i det fasta materialet	87
6.2.2	Utlakning baserat på tolkning av lakförsök	88
6.2.3	Utvärdering av $K_d$ -värden för lakning	88
6.2.4	Val av $K_d$ -värde för en riskbedömning	91
6.2.5	Utvärdering av laktestdata	92
6.3	Transport i markskiktet	95
6.3.1	Transportmodell	95
6.3.2	Beräkningsförutsättningar	96
6.3.3	Resultat	96
6.4	Transport i grundvattenzonen	98
6.4.1	Transport med grundvattnet vid Töllstorp	98
6.4.2	Jämförelse med modell för riktvärden	100
6.4.3	Jämförelse med transportmodell	101
6.5	Slutsatser	102
<b>7</b>	<b>DISKUSSION OCH SLUTSATSER</b>	<b>104</b>
7.1	Kort sammanfattning av resultaten från projektet	104
7.1.1	Fältarbeten	104
7.1.2	Lakteter	105
7.1.3	Statistisk utvärdering	113

7.1.4	Kemisk utvärdering	115
7.1.5	Transport	116
7.2	De viktigaste och mest användbara resultaten	118
7.3	Vilka målgrupper resultaten riktar sig emot	120
7.4	Osäkerheter gällande resultat som framkommit inom projektet	120
7.5	Kunskapsbehov som har identifierats genom projektet	121
<b>REFERENSER</b>		<b>123</b>
<b>BILAGA 1 TRANSPORT AV FÖRORENINGAR MED GRUNDTVATTNET</b>		<b>127</b>



# Sammanfattning

Risken för att föroreningar sprids från förorenade områden och påverkar grundvatten och ytvatten i omgivningen är i många efterbehandlingsprojekt styrande för vilka åtgärder som krävs. Föroreningar som lämnas kvar kan, om de mobiliseras, utgöra ett framtida hot mot omgivningen. Bra metoder för att bedöma risken för mobilisering och spridning av föroreningar är därför nödvändiga.

Detta projekt har haft som syfte att testa och utvärdera olika metoder för bedömning av lakning och föroreningsspridning genom att applicera dem på två förorenade områden, ett f.d. gjuteri och ytbehandling i Töllstorp, Gnosjö kommun och en f.d. impregneringsanläggning i Grimstorp, Nässjö kommun. Ett flertal olika metoder har använts, experimentella metoder, enkla modeller (riktvärdesmodeller) samt mer komplicerade modeller (geokemiska modeller och transportmodeller). Syftet har varit att utvärdera metodernas användbarhet i praktiska situationer med tonvikt på att bedöma metodernas komplexitet, databehov, samt förmåga att ge resultat med tillräcklig säkerhet och noggrannhet.

I projektet har en omfattande jämförelse gjorts mellan olika typer av fältdata och laboratedata från de studerade områdena. Detta har gett möjlighet att testa antaganden och modeller som ofta används vid riskbedömningar av förorenade områden och har därmed gett inblick i hur ändamålsenliga dessa är. De lysimeterförsök som utförts gav möjlighet till att jämföra halter i markvatten med halter som erhålls i lakvätskan vid lakförsök. Generellt sett var överensstämmelsen god för oorganiska ämnen och i de flesta fall överskattar lakförsöken halterna i markvatten. Utvärdering av tester på organiska föroreningar visar att skaktester riskerar att kraftigt överskatta lakbarheten av tyngre PAH-föreningar, men kan fungera väl för de lätta. Perkolationstester med återcirkulation bedöms ge en betydligt bättre uppskattning av lakbarheten.

Olika typer av utvärderingsmodeller har testats och har i många fall gett samstämmiga resultat, men i andra fall visat på alternativa tolkningar, vilket visar på vikten av att använda flera olika metoder för utvärdering och tolkning av resultat. Multivariat statistisk analys har visat sig vara ett effektivt instrument för att finna mönster i data och samband mellan parametrar. Metoden kan vara ett värdefullt verktyg för att utvärdera stora datamängder, såsom ofta är fallet i efterbehandlingsprojekt, men har än så länge dålig prediktiv förmåga.

För att stärka tilliten till lakteter och även för att prediktera effekten av framtida förändringar inom ett förorenat markområde krävs en förståelse för de processer som påverkar ämnens lakning och fastläggning i marken. Olika kemiska modeller kan rätt kalibrerade förutsäga hur stor utlakningen blir om förhållandena ändras. Den spridningsmodell som används för framtagning av riktvärden i mark med hjälp av platspecifika data har visat sig ge rimliga uppskattningar av halterna i markens porvatten, men riskerar att överskatta halterna i grundvatten. En spridningsmodell som bygger på advektion-dispersion av lösta ämnen kan med data från laboratorieundersökningarna ge en god uppskattning av spridningen av kadmium, nickel och zink, men tenderar att underskatta spridningen av koppar och bly. Vi

tolkar det som att beskrivningen av spridningen med löst organiskt material och små partiklar måste förbättras i dessa modeller.

Projektet har utmynnat i ett stort dataunderlag som även fortsättningsvis kan komma till användning för fördjupade studier. Vi vill dock betona att data insamlats endast från två förorenade områden och att vissa av de slutsatser som kan dras från materialet inte nödvändigtvis är allmänt tillämpliga.

## Summary

Leaching from polluted soils to groundwater and surface waters is a major issue in risk assessments of contaminated sites in Sweden. Many contaminated sites have the potential to release contaminants to groundwater and surface water far into the future. Currently, methods to assess the leaching and transport of contaminants from soils are being developed, but as yet information is lacking on their applicability in real situations.

The purpose of this project has been to investigate simple and practical methods to estimate leaching and contaminant transport from field and laboratory investigations and evaluate how the information can be used in risk assessment models of different complexity.

Two sites in southern Sweden have been investigated, a former foundry at Töllstorp, Gnosjö, which is polluted with cadmium, copper, lead, nickel and zinc and a former wood impregnating site at Grimstorp, Nässjö, polluted with arsenic, chromium, zinc and PAH. Remediation is planned for both sites.

The sites were monitored with lysimeters and groundwater wells with sampling of soil, soil water and groundwater. Soil samples were taken for laboratory investigations of leaching properties. Different soil leaching methods (batch leaching and percolation leaching using both through-flow and recirculation of flow) and leachants (deionized water and weak calcium chloride solutions) were compared. Advantages and disadvantages of the different methods were identified. Results from laboratory tests were compared with field results using conventional and multivariate statistical methods. Simple risk assessment models, as well as research type models, were used to explain the geochemical behaviour of the contaminants observed in the field lysimeters and the leaching tests. In addition, models were used to simulate the transport behaviour of contaminants observed in the field sampling.

The lysimeters used in the study proved to be useful for the study of inorganic substances in soil water. Comparisons between soil water and leachates from the same soil showed that the metal concentrations generally correspond well. Thus it was concluded that standardized leaching methods provide valuable and useful information for risk assessments. Chemical modelling of the leaching tests gives increased understanding of the processes and makes it possible to predict the leaching which would occur if environmental conditions, e.g. pH, were to be changed. Simulations with the Swedish model for soil guidelines, using site-specific data, gave reasonable estimates of soil water concentrations, but overestimated groundwater concentrations. Simulations with a more advanced transport model using data derived from the laboratory experiments gave a good description of the transport of cadmium, nickel and zinc in the soil. However, the model tended to underestimate the mobility of copper and lead. This effect was probably due to the co-transport of copper and lead by dissolved organic material and small particles.

# 1 Inledning

## 1.1 Bakgrund

Risken för att föroreningar sprids från förorenade områden och påverkar grundvatten och ytvatten i omgivningen är i många efterbehandlingsprojekt styrande för vilka åtgärder som krävs. Föroreningar som lämnas kvar kan, om de mobiliseras, utgöra ett framtida hot mot omgivningen. Bra metoder för att bedöma risken för mobilisering och spridning av föroreningar är därför nödvändiga.

Inom Hållbar Sanering har ett flertal projekt inriktats mot att ta fram metoder för att testa, utvärdera och förutsäga lakbarhet och spridning av föroreningar i jord. Exempel på sådana projekt är:

- Lakteter för riskbedömningar av förorenade områden (Elert m.fl., 2006, Suér och Wadstein, 2006; Bjerre-Hansen och Andersen, 2006; Fanger m.fl., 2006)
- Modeller för spridning av oorganiska föroreningar från mark till vatten (Berggren Kleja, m.fl., 2006; Gustafsson m.fl., 2007)
- Metoder för bedömning av riskreduktionen av efterbehandlingsåtgärder (Elert, 2006; Elert och Yesilova, 2008)

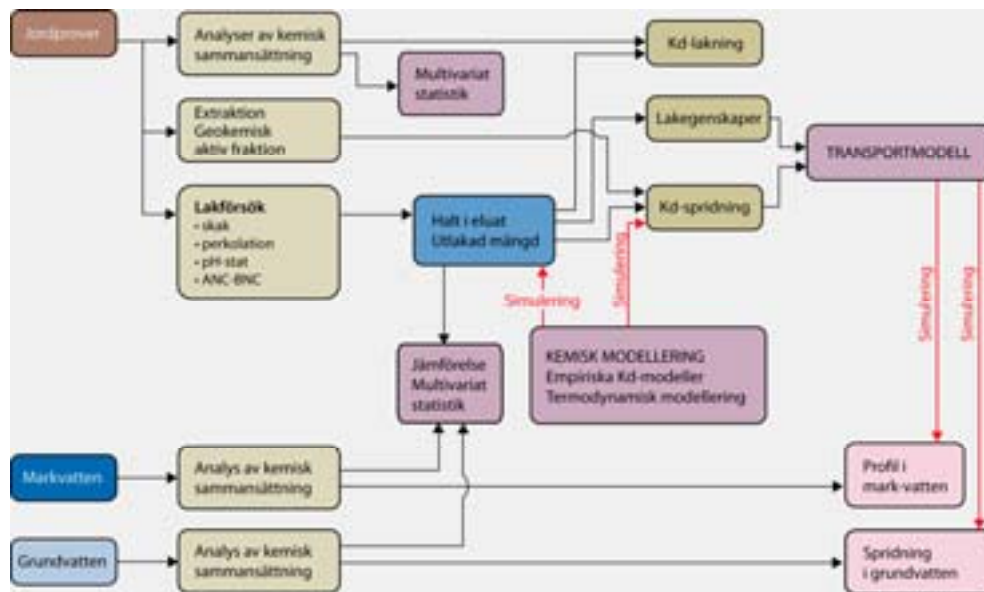
I dessa projekt har olika praktiska och teoretiska metoder för att bedöma lakning och spridning sammanställts och utvärderats. Dessa metoder har dock i mycket begränsad omfattning tillämpats på verkliga fall och det finns lite praktisk erfarenhet av hur dessa metoder bäst kan användas i riskbedömningar av förorenade områden. Ett stort behov finns därför att praktiskt utvärdera metoderna.

## 1.2 Syfte

Projektet har haft som syfte att testa och utvärdera olika metoder för bedömning av lakning och förorenings-spridning genom att applicera dem på två stycken förorenade områden. Ett flertal olika metoder har använts, experimentella metoder, enkla modeller (riktvärdesmodeller) samt mer komplicerade modeller (geokemiska modeller och transportmodeller). Syftet är att utvärdera metodernas användbarhet i praktiska situationer med tonvikt på att bedöma metodernas komplexitet, data-behov, samt förmåga att ge resultat med tillräcklig säkerhet och noggrannhet.

## 1.3 Omfattning

I figur 1.1 redovisas en översikt av de undersökningar och utvärderingar som gjorts inom projektet. För att ge ett underlag för att jämföra de olika metoderna har provtagning skett i fält för analys av föroreningshalter och andra relevanta kemiska parametrar i jord, markavatten och grundvatten. Vidare har även laboratorietester utförts i form av olika typer av lakteter.



Figur 1.1 Översikt av undersökningar och utvärderingar som genomförts inom projektet.

Målet är att utvärdera metoder för både oorganiska och organiska föroreningar, ge praktiska erfarenheter av hur dessa metoder kan tillämpas samt visa på vilka osäkerheter som är förknippade med de olika metoderna. Projektet har omfattat följande steg som beskrivs i denna huvudrapport:

- Vid två förorenade områden har provtagning utförts av jord, mark och grundvatten. Kemiska analyser har utförts på de uttagna proverna (se kapitel 2)
- Laborrietester bestående av olika typer av lakförsök och extraktions-tester har utförts (kapitel 3)
- Utvärdering av resultaten har gjorts med hjälp av multivariata statistiska metoder (kapitel 4), kemisk modellering (kapitel 5) samt modeller för frigörelse och transport (kapitel 6)
- En diskussion av resultat samt slutsatser för tillämpning av metoderna (kapitel 7)

Projektet har också utmynnat i delrapporter som närmare beskriver vissa delmoment:

- Delrapport 1A - Redovisning av fältarbete och analysresultat
- Delrapport 1B - Statistisk utvärdering av jord-, mark- och grundvatten prover
- Delrapport 2 - Lakning av förorenad jord – resultat och utvärdering av metoder

## 1.4 Undersökningsobjekt

För de planerade undersökningarna sökte projektet ett metallförorenat område och ett område förorenat med både metaller och PAH. Områdena skulle vara väl undersökta både föroreningsmässigt som geologiskt. Målsättningen var att hitta två

områden som var väl undersökta geologiskt med en genomsläpplig jordart och med en väl definierad föroreningsplym såväl geografiskt som tidsmässigt. Sådana områden är tyvärr ganska svåra att hitta, betydligt vanligare är områden med en heterogen spridning av förorening över en lång tidsperiod och med varierande jordarter och fyllningsmaterial. Områdena skulle dessutom ligga nära varandra geografiskt för att hålla nere kostnaderna vid undersökningar och provtagningar. Ett flertal olika områden var uppe för diskussion och projektet beslutade sig till slut för två områden i Småland, ett område förorenat av metaller från ytbehandlingsindustri (Töllstorp) och ett område förorenat av metaller och PAH från träimpregnering (Grimstorp). Områdena var sedan tidigare undersökta föroreningsmässigt och geologiskt.

#### **1.4.1 Töllstorp, Gnosjö kommun**

På fastigheten Töllstorp 1:140 i Gnosjö kommun har Hallabo Metallgjuteri bedrivit verksamhet med gjutning, bearbetning och ytbehandling för tillverkning av båtbeslag och elektriskt marinmaterial. Verksamheten startade 1907 och pågick på platsen fram till 1975 då den flyttade till annan plats. Marken är förorenad med tungmetaller (bly, kadmium, koppar, nickel, krom och zink), samt i vissa delar även av polycykliska aromatiska kolväten (PAH). Området ligger centralt i Gnosjö tätort och omges av bostadshus.

Jordarten i området utgörs av ett tunt moränskikt (1,3 – 2,2 meter) på berg. Moränen överlagras av sand, fyllning eller mulljord. Området är beläget ovan högsta kustlinjen vilket innebär att jordarterna i området inte är lika sorterade och mäktiga som om de skulle ha avsatts under högsta kustlinjen. Grundvattennivåerna varierar kraftigt i området och har bedömts bestå av olika magasin begränsade av sänkor i berget. Den tolkade grundvattenströmningsriktningen är mot syd-sydost. Närmaste ytvattenrecipient är Gåröström/Töllstorpsån drygt 500 m söderut.

En detaljerad miljöteknisk markundersökning och riskbedömning har nyligen genomförts av DGE Mark och Miljö AB i syfte att avgränsa och beräkna mängden förorening, bedöma hälso- och miljöeffekter samt bedöma risker för spridning (DGE, 2007).

#### **1.4.2 Grimstorp, Nässjö kommun**

På fastigheten Hattsjöhult 1:14 och Hattsjöhult 1:16 i Grimstorp, Nässjö kommun bedrevs träimpregnering från 1920-talet och fram till början av 1960-talet då Slipers AB flyttade verksamheten från området. Slipers AB arrenderade området av SJ. Området ägs nu av Nässjö kommun. Vid impregneringen användes CCA-medel (koppar, krom och arsenik) samt kreosotolja (innehållande bland annat PAH). Området och närliggande recipienter har undersökts i olika omgångar med början i slutet på 1980-talet.

Impregneringsområdet är beläget i en nedlagd grustäkt där det mesta av gruset ovan grundvattenytan är bortschaktat. Jordarterna domineras av vattengenomsläppliga sand- och grusfraktioner med betydande inblandning av sten och block som överlagras morän. Moränen påträffas i delar av området direkt vid markytan. Moränen är huvudsakligen sandig siltig, men även grusig sandig morän och ren

sandmorän förekommer. Sten- och blockhalten i moränen är på många ställen hög. De mäktigaste jordlagren (10 – 12 m) finns i sydväst, medan det centralt i området har en mäktighet mindre än 0,5 m. Berggrunden utgörs av sandsten, konglomerat, skiffer och diabas (SGU, 1989).

Avrinningen från området sker huvudsakligen genom grundvattentransport till öppna diken väster och öster om området. Dikena rinner ut i Lillesjön söder om området. Det sker även en grundvattentransport genom marklagren mot sjön. Lillesjön ingår i Emåns avrinningsområde.

Under 2006-2007 utförde Kemakta Konsult och DGE Mark och Miljö omfattande miljötekniska undersökningar, en förnyad riskbedömning samt en åtgärdsutredning (Kemakta och DGE, 2007).

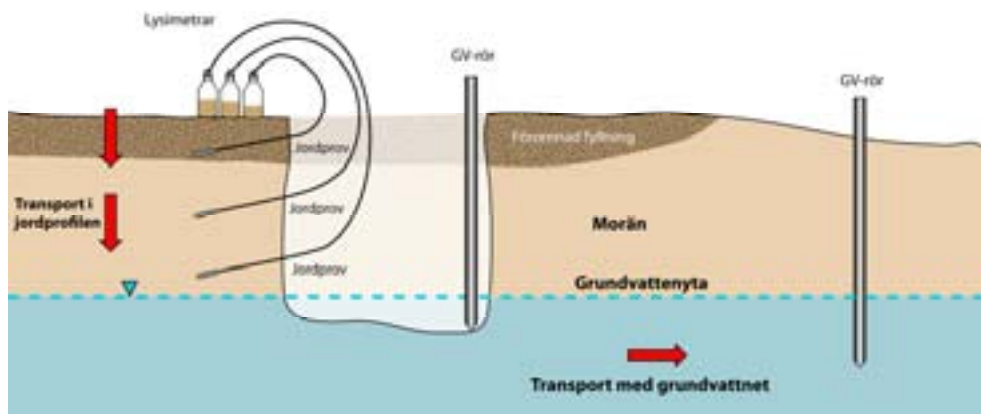
## 2 Fältundersökningar

### 2.1 Inledning

Detta kapitel innehåller en översiktlig beskrivning av de fältundersökningar som utförts inom projektet. En mer utförlig beskrivning ges i delrapport 1, del A.

Fältundersökningarna lades upp i syfte att undersöka den vertikala spridningen av föroreningar i jordprofilen samt den horisontella spridningen med grundvattnet. Den vertikala spridningen undersöktes genom att försöka lokalisera ett väldefinierat område där föroreningarna kunde anses ha sin källa. I detta provtogs jord för totalhaltsanalys och lakttestning på olika djup. I samma nivåer som jordprov hämtats installerades markvattenprovtagare. Genom detta erhöles information om markens totala innehåll av förorening samt halten av mobiliserade föroreningar i markprofilen. Grundvattnet gav information om den samlade (vertikala och horisontella) spridningen av förorening. Dessa mätningar har sedan jämförts med resultat från lakförsök som visar på jordens egenskaper under laboratorieförhållanden.

Horisontell spridning undersöktes genom att placera ut provgroparna i grundvattenflödets antagna riktning och på avtagande avstånd från det ursprungligen förorenade området. I Grimstorp var det mycket svårt att hitta lämpliga provtagningsplatser eftersom föroreningsbilden är mycket heterogen och spridning har pågått under lång tid. Projektet fokuserade därför i huvudsak på att undersöka den vertikala spridningen i Grimstorp. Även i Töllstorp var det svårt att pricka in en plyn av förorening eftersom grundvattenmagasinet inte bedöms ha hydraulisk kontakt över området. Förorening har dessutom funnits länge på platsen och det kan finnas okända spill där man antar att marken är ren.



Figur 2.1 Schematisk bild av utförda undersökningar.

### 2.2 Provtagningsmetodik

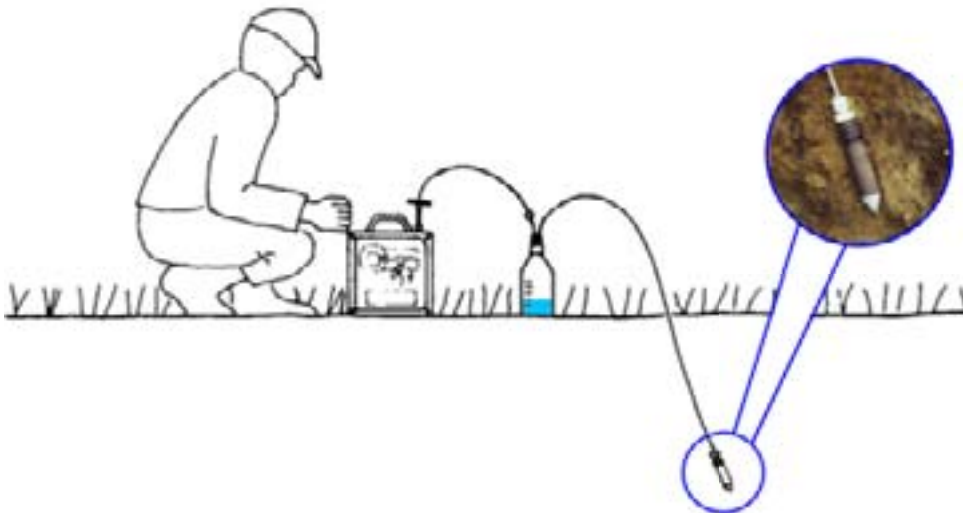
I figur 2.1 ges en schematisk bild av de undersökningar som genomförts på de två platserna. För att få en tydlig bild av geologin och föroreningssituationen, kunna provta jord i tillräckliga mängder och för att kunna installera markvattenprovtagarna grävdes provgropar med grävmaskin på utvalda ställen på fastigheterna.



Uppgrävd jord från olika stratigrafiska lager sorterades i olika högar på markytan för att kunna återfylla groparna på rätt sätt.

Provtagning av jord skedde från schaktväggen i gropen och prov togs ut vid olika lager med plastspade. Uttagna jordprover förvarades i plasthinkar eller i plastpåsar. För PAH-förorenad jord förvarades en viss del av jorden i diffusionstäta påsar. Grundvattenrören bestod av PE plast. Runt filterdelen av grundvattenröret fylldes med ren filtersand.

Markvattenprovtagare, eller lysimetrar, av typen Prenart Super Quartz installerades på olika djup i schaktväggarna i två provgropar i Töllstorp (Tö 2, Tö 3) samt två provgropar i Grimstorp (Gr 1 och Gr 2). Installationsproceduren finns beskriven i Delrapport 1A. Denna lysimetertyp är uppbyggd av en blandning av teflon och kvartsmjöl, vilket gör den kemiskt inert och mycket lämplig för provtagning av markvatten för t.ex. metallanalys. Den något hydrofoba karaktären gör den dock mindre lämplig för provtagning av polycykliska aromatiska föreningar, vilket diskuteras längre fram i denna rapport. Principen för provtagning av markvatten med undertryckslysimeter framgår av figur 2.2. Lysimetern ansluts till ett provtagningskärl, i vårt fall en flaska av polypropen, med en plastslang. Provtagningskärl har också en anslutning för trycksättning. Vid provtagning appliceras ett undertryck på flaskan (0,2-0,7 Bar). I vår studie trycksattes (-0,7 Bar) lysimetern ca en vecka innan varje provtagning. I samband med trycksättningen omsattes grundvattenrören med minst en rörvolym. Samma dag som provtagning skedde omsattes ytterligare någon rörvolym innan provtagning.



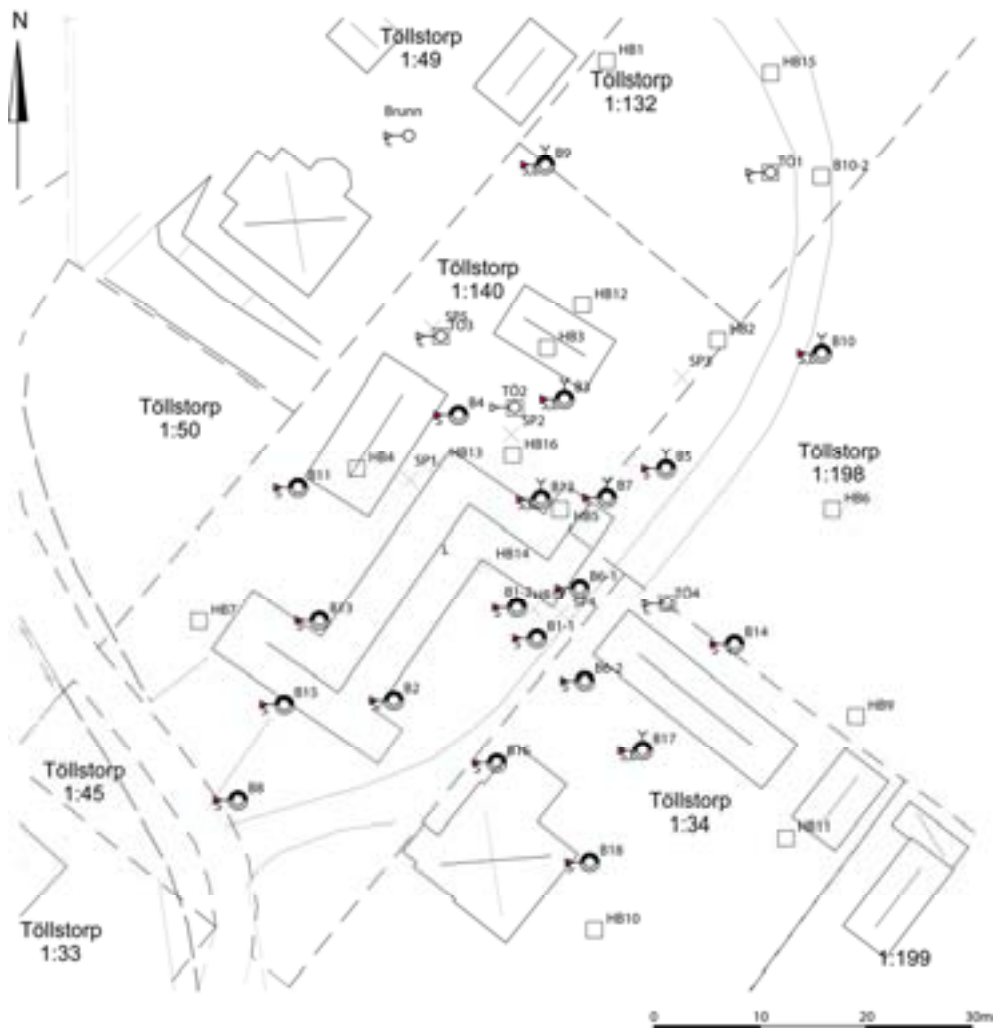
Figur 2.2 Provtagning med undertryckslysimeter. Lysimeterspetsen ansluts till en provtagningsflaska. Ett undertryck (ca -0,7 Bar) appliceras flaskan med hjälp av vakuumpump.

I klassiska riskbedömningar letar man vanligtvis efter de förorenande ämnena och om de förekommer i halter i jord och grundvatten som kan utgöra risker för

människa och miljö. I detta projekt har vi valt att mer förutsättningslöst samla information om så många analysparametrar som möjligt och undersöka hur de samverkar. I synnerhet var detta viktigt för den multivariata analysen av insamlade data. Analyspaket av jord och vatten där de flesta metaller ingick valdes. Totalt organiskt kol och glödförlusten analyserades i jorden och löst organiskt kol i vattenproverna, liksom flera andra kemiska parametrar såsom pH, konduktivitet, alkalinitet etc. De kemiska analysmetoderna och metod för uppslutning av prover beskrivs i delrapport 1A.

## 2.3 Töllstorp, Gnosjö kommun

Fältarbetet med provtagning av jord och installation av markvattenprovtagare och grundvattenrör utfördes 2006-11-15 på fastigheten Töllstorp 1:140. Fyra provgropar grävdes (IVL Tö 1, IVL Tö 2, IVL Tö 3 och IVL Tö 4) (figur 2.3) där IVL Tö 1 avsågs representera naturliga bakgrundsvärden för området. I varje grop installerades grundvattenrör. Markvattenprovtagare installerades på flera olika djup i IVL Tö 2 och IVL Tö 3 eftersom dessa ansågs mest intressanta ur ett föroreningsperspektiv. Provtagning av mark- och grundvatten skedde vid två tillfällen: 2006-12-29 och 2007-05-22.



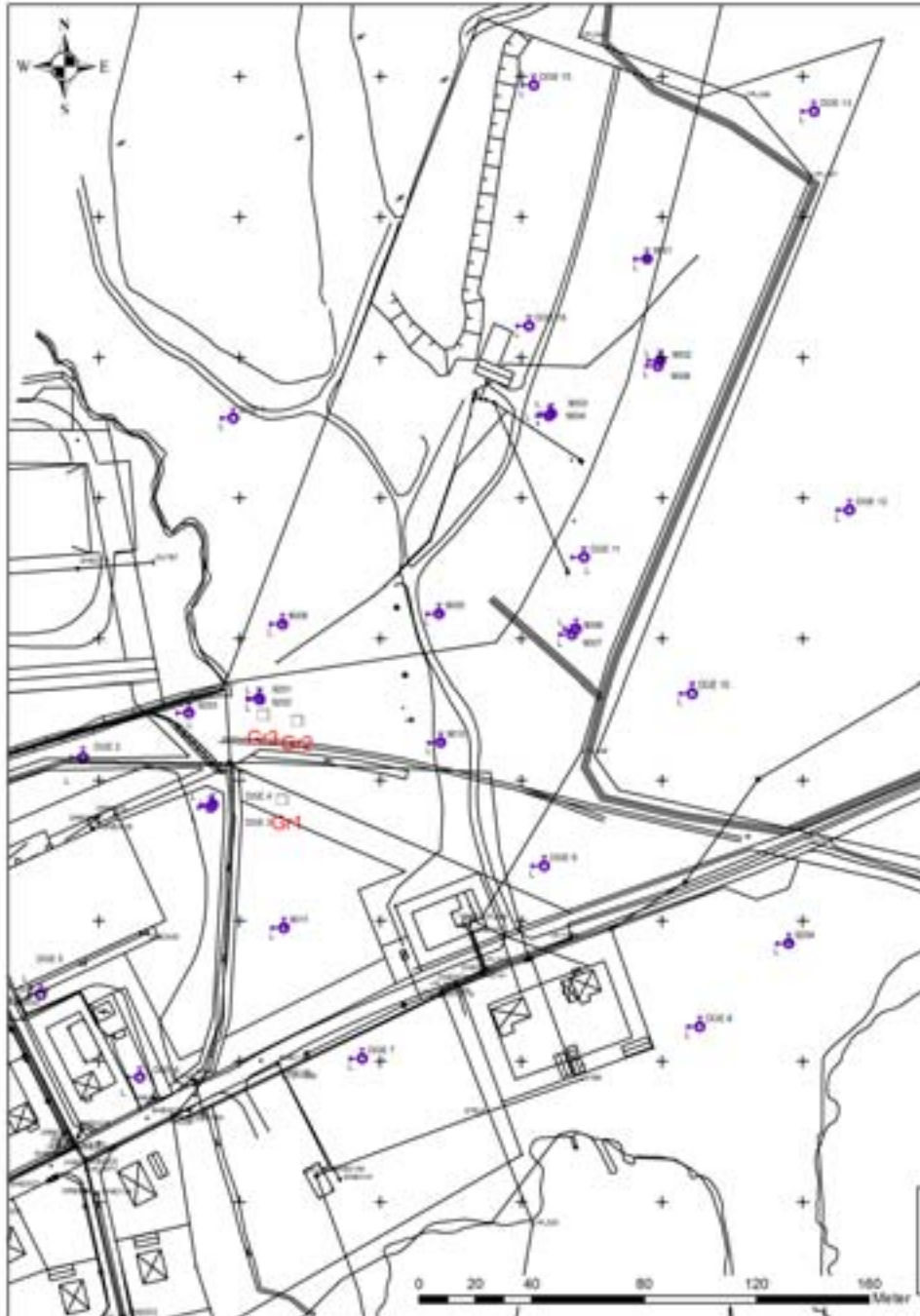
Figur 2.3. Översikt över provgroparnas lägen i Töllstorp. Bakgrundskarta DGE 2005 med inritade provtagningspunkter.

DGE har genomfört miljötekniska undersökningar i området mellan 2005 och 2007 (DGE 2005; 2007). Projektet har använt sig av DGE:s bakgrundsinformation om föroreningssituationen vid utplacering av provgropar och vid utvärderingen av data med den multivariata analysen. DGE har provtagit grundvatten i projektets utplacerade rör och resultaten från dessa analyser samt från totalhaltsanalyser av jorden har använts vid utvärderingen (Delrapport 1, del B).

## 2.4 Grimstorp, Nässjö kommun

Fältarbetet med provtagning av jord och installation av markvattenprovtagare och grundvattenrör utfördes 2006-11-16 på fastigheten Hattsjöhult 14/16. Tre provgropar grävdes (IVL Gr1, IVL Gr 2, och IVL Gr 3) (Figur 2.4). I varje grop installerades grundvattenrör. Markvattenprovtagare installerades på flera olika djup i IVL Gr 1 och IVL Gr 2 eftersom dessa ansågs mest intressanta ur ett föroreningsperspektiv. IVL Gr 1 provtogs för att försöka finna en ”lagom” PAH-förorenad jord för lakttestning.

Provtagning av mark- och grundvatten skedde vid två tillfällen: 2006-12-29 och 2007-05-22. En extra provtagningsomgång av markvatten gjordes i Grimstorp 2007-06-01 för att erhålla en tillräckligt stor mängd markvatten för att kunna genomföra en PAH- analys. Trots detta var vattenvolymen otillräcklig för att få halter över rapporteringsgränsen.



Figur 2.4 Provgroparnas placering i Grimstorp.

DGE Mark och Miljö AB genomförde under 2006 en detaljerad markundersökning av området. Provtagningen genomfördes i ett rutnät om 10\*10 meters rutor med

vanligtvis två provpunkter per ruta. Samlingsprov från de två punkterna togs ut för varje halvmetersintervall (ca 3000 prover) och analyserades med avseende på arsenik, koppar, krom, zink och PAH-16. I området analyserades 18 grundvattenrör. Från såväl de nya rören som befintliga rör från tidigare undersökningar togs vattenprover för analys av tungmetaller och PAH. Prov på ytvatten och sediment togs från de diken som avvattnar området samt recipienten Lillesjön.

## 2.5 Resultat kemiska analyser på fältprover

Resultat från kemiska analyser på fältprover presenteras utförligt i Delrapport 1A. I detta avsnitt ges en sammanfattning av uppmätta halter i jord, markvatten samt grundvatten.

### 2.5.1 Halter av oorganiska ämnen i jord

Nedan redovisas delar av resultaten i tabellform (medelvärden av totalhalter, tabell 2.1 och tabell 2.2) och i diagramform i figur 2.6 och 2.7.

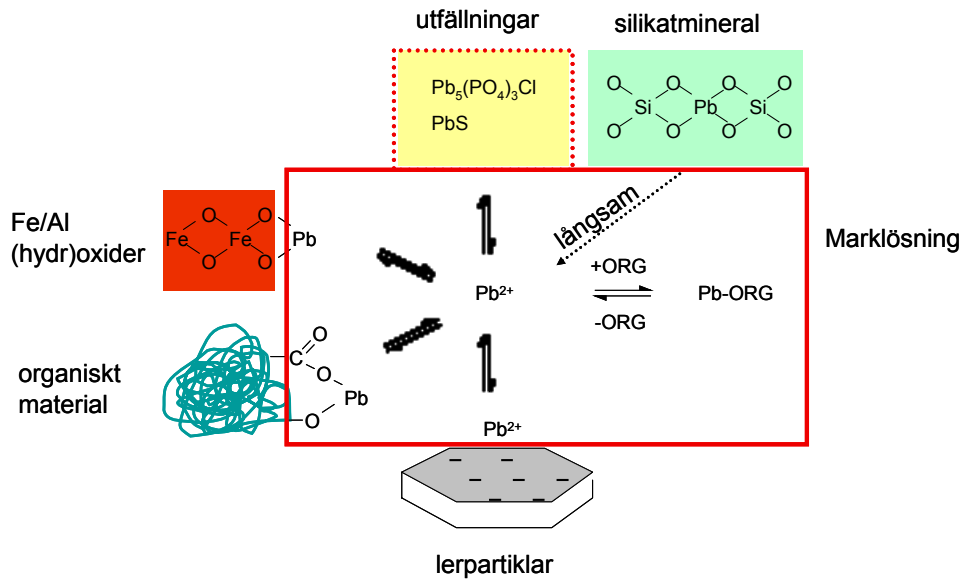
Jordproverna från Töllstorp kännetecknas av mycket höga totalhalter av koppar, bly, tenn och zink. Även halterna av kadmium, kvicksilver, nickel och zirkonium ligger långt över den nationella bakgrundshalten i morän. Halten av zirkonium i analyserade prover ligger dock i nivå med den lokala naturliga bakgrundshalten i morän (SGU, 1997). Zirkonium kan i huvudsak relateras till graniter som förekommer i områdets berggrund och morän.

Jordproverna från Grimstorp uppvisar framförallt mycket höga halter arsenik, krom och zink, men även halterna av bly, koppar och barium är höga i jämförelse med nationell bakgrund. Området kring Nässjö har förhöjd bakgrundshalt av krom, vilket kan relateras till områdets basiska bergarter (SGU, 1997). Halten krom i analyserade prover överskrider dock även den naturliga förhöjningen, vilket således indikerar påverkan från industriell förorening. Vissa prover uppvisar också höga halter svavel.

Tabell 2.1 Totalhalter av oorganiska ämnen i Töllstorp och Grimstorp.

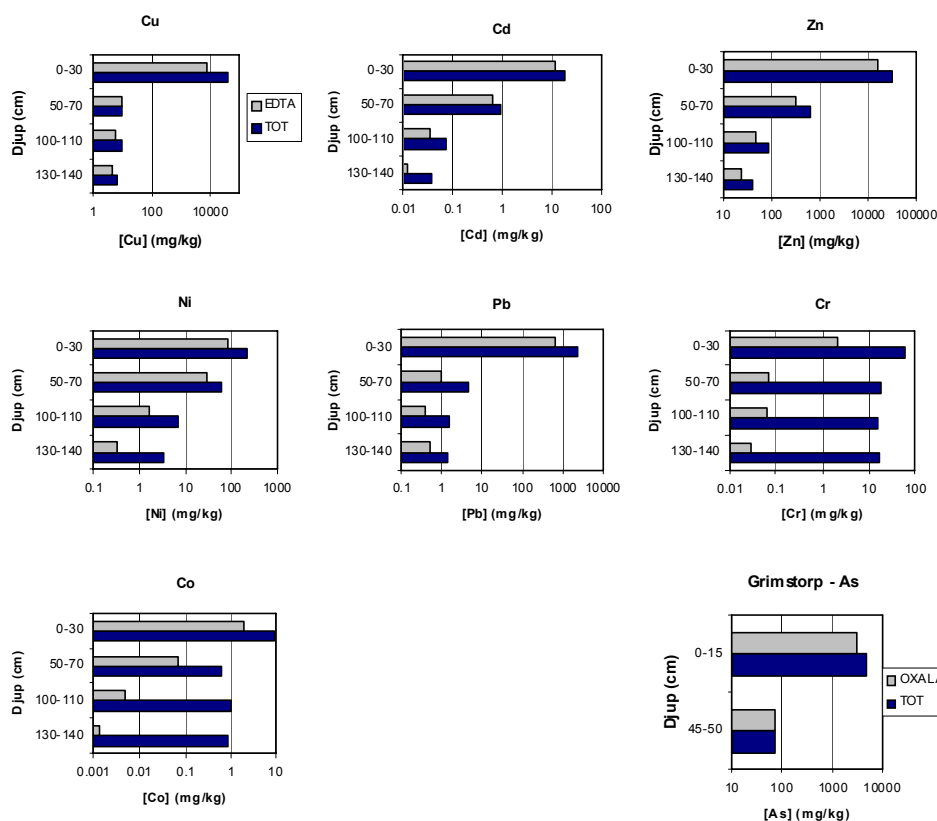
		Töllstorp				Grimstorp			
		Max	Min	Medel- värde	Standard- avvikelse	Max	Min	Medel- värde	Standard- avvikelse
Al tot	mg/kg TS	58700	47700	52542	3109	69900	36500	55133	16495
Ca tot	mg/kg TS	9720	7360	8711	730	16500	11000	17067	7577
Fe tot	mg/kg TS	39700	9160	19816	9469	71300	17800	39050	25568
K tot	mg/kg TS	27000	19300	24843	2617	26000	8800	17850	8982
Mg tot	mg/kg TS	3650	1380	2542	707	12800	3230	8288	4313
Mn tot	mg/kg TS	693	265	425	143	1420	309	738	534
Na tot	mg/kg TS	21100	12900	19171	2807	24000	7490	15640	8601
P tot	mg/kg TS	842	91	420	235	1600	816	1140	381
Si tot	mg/kg TS	374000	244000	343714	43859	320000	122000	237000	95712
Ti tot	mg/kg TS	3010	1860	2318	431	4720	2240	3462	1111
As tot	mg/kg TS	24,3	<0,1	5	10	4990	14,1	1803	2484
Ba tot	mg/kg TS	792	645	690	49	1490	372	870	509
Be tot	mg/kg TS	4,11	1,71	2	1	10,4	1,8	4,6	4,5
Cd tot	mg/kg TS	18,3	0,0157	3	7	4,85	0,0759	1,7	2,4
Co tot	mg/kg TS	9,22	0,64	3	3	12,9	4,34	8,30	3,9
Cr tot	mg/kg TS	59,2	15,2	25	15	793	84,4	363	339
Cu tot	mg/kg TS	40500	7,85	6003	14630	129	5,24	50	62
Hg tot	mg/kg TS	1,48	<0,04	1	1	0,69	<0,04	0,42	0,38
La tot	mg/kg TS	24,7	10,6	16	5	44,2	17,8	31,3	12,2
Mo tot	mg/kg TS	<6	<6	-	-	<6	<6	-	-
Nb tot	mg/kg TS	10,4	<6	8	2	9,58	7,34	8,46	1,6
Ni tot	mg/kg TS	217	3,14	39	77	39,4	9,73	22	14
Pb tot	mg/kg TS	2260	1,38	342	815	305	4,39	108	152
S tot	mg/kg TS	807	8,81	157	280	4570	94,2	2172	2220
Sc tot	mg/kg TS	10,5	3,38	5	2	9,35	7,46	8,28	0,87
Sn tot	mg/kg TS	701	<20	413	408	27,1	<20	27,1	-
Sr tot	mg/kg TS	187	154	165	10	657	170	397	219
V tot	mg/kg TS	98,9	21,7	40	26	85,7	52,4	62,4	15,6
W tot	mg/kg TS	<60	<60	-	-	<60	<60	-	-
Y tot	mg/kg TS	25,9	13,2	20	4	32,7	17,4	23,4	7,3
Zn tot	mg/kg TS	32300	12,1	4887	11632	8060	37,8	3214	3923
Zr tot	mg/kg TS	435	182	326	89	219	106	169	52
TS tot	%	99,8	97,9	99	1	95,4	60,2	82,6	17,5
LOI tot	%TS	15,9	0,3	3	5	40,8	2,3	20,4	19,7
TOC tot	%TS	10,6	<0,1	2	3	27,8	0,6	12,7	13,5

När man kartlägger utbredningen av en metallförorening gör man i normalfallet en bestämning av totalhalten av metallen i fråga. Det samma gäller när man skall skatta lokalspecifika  $K_d$ -värden för de olika metallerna. I regel är dock inte all metall i en jord "tillgängligt" för markvattnet. Det gäller t.ex. metaller som ingår i gitterstrukturen på primära mineral, vilka blir tillgängliga först i ett geologiskt tids-perspektiv. Men det kan också gälla metaller som ligger "inbakade" i järn- och aluminium(hydr)oxider. Ett begrepp som används alltmer i den vetenskapliga litte-raturen för att beskriva just den mängd metall som kan delta i reaktioner med vattenfasen är den *geokemiskt aktiva mängden*, se figur 2.5.



Figur 2.5 Den geokemiskt aktiva mängden metaller utgörs av de specier som finns i den röda fyrkanten.

Det bästa sättet att skatta denna mängd är med isotoputspädningsteknik, vilken är en ganska avancerad teknik. Vanligare är att man använder något lämpligt "selektivt" extraktionsmedel. Vi har i detta arbete valt att använda EDTA för katjoniska metaller och oxalat för arsenik (se diskussion i Berggren Kleja m.fl., 2006). Som framgår av resultaten i figur 2.6 och tabell 2.2 varierar andelen geokemiskt aktivt metall starkt, dels för olika metaller dels med markdjup. I gruppen med den högsta andelen geokemiskt aktiv metall ingår Cd, Cu, Zn och As, medan andelen geokemiskt aktiv Co och Cr var mindre än 20% i samtliga markskikt. Det finns också en tydlig trend med den högsta andelen geokemiskt aktiv metall i ytskikten (figur 2.6), vilket betyder att metallföroreningarna i huvudsak har tillförts marken i en geokemiskt aktiv form. Även naturliga processer som vittring och biologiskt upptag resulterar i att metallerna tenderar att anrikas i ytliga marklager i en geokemiskt aktiv form. Som vi skall se längre fram i denna rapport (kapitel 5), så används lämpligen den geokemiskt aktiva mängden metall som indata vid geokemisk modellering och för beräkning av  $K_d$ -värden för sorption.



Figur 2.6 Metallhalter i profilen Tö 2 i Töllstorp (Cu, Cd, Zn, Ni, Pb, Cr och Co) och Gr 2 i Grimstorp (As). Den "geokemiskt aktiva fraktionen" av metallerna Cu, Cd, Zn, Ni, Pb, Cr och Co bestämdes genom extraktion med 0,02 M EDTA och för As med 0,2 M ammoniumoxalat.

**Tabell 2.2 Sammanställning av totalkoncentrationer och andelen geokemiskt aktiv metall i jordprov från Grimstorp och Töllstorp. Den "geokemiskt aktiva fraktionen" metall bestämdes genom extraktion med 0,02 M EDTA (Cu, Cd, Zn, Ni, Pb, Cr och Co) eller 0,2 M ammoniumoxalat (As). Resultaten för As är från profilerna Gr 1 och Gr 2 och för övriga metaller från Tö 2 och Tö3**

Metall	Totalkoncentration (mg/kg)		Andel geokemiskt aktiv (%)	
	Medel	intervall	Medel	intervall
As	1690	14-4990	80	62-94
Cd	2,9	0,031-18	43	9-67
Co	2,4	0,64-2,4	9,4	0,2-20
Cr	24	15-26	0,73	0,06-3,6
Cu	5380	6,8-40500	41	6,2-89
Ni	39	3,4-217	20	0,1-47
Pb	314	1,4-2260	26	6-60
Zn	4490	12-32300	44	17-56

## 2.5.2 Halter oorganiska ämnen i markvatten och grundvatten

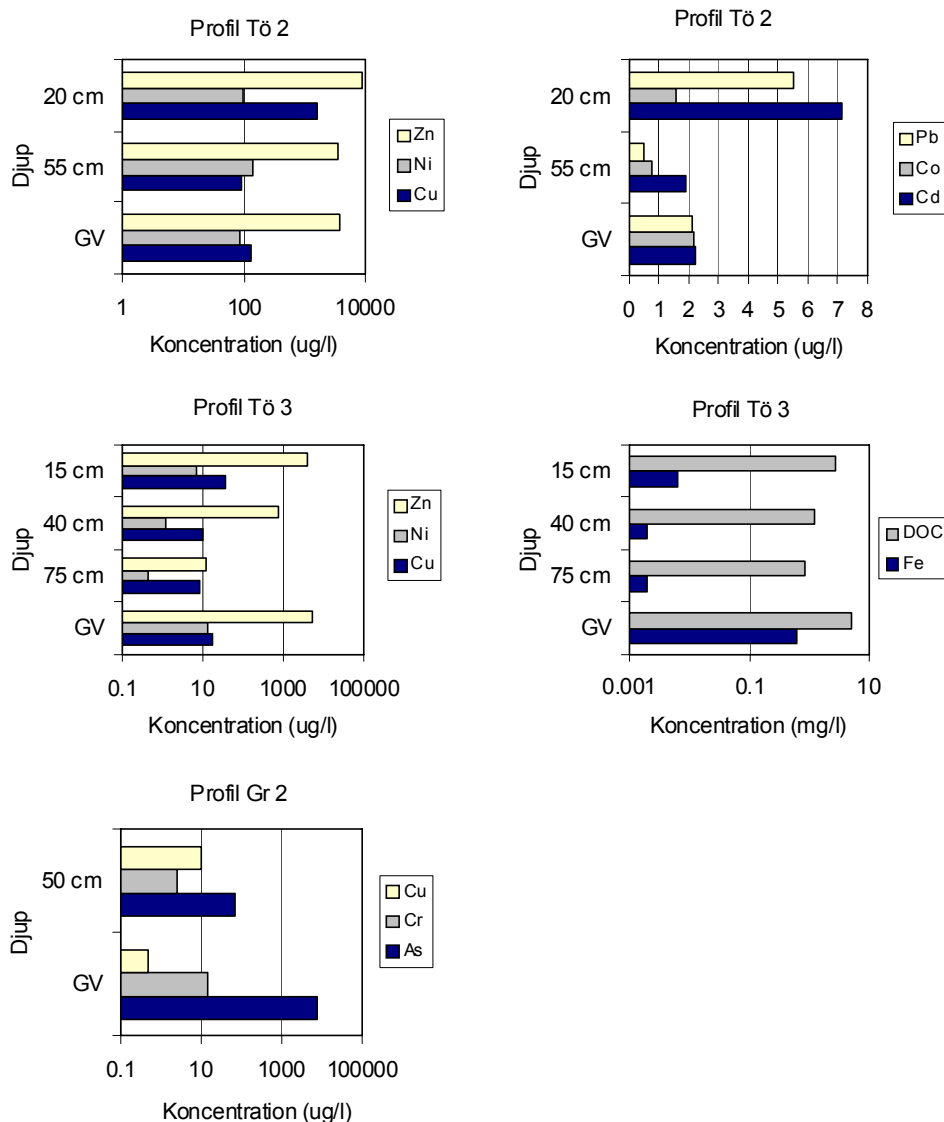
Höga metallhalter har uppmätts i både markvatten och grundvatten. I Töllstorp är det framförallt halterna av kadmium, koppar, nickel och zink som är mycket höga, men höga halter har också uppmätts av kobolt och bly. I Grimstorp är det framförallt arsenik och zink som uppmätts i höga halter. Statistik för tagna prover redovisas i tabell 2.3, en komplett redovisning av data finns i Delrapport 1A.



Tabell 2.3. Medelvärden för grundvatten (GV) och markvatten (MV) i Töllstorp och Grimstorp, röda värden indikerar analysvärden under detektionsgränsen. För beräkning av medelvärden har halva detektionsgränsen använts för de fall värden under detektionsgränsen har erhållits.

	Enhet	Tö1:GV	Tö2:GV	Tö3:GV	Tö4:GV	Tö2:20 MV	Tö 2:55 MV	Tö3:15 MV	Tö3:40 MV	Tö 3:75 MV	Gr:1 GV	Gr:1 80 MV	Gr:2 GV	Gr2:50 MV
Ca	mg/l	16,5	24,8	24,0	8,2	7,1	7,1	6,3	9,1	8,9	15,9	5,9	89,2	22,0
Fe	mg/l	0,294	1,353	0,987	4,218	0,024	0,025	0,006	0,002	0,002	22,58	1,05	14,02	0,802
K	mg/l	2,68	3,95	3,53	3,46	3,57	3,55	3,84	2,85	0,74	1,46	1,11	3,57	0,76
Mg	mg/l	3,20	1,96	1,79	1,20	1,00	0,91	0,71	0,41	0,31	6,20	2,89	19,6	6,81
Na	mg/l	6,65	17,97	4,44	11,38	13,30	14,30	1,73	1,21	1,63	5,70	5,55	2,94	1,83
S	mg/l	2,59	4,45	3,62	3,68	2,93	3,09	0,51	0,86	1,08	1,05	2,07	3,62	2,48
Al	µg/l	184	1017	64,4	1466	4,19	30,4	14,1	1,00	1,00	974	252	3505	20,5
As	µg/l	3,63	0,50	0,90	1,68	0,5	0,5	0,99	0,5	0,5	1581	3,09	7595	69,6
Ba	µg/l	23,8	25,1	31,3	35,0	87,2	63,3	56,0	29,8	17,9	24,4	44,9	123	33,4
Cd	µg/l	0,036	2,07	1,66	0,49	7,17	5,06	1,17	0,074	0,025	0,025	0,14	0,2	0,025
Co	µg/l	0,536	2,24	24,7	10,8	1,60	1,26	0,07	0,153	0,164	7,63	12,4	5,1	3,08
Cr	µg/l	0,492	1,12	0,35	16,4	0,25	0,25	0,43	0,25	0,25	23,8	6,67	36,7	2,52
Cu	µg/l	4,04	145	25,0	500	1680	1046	37,2	9,92	8,39	2,82	12,7	13,7	9,59
Hg	µg/l	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,0	0,01
Mn	µg/l	359	389	3653	2660	63,8	42,3	1,65	1,54	2,103	1243	381	2073	297
Ni	µg/l	2,55	90,8	11,8	7,47	99,6	117	7,14	1,21	0,451	7,30	24,0	10,1	4,34
Pb	µg/l	0,291	4,45	0,4	13,9	5,51	3,51	0,13	0,10	0,1	0,705	0,1	5,7	0,1
Zn	µg/l	40,5	3738	5120	667	8780	6728	4467	777	12,2	27,1	8,80	454	6955
pH		6,38	6,78	6,5	6,09	6,9	6,90	6,57	6,98	6,49	5,94	5,92	6,8	6,93
TOC	mg/l	4,24	14,9	5,1	17,2	8,19	8,19	2,65	1,19	0,84	40,4	12,3	28,3	15,5
F	mg/l	0,28	0,37	0,3	0,20	0	0,00	0,23	0,14	0,043	0,56	0,21	0,3	0,23
Cl	mg/l	11,7	8,34	8,0	9,03	7,75	7,75	5,54	4,20	4,30	24,4	13,3	6,8	8,46
NO3-N	mg/l	0,15	0,24	0,45	0,00	0,44	0,44	4,47	0,57	0,07	0,00	0,00	0,00	0,01
PO4-P	mg/l	0,013	0,017	0,010	0,038	0,013	0,013	0,031	0,008	0,010	0,063	0,010	0,848	0,031
SO4-S	mg/l	2,56	4,88	3,6	3,61	3,45	3,45	0,57	0,97	1,17	0,25	2,05	3,4	2,245
NH4-N	mg/l	0,000	0,009	0,022	0,361	0,009	0,009	0,000	0,001	0,000	0,168	0,036	0,479	0,133

En jämförelse mellan filtrerade och ofiltrerade grundvattenprover visar att huvuddelen av metallerna finns i en sådan form att de passerar filtret, undantag för Töllstorp är järn, aluminium och bly som förekommer i högre halter i de ofiltrerade proverna. För proverna tagna i Grimstorp visar också de ofiltrerade proverna väsentligt högre halter för aluminium, bly och koppar samt i viss mån även för kobolt, nickel och zink.



Figur 2.7 Koncentrationerna metaller och löst organiskt kol (DOC) i markvatten uppsamlat på olika djup och i grundvatten från samma profil. GV = grundvatten.

Halten löst organiskt kol, DOC, i markvattnet i Töllstorp låg mellan 1 och 8 mg/l, med lägre halter i djupare marklager (Figur 2.7). Koncentrationerna var låga jämfört med en opåverkad mark, vilket till viss del kan förklaras av en låg biologisk aktivitet till följd av de höga metallhalterna. I en opåverkad skogsmark är DOC-koncentrationer på 40-50 mg/l inte ovanliga i ytliga markskikt (Fröberg m.fl., 2006). De låga DOC-halterna motverkar till viss del mobiliseringen av metaller, vilket diskuteras i Kapitel 5.3.1. Något överraskande var halten i grundvattnet i Töllstorp något högre (3-16 mg/l) än i djupt liggande markskikt (Figur 2.7). I Grimstorp är halterna av DOC högre än i Töllstorp (7-48 mg/l), vilket sannolikt beror på hög grundvattenyta och omblandade markprofiler där.

Som framgår av figur 2.7 är halterna av Fe låga i både mark- och grundvatten i Töllstorp, vilket indikerar oxiderande förhållanden. De högre järnkoncentrationerna i grundvattnet beror sannolikt på närvaron av kolloidalt Fe i grundvattnet vilket

passerat membranfiltret. I Grimstorp var halten Fe dock mycket hög (upp till 29 mg/l), vilket kan förklaras med att reducerande förhållanden rådde där.

### 2.5.3 Halter organiska ämnen i jord och vatten

I båda områdena förekom organiska föroreningar i form av polycykliska aromatiska kolväten (PAH). De högsta halterna fanns i Grimstorp där kreosotimpregnering bedrivits och det var endast där PAH ingick i provtagningen. I tabell 2.4 sammanfattas halter i jord, mark- och grundvatten.

**Tabell 2.4 Sammanfattning av organiska analyser av PAH i Grimstorp. Halter av PAH i jord (mg/kg TS), markvatten (µg/l) och grundvatten (µg/l) samt halten suspenderat material i grundvatten (mg/l)**

Ämne	Halter i jord (mg/kg TS)			Halter i markvatten (µg/l)				Halter i grundvatten (µg/l)			
	Gr2: 0-15	Gr2: 50	Gr3: 50-70	Gr 1: 80A	Gr 1: 80B	Gr 2: 50A	Gr 2:50B	2006-12-29		2007-05-22	
								Gr 1: GV	Gr 2: GV	Gr 1: GV	Gr 2: GV
naftalen	3,4	0,068	0,23	<1	<0,3	<0,5	<0,3	73	2300	247	1100
acenaftilen	1,8	0,096	0,34	<1	<0,3	<0,5	<0,3	1	33	2,66	20,6
acenaften	1,3	0,111	0,34	<1	<0,3	<0,5	<0,3	11	240	25,5	163
fluoren	1,7	0,023	0,4	<1	<0,3	<0,5	<0,3	7,8	130	13,8	105
fenantren	11	0,128	0,91	<1	<0,3	<0,5	<0,3	6	110	7,7	94,6
antracenen	19	0,089	2,2	<1	<0,3	<0,5	<0,3	0,27	9,1	0,376	8,25
fluoranten	47	0,49	8,6	<1	<0,3	<0,5	<0,3	0,59	15	0,728	11,5
pyren	56	0,461	4,8	<1	<0,3	<0,5	<0,3	0,3	7,3	0,353	5,25
bens(a)antracenen*	27	0,444	3	<1	<0,3	<0,5	<0,3	0,028	0,99	0,019	0,624
krysen*	34	0,511	3	<1	<0,3	<0,5	<0,3	0,04	1,1	0,03	0,771
bens(b)fluoranten*	61	0,74	4,2	<1	<0,3	<0,5	<0,3	0,03	0,32	0,028	0,293
bens(k)fluoranten*	39	0,666	2,8	<1	<0,3	<0,5	<0,3	0,012	0,17	0,012	0,16
bens(a)pyren*	37	0,949	4,1	<1	<0,3	<0,5	<0,3	<0,026	0,33	0,015	0,316
dibens(ah)antracenen*	3,8	0,21	0,57	<1	<0,3	<0,5	<0,3	<0,012	0,015	<0,012	0,019
benso(ghi)perylen*	15	0,399	1,3	<1	<0,3	<0,5	<0,3	<0,010	0,12	<0,010	0,112
indeno(123cd)pyren*	19	0,409	1,7	<1	<0,3	<0,5	<0,3	<0,010	0,08	<0,010	0,082
summa 16 EPA-PAH	380	5,79	38	<8	<2,4	<4	<2,4	100	2800	289	1510
PAH cancerogena*	220	3,93	19	<3,5	<1,0	<1,5	<1,0	0,11	3	0,062	2,08
PAH övriga	160	1,86	19	<4,5	<1,4	<2,5	<1,4	100	2800	289	1510
susp (mg/l)	-	-	-	-	-	-	-	53	130	35	329

Vattnet i Grimstorp luktade tydligt av kreosot och hade en gulaktig färg. Grundvatten för organisk analys (PAH) filtrerades ej. Vid provtagning av markvattnet för analys av på PAH byttes plastflaskorna för uppsamling av lysimetervattnet mot mörka glasflaskor för att i möjligaste mån undvika förluster till väggarna på uppsamlingskärlet. Flaskorna stod mörkt under uppsamlingstiden, instoppade i plastsäckar för att förhindra nedbrytning. För att erhålla tillräcklig mängd vatten för analys skulle markvattenprovet A och B från samma nivå slås ihop när flaskorna anlände till laboratoriet. Tyvärr skedde ett missförstånd på labbet och de fyra olika flaskorna analyserades var för sig. Därför erhöles en för liten vattenmängd för analysen och detektionsgränsen höjdes.

## 3 Laboratorieundersökningar

### 3.1 Inledning

Avsikten med lakteter är att bedöma lakbarheten i vatten av skadliga ämnen ur ett fast material samt att bedöma ämnenas utlakningsbeteende. Ursprungligen har lakteter främst använts för att bedöma utlakning av oorganiska ämnen från avfall (t.ex. bottenaskor, blästersand, slagg, pelleterat material) eller vid riskbedömning vid användning av restprodukter. För utlakning av oorganiska ämnen från avfall finns flera standardmetoder att tillgå. Enligt nya avfallsdirektivet för EU är förorenad jord att betrakta som avfall då den grävts upp och därför är lakteter som utvecklats för andra typer av avfall nu aktuella även för jord.

Lakteterna kan också vara värdefulla verktyg då jord från förorenad mark ska riskbedömas ur ett human- och ekotoxikologiskt perspektiv. Hur utlakningen sker från ett jordmaterial och vilka parametrar som påverkar lakprocessen kan dock skilja sig från oorganiska avfall. Därför arbetar t.ex. internationella standardiseringsorganet ISO (ISO, 2007a; b; c; d). Dessa metoder bygger på de existerande standarderna för utlakning av oorganiska ämnen från avfall, men är i skrivande stund ännu inte accepterade.

I tidigare projekt inom Hållbar Sanering, Lakteter för riskbedömning av förorenade områden, rapport 5535, 5557 och 5558 (Elert m.fl., 2006, Suér och Wadstein, 2006; Hansen och Andersen, 2006; Fanger m.fl., 2006) beskrevs olika laktetestmetoder. I det projektet ingick även en sammanställning, utvärdering samt modellering av resultat från lakteter på förorenad jord från olika svenska och danska förhållanden. Utvärderingen visade att det finns osäkerheter i hur resultat från dagens standardiserade lakteter skall användas och tolkas i riskbedömningar av förorenad jord. I detta projekt har två av dessa standarder för lakning av avfall (skaktest och perkolationstest) valts ut för att studera utlakning av oorganiska ämnen från förorenad jord. Därtill har en perkolationsmetod med återcirkulation samt ett pH-statiskt lakförsök tillämpats på samma förorenade jordmaterial, se faktaruta.

För utlakning av organiska ämnen från jord har ett flertal metoder föreslagits de senaste åren (Gamst m.fl., 2007; Enell m.fl., 2004; Comans m.fl., 2001) men inte heller här finns någon standardmetod ännu att tillgå. Utlakning av organiska ämnen skiljer sig från utlakning av oorganiska på ett flertal punkter och förutom att de existerande standardmetoderna för lakning av avfall måste modifieras för att passa jord måste de även anpassas så att de passar för utlakning av organiska ämnen. I detta projekt har två metoder, som föreslagits för utlakning av icke-flyktiga organiska ämnen, valts ut för att utvärdera utlakning av polycykliska aromatiska kolväten (PAH). Det ena testet är ett skaktest framtaget av ISO som teknisk specifikation (ISO, 2007a) och det andra är ett perkolationstest med återcirkulation, utvecklat för att passa för utlakning av icke-flyktiga hydrofoba organiska ämnen (Gamst m.fl., 2007). I föreliggande rapport redovisas en uppskattning av lakmetodernas repeterbarhet då de tillämpas på förorenade jordmaterial. Därtill påvisas de skillnader i lakbara halter som de olika metoderna kan ge upphov till.

## FAKTARUTA Använda laktestmetoder

### Skakförsök (Tvåstegslakning L/S=2 och 10)

#### STEG 1

L/S=2  
175 g jord  
350 g lakvätska



Skakas 6 tim

Lösning  
dekanteras  
och filteras



Prov för  
analys



Uttakad mängd vid L/S=2 (mg/kg)  
beräknas från halt i lakvätska

#### STEG 2

~1400 g ny  
lakvätska  
hälls på till  
totalt L/S=10



Skakas 18 tim

Lösning  
dekanteras  
och filteras



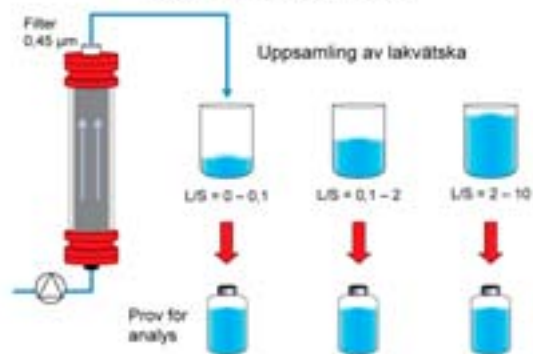
Prov för  
analys



Uttakad mängd vid L/S=10 (mg/kg)  
beräknas från halt i  
lakvätska ~~samt~~ redan  
uttakad mängd vid L/S=2

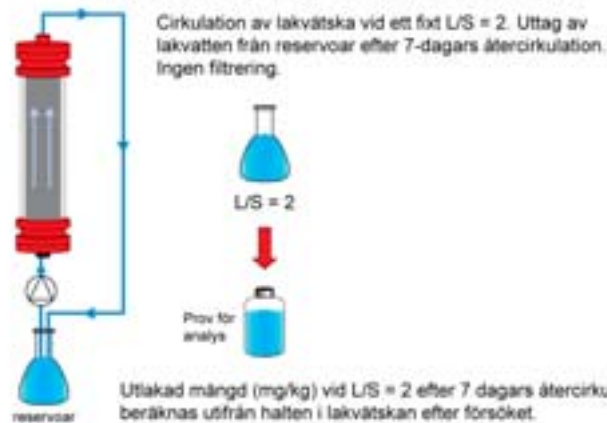
### Perkolationsförsök

Uttag vid L/S= 0,1, 2 och 10



Uttakad mängd vid ackumulerat L/S av 0,1, 2 respektive 10  
beräknas utifrån halter i lakvätska vid de olika uttagen.

### Perkolationsförsök med återcirkulation



Cirkulation av lakvätska vid ett fod L/S = 2. Uttag av  
lakvatten från reservoar efter 7-dagars återcirkulation.  
Ingen filtrering.

L/S = 2

Prov för  
analys

Uttakad mängd (mg/kg) vid L/S = 2 efter 7 dagars återcirkulation  
beräknas utifrån halten i lakvätskan efter försöket.

Lakbarheten av föroreningar kan förändras då ett laktest modifieras för att passa jord eller jordlika material. Den vanligaste modifikationen av befintliga standardlaktester för avfall är att öka jonstyrkan på lakvätskan. I standardmetoderna för utlakning av oorganiska ämnen från avfall används avjonat vatten som lakvätska, medan ISO föreslår att lakning av jord bör ske med en tillsats av  $\text{CaCl}_2$ . I föreliggande studie har vi därför även undersökt hur lakbarheten av oorganiska ämnen skiljer sig åt då lakning sker med destillerat vatten respektive  $\text{CaCl}_2$ . För utlakning av PAH har enbart utlakning med  $\text{CaCl}_2$  studerats.

## 3.2 Mål och syfte med undersökningarna

Syfte och metodik för de utförda laktestundersökningarna beskrivs utförligare i delrapport 2 med titeln ”Utvärdering av metoder för uppskattning av utlakning av organiska och oorganiska ämnen från förorenad jord”. I delrapport 2 presenteras även samtliga resultat från laktestundersökningarna.

I det tidigare projektet inom Hållbar Sanering ”Laktester för riskbedömning av förorenade områden” föreslogs en riskbedömningsmetodik med vissa rekommendationer om utförande och tolkning av laktester. I rapporten identifierades också vissa frågeställningar där det rekommenderades ytterligare studier för att kunna ge tydligare och mer säkra rekommendationer på hur laktester ska kunna användas i riskbedömningar för förorenad mark. Dessa berörde bland annat hur väl de standardiserade testerna representerar de förhållanden man vill undersöka i en riskbedömning. Speciell tonvikt las på om tidsförloppet under ett laktest är representativt för förhållandena i marken eller om den begränsade försökstiden medför att jämvikt inte hinner inställa sig, något som riskerar att underskatta halterna i eluaten. Perkolationstester med återcirkulation identifierades som en test som med lämplig utvärdering skulle kunna användas för att besvara denna fråga. Även lysimetertester identifierades som en lämplig metod och resultat från fler sådana tester efterlystes. För organiska ämnen noterades bristen på standardiserade och validerade tester och ett behov av ytterligare undersökningar identifierades för att klargöra hur laktester kan användas för att undersöka organiska ämnens lakegenskaper i jord.

Syftet med den föreliggande studien har varit att utvärdera och jämföra olika lakmetoder för att uppskatta utlakningsegenskaper av oorganiska och organiska ämnen från förorenad jord och syftar till att ge svar på följande frågeställningar:

- Vilken repeterbarhet har de studerade metoderna?
- Hur skiljer sig utlakningen av oorganiska ämnen då laktestet genomförs med destillerat vatten jämfört med  $\text{CaCl}_2$ ?
- Hur skiljer sig resultatet mellan olika typer av laktester utförda på samma jord och kan resultaten jämföras med fältmätningar?
- Kan perkolationstester med återcirkulation användas för att bedöma eventuella avvikelser från jämvikt under testförhållandena?
- Kan perkolationstester med återcirkulation vara användbara för att testa lakbarhet av organiska föroreningar?

## 3.3 Metodik

### 3.3.1 Val av testmetoder

I studien har fyra olika metoder för lakning av oorganiska ämnen tillämpats på jordprover från de två förorenade områdena Töllstorp och Grimstorp (områdena beskrivs i avsnitt 1.4). De undersökta metoderna är: skaktest med tvåstegslakning, perkolationstest, perkolationstest med återcirkulation samt ett pH-statiskt laktest.

Utlakning av organiska ämnen från jordprover från Grimstorp har studerats med två olika metoder, en skakmetod och ett perkolationstest med återcirkulation. I tabell 3.1 finns en sammanställning och kort beskrivning av de tillämpade metoderna. I faktarutan i avsnitt 3.1 visas schematiskt hur de olika testerna går till och vilka resultat som erhålls. En utförligare metodbeskrivning av respektive metod ges i delrapport 2.

**Tabell 3.1 Tillämpade metoder för lakning av oorganiska och organiska ämnen.**

Laktester för oorganiska ämnen	Metod	Beskrivning
Skaktest (tvåstegslakning)	SS-EN 12457-3	Vattenlakning skaktest, L/S 2 och L/S 10 l/kg
	Modifierad SS-EN 12457-3 (anpassad till jord: 0,001M kalciumkloridlösning istället för vatten)	Vattenlakning (med CaCl <sub>2</sub> ) skaktest, L/S 2 och L/S 10 l/kg
Perkolationstest	SS-CEN/TS 14405	Vattenlakning i kolonn, L/S 0,1 – L/S 10 l/kg
	Modifierad SS-CEN/TS 14405 (anpassad till jord: 0,001M kalciumkloridlösning istället för vatten)	Vattenlakning (med CaCl <sub>2</sub> ) i kolonn, L/S 0,1 – L/S 10 l/kg
Perkolation med återcirkulation	Modifierad ER-H (Gamst et al. 2007)	Vattenlakning (med CaCl <sub>2</sub> ) i kolonn med återcirkulation av lakvatten i 7 dygn, L/S ≈1l/kg
<b>Laktester för organiska ämnen</b>		
Skaktest (enstegslakning)	ISO/TS 21268-1 (modifierad: 0,005 M CaCl <sub>2</sub> används istället för 0,001 M, L/S-kvoten sätts till samma som för kolonnstestet)	Vattenlakning (med CaCl <sub>2</sub> och NaN <sub>3</sub> ) skaktest
Perkolation med återcirkulation	ER-H (Gamst et al. 2007)	Vattenlakning (med CaCl <sub>2</sub> och NaN <sub>3</sub> ) i kolonn, L/S ≈1 L/kg
<b>Test av pH-beroende</b>		
pH-statiskt laktest	prEN 14997	Laktest där pH justeras kontinuerligt 4 ggr (mellan pH 4-10)
Syra- och basneutraliserande egenskaper	ANC/BNC	Mängden syra som förbrukas i prEN 14997-testet bestäms.

### 3.3.2 Val av material

Vid val av material till studien av laktester för utlakning av oorganiska ämnen valdes jordprover från två olika provgropar på respektive undersökningsobjekt ut. Laktesterna utfördes på jordmaterial hämtade från två till tre olika nivåer i provgroparna.

Till testerna för utlakning av organiska ämnen (PAH) valdes enbart material från Grimstorp. Även här studerades utlakning från två olika provgröpar och tester utfördes på jordprover som hämtats från en till två olika nivåer.

Provtagningen utfördes av IVL. En beskrivning av genomfört fältarbete, placering av provtagningspunkternas placering ges i kapitel 2 samt i delrapport 1, del A. De jordprover som SGI har utfört lakteter på samt vilka övriga analyser som utförts på respektive prov anges i tabell 3.2.

**Tabell 3.2 Undersökta jordprover samt vilka analyser som utförts på respektive prov.**

Jordprover	Utförda tester för oorganiska ämnen					
	Fastfashalt	Skakttest (tvåstegslakning)		Perkolationstest		Perk. m. återcirc.
		H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	
IVL Tö 1:130-140	√					
IVL Tö 2: 0-30	√	√√	√√	√√	√√	√√
IVL Tö 2: 50-70	√		√			
IVL Tö 2:100-110	√					
IVL Tö 2:130-140	√					
IVL Tö 3: 0-20	√	√	√		√	√√
IVL Tö 3:40	√		√			
IVL Tö 3: 70-80	√		√			
IVL Tö 3: 100-120	√					
IVL Tö 4:20	√					
IVL Tö 4: 60-70	√					
IVL Tö 4:120	√					
IVL Gr 1:70	√		√			
IVL Gr 2:0-15	√		√		√	
IVL Gr 2:50	√	√√ <sup>a</sup>	√√ <sup>a</sup>	√√	√√	√√

Jordprover	Utförda tester för organiska ämnen (PAH)		
	Fastfashalt	Skakttest (enstegslakning)	Perkolation med återcirc.
		CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
IVL Gr 2:0-15	√	√√	√√√
IVL Gr 2:50	√	√√	
IVL Gr 3:50-70	√	√√	√√√

Jordprover	Utförda pH-statiska tester	
	pH-stat (prEN 14997)	ANC/BNC (Beräkningar från pH-stattest)
IVL Tö 2: 0-30	√	√
IVL Tö 3: 0-20	√	√
IVL Gr 1:70	√	√
IVL Gr 2:50	√	√

<sup>a</sup> Skakttester på material från Gr 2:50 endast utförda som enstegslakningar (L/S=10), pga naturfuktigt jordmaterial (hög vattenkvot).



## 3.4 Resultat och utvärdering för utlakning av oorganiska ämnen

### 3.4.1 Initiala halter av oorganiska ämnen

Innan laktester utfördes analyserades de provberedda jordmaterialen med avseende på initiala fastfashalter av oorganiska ämnen. Utförlig beskrivning av provberedning och analysmetod anges i delrapport 2. I tabell 3.3 och 3.4 redovisas resultat från analys av initiala fastfashalter av enskilda oorganiska ämnen i jordproverna från Töllstorp respektive Grimstorp.

**Tabell 3.3 Initiala fastfashalter, CS, av oorganiska ämnen i jordprover från Töllstorp (halter angivna i mg/kg TS)**

Prov	Tö 1:130-140	Tö 2:0-30	Tö 2:50-70	Tö 2:100-110	Tö 2:130-140	Tö 3:0-20	Tö 3:40	Tö 3:70-80	Tö 3:100-120	Tö 4:20	Tö 4:60-70	Tö 4:120
C <sub>s</sub> [mg kg <sup>-1</sup> TS]												
Al		58700	51700	54000	50900	47700	52300	50100	51000	57700	52200	53500
As	0,229	24,3	< 0,2	0,255	< 0,1	2,98	0,47	0,466	0,304	0,457	< 0,1	0,111
Ba	655	792	695	706	675	645	645	657	666	717	690	678
Be	1,91	4,11	1,87	2,06	1,91	1,71	1,91	1,89	1,91	2,27	1,94	2,12
Ca	9150	8360	7360	8930	8220	9150	9360	8600	8650	8720	8650	9720
Cd	0,0157	18,3	0,9	0,0761	0,0384	3,69	0,23	0,0311	0,0306	0,123	0,0311	0,0507
Co	1,37	9,22	0,64	1,03	0,882	2,42	1,57	1,83	1,96	2,99	0,991	1,76
Cr	22,5	59,2	17,4	15,2	16	26,4	18,6	18,6	19,1	26,2	16,5	20,6
Cu	7,85	40500	9,96	9,07	6,82	2510	13,6	9,7	8,72	389	34,5	39,6
Fe	18300	39700	9160	15500	12900	22000	21100	16400	16600	24100	14300	18500
Hg	< 0,04	1,48	< 0,05	< 0,04	< 0,04	0,217	< 0,05	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
K	25600	19300	27000	27000	26000	22900	24000	25200	26100	25600	26200	26600
La	23	24,7	13,6	20,6	14,6	11,6	10,6	14,1	16,6	16,9	13,7	14,2
Mg	2500	3650	1380	2300	2100	2660	2770	2180	2400	3160	2270	3190
Mn	420	693	265	284	275	499	407	383	393	494	348	524
Mo	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6
Na	20000	12900	20300	21100	20400	17600	19600	20100	20700	19700	20900	21100
Nb	8,49	< 6	10,4	6,76	< 6	< 6	7,21	< 6	6,57	10,5	6,19	6,1
Ni	3,14	217	61,6	6,63	3,41	12,3	3,46	4,14	3,65	4,56	1,88	3,43
P	424	842	91,2	401	347	729	399	321	307	278	371	430
Pb	2,52	2260	4,72	1,51	1,38	240	2,51	1,96	2,12	7,17	3,48	4,58
S	11,1	807	45,2	51,9	35,7	205	45,9	16,9	24	118	8,81	16
Sc	4,49	10,5	3,55	4,43	3,73	3,86	4,31	3,38	3,77	5,47	4,01	4,53
Si	374000	244000	352000	359000	366000	342000	350000	369000	367000	335000	370000	366000
Sn	< 20	701	< 20	< 20	< 20	124	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Sr	160	187	163	164	157	154	161	157	162	167	166	169
Ti	2300	2370	2780	1910	1680	2420	2690	2100	2090	3010	1860	2370
V	31,9	98,9	27,1	26	21,7	36,6	36,3	27,4	30,2	42	24,2	32,2
W	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60
Y	23,5	25,9	13,2	24,9	18,8	18,2	21,3	19,6	19,3	19,8	18,9	23,7
Zn	12,8	32300	658	85,2	42,2	2510	317	12,1	21,4	103	23,5	24,7
Zr	432	182	405	276	232	365	380	281	320	435	283	353

**Tabell 3.4 Initiala fastfashalter av oorganiska ämnen i jordprover från Grimstorp (halter angivna i mg/kg TS)**

Prov:	Gr 1: 70	Gr 2: 0-15	Gr 2: 50	Gr 3: 50-70
Ämne	$C_s$ [mg kg <sup>-1</sup> TS]			
Al	69900	49000	36500	69000
As	14,1	4990	72	737
Ba	744	1490	372	751
Be	1,8	10,4	1,08	2,1
Ca	15800	31600	11000	16500
Cd	0,0759	4,85	0,241	0,105
Co	6,65	12,9	4,34	8,64
Cr	84,4	793	178	245
Cu	5,24	129	12,8	16,9
Fe	23400	71300	17800	32700
Hg	< 0,04	0,69	0,151	< 0,04
K	26000	8800	11500	26000
La	17,8	36,8	44,2	26,9
Mg	9350	12800	3230	8320
Mn	469	1420	309	502
Mo	< 6	< 6	< 6	< 6
Na	22400	7490	8460	24000
Nb	9,58	< 6	< 6	7,34
Ni	15,2	39,4	9,73	17
P	816	1600	1170	838
Pb	4,39	305	19	12,8
S	94,2	3320	4570	386
Sc	8,11	9,35	7,46	7,94
Si	320000	122000	227000	311000
Sn	< 20	27,1	< 20	< 20
Sr	352	657	170	377
Ti	4720	2240	3520	3330
V	52,4	85,7	55,8	55,7
W	< 60	< 60	< 60	< 60
Y	17,4	32,7	20,1	20,1
Zn	37,8	8060	3000	87,9
Zr	219	106	172	194

### 3.4.2 Metodernas repeterbarhet

En förutsättning för att en metod skall kunna användas vid rutinkontroller är att den har en acceptabel reproducerbarhet (variationen mellan laboratorium) och repeterbarhet (variationen inom ett laboratorium). För att få en korrekt värdering av en methods repeterbarhet bör ett stort antal tester på olika jordmaterial, i olika föroreningsgrad, utföras. Därtill bör testerna utföras i tillräckligt många replikat. I föreliggande studie har en uppskattning gjorts av metodernas repeterbarhet utifrån

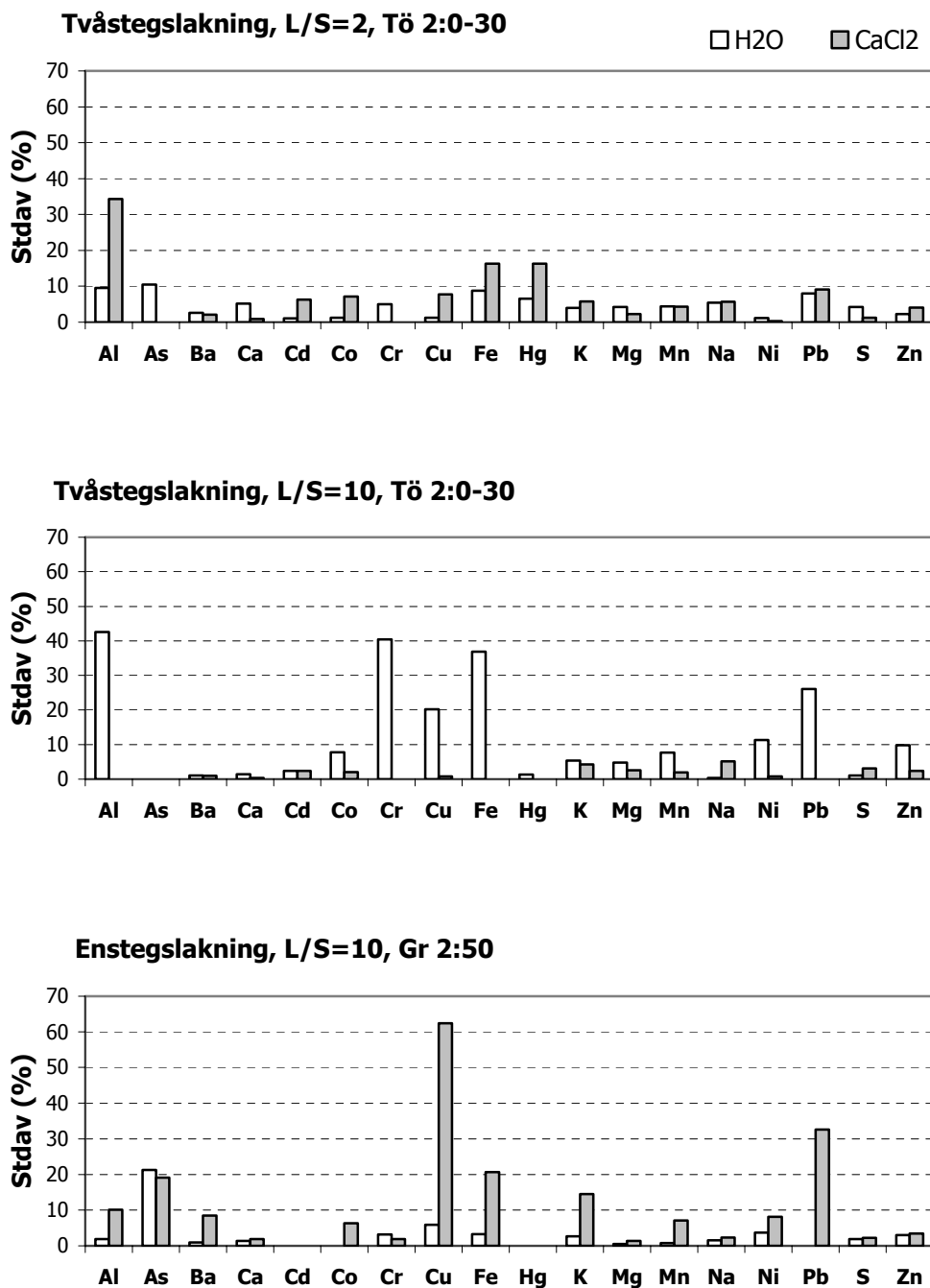
uppmätta eluathalter genom att beräkna den relativa standardavvikelsen utifrån  $n=2$  (repetierbarheten visas som den procentuella standardavvikelsen av medelvärdet i figur 3.1 – 3.3). Procentsatserna i figur 3.1 – 3.3 skall därför ses som en grov första uppskattning av de enskilda metodernas repetierbarhet, vilken antingen skulle kunna försämrats eller förbättras om beräkningarna baserades på ett större underlag.

Generellt sett var repetierbarheten mycket god för skaktestet både vid enstegslakning och vid tvåstegslakning (figur 3.1). För flertalet studerade ämnen var den relativa standardavvikelsen mindre än 10%. För ämnen som lakar ut i mycket små mängder kan man förvänta sig en högre standardavvikelse då eluathalten ligger nära analysmetodens detektionsgräns. Om man bortser från dessa fall hade endast aluminium, järn, koppar och bly standardavvikelser  $>20\%$  (men inget av dessa ämnen hade en standardavvikelse som översteg 62%).

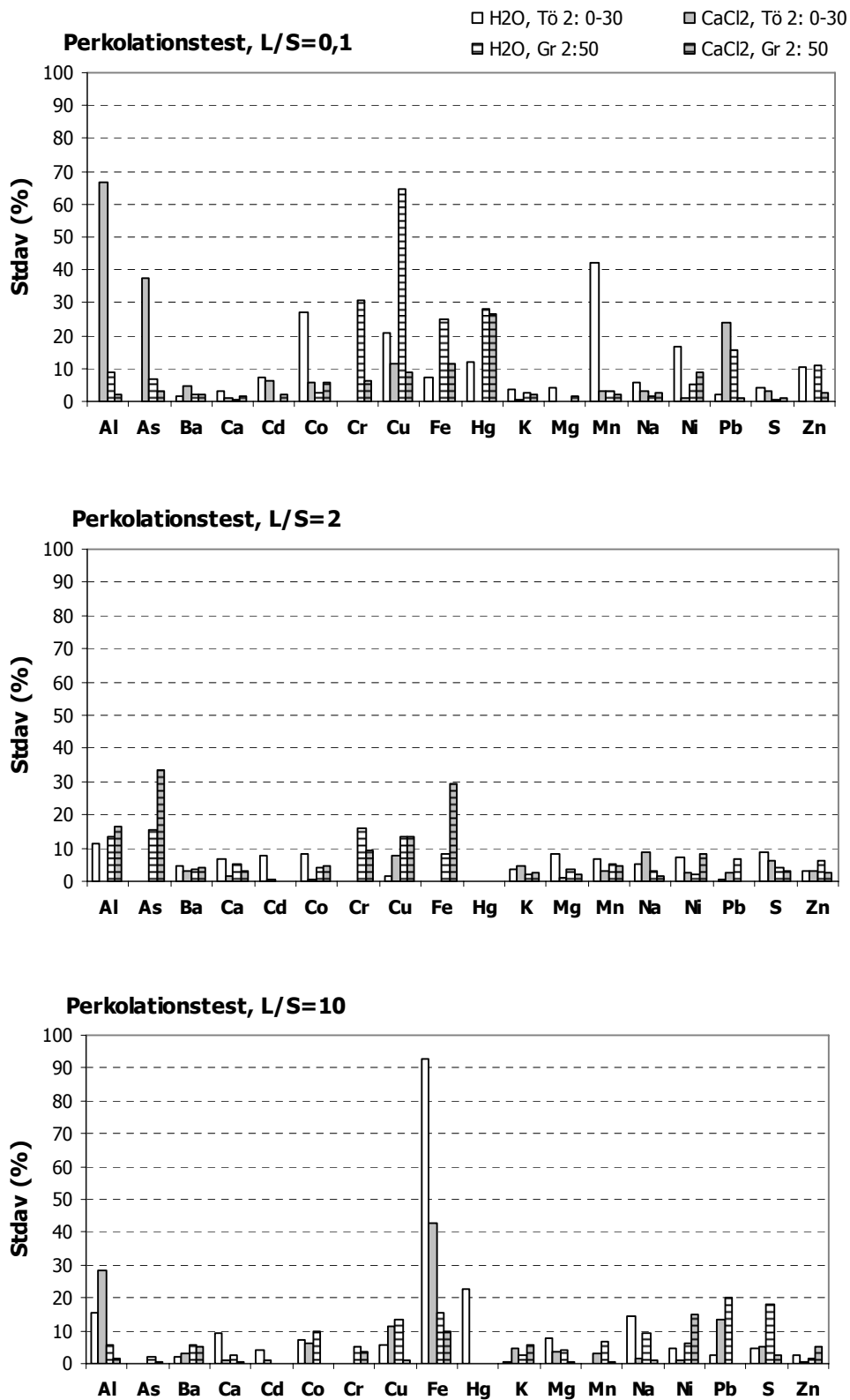
Enstegslakning med  $\text{CaCl}_2$  verkade ge upphov till en sämre repetierbarhet än då samma prov lakades enbart med vatten, medan det omvända förhållandet verkade råda för tvåstegslakningen vid L/S 2-10. Med tanke på det mycket begränsade underlaget till de uppskattade repetierbarheterna är det svårt att dra några slutsatser om huruvida lakning med  $\text{CaCl}_2$  skulle kunna förbättra metodernas repetierbarhet eller ej och fler analyser rekommenderas för att utreda frågan.

Repetierbarheten för eluathalter uppmätta med perkolationstestet vid L/S=0,1 var sämre än repetierbarheten för eluathalter vid de högre L/S uttagen (figur 3.2). Hälften av de studerade ämnena hade en standardavvikelse som översteg 20 % vid L/S=0,1 medan endast arsenik, aluminium och järn översteg 20% vid L/S 2 och L/S 10. Liksom vid skaktestet fanns ingen uppenbar trend mellan förbättrad repetierbarhet vid användandet av  $\text{CaCl}_2$  istället för vatten som lakvätska.

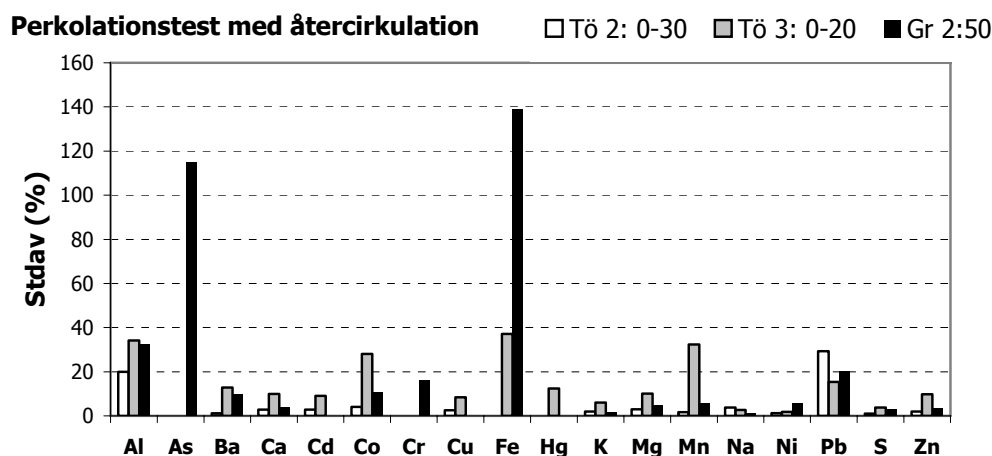
Perkolationstestet med återcirkulation hade liksom de andra metoderna en relativt god repetierbarhet (figur 3.3). Detta trots att vattenproverna ej filtrerades innan analys (övriga testade metoder har ett filtreringssteg av lakvattnet innan det analyseras). Sex av ämnena hade dock standardavvikelser som var över 20%. Av dessa hade eluathalten av järn och arsenik från provet Gr 2:50 en standardavvikelse som översteg 100 %.



Figur 3.1 Exempel på repeterbarhet (som den procentuella standardavvikelsen av medelvärdet baserat på två replikat) för skaktest vid tvåstegsläkning respektive enstegsläkning.



Figur 3.2 Exempel på repeterbarheten (som den procentuella standardavvikelsen av medelvärdet baserat på två replikat) för perkolationsstest vid de tre uttagen vid L/S=0,1; 2 och 10.



Figur 3.3 Repeterbarheten (som den procentuella standardavvikelsen av medelvärde baserat på två replikat) för perkolationsstest med återcirkulation utförd på tre jordprover med H<sub>2</sub>O som lakvätska.

### 3.4.3 Lakbara halter med H<sub>2</sub>O i jämförelse med CaCl<sub>2</sub>

För att studera hur utlakade halter kan skilja sig åt då lakvätskans jonstyrka ökar utfördes ett antal lakttester med destillerat vatten respektive kalciumklorid. Tre jordmaterial utsattes för lakning med både kalciumklorid och destillerat vatten som lakvätska. Lakningar utfördes med både skak- och perkolationsstest. I tabell 3.5 och 3.6 ges exempel på erhållna resultat. Samtliga resultat finns redovisade och utvärderade i delrapport 2.

För samtliga testade jordmaterial sågs en ökning av lakbarheten med 10-320 % av Ba, Cd, K, Mg, Ni och Zn då kalciumklorid användes som lakvätska. Även högre halter av Co och Mn återfanns i lakvatten från två av de tre studerade jordmaterialen i system med kalciumklorid. Skillnaden i utlakad halt av ovan uppräknade katjoner ökade med skillnad av Cl-joner i metodernas lakvatten. Ju större skillnad i kloridkoncentration desto större ökning av utlakade katjoner i försöken med kalciumklorid. De högre halterna av katjoner i lakvattnet då kalciumklorid användes som lakvätska orsakas troligen av två processer: 1) Ca<sup>2+</sup>-jonerna konkurrerar med övriga katjoner om jordpartiklarnas ytor och 2) Cl-jonerna bildar komplex med metalljonerna och ökar på så vis deras löslighet.

Halterna av Al, As, Hg, Cr och Fe var i flera av försöken för låga för att genomföra en jämförelse. För de fall där halten kunde kvantifieras var den oftast lägre i försök med kalciumklorid jämfört med vatten. Den utlakade halten av Na verkade oberoende av tillsatt av kalciumklorid medan halten av S förblev oförändrad eller minskade något (ca 30-40%). Halten av Cu och Pb minskade i lakvattnet då lakningen utfördes med kalciumklorid. Detta gällde för samtliga försök med undantag för enstegslakningen av Gr2:50 vid L/S=10. De minskade halterna korrelerade med minskad halt DOC i lakvattnet.

**Tabell 3.5. Exempel Tö 2. Kvoten mellan utlakad halt då lakvätskan innehöll kalciumklorid respektive destillerat vatten. Kvoterna är beräknade från bestämda medelvärden från lakresultat från perkolationstest.**

Tö 2:0-30 Ack. L/S	Perkolationstest		
	0,1 Eluathalt (CaCl <sub>2</sub> ) / Eluathalt (destvatten)	2	10
Al	0,7	<0,6	7,1
As	>2,0	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
Ba	1,3	1,8	2,4
Ca	1,4	1,9	3,1
Cd	1,5	2,1	3,3
Co	1,4	2,2	3,1
Cr	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
Cu	1,1	1,1	1,1
Fe	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	2,9
Hg	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
K	1,2	1,3	1,1
Mg	1,4	2,0	1,4
Mn	1,1	2,1	2,6
Na	1,3	1,1	0,9
Ni	1,4	2,0	2,8
Pb	1,0	0,9	1,0
S	0,8	0,8	0,8
Zn	1,4	2,2	2,9
Alkalinitet mg/L	- <sup>b</sup>	0,8	0,8
DOC mg/L	1,2	0,9	<0,62
Fluorid	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
Klorid	3,0	47	>115
Sulfat	0,9	0,8	0,7

<sup>a</sup>Beräkning av kvot ej möjlig eftersom någon eller samtliga halter understeg Analyticas rapporteringsgräns.

<sup>b</sup>Ej analyserat pga. för liten provmängd.



**Tabell 3.6 Exempel Gr 2:50. Kvoten mellan utlakade halter då lakvätskan innehöll kalciumklorid respektive destillerat vatten. Kvoterna är beräknade från medelvärdena av eluathalterna (n=2).**

Gr 2:50 CaCl <sub>2</sub> /destvatten Ack. L/S	Perkolationstest			Skaktest (enstegslakning)
	0,1	2	10	10
Al	1,1	0,5	0,4	1,1
As	1,2	1,0	0,4	1,3
Ba	1,0	1,2	2,7	1,2
Ca	0,9	1,0	2,4	1,3
Cd	_ <sup>a</sup>	_ <sup>a</sup>	_ <sup>a</sup>	_ <sup>a</sup>
Co	1,0	1,1	1,7	1,2
Cr	1,3	0,7	0,5	1,0
Cu	0,7	0,6	0,5	2,2
Fe	1,5	0,7	0,4	0,9
Hg	1,1	_ <sup>a</sup>	_ <sup>a</sup>	_ <sup>a</sup>
K	1,0	1,0	1,8	1,1
Mg	1,0	1,0	2,4	1,2
Mn	1,0	1,1	2,5	1,3
Na	1,0	1,0	1,1	1,0
Ni	1,0	1,1	0,9	1,3
Pb	1,0	<0,9	<0,3	>1,6
S	1,0	1,0	0,7	1,0
Zn	0,9	1,0	1,8	1,2
Alkalinitet mg/L	2,1	0,9	0,6	_ <sup>a</sup>
DOC mg/L	1,0	0,8	0,5	1,0
Fluorid	_ <sup>a</sup>	_ <sup>a</sup>	_ <sup>a</sup>	_ <sup>a</sup>
Klorid	1,2	18,3	>100	83,9
Sulfat	1,0	0,8	0,8	1,0

<sup>a</sup>Beräkning av kvot ej möjlig eftersom någon eller samtliga halter understeg Analyticas rapporteringsgräns.

#### 3.4.4 Variation mellan olika tester

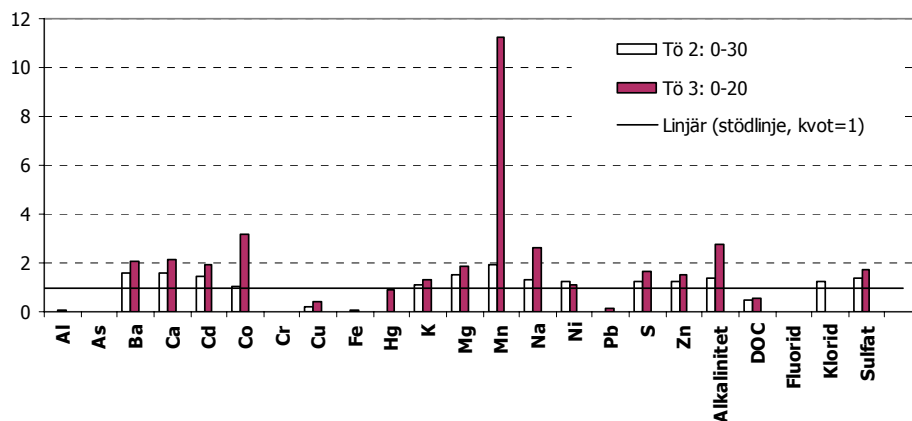
För tre av jordproverna (Tö 2:0-20, Tö 3:0-20 och Gr 2:50) utfördes lakförsök med samtliga lakmetoder för att skapa ett underlag till jämförelsen av de olika metoderna. Från detta underlag har vi gjort en uppskattning av hur stora skillnader i lakbarheten det kan vara beroende på vilken testmetod man väljer för att studera utlakning.

För att resultaten från två olika tester skall kunna vara jämförbara med varandra måste testen vara likartat utformade och uttaget av lakvatten till eluathaltsanalysen bör ske vid samma L/S-kvot. Skaktestet då det utförs som enstegslakning och perkolationstestet med återcirkulation är så kallade statiska laktester där resultatet syftar till att spegla jämviktsskoncentrationen av lakbara ämnen vid en fix L/S-kvot. De jordprover som lakats med dessa två tester, vid samma L/S-kvot, är därför direkt jämförbara med varandra.

I figur 3.4 jämförs resultaten från de båda statiska laktesterna på jordprover från Töllstorp. Staplarna i diagrammet representerar kvoten mellan eluathalten från

perkolationstestet med återcirkulation och eluathalten från skakförsöket vid L/S=2. De flesta ämnen visar på en högre utlakning i återcirkulationsförsöket. Undantaget är Al, As, Cr, Cu, Fe och Pb som uppvisar lägre lakbarhet.

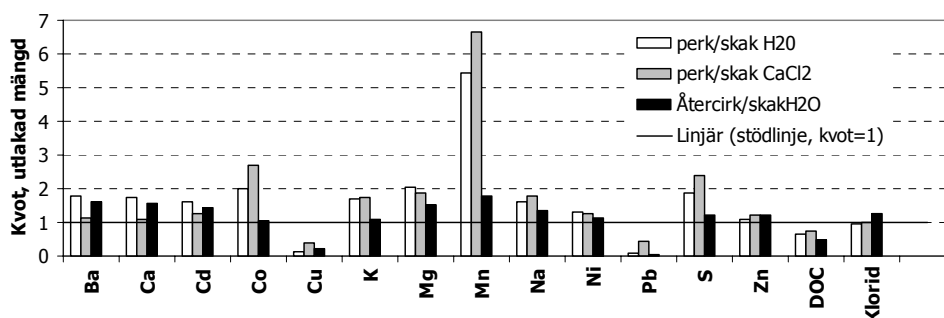
**Perk. m. återcirk./skakförsök**



Figur 3.4 Exempel TÖ2. Jämförelse mellan eluathalter erhållna med perkolationstest med återcirkulation respektive skaktest. Staplarna visar kvoten mellan eluathalten från perkolationstestet med återcirkulation (medelvärde från två replikat) och eluathalten från skakförsök vid L/S=2 (medelvärde från två replikat med undantag för skakförsök på Tö 3:0-20 där endast ett replikat utfördes).

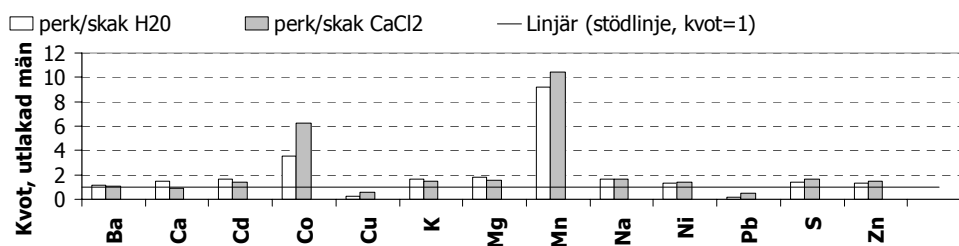
Eluathalterna från ett dynamiskt laktest (perkolationstest), som syftar till att ge en bild av hur lakbarheten förändras med ökad L/S-kvot, är inte direkt jämförbart med ett statiskt laktest. I föreliggande rapport (och i delrapport 2) har vi därför istället valt att jämföra den ackumulerade utlakade mängden av ett ämne då testerna har samma kumulativa L/S-kvot. I figur 3.5 och 3.6 visas exempel på skillnaden i ackumulerad utlakad mängd mellan perkolationstestet och skaktestet.

Jämförelse testresultat Tö 2: 0-30, L/S 2



Figur 3.5. Exempel TÖ 2. Kvoter för ackumulerad utlakning mellan olika tester vid L/S 2 för Tö 2:0-30. För värden under 1 är utlakningen med skaktest högre än perkolationstest. För ämnen med resultat under detektionsgräns har ingen kvot räknats ut. Som jämförelse visas även kvoten mellan perkolationstestet med återcirkulation och skaktestet för Tö 2:0-30 (tidigare presenterad i figur 3.4).

Jämförelse testresultat Tö 2: 0-30, L/S 10



Figur 3.6 Exempel Tö2. Kvoter för utlakade ackumulerade mängder mellan perkolationstest och skaktest vid L/S 10 för Tö 2:0-30. Vid kvoter under 1 är utlakningen från skaktest högre än perkolationstesterna.

Generellt sett gav perkolationstesterna (med eller utan återcirkulation) en större utlakning av Ba, Ca, Cd, Co, K, Mg, Mn, Na, Ni, S och Zn än då utlakningen skedde med skaktest. Detta gällde oavsett om kalciumklorid tillsatts lakvätskan eller inte. För jord från Töllstorp utmärkte sig särskilt ämnena Co och Mn. Utlakade mängder av dessa ämnen var upp till 91 respektive 77 ggr större med perkolationstest. För övriga uppräknade ämnen var dock skillnaden generellt sett liten, aldrig större än en faktor 2. För Gr 2:50 erhöles även större mängder av As, Cr och Fe då utlakningen skedde med perkolationstest jämfört med skaktest (utlakade mängder av dessa ämnen var 36 respektive 22 ggr högre). Lakning utförd med perkolationstest med återcirkulation resulterade i sin tur i en ännu något högre utlakad mängd av As och Fe jämfört med perkolationstestet. En förklaring till detta kan vara vattnets olika uppehållstid i de olika testerna. Vid skaktestet skakas vatten och jorden i enbart 6 timmar (vid L/S=2) medan vattnets uppehållstid i perkolationstestet uppskattningsvis är minst den dubbla. I perkolationstestet med återcirkulation recirkuleras vatten i hela 7 dygn. I system med en längre kontakttid mellan jord och vatten och begränsad syretillgång kan redoxpotentialen sjunka. Lägre

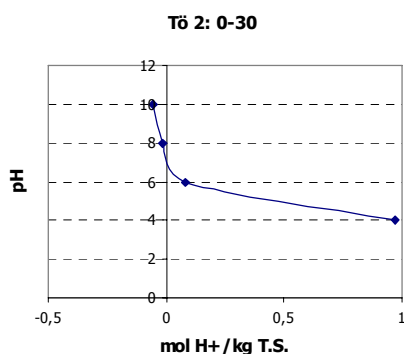
redoxpotential innebär att järnoxider i högre utsträckning löser upp sig vilket kan innebära att större utlakade mängder av arsenik erhålls, eftersom arsenik ofta är bundet till järnoxider.

För flertalet av de testade jordproverna gav skaktestet upphov till högre utlakad mängd Cu och Pb än vid perkolationstest. I vissa fall korrelerade detta med en högre utlakad mängd DOC. En möjlig förklaring är att mer DOC kan "skaka loss" under ett skaktest än då provet genomströmmas i en kolonn, men de större utlakade mängderna koppar och bly kan inte enbart förklaras med den ökade mängden DOC.

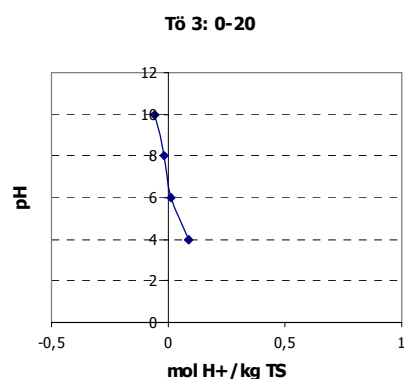
### 3.4.5 pH-statiska tester och ANC/BNC

Resultaten från ANC/BNC-testet (syra- och basneutraliserande förmåga) och det pH-statiska lakttestet kan ge betydelsefull information om jordens buffringskapacitet, respektive hur utlakningen av oorganiska ämnen förändras då markvattensystemets pH ändras.

De undersökta jordarnas buffringskapacitet, mätt som ANC/BNC, skiljde sig ca en faktor 10 mellan jordprover från samma område. Två av fyra testade prover (Tö 3:0-20 och Gr 1:70) hade låg ANC och det behövdes endast liten tillsats av syra för att pH skulle sjunka till pH 4. De båda andra jordproverna kunde buffra 10 gånger så mycket syra när de utsattes för samma test. I figur 3.7 visas buffringskapaciteten för de undersökta jordproverna från Töllstorp.



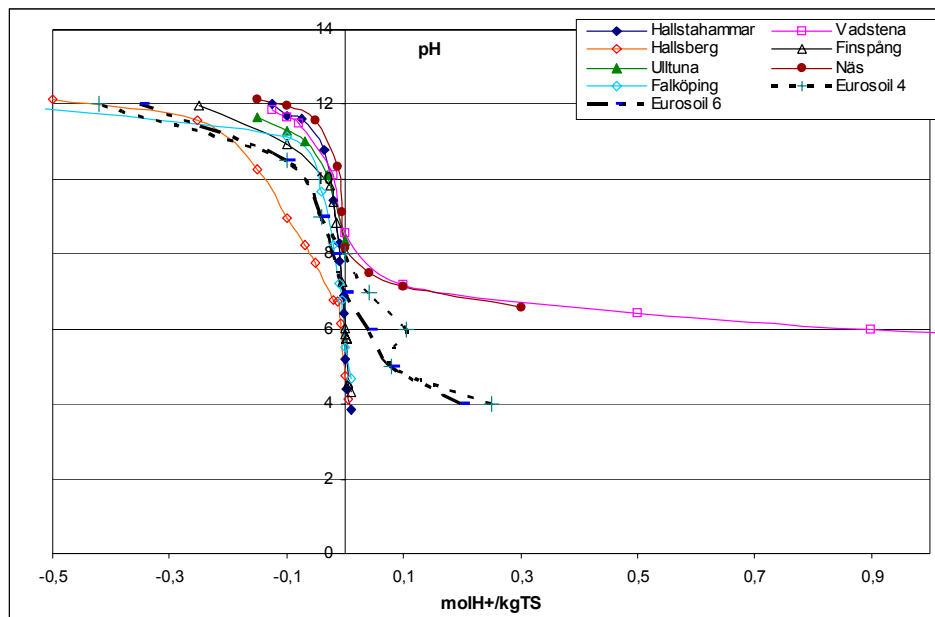
Tö 2: 0-30	L/S	pH	Syra/Bas-tillsats
	L/kg		mol H+/kg TS
	10,1	4	0,97
	9,9	6	0,079
	10,1	8	-0,013
	9,9	10	-0,056



Tö 3: 0-20	L/S	pH	Syra/Bas-tillsats
	L/kg		Mol H+/kg TS
	9,9	4	0,09
	10	6	0,011
	10,1	8	-0,018
	9,9	10	-0,059

Figur 3.7 Exempel på jordens buffringskapacitet, ANC, i två jordprover från Töllstorp. Diagrammet visar hur pH förändras vid tillsats av syra eller bas.

I dagsläget finns endast ett litet referensmaterial att tillgå över svenska jordars buffringskapacitet bestämd med ANC/BNC-metoden. Det är därför svårt att avgöra om jordproverna från Töllstorp och Grimstorp har god eller dålig buffringskapacitet relativt en svensk ”normal” jord. I ett pågående projekt, utfört av SGI, har dock buffringskapaciteten för några svenska jordar och några europastandardiserade jordar uppmätts med en motsvarande metod. Som jämförelse visas i figur 3.8 resultat från denna studie. I förhållande till jordarna som presenteras i figur 3.8 hade samtliga här studerade prover relativt låg buffringskapacitet. Ett av proverna (Tö 2:0-30) hade dock en medelgod förmåga att stå emot tillsats av syra.

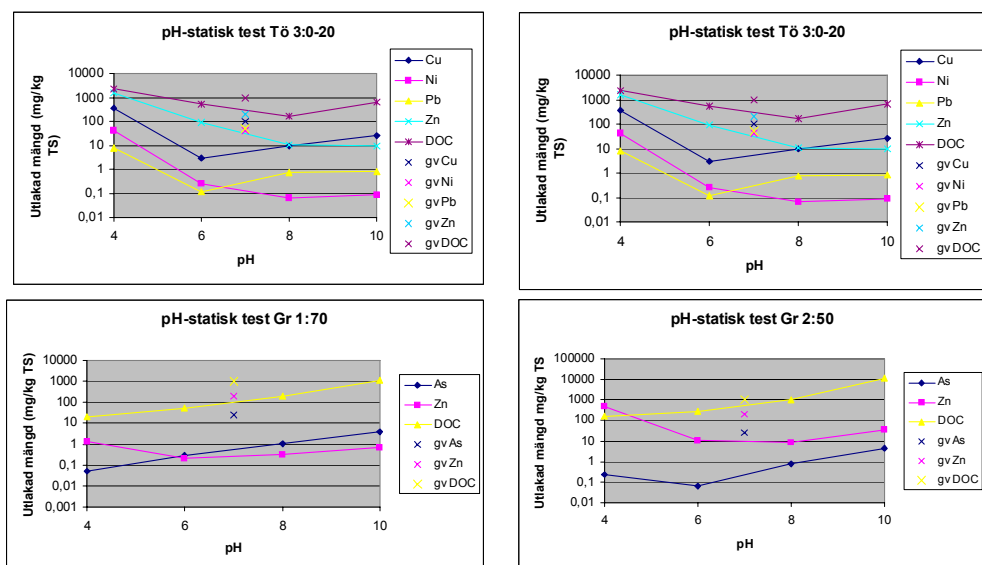


Figur 3.8 ANC/BNC mätt på naturliga jordar, främst moräner samt eurosoil, europastandardiserade jordar (Wik m.fl., 2007)

De faktorer som styr jordens ANC/BNC bestäms i hög grad av berggrunden och den jordart som denna är ursprung till. I naturlig jord är pH lägst i översta markskiktet, humusskiktet (ca pH 6, men kan vara så lågt som pH 4 i de försurningskänsligaste områdena). I podsoljordar, som är den vanligaste jordmånen i svenska barrskogar, finns ett anrikningsskikt under humusskiktet och urlakningsskikt där pH ofta är något högre (mellan pH 5-pH 7). I fyllningar beror pH istället på fyllnadsmaterialets ursprung. Således är det svårt att förutse jordens pH och buffringskapacitet på ett förorenat område där marken kanske inte består av naturlig jord utan även av fyllnadsmassor eller är påverkad på annat sätt. Att buffringskapaciteten varierar inom ett förorenat område är därför högst sannolikt, vilket också våra framtagna resultat indikerar.

Jord med låg buffertkapacitet är känslig för försurning, som både kan ske genom luftnedfall av försurande ämnen men även naturligt genom växternas näringsupptag (upptag av positiva joner) och markandning (koldioxid bildar kolsyra som bl.a. löser ut kalcium). Ett förändrat pH i marken kan leda till att utlakningen av föroreningar ökar vilket resultaten från det pH-statiska lakttestet visade.

Utlakningen av många av de studerade metallerna, t.ex. Zn, Cu och Ni, ökade med en faktor 100 eller för vissa fall 1000 då systemets pH-värde ändrades från neutralt pH till pH 4. För Zn och Cu var utlakningen som lägst vid neutrala pH för att sedan öka något igen vid pH 10. För arsenik och DOC var pH-beroendet det omvända med högst utlakning vid höga pH. Notera även att totalhalten av arsenik i Gr 2:50 var mycket högre, 72 mg/kg TS mot Gr 1:70 som hade 14 mg/kg TS. Trots detta var det liten skillnad i lakbarhet. (Figur 3.9).



Figur 3.9 Exempel på utlakad mängd för några utvalda ämnen vid olika pH. Som jämförelse har gränsvärdet (gv) för deponi av farligt avfall för respektive ämne markerats

### 3.5 Resultat och utvärdering för utlakning av organiska ämnen (PAH)

Det finns idag inga standardmetoder att tillgå för att uppskatta utlakning av organiska ämnen från fasta material. I den här studien har vi testat två metoder; en perkolationstest med återcirkulation (ER-H-metoden) (Gamst m.fl., 2007) och ett skaktest (modifierad metod av ISO/TS 21268-1). Utförlig beskrivning av metoderna anges i delrapport 2. Resultaten från båda metoderna antas representera fördelningen av ett ämne mellan den fasta fasen och lakvatten vid jämvikt vid en fix L/S-kvot. För att möjliggöra en jämförelse av metoderna utfördes lakningar på proverna Gr 2:0-15 och Gr 3:50-70 vid samma L/S-kvot i skaktestet som vid lakningen med ER-H-metoden.

#### 3.5.1 Initiala halter av organiska ämnen

Innan lakteter utfördes fastställdes de initiala fastfashalterna av PAH i jordmaterialen (efter provberedning). Utförlig beskrivning av provberedning och analysmetod anges i delrapport 2. I tabell 3.7 redovisas de initiala halterna av enskilda PAH i jordprover från Grimstorp. Angivet i tabellen finns även summakoncentrationen av cancerogena PAH och summa 16 PAH i respektive prov.

**Tabell 3.7 Initiala totala halter av PAH i jordprover,  $C_s$  [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] efter provberedning.**

PAH	Gr 2: 0-15	Gr 2: 50	Gr 3: 50-70
	$C_s$ [ $\text{mg kg}^{-1}$ TS]		
Naftalen	3,4	0,068	0,23
Acenaftylen	1,8	0,096	0,34
Acenaften	1,3	0,111	0,34
Fluoren	1,7	0,023	0,4
Fenantren	11	0,128	0,91
Antracen	19	0,089	2,2
Fluoranten	47	0,49	8,6
Pyren	56	0,461	4,8
bens(a)antracen*	27	0,444	3
krysen*	34	0,511	3
bens(b)fluoranten*	61	0,74	4,2
bens(k)fluoranten*	39	0,666	2,8
bens(a)pyren*	37	0,949	4,1
dibens(ah)antracen*	3,8	0,21	0,57
benso(ghi)perylen	15	0,399	1,3
indeno(123cd)pyren*	19	0,409	1,7
summa 16 PAH	380	5,79	38
*PAH cancerogena	220	3,93	19
PAH övriga	160	1,86	19

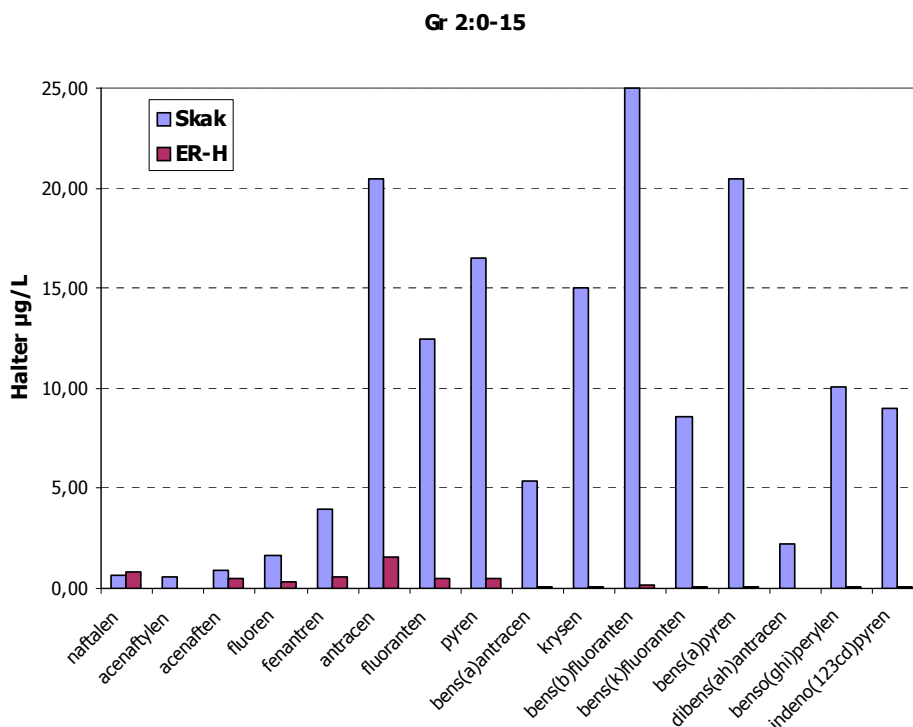
### 3.5.2 Metodernas repeterbarhet

I den här utvärderingen och en tidigare utvärderingar av ER-H-metoden av Hansen m.fl. (2004) uppskattades repeterbarheten utifrån den relativa standardavvikelsen. Utvärderingen av ER-H-metoden utförd av Hansen et al. (2004) visade att repeterbarheten låg mellan 21 och 59% (uppskattat från triplikat). I studien av Hansen et al. (2004) verkade ett samband föreligga mellan den uppskattade standardavvikelsen och storleken på PAH-föreningarna; sämre repeterbarhet erhöles för PAH med fler ringar i sin struktur jämfört med ämnen med färre ringar. Repeterbarheten i denna studie (uppskattad från triplikat) visar på ett något bättre resultat än det tidigare rapporterade; 32-48% för Gr 2:0-15 och 0-34% för Gr 3:50-70. I lakförsöken med ER-H-metoden med jord från Grimstorp kunde inte någon trend påvisas mellan ringstorlek och repeterbarhet. Skaktestet uppvisade en lika god eller bättre repeterbarhet för lakning av PAH i jämförelse med ER-H-metoden. För Gr 2:0-15 erhöles standardavvikelse på 9-50% medan resultaten från lakförsök med Gr 3:50-70 gav upphov till standardavvikelse på 0-26%.

Sammanfattningsvis visar den här studien, tillsammans med tidigare rapporterade uppgifter om metodernas repeterbarhet, att både ER-H-metoden och enstegsskaktest är metoder som har tillräckligt god repeterbarhet för att kunna tillämpas vid uppskattning av utlakning av PAH från förorenad jord.

### 3.5.3 Utlakade halter

För samtliga analyserade PAH med undantag för naftalen erhöles högre halter med skaktestet jämfört med ER-H-metoden. I Figur 3.10 visas utlakade halter av PAH i lakvattnet från kolonntestet (ER-H-metoden) och en-stegskakförsöket, för Gr 2:0-15, beräknat som medelvärdet från de analyserade replikaten. I lakvattnet från skakförsök med jordprov Gr 2:0-15 uppmättes ca 190 gånger högre halter av högmolekylära eller så kallade tunga<sup>1</sup> PAH jämfört med i lakvatten från ER-H-metoden. Halten av medeltunga<sup>2</sup> PAH var dock endast ca 15 gånger högre i lakvatten från skaktestet jämfört med ER-H-metoden medan halten lätta<sup>3</sup> PAH i de båda försöken var ungefär likvärdig. För Gr 3:50-70 var skillnaden i utlakbara halter med de två olika testerna inte lika markant (resultat redovisas i delrapport 2); halten tunga PAH var i lakvatten från skaktestet ca 40 gånger högre än från ER-H-metoden medan halten av medeltunga PAH endast var 4 gånger högre. För lätta PAH var halterna med de båda metoderna likvärdiga.



Figur 3.10 Exempel på utlakade halter (medelvärde) av PAH från jordprov från Grimstorp lakade med ER-H-metoden (n=3) och skaktest (n=2).

Skillnaden i utlakade halter mellan de två lakmetoderna ökade med molekylvikten av de studerade ämnena vilket även kan utläsas från figur 3.11, där kvoten mellan de utlakade medelhalterna med skakmetoden och med ER-H-metoden plottats mot respektive ämnes log  $K_{OW}$ -värde ( $K_{OW}$  är fördelningskoefficienten för ämnets

<sup>1</sup>Tunga PAH=bens(a)antracen, krysen, bens(b)fluoranten, bens(k)fluoranten, bens(a)pyren,

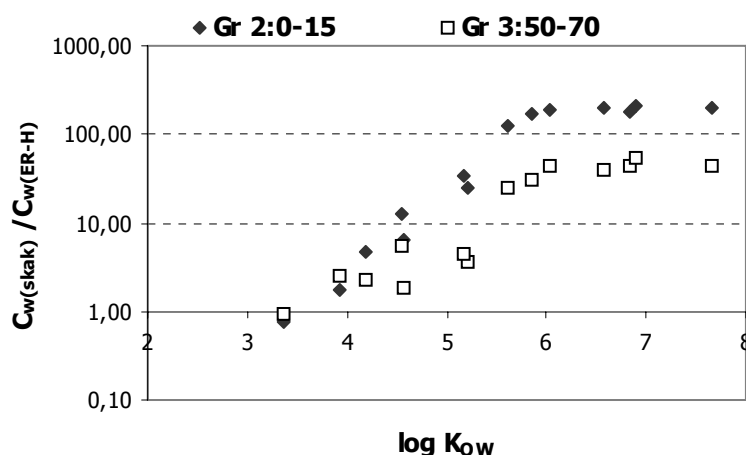
gi-bens(ah)antracen, benso(ghi)perylen, indeno(123cd)pyren

<sup>2</sup>Medeltunga PAH = fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren

<sup>3</sup>Lätta PAH= naftalen, acenaftylen, acenaften



fördelning mellan oktanol och vatten, dvs. ett mått på ämnets hydrofobicitet). En högst trolig förklaring till den uppmätta skillnaden är att de hydrofoba föroreningarna med fördel transporterades med hjälp av kolloider och små partiklar i lakvattnet. Lakvattenproverna från skaktestet innehöll en högre andel finpartikulärt material i förhållande till lakvattenproverna från den självfiltrerande återcirkulationsmetoden (ER-H-metoden). För prov Gr 2:0-15 var det visuellt uppenbart att lakvattnet från skaktestet innehöll betydligt mer partiklar än lakvattnet från ER-H-metoden (lakvattnet från skaktestet, efter centrifugering, bestod av en gråsvart grumlig vätska, medan lakvattnet från ER-H-metoden bestod av en klar lösning). För Gr 3:50-70 var den visuella skillnaden mellan de båda metoderna inte lika uppenbar. Resultaten i figur 3.11 visar också att skillnaden mellan uppmätta PAH-halter med de båda metoderna var mindre för detta jordprov. För tyngre PAH nåddes en konstant kvot mellan de uppmätta halterna i de båda försöken (kurvorna planar ut då  $K_{OW} > 6$  i figur 3.11). Kvoten representerar kvoten mellan halten partiklar i skaktestet jämfört med i ER-H-testet, dvs. det fanns 190 respektive 45 ggr högre halt partiklar i lakvattnet från skaktesterna för Gr 2:0-15 respektive Gr 3:50-70.



Figur 3.11 Kvoten mellan utlakad medelhalt med en-stegsskakmetoden och med ER-H-metoden versus  $\log K_{OW}$  för de studerade ämnena.

Eftersom hydrofoba organiska ämnen såsom PAH kan transporteras med kolloider bör en riskbedömning rörande transport och mobilitet av dessa ämnen från förorenade områden, förutom verkligt lösta halter, även inkludera inverkan av kolloider på föroreningstransporten. Vid uppskattning av lakbarhet och mobiliteten av hydrofoba organiska föroreningar i fält är det därför viktigt att den valda lakmetoden på ett riktigt sätt simulerar andelen kolloider som skulle varit mobila i fält. Baserat på de här erhållna resultaten förefaller ER-H-metoden bäst beskriva verkligheten eftersom lakvattnet återcirkuleras genom jordmaterialet och en ”naturlig” självfiltrering av partiklar kan ske. Resultaten indikerar även att det finns en risk för överskattning av halterna av organiska föroreningar, och särskilt halterna av de mer hydrofoba ämnena, om de uppskattas med ett skaktest.

### 3.5.4 Uppskattningar av $K_{OC}$

Fördelningskoefficienten,  $K_d$ , som beskriver hur ett ämne fördelar sig mellan den fasta fasen och lakvätskan efter ett utfört lakttest uppskattas ofta från följande linjära samband:

$$K_d = \frac{C_S}{C_W} \quad (1)$$

där  $C_S$  och  $C_W$  är koncentrationen av PAH i jorden [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ] respektive i vattnet [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] vid jämvikt (efter avslutad lakning). Då en mycket liten andel av den initiala totalhalten av PAH lakar ut från jorden antas  $C_S$  vara lika med den initialt uppmätta koncentrationen. Värdet på  $K_d$  är således ett mått på jordens sorptionsförmåga eller sorptionskapacitet och ger en bild av hur väl en jord kan hålla kvar föroreningar då den förorenade jorden kommer i kontakt med vatten.

Organiska föroreningar sorberas huvudsakligen till jordens organiska material och följande samband antas därför råda:

$$K_d = f_{OC} * K_{OC} \quad (2)$$

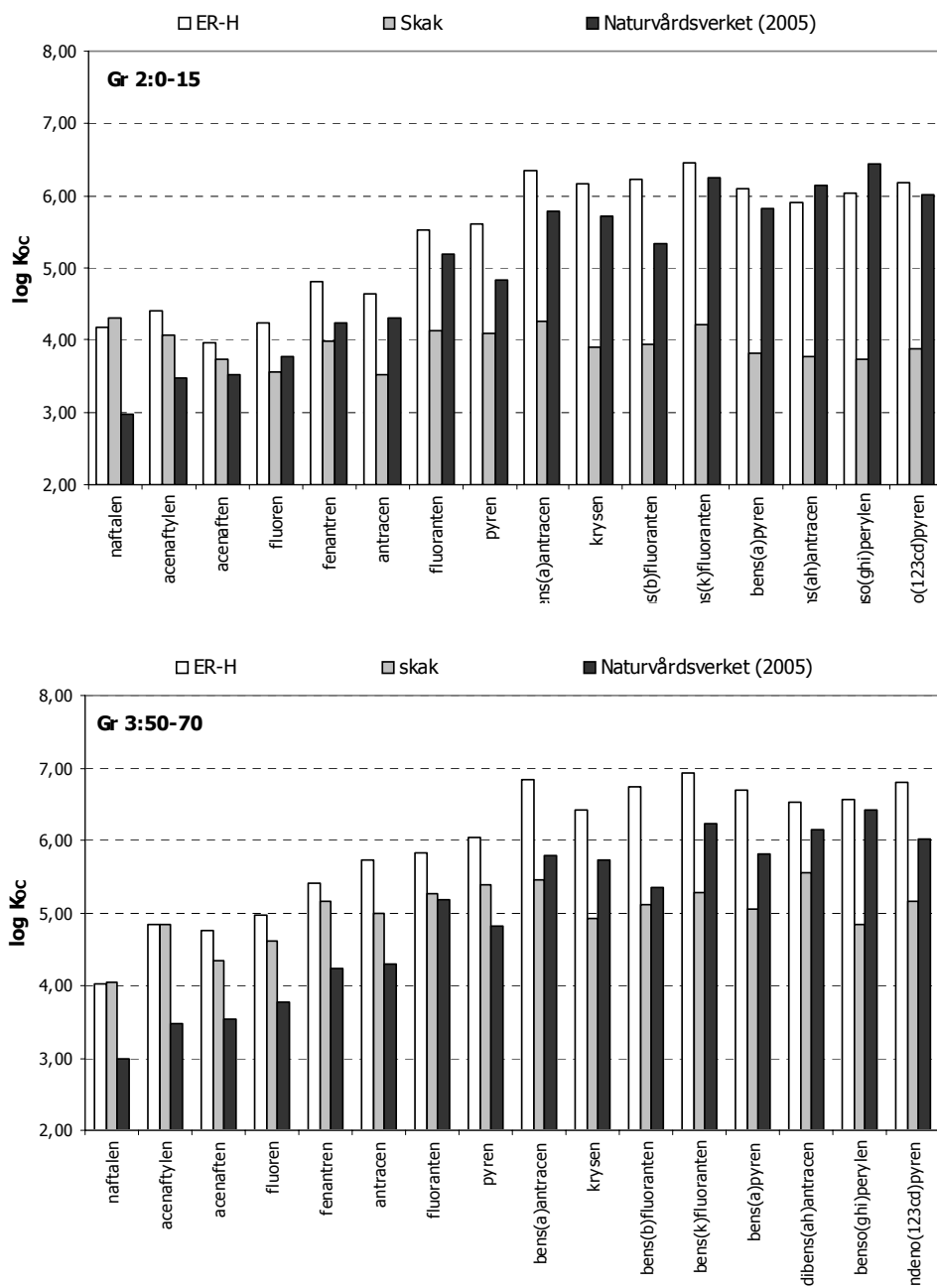
där  $f_{OC}$  är fraktionen organiskt kol i jordprovet och  $K_{OC}$  är fördelningen av föroreningen mellan vattenfasen och jordens organiska kol.

En kombination av ekvation (1) och (2) ger:

$$K_{OC} = \frac{C_S}{C_W * f_{OC}} \quad (3)$$

Genom att utnyttja ovanstående samband och uppmätta värden på  $C_S$ ,  $C_W$  och  $f_{OC}$  beräknades värden på  $K_{OC}$  för de utlakade ämnena (figur 3.12).

I remissversionen av *Beräkningsmodell för riktvärden för mark* (Naturvårdsverket 2007) har Naturvårdsverket uppdaterat den ämnesdatabas som ingår i den platsspecifika modellen för riktvärden för förorenad mark med ny fysikalisk-kemiska data. Bland annat har nya värden för  $K_{OC}$  tagits fram för PAH. Dessa värden finns angivna i figur 3.12 som en jämförelse till de beräknade värdena för de två undersökta materialen från Grimstorp.



Figur 3.12 Jämförelse mellan log  $K_{OC}$ -värden uppskattade utifrån lakhalter bestämda med ER-H-metoden respektive skaktest. Angivet är även de av Naturvårdsverket föreslagna log  $K_{OC}$ -värden i NVs remissversion av beräkningsmodellen för riktvärden för mark, (Naturvårdsverket 2007).

Då  $K_{OC}$ -värdena är omvänt proportionella mot utlakade eluathalter får man vid en jämförelse av uppskattade värden med de båda metoderna samma trender som då eluathalterna jämfördes (figur 3.10). Det vill säga, för PAH:er med låg molekylvikt ger de båda lakttesterna upphov till liknande resultat ( $K_{OC}$ -värden i samma storleksordning) men med ökad ringstorlek och hydrofobicitet ökar skillnaden mellan de uppskattade värdena. Detta syns tydligt i figur 3.12 där de beräknade  $K_{OC}$ -värden

utifrån data från ER-H-metoden och utifrån skaktestet är i samma storleksordning för de lätta ämnena. För de tyngre ämnena blir skillnaden betydligt större och upp till två tiopotenser högre värden på  $K_{OC}$  erhålls då data från ER-H-metoden ligger till grund för beräkningen jämfört med då data är framtagen med skaktestet. Störst skillnad i värdet på  $K_{OC}$  erhålls för jordprovet Gr 2:0-15 som var det prov som innehöll högst organisk kolhalt (27,8%) och en större andel finkornigt material. Som redan nämnts tidigare är den troliga förklaringen till denna trend att PAH transporteras bundna till partiklar. Eftersom den uppmätta eluathalten är en summamått för både verkligt lösta PAH och partikelbundna får man en skenbart större löslighet av tyngre PAH då dessa har en stor benägenhet att associera till kolloider och övriga partiklar.

I förhållande till de  $K_{OC}$ -värden som föreslagits av Naturvårdsverket, i remissversionen av beräkningsmodellen för riktvärden för mark (Naturvårdsverket 2007), ger ER-H-metoden upphov till högre värden för 13 av de 16 studerade ämnena. För en fem-ringad och två sex-ringade PAH var de uppskattade värdena i samma storleksordning som Naturvårdsverkets värden. Med skaktestet, däremot, erhöles lägre  $K_{OC}$ -värden för hälften av de studerade ämnena (samtliga med  $\log K_{OW} > 5,6$ ) för de båda testade jordmaterialen. För de mest hydrofoba ämnena var skaktestvärdena mer än två tiopotenser lägre än Naturvårdsverkets föreslagna värden.

Då ett jordmaterials förmåga att hålla kvar (sorbera) organiska föroreningar beror av flera faktorer (typ av organiskt material, föroreningssammansättning, föroreningarnas ålder, pH, temperatur etc.) kan dock värdet på  $K_{OC}$  för ett ämne variera stort (upp till två tiopotenser) mellan olika jordar (Krauss och Wilcke, 2001).

### 3.5.5 Förluster till utrustningens väggar

Eftersom PAH är vattenskyende (hydrofoba) ämnen och därmed försöker att undvika vattenfasen i så stor utsträckning som möjligt sker alltid en mindre eller större förlust genom adsorption till försöksutrustningens väggar vid lakförsök. I existerande förslag på metoder till lakning av organiska ämnen rekommenderas glas eller rostfritt stål framför plastmaterial.

Skaktesterna i föreliggande studie utfördes med behållare i rostfritt stål medan perkolationstesterna utfördes med glaskolonner. Om man bortser från de mer lättflyktiga ämnena uppgick förlusterna i skaktesterna till ca 10-20% av utlakade ämnen, vilket får anses acceptabelt. Resultaten från ER-H-metoden var mer svår-tolkade då låga halter och hög rapporteringsgräns begränsade utvärderingen. Utifrån de ämnen som hade mängder som kunde kvantifieras verkar det som om den procentuella förlusten ökar till glasväggarna med ökad hydrofobicitet. Förlusten av PAH med tre eller fyra ringar var 7-20% medan för femringade PAH så som bens(b)fluoranten och bens(a)pyren var förlusten 35%-53%. Resultaten indikerar alltså att rostfritt stål skulle vara ett bättre material att använda än glas för att minska förlusten av utlakade ämnen till utrustningens väggar.

## 3.6 Slutsatser laktester

### 3.6.1 Laktester för oorganiska ämnen, ANC/BNC och pH-statiska tester

För de oorganiska laktesterna var repeterbarheten generellt mycket god. För t.ex. skaktestet hade flertalet av de studerade ämnena en relativ standardavvikelse mindre än 10%. För perkolationstestet var repeterbarheten vid L/S 2 och L/S 10 bra medan repeterbarheten vid L/S 0,1 var något sämre. Användande av kalciumklorid som lakvätska innebar inte någon förbättrad repeterbarhet.

För samtliga testade jordmaterial sågs en ökning av lakbarheten med 10 – 320% av Ba, Cd, K, Mg, Ni och Zn vid användande av kalciumklorid som lakvätska. Halten av Cu och Pb minskade däremot i de flesta försök när lakningen utfördes med kalciumklorid. De minskade halterna av Cu och Pb korrelerade med minskad halt DOC i lakvattnet. Den lägre halten av DOC i lakvattnet kan dock inte ensamt förklara den minskade utlakningen av Cu och Pb.

Generellt sett gav perkolationstesterna (med eller utan återcirkulation) en högre utlakning av Ba, Ca, Cd, Co, K, Mg, Mn, Na, Ni, S och Zn än med skaktest oavsett om lakvätskan bestod av destillerat vatten eller kalciumklorid. Skillnaden var dock sällan större än en faktor 2. För Cu, Pb och DOC var förhållandet generellt det omvända; med högst utlakning från skaktest för de flesta jordprover. För ett fåtal ämnen erhöles större skillnader i utlakningen för enstaka prov. Ett prov från Grims-torp som lakades med perkolationstest gav upphov till högre utlakning av As (36 ggr) och Fe (22 ggr), och i perkolationstestet med återcirkulation var utlakningen ännu högre, jämfört med skaktest. En trolig förklaring är att perkolationstesterna ger mer reducerande förhållande som är styrande för utlakning av dessa ämnen. För jord i Töllstorp utmärkte sig Co och Mn med 91 ggr respektive 77 ggr högre utlakningen från perkolationstest.

Resultaten från det pH-statiska laktestet visade att utlakningen av många metaller, t.ex. Zn, Cu och Ni, ökade med en faktor 100 eller för vissa fall 1000 då systemets pH-värde ändrades från neutralt pH till pH 4. För arsenik och DOC var pH-beroendet det omvända med högst utlakning vid höga pH. De pH-statiska testerna ger också värdefull information om i vilken form som olika metaller är bundna, se kapitel 5.

Sammanfattningsvis ger laktester ett samlat svar på ett komplext system där många faktorer påverkar. Det är svårt att förutse vilka faktorer som är styrande för just ett visst markprov. De studerade laktesterna ger, trots metodskillnader, förvånansvärt lika resultat oavsett om det är skaktest, perkolationstest eller om vatten eller kalciumklorid används som lakvätska. För enskilda ämnen och enskilda jordar kan metoderna ge skillnader varför det ibland kan vara bra att använda flera tester så att tolkningen inte störs av reaktioner i materialet som har mer att göra med metoden än verkligheten.

### 3.6.2 Lakteter för organiska lakteter (PAH)

Metodernas repeterbarhet förefaller vara likvärdig och både skaktestet och ER-H-metoden har tillräckligt god repeterbarhet för att kunna tillämpas vid uppskattning av utlakning av PAH från förorenad jord. Det bör dock noteras att uppskattning gjorts utifrån ett starkt begränsat underlag (n=3 för ER-H-metoden och n=2 för skaktest).

Flera av de studerade PAH-föreningarna är starkt vattenskyende ämnen och det är svårt att undvika att det inte sker en viss förlust av dessa från lakvattnet i form av adsorption till försöksutrustningens väggar. Förlusttesterna i denna studie antyder att rostfritt stål skulle kunna vara ett bättre material till vilket en mindre adsorption sker än till glas. För små adsorberade mängder i förhållande till eluathalter och analysmetodens detektionsgräns gör dock att det är svårt att dra några vidare slutsatser.

Det kan föreligga en risk för överskattning av lakbara halter och ämnens mobilitet, då lakningen uppskattas med hjälp av skaktest. Ca 190 ggr högre halter av högmolekylära PAH uppmättes i lakvatten från skaktestet jämfört med ER-H-metoden. De högre uppmätta halterna berodde sannolikt på den stora mängd partiklar som fanns i lakvattnet från skaktestet. ER-H-metoden självfiltrerade partiklar på ett effektivt sätt eftersom lakvattnet återcirkulerades genom provmatrisen.

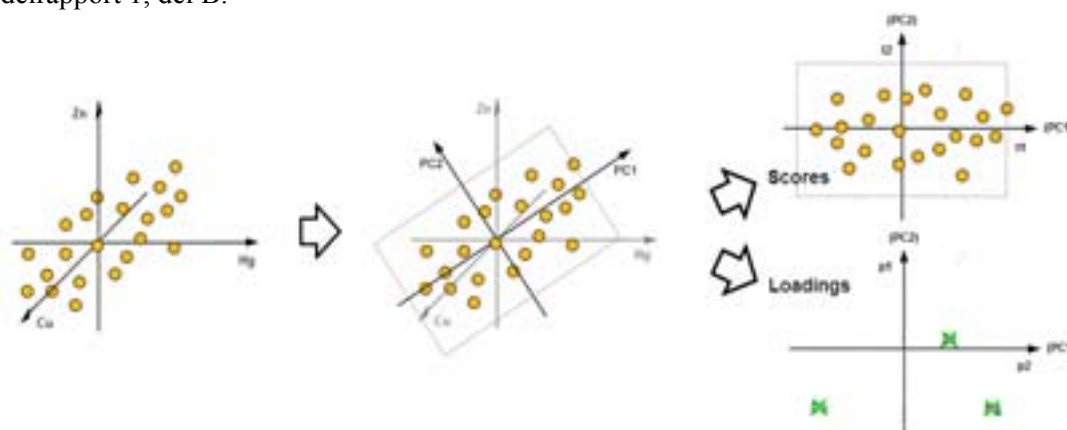
Den här studien har visat att det är svårt att skilja lakvätskan från den fasta fasen efter ett utfört skaktest. Därmed blir den analyserade halten PAH ett resultat av både verkligt lösta föroreningar och partikelbundna. I fält förekommer en naturlig självfiltrering av partiklar då lakvatten transporteras genom jorden. Utifrån detta förefaller ER-H-metoden vara den mest lämpliga metoden att tillämpa för att uppskatta icke-flyktiga hydrofoba organiska ämnens lakbarhet och mobilitet i en förorenad jord.

## 4 Multivariat statistisk utvärdering

### 4.1 Inledning

Statistisk utvärdering av projektets alla data har genomförts med så kallad multivariat modellering. Huvudsyftet med den statistiska utvärderingen har varit att jämföra hur olika lakttestmetoder varierar om de utförs på samma jord samt hur väl de överensstämmer med uppmätta halter i markvatten och grundvatten för den aktuella jorden. Studien innefattar även en undersökning och utvärdering av hur olika extraktionsmedel ( $H_2O$  och  $CaCl_2$ ) som kan användas vid lakttester varierar för samma typ av jord.

Utöver dessa utvärderingar vill vi även exemplifiera hur den använda metodiken generellt kan användas vid markundersökningar där man ofta har stora mängder av provpunkter och analysresultat. I många sammanhang analyserar man ett stort antal variabler som i stor utsträckning samvarierar. Multivariat modellering eller principalkomponentanalys (PCA), är ett sätt att reducera dimensionen i data och därmed förenkla analysen, att se mönster i datapunkter och att se samband mellan variabler, se figur 4.1. Metodikens uppbyggnad beskrivs mer i detalj i delrapport 1, del B.



Figur 4.1. Geometrisk tolkning av PCA.

a) Genom analys har halten av ett antal ämnen bestämts (här Hg, Zn och Cu). Varje prov har således ett värde för vart och ett av de tre ämnena, vilket ger det en position i den n-dimensionella rymd som utgörs av halterna av de analyserade ämnena. b) Ett antal (här 2) principalkomponenter placeras i den n-dimensionella rymden så att de beskriver så mycket som möjligt av variationen i datasetet. c) Scoreplotten visar projektionen av proverna på planet som bildas av de två principalkomponenterna och loadingsplotten visar varje variabls påverkan på principalkomponenterna.

I detta sammanfattande kapitel beskrivs de två olika plottar som används för att tolka resultaten, de s.k. scoreplottarna och loadingsplottarna. I **scoreplotten** kan man se provernas positioner i det nya koordinatsystemet som principalkomponenterna bildar. Man kan då studera relationen mellan proverna, hitta grupper av prover och avvikande prover. Prover som ligger nära varandra liknar varandra medan prover som ligger långt från varandra är mer olika varandra. **Loadingsplotten** visar relationen mellan variablerna; variabler som ligger nära varandra samvarierar. Loadingplotten beskriver också variablernas inverkan på de

principalkomponenter som man studerar; ju längre ut på axlarna en variabel befinner sig desto större inverkan har den på modellen.

I avsnitten nedan visas exempel på plottar från delrapport 1, del B, som visar data från de olika provmedierna (jord, mark- och grundvatten) samt PCA-plottar för jämförelsen mellan laktesterna och hur väl de överensstämmer med mark- och grundvatten. Syftet med att visa plottarna är framförallt att visa exempel på hur man kan använda sig av multivariat modellering i markundersökningar samt för att illustrera hur de olika laktestmetoderna skiljer sig åt och vilket av dem som mest liknar mark- och grundvatten för de studerade proverna.

För detaljerad information om fler modelleringar som genomförts i projektet och om vilka analysparametrar som har tagits med eller uteslutits hänvisas till Delrapport 1, del B.

## 4.2 Halter i jorden

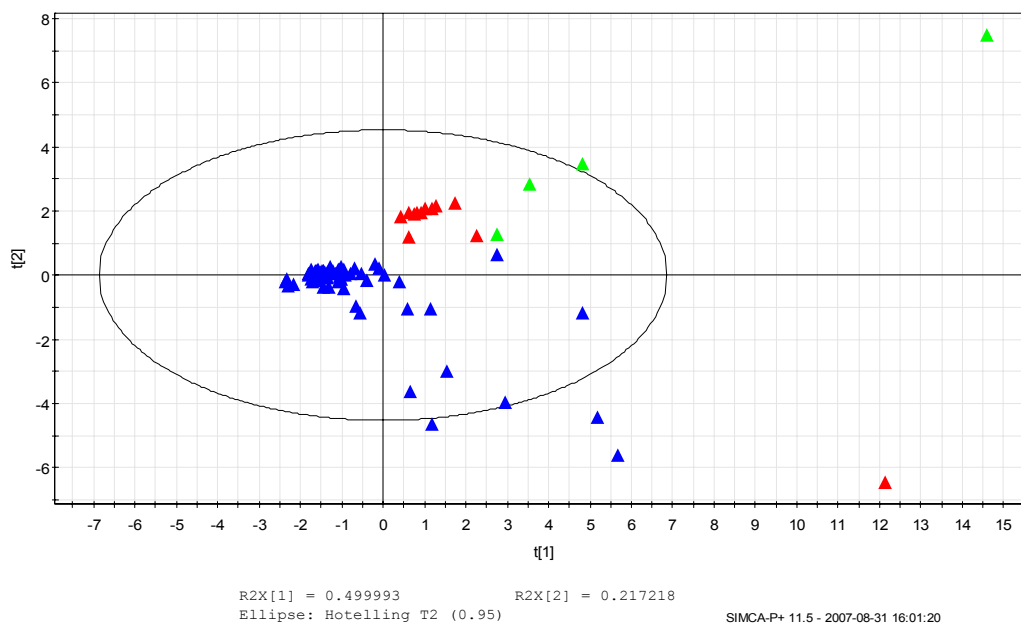
Exempel på PCA- modellering visas i figur 4.2 och figur 4.3 där Töllstorp och Grimstorps samtliga totalhaltsprover i jord finns plottade. Alla variabler som analyserats på både DGE:s prover (Töllstorp) och IVL:s prover och som sammanlagt hade färre än 50% ”missing values” eller värden under detektionsgränsen togs med, övriga uteslöts.

I scoreplotten (figur 4.2) kan man se att proverna som DGE tagit (blå) separerar från proverna som IVL tagit (röda och gröna). Man ser också att Grimstorpsproverna (gröna) skiljer sig från Töllstorpsproverna (röda och blå), vilket är att förvänta eftersom provplatserna har olika föroreningsmönster. Totalhalterna för Töllstorp (figur 4.2) synes gruppera sig efter provtagare (IVL = röda och DGE = blå). Anledningen till detta skulle kunna vara att olika analysmetoder har använts vid bestämning av totalhalterna, dock samma laboratorium. IVL:s prover analyserades enligt paket MG1 som innebär att As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, S och Zn uppsluts genom att det torkade och siktade jordprovet lakas i 7 M salpetersyra och resten av grundämnena uppsluts genom att jordprovet smälts i LiBO<sub>2</sub>. Uppslutningen i litiumboratsmälta innebär att även gitterbundna metaller kommer med i analysen. DGE:s prover analyserades enligt paket M1c där samtliga ämnen analyseras ur jordprover genom att det lakas i salpetersyra/väteperoxid. I loading-plotten (figur 4.3) ser man att alla metallerna som lakas i syra (förutom kobolt) grupperar sig i den nedre högra kvadranten, medan de som i analysmetoden MG1 uppsluts i smälta grupperar sig övre högra kvadranten och alltså bidrar till separationen av totalhaltsproverna.

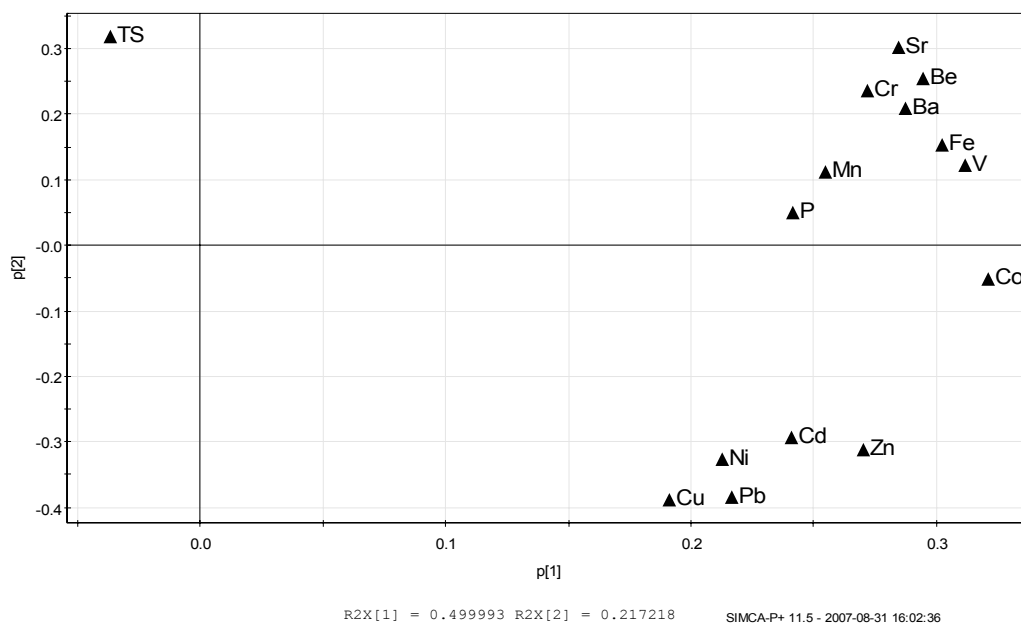
I figur 4.2 kan man också se en gruppering av de prover som är förorenade och de som är renare. Andra plottar (se delrapport 1, del B) visar att det i huvudsak är de ytliga jordproverna som innehåller mest förorening. Detta visar att multivariat modellering är ett användbart angreppssätt när man har ett stort dataset över ett område med olika typer av material eller föroreningar och vill få ett underlag för indelning av området med avseende på föroreningssituation.



Figur 4.3 visar att TS (torrsubstansen) har ett motsatsförhållande med Cu, Pb, Ni, Cd och Zn, i fallande ordning. Det betyder att en låg torrsubstans korrelerar med att nämnda metaller finns i höga koncentrationer. Starkast är sambandet för koppar och svagast för zink.



Figur 4.2 Scoreplot för totalhalter i Grimstorp och Töllstorp färgad efter provtagare och provtagningsplats. IVL Töllstorp (röda), DGE (HeB) Töllstorp (blå), IVL Grimstorp (gröna).



Figur 4.3. Loadingsplot för totalhalter i Grimstorp och Töllstorp.

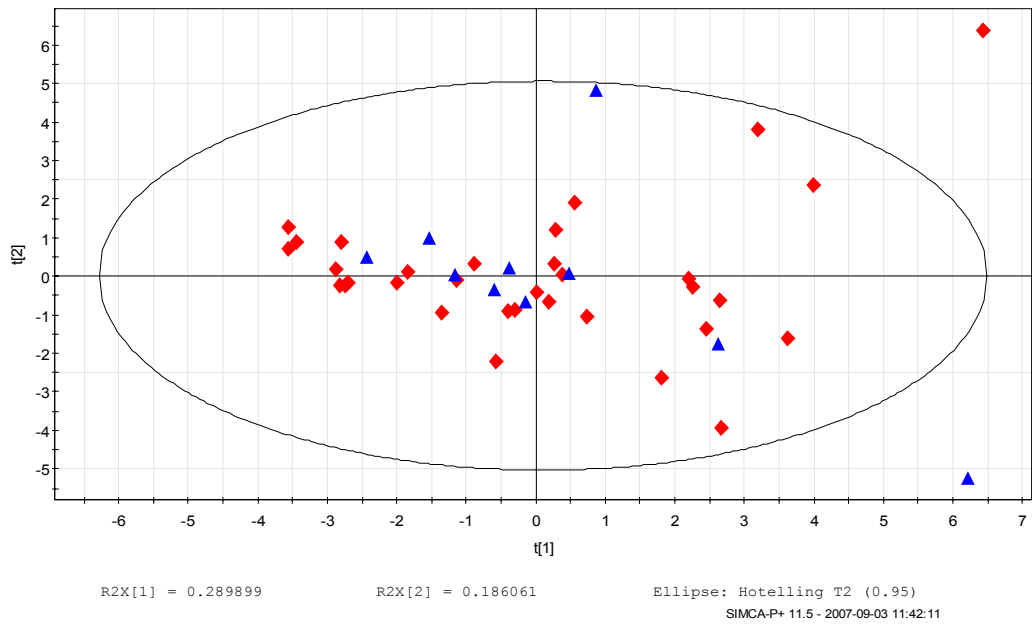
## 4.3 Halter i markvatten och grundvatten

Ett antal PCA-modeller som innehåller både markvatten och grundvatten från Töllstorp har gjorts där samtliga filtrerade och ofiltrerade prover tagits med. Nedan visas några exempel. Ett antal variabler exkluderades på grund av att det saknades mycket data eller för att de låg under detektionsgränsen (se delrapport 1, del B).

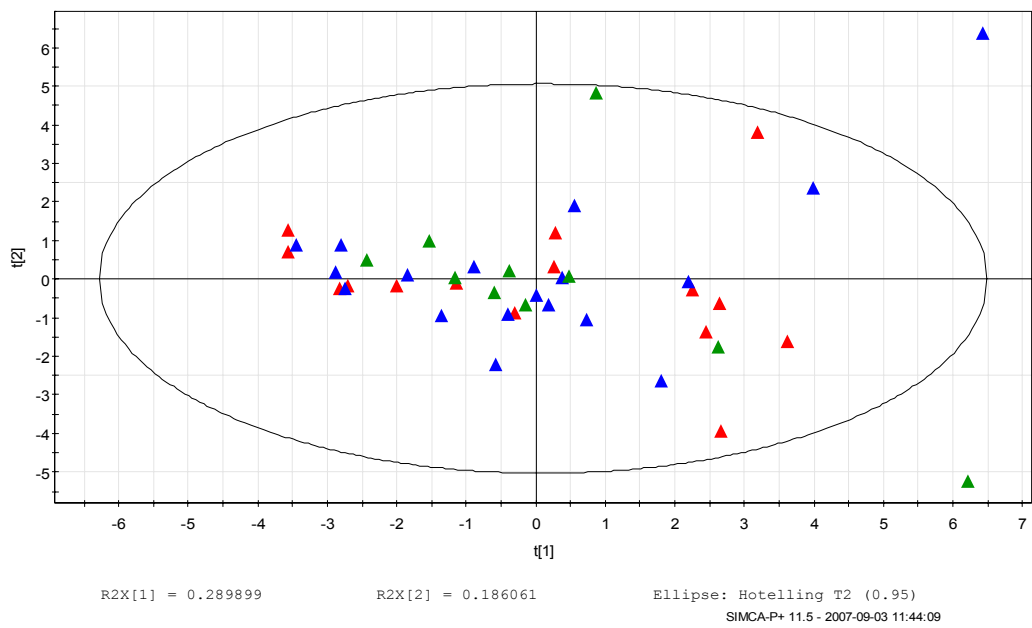
I figurerna 4.4, 4.5 och 4.6 återges samma scoreplot men färgad på olika sätt beroende på vilka hypoteser vi har önskat studera. I figur 4.7 visas loadingplotten för motsvarande modeller. Modelleringen av vattenanalyserna ger inte samma utslag när det gäller uppdelning med avseende på provtagare som totalhaltsanalyserna, vilket i avsnitt 4.2 förklarades med att det är analysmetoderna för den fasta fasen som ger skillnaderna. Inte heller verkar provtagningsomgång av mark- och grundvatten påverka provernas placering i scoreplotten (figur 4.5).

Separationen av punkterna för mark- och grundvatten i Töllstorp som syns i figur 4.6 är primärt ett resultat av lägre pH och högre halt  $\text{NO}_3$  i markvattnet än grundvattnet samt högre halter Fe, Al, Pb och  $\text{NH}_4^+$  i grundvattnet än i markvattnet. Övriga ämnen bidrar i mindre utsträckning till skillnaden, även om de flesta ämnen förekommer i högre halter i grundvattnet, vilket man kan se utifrån det faktum att de ligger i övre högra kvadranten, där grundvattnet finns i motsvarande scoreplot. Föroreningarna Cu, Zn, Ni och Cd ligger dock längre ner och stämmer alltså inte överens med detta mönster utan finns mer jämnt distribuerade i profilen.

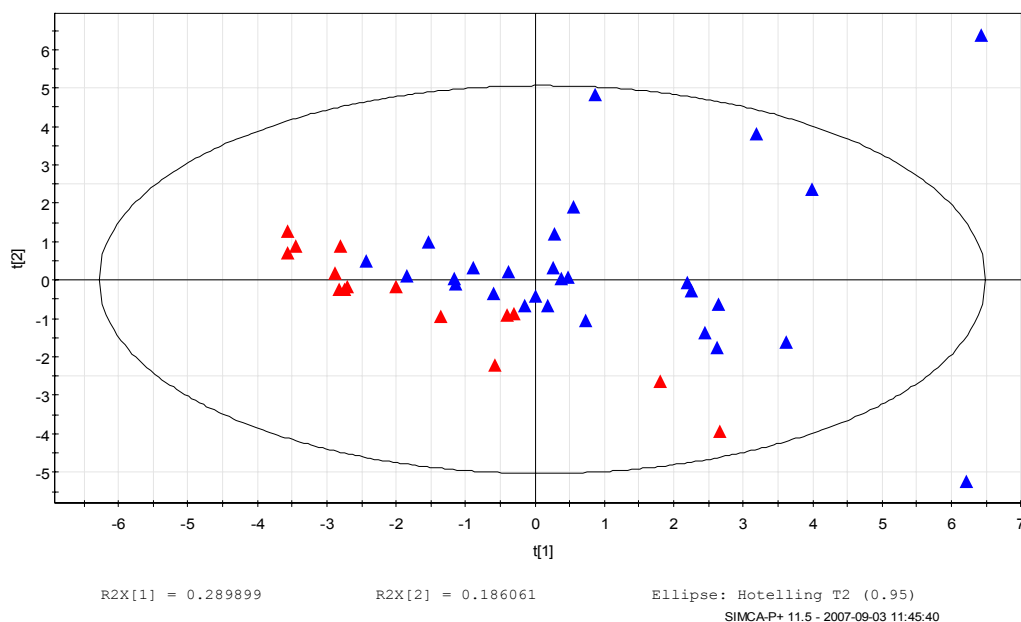
Markvatten har provtagits i två profiler vid Töllstorp i en högförorenad del av området. Grundvatten har provtagits i punkter inom och utanför de högförorenade områdena. Eftersom grundvattnet har ett större upptagsområde jämfört med markvattnet, så påverkas grundvattnet även av andra delar av området varav vissa har mycket höga föroreningshalter. Värt att notera är också att markvattenprovtagarna installerades i en ”ostörd” profil, medan grundvattenrören installerades i en grävd grop med återställning av markskikten. En viss kontaminering av underliggande marklager från de starkt kontaminerade ytliga skikten kan inte uteslutas, vilket kan leda till att grundvattenproverna inte återspeglar den naturliga utlakningen till djupare skikt.



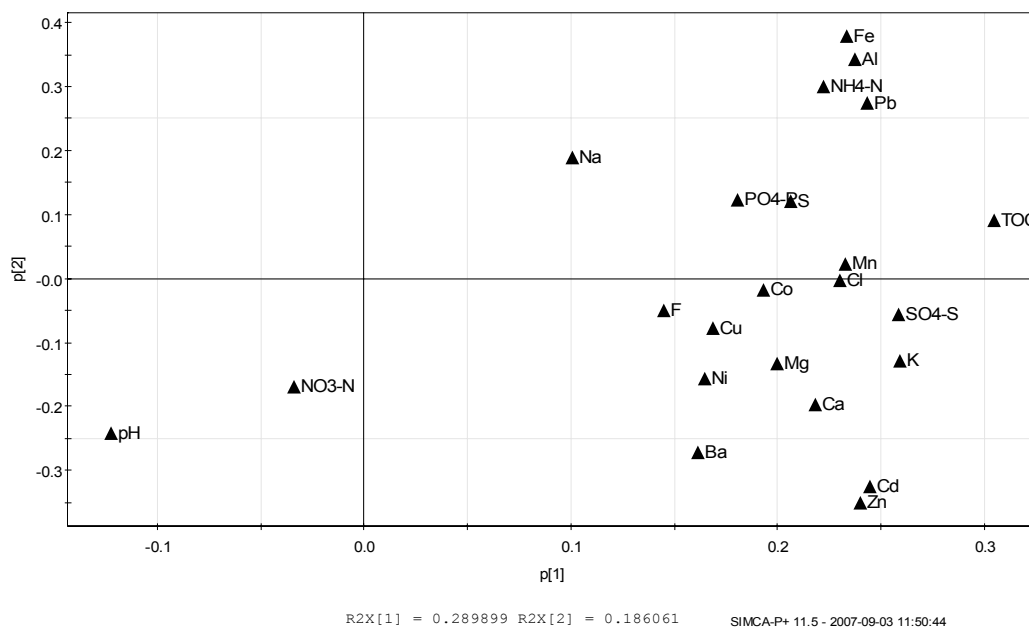
Figur 4.4 Scoreplot färgad efter provtagare. DGEs (blå) och IVLs (röda) prover separerar inte systematiskt från varandra.



Figur 4.5. Scoreplot färgad efter provtagningsomgång (omgång 1 = röda, omgång 2 = blå, DGEs = grön).



Figur 4.6 Scoreplot färgad efter vattentyp (markvatten (röda) eller grundvatten (blå)). Grundvatten strävar uppåt åt höger och separerar från markvatten.



Figur 4.7 Loadingsplot för markvatten och grundvatten i Töllstorp.

## 4.4 Jämförelse av mark- grundvatten och lakvåtskor

Jordproverna Gr 2:50, Tö 2:0-30 och Tö 3:0-20 har undersökts med ett stort antal olika laktestmetoder. Markvatten har analyserats i markprofilen på samma nivåer som jordproven har tagits från. Mark- och grundvatten är att likna vid naturens egna ”lakvatten” varför dessa kan jämföras med de laboriefremställda

lakvätskorna. När lakteter, markvattenprover och grundvattenprover illustreras i samma modell visar det hur halter uppmätta i lakvätskor från lakteterna speglar halter i mark- och grundvattenproverna.

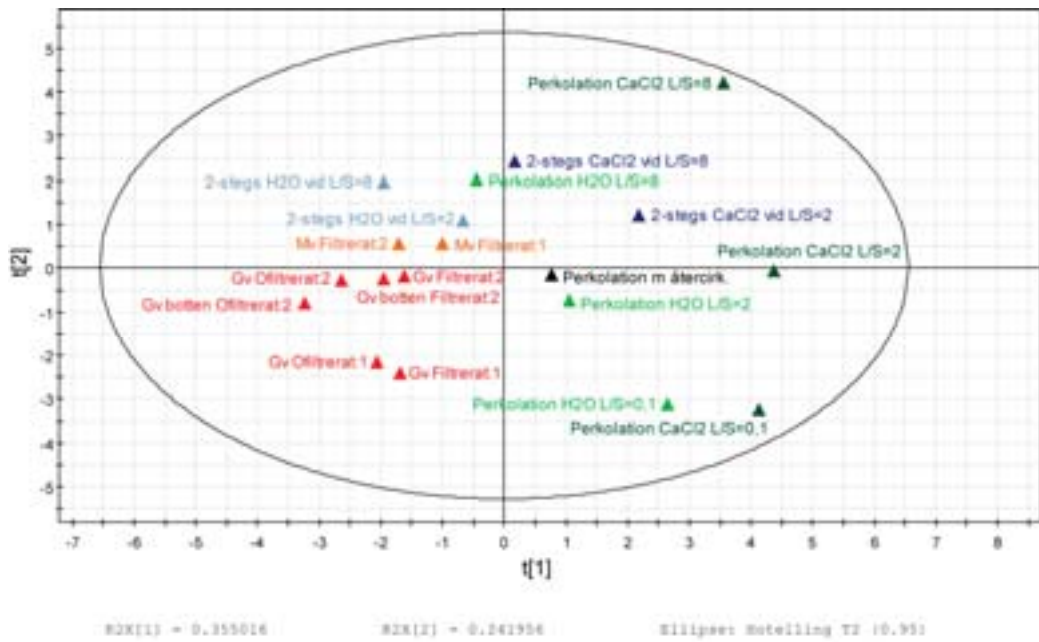
Analysresultaten från Gr 2:50, Tö 2:0-30 och Tö 3: 0-20 har modellerats var och en för sig, vilket visas i scoreplottarna i figurerna 4.8, 4.10 och 4.12. En förklaring av vilka variabler som inverkar ges i loadingplottarna i figurerna 4.9, 4.11 och 4.13 där bidraget för varje variabel finns med. Före modelleringen för respektive provgrup utslöts variabler som innehöll mer än 50 % missing values eller värden under detektionsgränsen. För att inte extraktionsmedlet  $\text{CaCl}_2$  (som använts vid vissa av lakteterna) skulle påverka jämförelsen av metoder så utslöts även Ca, Cl och konduktivitet. Även redox togs bort från datasetet då mätvärdena inte var helt tillförlitliga.

Ur scoreplottarna kan man se att lakförsök med vatten ligger till vänster om motsvarande lakförsök som använder  $\text{CaCl}_2$  som lakvätska. Skillnaden beror av de variabler som ligger klustrade i den vänstra respektive högra delen av loading-plotten. Ju längre ut från origo ämnet ligger, desto större inverkan på resultatet i scoreplotten. På så sätt kan man gruppera olika ämnens respons på lakmetoderna.

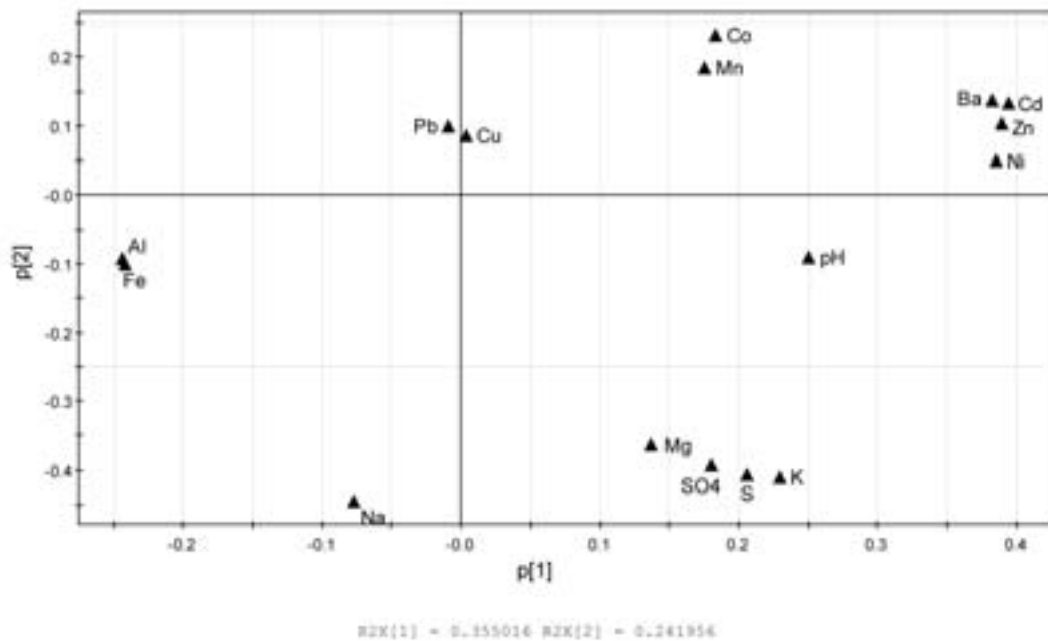
För att kunna jämföra lakteterna måste man egentligen jämföra dem vid samma L/S-kvot. I denna jämförande modellering har halter i eluaten vid samtliga analyserade L/S-tal tagits med:

- 2 stegslakning. Den eluathalt som uppnåts vid lakning vid  $L/S=2$  (betecknas vid  $L/S=2$ ) samt den eluathalt som uppnåts i andra laksteget,  $L/S=2 - 10$  (betecknas  $L/S=8$ ). För Gr 2: 50 även 1-stegslakning vid  $L/S=10$ .
- Perkolationslakning. Eluater vid tre uttag, till  $L/S=0,1$ , mellan  $L/S=0,1$  och  $L/S=2$  (betecknas  $L/S=2$ ) samt mellan  $L/S=2$  och  $L/S=10$  (betecknas  $L/S=8$ ).
- Perkolationslakning med återcirkulation till  $L/S=2$ .

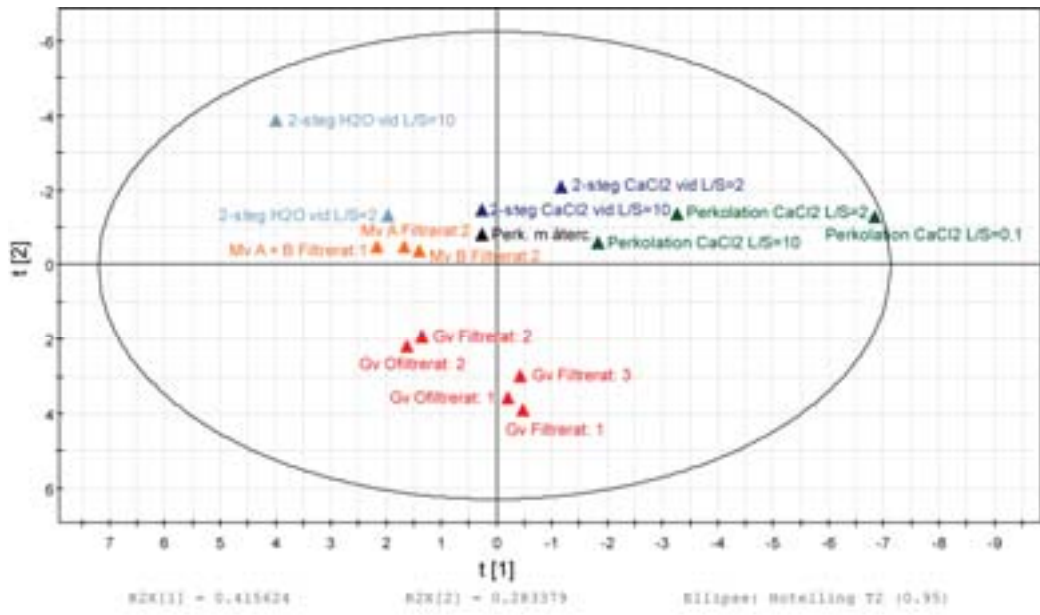
En jämförelse mellan eluathalter är dock inte helt rättvisande mellan statiska och dynamiska lakförsök utan eluathalterna bör omräknas till utlakad mängd för att vara direkt jämförbara. I denna modellering kan man alltså se hur lakteterna skiljer sig åt vid respektive olika L/S-tal och vilket L/S-tal som mest liknar mark- och grundvatten, men man kan inte direkt jämföra resultaten för de olika lakteterna.



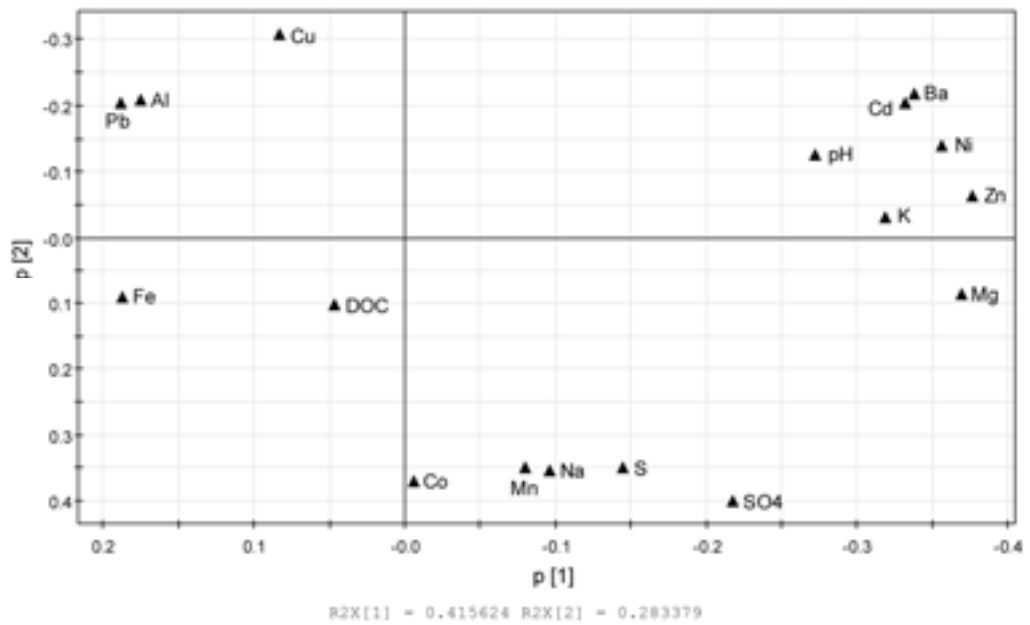
Figur 4.8 Scoreplot Tö 2:0-30. Perkolations med CaCl<sub>2</sub>, Perkolations med H<sub>2</sub>O, Perkolations med återcirkulation, 2-stegsrenning med CaCl<sub>2</sub>, 2-stegsrenning med H<sub>2</sub>O, Grundvatten och Markvatten.



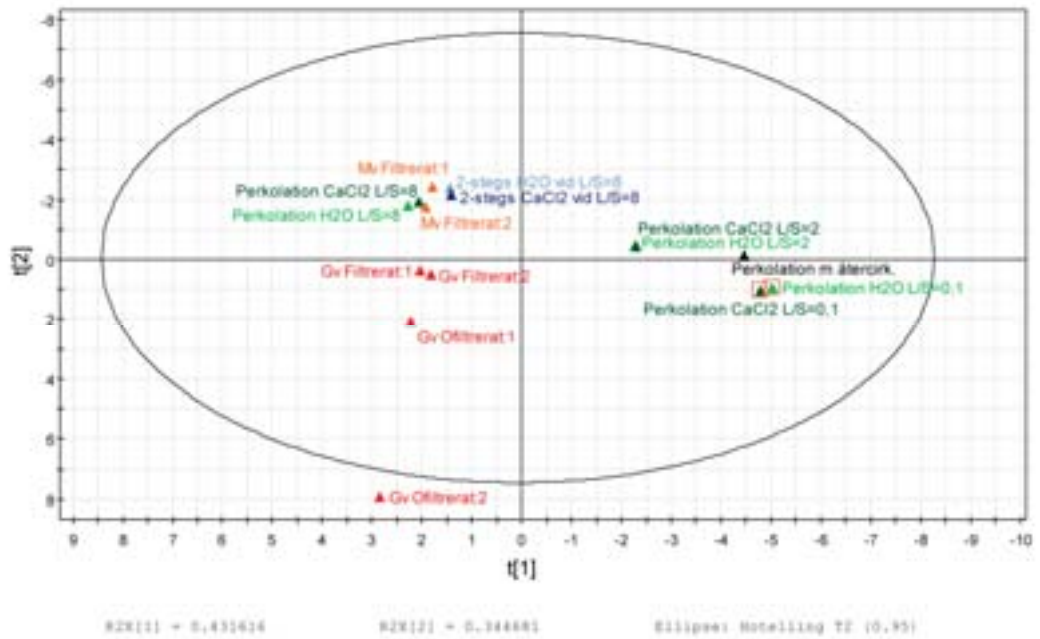
Figur 4.9. Loadingsplot för Tö 2:0-30.



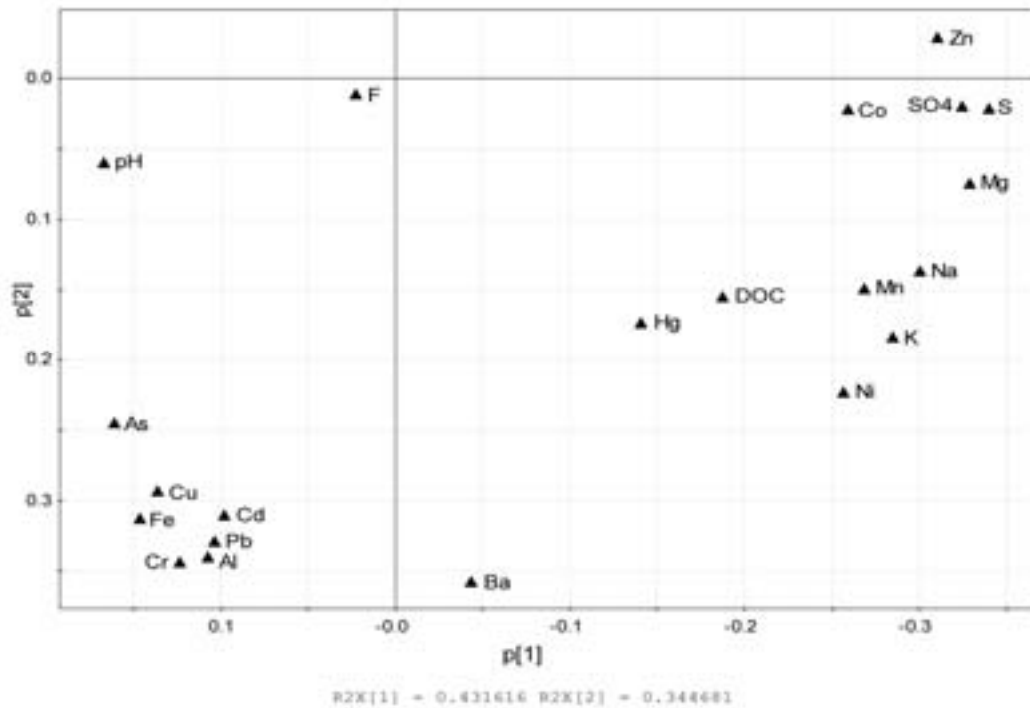
Figur 4.10 Scoreplot Tö 3:0-20 Perkolaton med CaCl<sub>2</sub>, Perkolaton med återcirkulation, 2-stegslakning med CaCl<sub>2</sub>, 2-stegslakning med H<sub>2</sub>O, Grundvatten och Markvatten.



Figur 4.11 Loadingsplot för Tö 3:0-20.



Figur 4.12. Scoreplot Gr 2:50 Perkolations med CaCl<sub>2</sub>, Perkolations med H<sub>2</sub>O, Perkolations med återcirkulation, 1-stegsläkning med CaCl<sub>2</sub>, 1-stegsläkning med H<sub>2</sub>O, Grundvatten och Markvatten.



Figur 4.13 Loadingsplot för Gr 2:50.

#### 4.4.1 Överensstämmelse med grundvatten- och markvattenprover

Ingen av laktesterna stämde speciellt bra överens med grundvattenproverna, vilket heller inte är att förvänta sig eftersom grundvattnet står i kontakt med omkringliggande mark som kan ha annan föroreningshalt än den som finns i den provtagna



markprofilen. Det kan också bero på att grundvattenrören är installerade i en störd jordprofil som nämnts ovan. Jämförelsen bör istället göras med markvattenproverna som kan antas stämma bättre överens. Grundvattnet har analyserats såväl filtrerat som ofiltrerat och i plottarna har både filtrerat och ofiltrerat grundvatten tagits med. Mest riktigt är egentligen att jämföra markvatten och lakvatten med det filtrerade grundvattnet eftersom lysimetern för provtagning av markvatten innehåller ett filter och lakvattnet filtreras innan analys. Modelleringar såväl utan som med ofiltrerade grundvatten har gjorts men då de inte verkar påverka positionerna för observationerna visas plottar där både filtrerat och ofiltrerat grundvatten är med i modellen. Markvattnet som provtas i lysimetern är det som kan sugas ut vid ett undertryck av 0,7 bar och representerar därmed det mobila vattnet i jorden. Vatten i mindre porer är för kraftigt bundet och provtas därmed inte. Vattnet i mindre porer kan ha andra halter än i de större porerna. I ett lakförsök behandlas jorden genom bland annat torkning och siktning vilket påverkar porstrukturen. Detta innebär att andra ytor av jorden kan komma att bli tillgängliga för lakning.

En sammanställning av hur markvattenproverna stämmer överens med lakningsmetoderna kan göras genom att ta ut de tre närmaste testerna i matrisen (tabell 4.1).

**Tabell 4.1. De tre mest överensstämmande lakningsmetoderna för tre olika jordar.**

	<b>Tö 2:0-30</b>	<b>Tö 3:0-20</b>	<b>Gr 2:50</b>
1	2-stegslakning med H <sub>2</sub> O vid L/S 2	2-stegslakning med H <sub>2</sub> O vid L/S 2	1-stegslakning med H <sub>2</sub> O vid L/S 10, 1-stegslakning med CaCl <sub>2</sub> vid L/S 10, perkolations med H <sub>2</sub> O från L/S 2 till 10 samt perkolations med CaCl <sub>2</sub> från L/S 2 till 10*
2	2-stegslakning med H <sub>2</sub> O vid ackumulerat L/S 10	Perkolations med återcirkulation med H <sub>2</sub> O till L/S 2	
3	Perkolations med H <sub>2</sub> O från L/S 2 till 10	2-stegslakning med CaCl <sub>2</sub> vid ackumulerat L/S 10	

\*Metoderna ligger så nära varandra att det inte är relevant att göra någon rangordning.

Tabell 4.1 ger ingen entydig bild av vilken laktestmetod som ligger närmast markvattenproverna som antas vara de naturliga, och därmed de antaget sanna, värdena. Tydligt är att de två olika lokalerna svarar olika på laktesterna. I Grimstorp är det helt tydligt att alla metoder med högre L/S-kvot statistiskt sett ligger mycket närmare markvattenproverna än de med lägre L/S-kvot. I Töllstorp finns inget sådant tydligt mönster när det gäller L/S-kvot utan snarare när det gäller vilket extraktionsmedel som bör användas, eftersom 5 av de 6 bäst överensstämmande metoderna använder avjoniserat vatten som lakvätska.

Man kan, genom att gå in i plottarna, söka orsakerna till detta. I scoreplottarna från Töllstorp ser man att Fe och Al ligger till vänster i figuren (i ena fallet tillsammans med Cu och Pb som kan ha varit sorberade till ytan av järn- och aluminiumoxider). Det gör också markvattenproverna i loadingsplotten, relativt laktesterna. Det innebär att de laktester som drar åt vänster gör det därför att de

innehåller mer av Fe och Al. Som tidigare konstaterats är det troligt att järn- och aluminiumoxider kommer med i ett naturligt vatten, trots filtrering. Det finns en diskussion i forskningskretsar om huruvida detta är provtagningsartefakter, både för laboratorietester och i fältmätningar, men det kan ändå konstateras att beteendet är liknande mellan markvattenprover och laktester med vatten – artefakt eller ej. Värt att notera är att zink, som finns i höga koncentrationer på området, ligger i den övre högra kvadranten i loadingplotten. Det finns alltså inga samvariationer mellan zink och de övriga föroreningarna i mark-, lak- och grundvatten.

I proverna från Grimstorp, där skillnaden var störst med avseende på L/S-kvot, kan man konstatera att laktester med låga L/S-kvoter ligger längre ner och till höger om lakmetoder med högre L/S-tal som ligger närmare markvattenproverna. I loadingplotten i figur 4.13 ser man att bl.a. Mn, K, Na och Ni också ligger nere till höger. Det säger att dessa ämnen är överrepresenterade i laktester med lägre L/S-kvot i jämförelse med markvattenproverna och att för dessa ämnen ger tester med högre L/S-kvot bättre överensstämmelse med markvattnet.

#### 4.4.2 Elementens respons på olika laktester

Ur resultaten kan man urskilja fyra olika grupper av element:

- Svagt bundna kationer som K, Mg och Na samt  $\text{SO}_4^{2-}$ , finns överrepresenterade i eluatet från L/S 0,1 både med vatten och kalciumklorid som lakvätska. Detta beror på att de aktuella ämnena har så liten laddning att de kommer att fångas av vattenmolekyler kring partikeln och därför ha en låg bindningsstyrka.
- Cd, Ni och Zn som är övergångsmetaller, samt Ba, lakar ut i större omfattning när  $\text{CaCl}_2$  används (figur 4.8 och figur 4.9).

Övergångsmetallerna har generellt så stor affinitet för jordpartiklar att de kan bilda ytkomplex, vilket medför starkare bindningar än den första gruppen element. Skillnaden med avseende på utlakad mängd metaller mellan vatten och kalciumklorid gäller bara för jorden från Töllstorp. I Grimstorp fanns ingen sådan effekt. Här innehöll jorden mer finpartikulärt och mer organiskt material, vilket innebär större kationbyteskapacitet. Det kan ha gjort att övergångsmetallerna inte gick ut i lösning. Grimstorp har även en annan föroreningssituation, vilken också bör ha spelat in. Det gör att det inte går att avgöra med detta underlag om  $\text{CaCl}_2$  generellt sett är aggressivare än vatten, med avseende på övergångsmetaller, i jordar med låg kationbyteskapacitet.

- Fe och Al vars utlakning ökar när vatten används som extraktionsmedel.

Al och Fe bör under dessa pH- och redoxförhållanden finnas i någon form av fast oxidfas, alternativt som lösta organiska komplex. Som noterat när det gäller grundvatten kan dessa partiklar komma med eluatet i en filtrering. I en

jonsvag lösning som vatten kommer dessa partiklar finnas som kolloider. I en lösning med divalenta katjoner kan de däremot flockas och bli för tunga för att finnas i lösning eller filtreras bort i och med den ökade storleken. Detta är troligen anledningen till att Fe och Al finns i högre koncentrationer när vatten användes.

- Vissa specier som bildar starka komplex med markpartiklarna oberoende av om  $\text{CaCl}_2$  eller vatten används som lakvätska.

Detta gäller för Pb, Cu och i viss utsträckning Co och Mn. De senare elementen kan ses samvariera i två fall, vilket beror på att de liknar varandra, med mycket lika hydroxidjämviktsförhållanden. Den här gruppen element kan antas sitta hårdare bundet än den förra antingen med andra typer av bindningar eller enbart starkare. De påverkas alltså inte i samma utsträckning av tillsatsen av kalciumjoner.

#### 4.4.3 Jämförelse av $K_d$ -värden mellan olika jordar

Den sista jämförelsen gjordes med avseende på  $K_d$ -värden. Denna parameter används för att beskriva det linjära förhållandet mellan koncentrationen i fast fas och i lösning i de flesta spridningsmodeller. Här används ofta generiska data, varför intentionen med jämförelsen av  $K_d$ -värden var att illustrera hur stora skillnader som kan förekomma mellan olika jordar.

Eftersom man med uträkningen kompenserar för skillnader i totalhalt, skulle det ge en väl fungerande modell med samma ämne från de två olika platserna på samma ställe i matrisen. I den genomförda modelleringen (delrapport 1, del B) syns dock tydligt att den största variationen är mellan jordarna, trots att man kompenserat för totalhalten. Det innebär att det finns faktorer i jorden som inte finns med i modellen som måste inkluderas för att öka den prediktiva förmågan. Vidare ger det ett starkt incitament för att använda specifika laktester vid bedömningen av spridningsrisker från förorenade områden.

## 4.5 Slutsatser

Angreppssättet med multivariat modellering för projektets analyserade mark-, lak- och grundvattendata ger följande slutsatser:

- Multivariat dataanalys kan användas som ett illustrativt verktyg för att överblicka och sortera stora datamängder såsom analysresultat från markprovtagningar.
- Vid analyser av totalhalt bör analysmetoden hållas konstant om man vill använda data för jämförelser.
- Ingen av lakmetoderna i analysen, som sträckte sig upp till L/S 10, gav en god avspeglning av grundvattenproverna, vilket heller inte var förväntat utifrån föroreningssituationen och grundvattenförhållandena på platserna.
- Markvattenproverna i Grimstorp speglades bäst av lakmetoder med L/S 10.

- Markvattenproverna i Töllstorp speglades bäst av lakmetoder med vatten som extraktionsmedel.
- Vid analyser av vatten finns det en risk att kolloider av järn eller aluminiumoxider ger anomalier i data, trots filtrering.
- Högre halter av vissa övergångsmetaller kunde ses när  $\text{CaCl}_2$  användes istället för vatten i en jord med lägre katjonbyteskapacitet. I jorden med högre katjonbyteskapacitet fanns inte den effekten.

I det här projektet har multivariat modellering använts som ett sätt att utvärdera och se mönster i ett stort dataset. Multivariat modellering kan även användas som ett modelleringsverktyg som har en kvantitativt prediktiv förmåga. Sambanden man hittar mellan olika parametrar kan förutsäga nivån av en okänd parameter och därigenom verka prediktivt. Det här är ett strikt empiriskt sätt att bygga modeller på, som grundar sig på att man skaffar sig information om de parametrar som kan tänkas påverka resultatet och utifrån de samvariationer som metoden hittar skapar en modell. Det gör att man inte behöver veta varför de samvarierar, bara att de gör det. Arbetssättet har använts med stor framgång inom industrin och skulle kunna vara tänkbart även inom undersökningar av förorenad jord.

De modeller som skapats i detta projekt har generellt sett haft en låg ”förklaringsgrad”, vilket tyder på att det saknas parametrar som är viktiga för att beskriva marksystemet på ett riktigt sätt. Om man skulle vilja förbättra modellerna är det önskvärt att inkludera fler parametrar i modellen, exempelvis lerhalt, oxider och markvattenhalt som också kan tänkas spela roll. När fler faktorer som påverkar utlakningen av ämnen finns med i modellen kommer den prediktiva förmågan och förklaringsgraden hos modellen troligtvis att förbättras avsevärt. Arbetssättet möjliggör att kunna uppskatta en parameter som är dyr eller långsam att mäta genom att mäta två andra billiga eller snabba parametrar.

## 5 Utvärdering av kemiska förhållanden

### 5.1 Inledning

Laktester, vilka avhandlats i tidigare kapitel, kan ge en ögonblicksbild av utlakningen av metaller från mark. Ett annat verktyg som kan användas i samband med riskbedömningar är kemiska modeller för att förutsäga utlakningen. Rätt kalibrerad kan en sådan modell inte bara simulera dagens utlakning; den kan även förutsäga hur stor utlakningen blir om förhållandena ändras, t.ex. om pH-värdet i jorden förändras på grund av kalkning eller beskogning. Detta kan vara betydelsefullt i långtidsscenarier då den långsiktiga utlakningen är av intresse i bedömningen. De kemiska modeller som kan komma ifråga har behandlats utförligt i en tidigare rapport (Gustafsson m.fl., 2007). Man kan skilja mellan två olika typer av kemiska modeller:

- **Empiriska modeller, t.ex. utvidgade Freundlichuttryck.** Dessa modeller är mycket enkla och innehåller ofta enbart ett fåtal modellparametrar, t.ex. pH och halt organiskt kol. Ett bra exempel på en sådan modell är Sauvés modell (Sauvé m.fl., 2000), som verkar ge goda modellenpassningar för ett flertal metaller (kadmium, zink, bly, koppar och nickel) i ytliga jordlager. När det gäller vissa andra oorganiska föroreningar, t.ex. arsenik, fungerar däremot inte sådana modeller. Inte heller kan de användas för djupare liggande jordlager (under ca 1 meters djup) eftersom delvis andra processer tycks vara viktiga i sådana miljöer (till exempel är oxidationsorption sannolikt viktig medan komplexbildning till organiskt material ofta är viktigare i ytliga jordlager). Dessutom finns mycket få högkvalitativa data från djupa jordlager vilka kan användas som kalibrering/validering av modellerna.
- **Termodynamiskt grundade modeller, så kallade multiytmodeller.** Denna typ av modeller bygger på kemiska jämviktsprogram med undermodeller som innehåller processbeskrivningar av jonbyte till lermineral och av komplexbildning till mineralpartiklars ytor samt till organiskt material. De är betydligt mer komplicerat uppbyggda och kan innehålla många parametrar som behöver uppskattas. Multiytmodeller kan sättas upp inom ramen för vissa avancerade kemiska jämviktsprogram som t.ex. Visual MINTEQ, Orchestra samt WHAM. Modellerna befinner sig till stor del på forskningsstadiet, men de är numera så pass utvecklade att de kan användas i praktiska sammanhang, även om det kräver rätt mycket kunskap av användaren. Osäkerheterna är ännu så länge ganska stora – en förutsägelse av den lösta metallkoncentrationen inom en faktor 3 till 5 från uppmätt koncentration anses vara en ganska bra modellenpassning.

I de två studieobjekten fanns tillräckligt mycket data för att vi skulle kunna testa båda typerna av modeller. I kapitel 5.2 visar vi hur vi byggde upp modellerna och hur väl de simulerar lösligheten av metaller i lakteter. I kapitel 5.3 fortsätter vi med att jämföra utfallet då modellerna jämförs med markvattendata från fält.

## 5.2 Kemiska modeller för simulering av data från lakteter

Vi ville testa användningen av en kemisk ”multiytmodell”, som förutsäger lösligheten för metaller i jorden, med kunskap om den geokemiskt aktiva koncentrationen för olika metaller och kvantitativa uppskattningar av vilka sorberande ytor som finns (t.ex. Fe-oxider, organiskt material, lermineral). Vi har beskrivit denna typ av modell i en tidigare rapport (Gustafsson m.fl., 2007).

Arbetet med att testa en multiytmodell bedrivs i två steg:

1. Undersökning av vilken process (upplösning från mineralfaser eller desorption från ytor) som styr lösligheten för olika metaller. Detta görs här med en så kallad *specieringsmodell* (se även Berggren Kleja m.fl., 2006), som används på uppmätta data för vattenprover från lakteter. Mer specifikt analyseras mätnadsindexen för olika relevanta mineralfaser.
2. När punkt 1 är avklarad utvidgas modellen så att desorption från olika ytor och upplösning från mineralfaser simuleras; det är detta som är *multiytmodellen*. Då krävs uppskattningar för en hel del ytterligare parametrar, t.ex. geokemiskt aktiva koncentrationer (här bestämda med EDTA-extraktion) samt uppskattning av mängder sorberande ytor.

Båda typer av modeller kan sättas upp i det kemiska jämviktsprogrammet Visual MINTEQ (Gustafsson, 2007); med hjälp av detta program kan t.ex. komplexbildning till alla relevanta ligander i lösningen beaktas.

Multiytmodeller kan användas för att uppskatta fördelningskoefficienter,  $K_d$ -värden. Ett alternativt sätt att göra detta är att använda enkla empiriska samband, ett exempel på användning av ett sådant samband redovisas i sista delen av detta avsnitt.

### 5.2.1 Steg 1: Speciering av laktestdata

Såväl perkolations- samt skaktestdata användes i detta steg. Vi använde Visual MINTEQ version 2.52, med användning av Stockholm Humic Model (SHM) för komplexbildning av metaller till löst organiskt material (DOM). Proceduren var densamma som för specieringen av markvattendata. I samband med modelleringen görs ett antal antaganden, som redovisas i Tabell 5.1. Antagandena om löslighetsbegränsning av aluminium och järn(III) är nödvändiga för korrekt speciering. Detta beror på att aluminium och järn(III) många gånger kan förväntas förekomma som oorganiska kolloider bestående av (hydr)oxider i vattenprover, även när de filterats med konventionella filterstorlekar. Kolloidala järn(III)-(hydr)oxider i svenska

bäckar kan vara så små som ca 4-5 nm, att jämföra med vanliga porstorlekar för filter på 200 eller 450 nm (Lyvén m.fl., 2003).

**Tabell 5.1. Antaganden i den kemiska modellen i samband med speciering av laktestdata**

Parameter	Värde
Temperatur	20°C
DOM (Löst organiskt material)	= 2 × DOC
Andel av DOM som binder metaller (%)	70
Al <sup>3+</sup> -aktivitet	Begränsas av jämvikt med Al(OH) <sub>3</sub> (s), log *K <sub>s</sub> = 8,6
Fe <sup>3+</sup> -aktivitet	Begränsas av jämvikt med ferrihydrit(s), log *K <sub>s</sub> = 3,0
CO <sub>2</sub> -tryck (för pH-stat-test, då inte alkalinitet fanns mätt)	3,8 × 10 <sup>-4</sup> atm (normalt atmosfärstryck)

Tabell 5.2 visar de kemiska reaktionerna för de metallmineralfaser som befanns mest intressanta i Töllstorp och Grimstorp. Konstanterna i tabellen är giltiga för en temperatur av 20°C och har hämtats från Visual MINTEQ:s databas.

**Tabell 5.2. Några mineralfaser av betydelse för upplösning av metaller, samt dessas löslighetskonstant**

Kemisk reaktion	log K <sub>s</sub> (20°C)
<i>Barit</i> : BaSO <sub>4</sub> (s) ⇌ Ba <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-9,94
<i>Bariumarsenat</i> : BaHAsO <sub>4</sub> (s) ⇌ Ba <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup> + AsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-24,64
<i>Tenorit, amorf</i> : CuO(s) + 2H <sup>+</sup> ⇌ Cu <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O	8,68
<i>Kopparhydroxid</i> : Cu(OH) <sub>2</sub> (s) + 2H <sup>+</sup> ⇌ Cu <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	9,45
<i>Azurit</i> : Cu <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ 3Cu <sup>2+</sup> + 2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	-17,28
<i>Zinkhydroxid</i> : Zn(OH) <sub>2</sub> (s) + 2H <sup>+</sup> ⇌ Zn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	11,77
<i>Smithsonit</i> : ZnCO <sub>3</sub> (s) ⇌ Zn <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10,89
<i>Zn-Al LDH</i> : Zn <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> (s) + 6H <sup>+</sup> ⇌ 2Zn <sup>2+</sup> + Al <sup>3+</sup> + 0,5CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 6H <sub>2</sub> O	19,83

Ett viktigt resultat från modelleringen var det så kallade *mättnadsindexet*. Det definieras som:

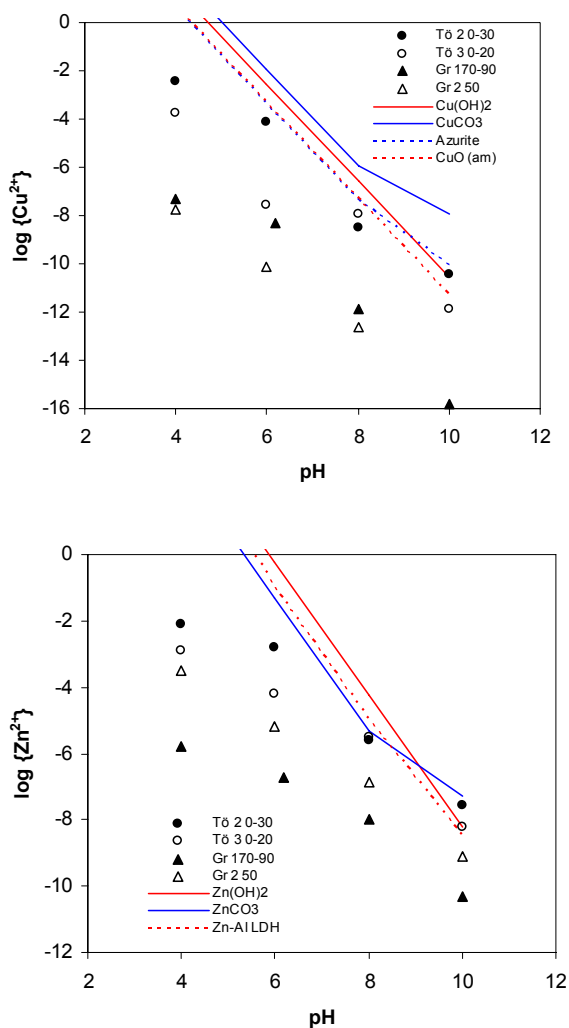
$$\text{Mättnadsindex} = \log \text{IAP} - \log K_s$$

Där IAP är *jonaktivitetsprodukten*, det vill säga produkten av aktiviteterna av de joner som ingår i löslighetskonstanten. Då mättnadsindex = 0 överensstämmer jonaktivitetsprodukten med löslighetskonstanten och då sägs jämvikt råda. Allmänt tyder ett mättnadsindex på mellan -1 och 1 på att man kan ha jämvikt.

Modelleringen visade att det fanns tecken på löslighetskontroll av mineralfaser för koppar, zink och barium i den ytligaste horisonten i Töllstorp, och för barium och möjligen arsenat (i form av bariumarsenat) i Grimstorp. För bly, kadmium, nickel och kvicksilver var samtliga prover undermättade jämfört med realistiskt möjliga jämviktsreglerande mineralfaser, och det är därför troligt att sorption till / desorption från ytor styrde lösligheten av dessa metaller i jorden.

Figur 5.1 visar MINTEQ-simulerade kopparaktiviteter som funktion av pH för laktestdata från pH-stat-testerna. Proverna från Töllstorp är här relativt nära löslighetslinjerna för azurit och för tenorit, vid pH 8 och 10. För zink befinner sig

Töllstorpsproverna nära löslighetslinjerna för smithsonit och för Zn-Al LDH, vilket tyder på jämvikt med någon av dessa faser. Det senare mineralet är en typ av lermineral som kan nybildas i starkt Zn-förorenad jord; Voegelin m.fl. (2005) identifierade Zn-Al LDH, men inte smithsonit, i jord som förorenats av ett mässingsgjuteri. För både koppar och zink ser man att proverna vid pH 4 och 6 är klart undermättade även för Töllstorpsproverna. Detta beror antagligen på att det endast finns en liten mängd av de relevanta mineralfaserna som snabbt når jämvikt i laktestet; vid de lägre pH-värdena krävs en stor upplösning av dessa för att hålla jämvikten.

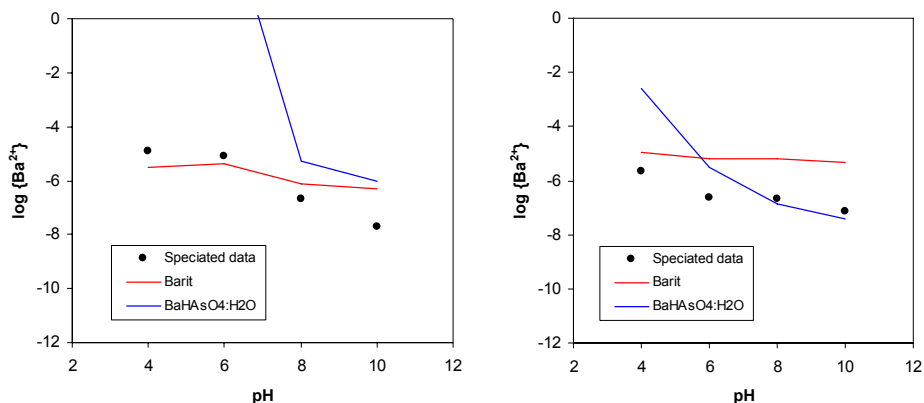


Figur 5.1. Koppar- och zinkaktiviteter som funktion av pH. Datapunkter är Visual MINTEQ-simulerade aktiviteter baserade på data från pH-stat-test, och linjerna är löslighetslinjer för olika mineralfaser.

I figur 5.2 visas bariumaktiviteter som funktion av pH för två prover. I det ena, vilket är från Töllstorp 2, ser man tydliga tecken på jämvikt med barit. Liknande resultat erhöles även för Töllstorp 1, och även för Grimstorp 2: 50 cm. Däremot för

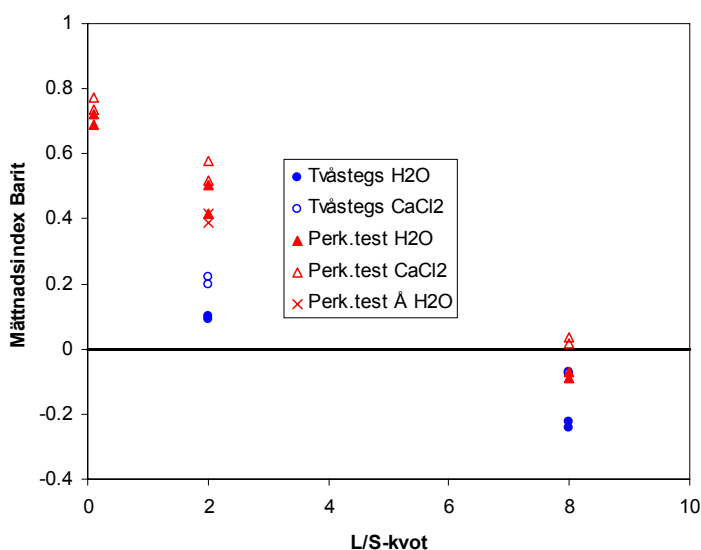


jorden från Grimstorp 1: 70 cm, ser det ut som bariumarсенat är en mineralfas som kan vara av betydelse.



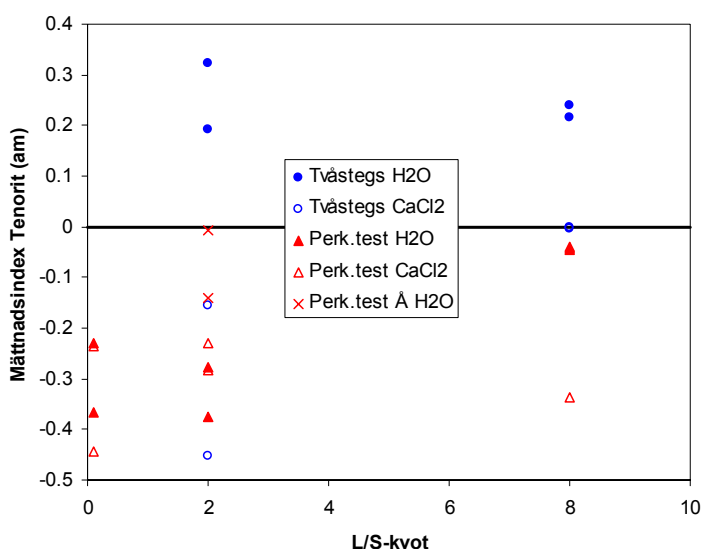
Figur 5.2. Bariumaktiviteter som funktion av pH för (vänster) Töllstorp 2, 0-30 cm, och (höger) Grimstorp 1, 70 cm.. Datapunkter är Visual MINTEQ-simulerade aktiviteter baserade på data från pH-stat-test, och linjerna är löslighetslinjer för olika mineralfaser.

De övriga perkolations- och skaktesterna visade på en del skillnader mellan olika typer av tester, men även på skillnader som funktion av L/S-kvot. För barit, som verkar vara en viktig mineralfas för barium, visade det sig att lösningarna var relativt starkt övermättade gentemot barit vid låga L/S-kvoter, men redan vid L/S 8 var flera lösningar undermättade mot barit, se exempel från Töllstorp i figur 5.3. Barit är ett relativt lösligt mineral, och det är sannolikt att större delen av detta mineral var upplöst redan vid L/S 8. Perkolationstesterna visade genomgående något högre värden på mättnadsindexet, av okända skäl. Skillnaderna var dock ganska små.



Figur 5.3. Mättnadsindex för barit som funktion av L/S-kvoten för Töllstorp 2: 0-30 cm. Vid mättnadsindex = 0 råder jämvikt med barit enligt databasvärdet (se Tabell 5.2).

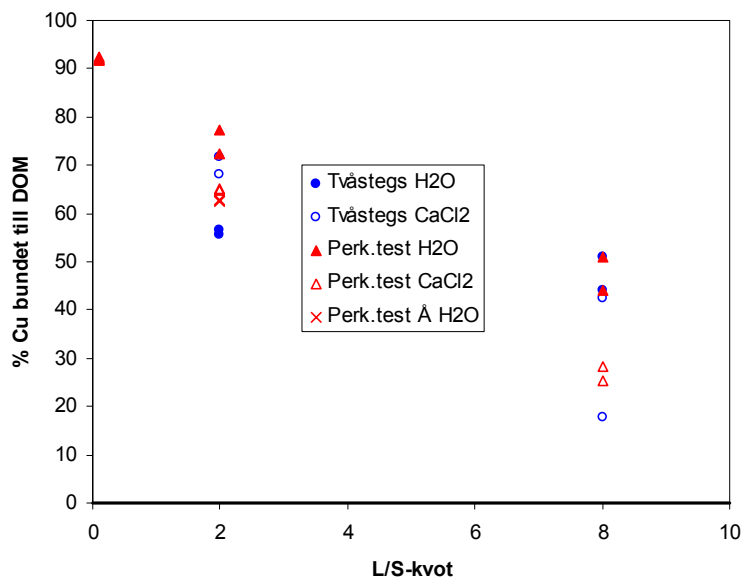
För kopparmineralet tenorit visade de flesta prover från Töllstorp 2: 0-30 cm, en svag undermättnad (se figur 5.4). Det är inte alls omöjligt att kopparföroreningen här består just av tenorit, vilket kan förklara den svaga undermättnaden (upplösning av ett mineral kan inte leda till övermättnad, och om mineralet löser sig långsamt förväntas istället undermättnad). För tenorit, liksom för andra kopparmineralfaser som undersöktes på motsvarande sätt, fanns en klar skillnad mellan de olika testerna: tvåstegslakningen med vatten ledde till betydligt högre värden på mätnadsindexet än de andra testerna. Det beror sannolikt, vilket diskuteras i andra delar av rapporten, på att detta test mobiliserar kopparinnehållande kolloider vilka ger ett felaktigt högt värde på den lösta kopparkoncentrationen. Motsvarande test med kalciumklorid gav däremot resultat väl i överensstämmelse med perkolations-testet. Värdena för tvåstegslakningen med vatten får därför ses som troliga artefakter.



Figur 5.4. Mättnadsindex för tenorit som funktion av L/S-kvoten för Töllstorp 2, 0-30 cm. Vid mättnadsindex = 0 råder jämvikt med tenorit enligt databasvärdet (se Tabell 5.2).

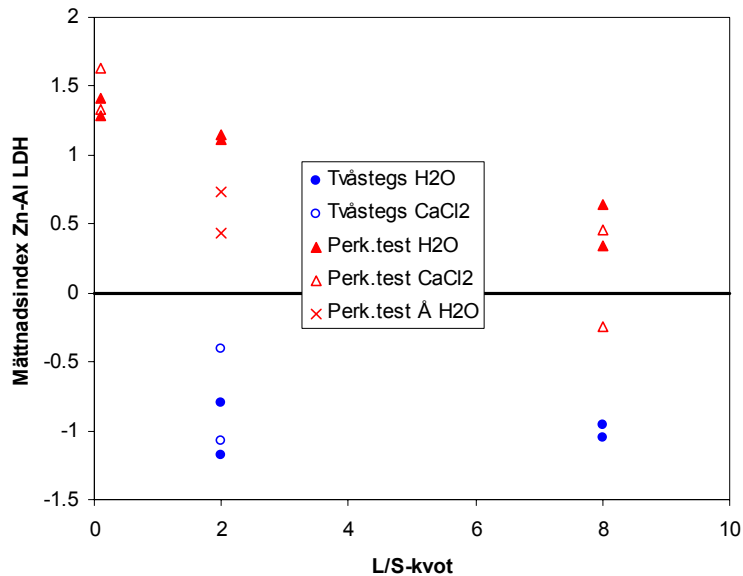
För azurit erhöles en liknande bild som figur 5.4 men i detta fall var mättnadsindexen i de flesta fall större än 0. Det tyder på att azurit skulle kunna nybildas som ett sekundärt mineral i jorden från Töllstorp 2: 0-30 cm. Huruvida azurit finns där i verkligheten kan man dock bara veta efter karaktärisering med hjälp av t.ex. röntgendiffraktion. Vi bedömer det som mycket tveksamt att azurit bildas eftersom nybildning av azurit och av det närbesläktade mineralet malakit inte har rapporterats från förorenade jordar, såvitt vi känner till. För den andra Töllstorpsjorden (Töllstorp 3: 0-20 cm) finns betydligt färre laktestdata att utgå ifrån, men de som finns tyder på att större grad av undermättnad gentemot tenorit, och att azurit inte kan nybildas här. Detta tolkas som att det visserligen antagligen finns tenorit i kopparföroreningen, men att denna löser upp sig långsammare och inte når jämvikt lika snabbt.

Koppar bildar starka komplex med löst organiskt material (DOM), och simuleringen visade att hänsynstagande till detta var viktigt speciellt vid låga L/S-kvoter. Mer än 90 % av den lösta kopparn beräknades vara bunden till DOM vid L/S 0,1 i Töllstorp 2, 0-30 cm, då DOC var ca 20 mg/l. Vid L/S 8 då DOC var kring 1 mg/l eller lägre, hade andelen sjunkit till mellan 20 och 50 %, se figur 5.5.



Figur 5.5. Procentandel löst koppar som beräknas vara bunden till löst organiskt material (DOM) i Töllstorp 2: 0-30 cm, vid olika L/S-kvoter.

För zink visade resultaten från Töllstorp 2: 0-30 cm, på en svag övermättnad gentemot smithsonit samtidigt som extrakten var nära jämvikt med Zn-Al LDH, som figur 5.6 visar. Både smithsonit och Zn-Al LDH är sekundära mineral, som kan fällas ut långsamt när ZnO löses upp (lakttestvattnen var undermättade gentemot ZnO). Perkolationstesterna visade alltid klart högre värden för mättnadsindexet än tvåstegslakningen, vilket möjligen kan bero på den längre kontakttiden i perkolationstesterna. För löst zink var en låg andel (< 20 %) bunden till DOM enligt modelleringen. I Töllstorp 3: 0-20 cm, indikerade mättnadsindexen jämvikt med Zn-Al LDH eller smithsonit vid låga L/S-kvoter (upp till 2).



Figur 5.6. Mättnadsindex för Zn-Al LDH som funktion av L/S-kvoten för Töllstorp 2, 0-30 cm. Vid mättnadsindex = 0 råder jämvikt med Zn-Al LDH enligt databasvärdet (se Tabell 5.2).

Vad kan vi då lära av detta? Jo, att:

- Utlakningen av koppar styrs troligen av upplösning av tenorit ( $\text{CuO}$ ), i Töllstorp 2, 0-30 cm. För övriga prover råder undermättnad och här styr desorption från ytor.
- Utlakningen av zink styrs i Töllstorps ytliga horisonter antagligen av upplösning av  $\text{ZnO}$  eller en liknande fas, och upplöst zink faller sedan delvis ut som lermineralet Zn-Al LDH eller möjligen som karbonatmineralet smithsonit. För övriga jordar är det desorption från ytor som styr.
- Utlakningen av barium styrs troligen av barit i Töllstorps ytliga horisonter och i Grimstorp, förutom i Grimstorp 2:s djupare horisonter där bariumarsenat kan vara viktigare. I djupare mineraljordshorisonter i Töllstorp råder undermättnad och här styrs utlakningen av barium antagligen av desorption från ytor.
- För simulering av utlakning av övriga metaller krävs att desorptionen från ytor kan beskrivas i en sorptionsmodell.

Det finns dock osäkerheter i dessa slutsatser, till exempel analyserades inte alla potentiellt viktiga ämnen i lakttesterna som ingår i en del sekundära mineral. Framför allt saknas fosfat – det är ett välbekant faktum att fosfat kan bilda svårslösliga utfällningar med bly, till exempel *klorpyromorfit* (se t.ex. Cotter-Howells, 1996). Vi kunde alltså inte använda lakttestdata som grund för att få en uppfattning om blyets löslighet kunde begränsas av klorpyromorfit – som vi ska se längre fram i kapitel 5.3 visar markvattendata (där fosfat analyserades) på att så kan vara fallet.

### 5.2.2 Steg 2: Test av multiytmodell

Vi använde multiytmodellen DSG (kallad MS-DSGM i Gustafsson m.fl., 2007) för att se om det gick att förutsäga de lösta koncentrationerna metaller i lakttesterna från geokemiskt aktiva (EDTA-extraherbara) metaller, lösta koncentrationer klorid och sulfat, samt utbytbara baskatjoner och totalhalt organiskt kol. Den metod som användes för att parameterisera modellen har beskrivits utförligt av Linde m.fl. (2007) och delvis även i vår tidigare rapport (Gustafsson m.fl., 2007).

DSG är en kombination av ytcomplexmodellen Diffuse Layer Model för adsorption till järn- och aluminium(hydr)oxider, den organiska komplexmodellen Stockholm Humic Model (SHM) för komplexbildning till organiskt material, och Gaines-Thomasekvationen för jonbyte till lermineral. I den version av modellen som användes här simulerades inte jonbyte till lermineral dels eftersom lerhalten förefaller vara låg (i Grimstorp < 10 %, i Töllstorp är den ej bestämd men fältundersökningar tyder på en låg lerhalt), och dels eftersom tidigare studier har visat att jonbyte till lermineral är en relativt betydelselös process för metallbildning för de flesta metaller förutom för Zn, Cd och Ni vid mycket lågt pH (pH < 5) (Khai m.fl., 2008).

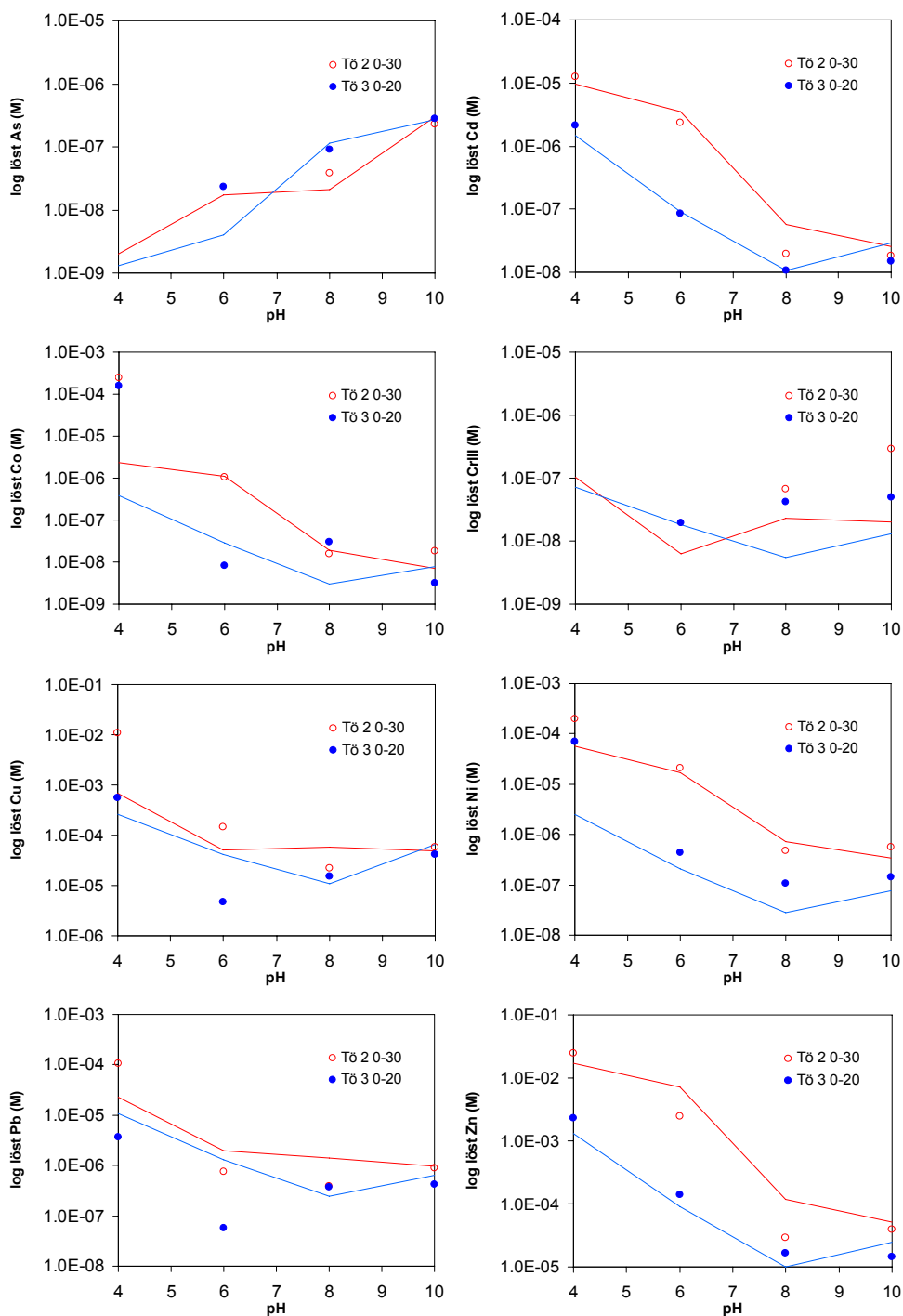
För simulering av koncentrationen löst arsenik i Grimstorp användes även multiytmodellen CSG, som fungerar som DSG förutom att den använder en annan ytcomplexmodell, den s.k. CD-MUSIC-modellen. Denna modell är väl parameteriserad för adsorption av anjoner i jordar (Gustafsson, 2006).

Tabell 5.3 visar tillsammans med tabell 5.1 hur de olika indata som behövs för modellen (DSG eller CSG) sattes; i vissa fall gjordes antaganden om t.ex. järn- och aluminiumlöslighet, och om löst fosfat och kisel, eftersom de senare parametrarna inte ingick i analysprogrammet. Eftersom specieringsmodelleringen visade att koppar och zink kunde vara löslighetsbegränsade i Töllstorps ytliga horisonter, tillät modellen utfällning av tenorit och av Zn-Al LDH. I det här sammanhanget bör man kanske nämna att hänsynstagande till möjlig utfällning av Zn-Al LDH är ganska knepigt att göra på rätt sätt i programmet, eftersom utfällning av denna fas inte bara påverkar löst zink utan även löst karbonat och aluminium. För att undvika problem fixerades aktiviteterna av karbonat och aluminium till de som erhöles i specieringsmodelleringen.

**Tabell 5.3. Parametrar till multiytmodellen för simulering av laktestdata. Se även tabell 5.1.**

<i>Parameter</i>	<i>Värde</i>
Löst Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fixerades till uppmätta koncentrationer
Löst PO <sub>4</sub> -P	15 µg/l (medianvärde för svenska brunnar; Naturvårdsverket, 1999)
Löst Si	3 mg/l
Cu <sup>2+</sup> -aktivitet	Begränsas av jämvikt med CuO(s), log *K <sub>s</sub> = 8,4
Zn <sup>2+</sup> -aktivitet	Begränsas av jämvikt med Zn-Al LDH(s), log *K <sub>s</sub> = 19,8
Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> och K <sup>+</sup> (löst + sorberat)	Värden från BaCl <sub>2</sub> -extraktion, omräknade till aktuell L/S-kvot
Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cr(III), Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , och Zn <sup>2+</sup> (löst + sorberat)	Värden från EDTA-extraktion, omräknade till aktuell L/S-kvot
As (löst och sorberat)	Värden från oxalatextraktion, omräknade till aktuell L/S-kvot. Allt As antogs vara arsenat.
Adsorption till järn- och aluminium(hydr)oxid	Halt Fe- och Al-(hydr)oxid gavs av Fe och Al extraherat med oxalat (DSG-modellen) eller endast av halten Fe (CSG). Den specifika ytan antogs vara 600 m <sup>2</sup> /g (för DSG), eller 750 m <sup>2</sup> /g (för CSG). Ytkomplexkonstanter i DSG: Dzombak & Morel (1990), modifierade för As av Gustafsson & Bhattacharya (2007); CSG: Gustafsson & Bhattacharya (2007).
Adsorption till fast organiskt material	Halt fast humussyra antogs vara 30 % av totalhalten organiskt material, för fulvosyra var andelen 25 % (Linde m.fl., 2007). Syrabasegenskaper från Gustafsson & Berggren Kleja (2005). Komplexkonstanter från Visual MINTEQ

Modellprediktioner gjordes för resultaten från pH-stattestet vid L/S 10 samt tvåstegslakningen vid L/S 2. Proceduren kan utsträckas till att användas även för perkolationstester, och för det andra steget i tvåstegslakningen, men det är aningen svårare att sätta upp modellerna i dessa fall eftersom man då måste ta hänsyn till hur utlakning från jorden påverkar den geokemiskt aktiva koncentrationen som används som indataparameter.



Figur 5.7. Modellprediktioner med DSG-modellen för pH-stattesterna på Töllstorps ytliga horisonter (L/S 10). På y-axeln koncentrationer i mol / l (M).

I figur 5.7 ses resultatet från modelleringen när det gäller pH-stattesterna för Töllstorps ytliga jordhorisonter. För de flesta metaller klarar modellen av att förutsäga de lösta koncentrationerna inom en faktor 5, vilket i de här sammanhangen måste anses som bra – det är i paritet med de modell Anpassningar som Dijkstra m.fl. (2004) fick för holländska förorenade jordar, och de som Khai m.fl. (2007) erhö

för vietnamesiska jordar. Sämst resultat fås för Cr(III) och för Pb, vilket stämmer med tidigare erfarenheter.

En något mer splittrad bild får man när man jämför uppmätta och simulerade metallkoncentrationer för de tvåstegslakter som gjorts för jordarna från Töllstorp (Tabell 5.4). Återigen är överensstämmelsen i allmänhet relativt god för de ytliga jordhorisonterna, men för vissa prover från längre ned i profilen finns i vissa fall stora avvikelser mellan modell och observationer. Det kan i åtminstone några fall förklaras av analysosäkerheter.

**Tabell 5.4. Jämförelse mellan uppmätta och simulerade metallkoncentrationer för tvåstegs laktester (L/S 2) för jordhorisonter från Töllstorp.**

Halter (mg/l)	Cd mätt	Cd modell	Co mätt	Co modell	Cu mätt	Cu modell	Pb mätt	Pb modell
L/S 2 H <sub>2</sub> O, Tö2 0-30	0.014	0.026	0.0012	0.0060	2.3	1.7	0.112	0.17
	0.014	0.017	0.0012	0.0039	2.3	1.5	0.1	0.14
L/S 2 CaCl <sub>2</sub> , Tö2 0-30	0.039	0.039	0.0020	0.0082	0.93	1.7	0.019	0.18
	0.036	0.018	0.0018	0.0037	0.84	1.2	0.017	0.11
L/S 2 CaCl <sub>2</sub> , Tö3 0-20	0.011	0.0021	0.00020	0.0004	0.39	0.50	0.0029	0.0490
L/S 2 CaCl <sub>2</sub> , Tö2 50-70	0.013	0.088	0.0053	0.011	0.032	0.045	0.00096	0.0034
L/S 2 CaCl <sub>2</sub> , Tö3 40	0.0012	0.0002	0.00065	0.00021	0.012	0.011	<0.0002	0.0002
L/S 2 CaCl <sub>2</sub> , Tö3 70-80	0.000066	0.000073	0.00079	0.00068	0.0040	0.00072	<0.0002	0.0001

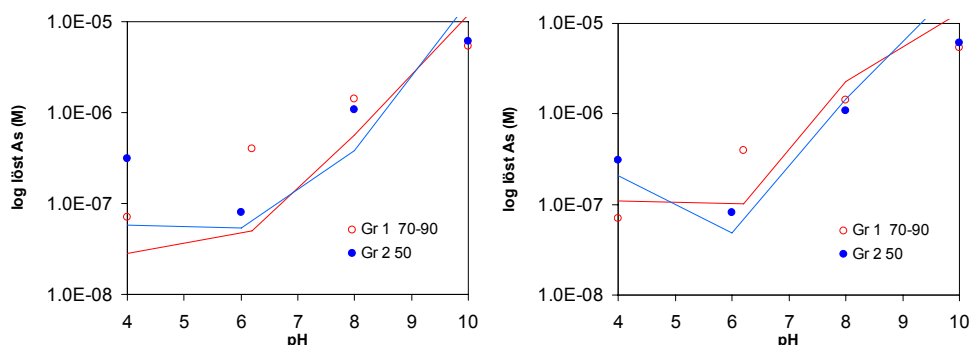
Halter (mg/l)	Zn mätt	Zn modell	Ni mätt	Ni modell	As mätt	As modell
L/S 2 H <sub>2</sub> O, Tö2 0-30	9.0	29	0.13	0.1	0.0029	0.00094
	9.3	19	0.13	0.064	0.0034	0.0007
L/S 2 CaCl <sub>2</sub> , Tö2 0-30	18	39	0.27	0.13	<0.002	0.0022
	17	19	0.27	0.06	<0.002	0.0023
L/S 2 CaCl <sub>2</sub> , Tö3 0-20	10	1.2	0.027	0.0025	<0.002	0.0012
L/S 2 CaCl <sub>2</sub> , Tö2 50-70	12	48	0.89	1.6	<0.002	0.00003
L/S 2 CaCl <sub>2</sub> , Tö3 40	2.8	0.37	0.0059	0.00035	<0.003	0.00002
L/S 2 CaCl <sub>2</sub> , Tö3 70-80	0.032	0.046	0.00078	0.000042	<0.004	0.00001

I de flesta fall visade modellen att det organiska materialet var den dominerande sorbenten (det vill säga viktigare än järn- och aluminium(hydr)oxider för metallbindningen). Undantaget var för bly vid högt pH, särskilt då för de undre liggande jordhorisonterna, för vilka (hydr)oxiderna var viktigare.

För jordarna från Grimstorp simulerades endast koncentrationerna löst arsenik, eftersom EDTA-extraherbara halter inte fanns tillgängliga för de andra metallerna. Vid simuleringen av laktestdata för pH-stattestet visade det sig att DSG-modellen, som sattes upp på samma sätt som för Töllstorpsjordarna, konsekvent underskattade koncentrationerna löst arsenik (Figur 5.8). När modelleringen gjordes om med CSG, som endast betraktar sorption till järnoxiden och inte till aluminiumfaser, erhöles en betydligt bättre anpassning. Detta beror troligen på att det mesta av det oxalatextraherbara aluminiumet i själva verket inte fungerar som en aluminium (hydr)oxid i denna jord, utan kanske snarare är organiskt komplexbundet. Antagandet i CSG-modellen att arsenat endast binds till järnoxider är alltså troligen bättre.



I simuleringen i figur 5.8 har vi inte tagit hänsyn till konkurrens från löst organiskt material, som också kan adsorberas till järnoxider. Teoretiskt bör detta spela in (se utredning i Gustafsson, 2006), men modellprediktionen förbättrades inte om man försökte ta hänsyn till detta.



Figur 5.8. Modellprediktioner arsenikhalt med DSG-modellen (vänster) och CSG-modellen (höger) för pH-stattesterna på två horisonter från Grimstorp (L/S 10). På y-axeln koncentrationer i mol / l (M).

När man jämför uppmätta och simulerade metallkoncentrationer för de tvåstegslakteter vid L/S 2 som gjorts för två av jordarna från Grimstorp ser man relativt god överensstämmelse för CSG-modellen för Gr 1 70 cm (Tabell 5.5), men för yhorisonten i Gr 2, som var mycket kraftigt arsenikförorenad, förmår modellen inte alls ge en bra anpassning utan förutsäger en mer än två storleksordningar för hög koncentration. En möjlighet är att arseniks löslighet i denna jord kan styras av någon obekant utfällning, som vi i modellen inte tagit hänsyn till.

Tabell 5.5. Jämförelse mellan uppmätta och simulerade arsenikkoncentrationer för tvåstegslakteter (L/S 2) för jordhorisonter från Grimstorp. Enhet är mg/l.

			Halt arsenik (mg/l)		
			Uppmätt	DSG-modell	CSG-modell
Gr 1: 70	CaCl <sub>2</sub>	L/S=2	0.00463	0.0027	0.00394
Gr 2: 0-15	CaCl <sub>2</sub>	L/S=2	2.41	250	487

### 5.2.3 Prediktion av $K_d$ -värden med Sauvé's modell

Multitytmodeller kan användas för att uppskatta fördelningskoefficienter, så kallade  $K_d$ -värden för spridning i fördjupade riskbedömningar. Dessa definieras som:

$$K_d = \frac{n_{i,active}}{c_i}$$

där  $n_{i,active}$  är den geokemiskt aktiva koncentrationen av metall  $i$  (i mg/kg), medan  $c_i$  är den lösta koncentrationen av metallen (i mg/l) (se vidare kapitel 4 i Gustafsson m.fl., 2007).

Ett betydligt enklare sätt att uppskatta  $K_d$ -värden på är genom användning av enkla empiriska samband. I vår förra rapport (Gustafsson m.fl., 2007) fann vi att Sauvés modell (Sauvé m.fl., 2000), vilken uppskattar  $K_d$ -värdet för en metall endast utifrån pH, halt organiskt kol samt den geokemiskt aktiva koncentrationen av metallen (som ges av EDTA-extraktion), kan ge en bra uppskattning av  $K_d$ -värdet i jordens övre horisonter. Modellen har kalibrerats för flertalet av de här studerade metallerna, nämligen kadmium, koppar, nickel, bly och zink. För att få en uppfattning om Sauvés modells lämplighet för Töllstorpsjorden jämförde vi utfallet med Sauvés modell med de  $K_d$ -värden som beräknats utifrån uppmätta halter vid L/S 2 i tvåstegs lakteter med kalciumklorid. Resultatet av jämförelsen visas i tabell 5.6.

**Tabell 5.6. Jämförelse mellan uppmätta och simulerade  $K_d$ -värden då Sauvés modell används för jordhorisonter från Töllstorp. Tvåstegs lakteter med kalciumklorid användes för de lösta metallkoncentrationerna.**

Horisont		Kadmium	Koppar	Bly	Nickel	Zink
Tö 2 0-30	$K_d$ , mätt	317	8560	38700	334	937
	$K_d$ , modell	3770	3840	279000	4640	7700
Tö 2 50-70	$K_d$ , mätt	50	283	1060	33	28
	$K_d$ , modell	38	425	623	3,3	91
Tö 3, 0-20	$K_d$ , mätt	230	2350	48800	138	138
	$K_d$ , modell	717	1870	27100	698	1790
Tö 3, 40	$K_d$ , mätt	87	529		36	53
	$K_d$ , modell	102	640		54	314
Tö 3, 70-80	$K_d$ , mätt	56	136		7,6	66
	$K_d$ , modell	24	315		8,7	64

I ythorisonterna överskattar Sauvés modell  $K_d$ -värdet för flera metaller med omkring en storleksordning. Överensstämmelsen i de djupare horisonterna är oftast betydligt bättre (vanligen inom en faktor 5) och här klarar sig Sauvés modell bra i jämförelse med den mer komplicerat uppbyggda multiytmodellen. Att anpassningen i ythorisonterna är dålig beror antagligen på den mycket höga koncentrationen koppar här, som konkurrerar starkt om sorptionsplatserna på det organiska materialet. Detta tar multiytmodellerna, men ej Sauvés modell, hänsyn till.

Resultaten styrker slutsatserna i vår tidigare rapport (Gustafsson m.fl., 2007), nämligen att Sauvés modell i många fall förmår ge en överraskande bra beskrivning av sorptionen av metaller i den översta metern av jorden. Dock fungerar den mindre väl i föroreningskällan där koncentrationen av t.ex. koppar är kraftigt förhöjd; här kan endast en multiytmodell användas för att ge någorlunda bra anpassning till uppmätta värden från lakteter.

## 5.3 Utvärdering av fältdata med geokemisk modell

För att förstå hur metaller mobiliseras i mark- och grundvatten är det nödvändigt att veta i vilka former (species) de förekommer. Metaller som Fe(III), Cr(III), Cu, Pb, och Hg(II) bildar starka komplex med lösta organiska föreningar och mobiliseras därför i stor utsträckning som organiska komplex. För dessa metaller är givetvis

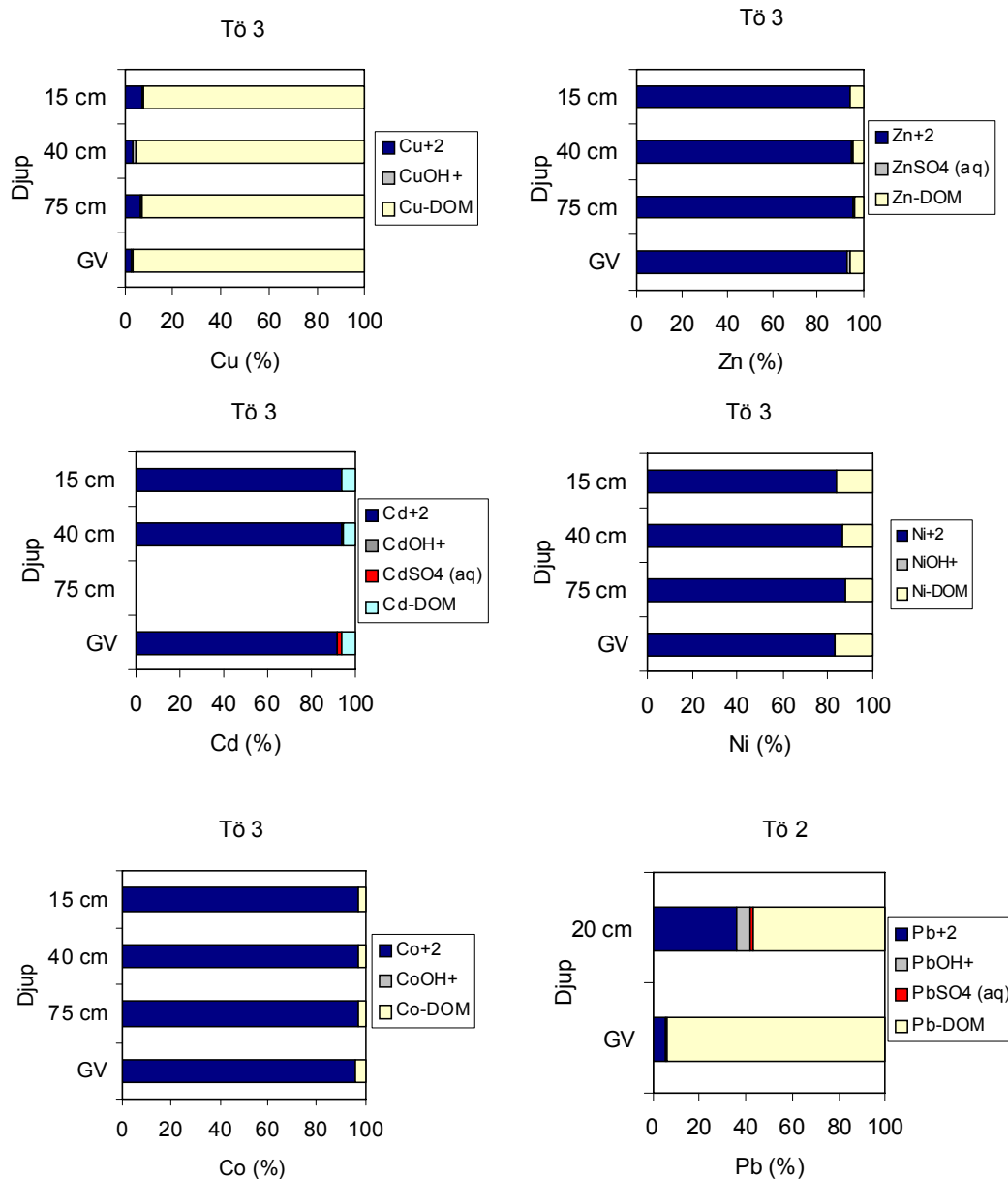
faktorer som påverkar produktion och transport av lösta organiska föreningar viktiga för mobiliseringen. Lösta organiska föreningar produceras som ett led i nedbrytningen av organiskt material vars slutprodukt är koldioxid. Slås den biologiska aktiviteten i marken ut av en förorening blir således koncentrationen av lösta organiska föreningar i marken mycket låg.

Den totala lösligheten av en metall påverkas av förmågan att bilda lösliga komplex, men också av lösligheten av den fasta fas som reglerar lösligheten. Förutom att beräkna i vilka former som metallerna förekommer i mark- och grundvatten, ska vi i detta avsnitt också undersöka om de mineralfaser som tycks vara av betydelse i lakförsöken ovan, även gäller för fältförhållanden.

Precis som vid beräkningarna ovan så använde vi Visual MINTEQ version 2.52, där komplexbildningen med lösta humusföreningar beskrivs Stockholm Humic Model (SHM). Proceduren var densamma som för specieringen av lakvattendata, med de antaganden som redovisas i Tabell 5.1. Temperaturen sattes dock till 8°C, vilken är en rimlig marktemperatur för denna region.

### 5.3.1 vilka former finns metallerna i mark- och grundvatten?

Som väntat dominerade de organiskt komplexbundna formerna av metallerna Cu och Pb (Figur 5.9). För Cr(III) var graden av komplexbildning ännu högre (> 98%). För Zn, Cd, Ni och Co dominerade däremot den fria, hydratiserade jonen. Arsenik bildar inga kända organiska komplex och inkluderades därför inte i specieringsberäkningarna. Notera att ingen av metallerna i figur 5.9 bildar komplex med Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> eller OH<sup>-</sup> i någon nämnvärd omfattning. Det var ingen större skillnad på specieringen i markvatten från olika djup, eller mellan mark- och grundvatten, vilket var något oväntat. Detta förklaras dock av att koncentrationen av DOC i de ytliga marklagren i Töllstorp är onormalt låg (< 10 mg/l), sannolikt på grund av den starka föroreningen. I en opåverkad markprofil är DOC-koncentrationer på 40-50 mg/l inte ovanliga i ytliga markskikt (Fröberg m.fl., 2006). Mer DOC skulle betytt högre koncentrationer av Cu, Cr och Pb. Lite tillspetsat kan man säga att för mobilisering av Cu, Cr och Pb så är det ”bra” med en ”biologisk död” mark, eftersom det ger låga DOC-koncentrationer. Som framgår av de pH-statiska laktesterna ovan, så har även pH-värdet stor betydelse för lösligheten av de flesta metaller.



Figur 5.9. Den procentuella fördelningen av olika metallformer (species) i mark- och grundvatten från Töllstorp beräknad med datorprogrammet Visual MINTEQ.

### 5.3.2 Tänkbara minerallösligheter i fält

Som nämnts ovan så var överensstämmelsen mellan lakttestdata och markvattendata i regel ganska god. Det är därför inte förvånande att de slutsatser som vi drog av utvärderingen av lakttesterna ovan när det gäller närvaron av olika mineralfaser också gäller när vi gör motsvarande analys för markvatten. Även utvärderingen av markvattendata visar att det sannolikt bara är i den mest förorenade provpunkten i Töllstorp (Tö 2) som någon mineralfas är av betydelse för löslighetsregleringen.

**Tabell 5.7. Beräknade mättnadsindex för några mineralfaser i de förorenade marklagren och grundvattnet i Töllstorp (T = 8 °C). (+) = stark övermättnad (mättnadsindex >2), (-) = stark undermättnad (mättnadsindex < -2). Värderna mellan +1 och -1 kan anses vara nära jämvikt.**

Mineral	Tö 2 (20 cm)	Tö 3 (15 cm)	Tö 4 grundvatten
Barit: BaSO <sub>4</sub> (s)	-0,10	-1,07 / -0,95	-0,42
Bariumarsenat: BaHAsO <sub>4</sub> (s)	(-)	(-) / (-)	(-)
Tenorit, amorf: CuO(s)	-0,48	(-) / (-)	(-)
Kopparhydroxid: Cu(OH) <sub>2</sub> (s)	-1,16	(-) / (-)	(-)
Azurit: Cu <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,25	(-) / (-)	(-)
Zinkhydroxid: Zn(OH) <sub>2</sub> (s)	(-)	(-) / (-)	(-)
Smithsonit: ZnCO <sub>3</sub> (s)	-0,94	(-) / -1,56	(-)
Zn-Al LDH: Zn <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> (s)	-1,42	(-) / (-)	(-)
Klorpyromorfit: Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl(s)	(+)	(-) / (-)	(-)

Som framgår av tabell 5.7, så är marklösningen i Tö 2 (20 cm) nära jämvikt med både tenorit (CuO) och azurit (Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Det är således möjligt att åtminstone tenorit finns närvarande i det översta marklagret i Tö 2. Marklösningen från den mindre förorenade provpunkten Tö 3 är dock starkt undermättade med avseende på dessa båda faser. Värt att notera är att det krävs kopparkoncentrationer uppemot 2 mg/l vid pH-värden runt 7, för att tenorit och azurit skall vara stabila. I Tö 2 0-30 cm motsvarar detta en föroreningsnivå med en totalhalt på 40,5 g/kg, dvs. jorden här innehåller 4% koppar. För Zn gäller att marklösningen i Tö 2 (20 cm) är svagt undermättad med avseende på de båda mineralen Smithsonit (ZnCO<sub>3</sub>) och Zn-Al LDH (Zn<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub>) (Tabell 5.7). Förekomst av dessa båda mineral kan inte således inte uteslutas. Även för Zn är föroreningsgraden mycket hög i Tö 2, med totalhalt av Zn på 3% och markvattenhalter på ca 10 mg/l. Som vi nämnde i kapitel 5.2 kunde vi i lakttesterna inte testa ett svårslösligt fosfat-innehållande blymineral kallat klorpyromorfit (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl), pga. att vi saknade fosfatdata i dessa försök. Beräkningar på markvattendata från Tö 2 (20 cm) visade att detta mineral var stabilt i denna miljö, dvs. marklösningen var övermättad med avseende på klorpyromorfit (Tabell 5.7). Att detta mineral faktiskt kan bildas i blyförorenade jordar finns belagt i den vetenskapliga litteraturen (Cotter-Howells, 1996). Att tillföra fosfat till en blyförorenad jord skulle således kunna vara ett sätt att minska blyets löslighet. Liksom i lakttesterna är Ba i mark- och grundvatten relativt nära jämvikt med barit (BaSO<sub>4</sub>), vilket gör att förekomst inte kan uteslutas.

## 5.4 Slutsatser

Resultaten med multiytmodellen förmår ofta ge ganska bra beskrivningar av de lösta metallkoncentrationerna. Det antyder också att EDTA-extraktionen, vilken används i modellen, förmodligen ger en bra uppskattning av den geokemiskt aktiva koncentrationen, även i en förorenad jord.

Vad är då vitsen med att kunna sätta upp en sådan här modell? Ett viktigt exempel, som vi berört i tidigare publikationer (Berggren Kleja m.fl., 2006; Gustafsson m.fl., 2007), är att vi med en modell, om vi visar att den fungerar, relativt enkelt kan användas för att göra scenarier för hur lösligheten av olika metaller förändras om man påverkar den genom någon jordstabiliseringsmetod,

t.ex. kalkning. Dock är metoden ganska dataintensiv och kräver inte bara resultat från standardiserade lakteter, utan även t.ex. resultat från EDTA- och oxalatextraktioner för att vara tillförlitlig. Multiytmodeller lämpar sig därför bäst för lokaler som studeras noggrant i samband med fördjupade riskbedömningar. Ett betydligt enklare alternativ är att använda sig av Sauvés modell, vilken har visat sig fungera väl för flera metaller i de övre jordlagren. Dock visar resultaten från denna studie att Sauvés modell är ett sämre val i själva föroreningskällan, eftersom de ofta mycket höga koncentrationerna metaller i källan påverkar jonkonkurrens på ett sätt som multiytmodeller, men inte Sauvés modell, tar hänsyn till.

## 6 Utvärdering av förorenings-spridning

### 6.1 Inledning

Förorenade markområden innehåller ofta stora mängder föroreningar och har därför en potential att kunna påverka omgivningen under en lång tid framåt. En bedömning av pågående och framtida spridning är därför en viktig del i riskbedömningen. Risken för påverkan på omgivningen beror på flera faktorer såsom:

1. I vilken grad kan föroreningar lakas ut från den förorenade jorden?
2. Hur kan mobiliserade föroreningar spridas vidare i marken till grundvattnet?
3. Hur och i vilken omfattning kan föroreningar i grundvattnet fortsätta att sprida sig?

Den första frågan behandlas i avsnitt 6.2 Föroreningskälla och utlakning, den andra i avsnitt 6.3 Transport i markskiktet och den tredje i avsnitt 6.4 Transport i grundvattenzonen.

Ett antal olika metoder har tagits fram för att uppskatta risker för spridning, allt ifrån enkla konservativa uppskattningar för beräkning av riktvärden till komplexa modeller som med varierande detaljeringsgrad försöker beskriva de processer som påverkar hur föroreningar mobiliseras och sprids.

De undersökningar som gjorts i denna studie ger viktig information om spridningen av föroreningar i mark, dels i form av data som kan användas för att uppskatta viktiga parametrar som används i spridningsmodeller och dels data som kan jämföras med resultat från modellberäkningar. Förorenings-spridning är en komplex process eftersom förorenings-situationen och spridningsförutsättningarna i marken är mycket heterogena. Även de mest komplexa modeller måste göra förenklade antaganden om markens struktur, spridningsprocesser och spridningsvägar. Därför kan man inte förvänta sig en fullständig överensstämmelse mellan de prediktioner som modellerna gör och de data som mätts upp i fält eller på laboratorium.

De data som tagits fram i undersökningarna inom detta projekt, tillsammans med andra undersökningar på de två aktuella områdena, ger en hel del information som kan användas för att bedöma de första två frågeställningarna. Däremot är informationen för att bedöma den sista frågeställningen mer knapphändig.

Data från lakförsök, mätningar av halter i det fasta materialet samt mätningar av halter i mark- och grundvatten har använts.

### 6.2 Föroreningskälla och utlakning

I riskbedömningar används två principiella metoder för att uppskatta utlakningen från en förorenad jord.

- 1) Baserat på halten i det fasta materialet och uppgifter om lakbarhet
- 2) Baserat på lakförsök såsom på utlakad mängd eller halt i lakvätskan
- 3) Baserat på uppmätta halter i grundvatten

Observera att de första två metoderna ofta utgår från samma datamaterial, t.ex. resultat av lakförsök. Skillnaden ligger framförallt i hur lakförsöken tolkas och i metoden för att extrapolera lakförsök från ett urval av prover till ett helt område. Metoderna har olika för- och nackdelar som beskrivs nedan.

### 6.2.1 Utlakning baserat på halten i det fasta materialet

Med denna metod beräknas utlakningen vara proportionell mot halten i det fasta materialet, antingen som en totalhalt eller som den halt som är tillgänglig för utlakningen bestämd med en lämplig extraktionsmetod. Ett exempel är modellen för beräkning av riktvärden i mark där halten i det vatten som kan laka ut från det förorenade materialet antas vara proportionell mot halten i den fasta fasen. En fördelningsfaktor mellan halten i det fasta materialet och porvattnet används. Den kallas något oegentligt för  $K_d$ -värde för utlakning och ska inte förväxlas med det  $K_d$ -värde som används för att beskriva sorption av lösta ämnen på markmaterial. Det har därför föreslagits att ge lakparametern ett annat namn,  $K_{tot}$  (Gustafsson m.fl., 2007).

För metaller är  $K_d$ -värdet för lakning ( $K_{tot}$ ) en empirisk parameter som beskriver just kvoten mellan halten i det fasta materialet och halten i vatten som står i jämvikt med materialet. Detta värde kan t.ex. bestämmas genom lakförsök. Naturligtvis varierar denna parameter kraftigt mellan olika platser beroende på föroreningens ursprung och form, markkemi, m.m. Därför används generella parametrar som inte ska underskatta spridningsriskerna. I en tidigare studie har  $K_d$ -värden för utlakning utvärderats från ett hundratal lakförsök på förorenade jordar från olika platser i Sverige (Elert m.fl., 2006). Där befanns de generella värden som valts vara just försiktigt valda. I vissa fall bedömdes marginalen vara mycket väl tilltagen och en justering har föreslagits av de värden som användes för framtagning av de generella riktvärdena för förorenad mark (Naturvårdsverket, 1997).

För organiska ämnen bestäms  $K_d$ -värdet för utlakning utifrån antagandet att det är det organiska materialet i jorden som svarar för den huvudsakliga fastläggningen av organiska föroreningar.  $K_d$ -värdet beräknas därför som produkten av ämnets bindning till organiskt kol och halten av organiskt kol i marken. Därmed blir den platsspecifika faktorn halten av organiskt kol. Detta förhållande gäller inom rimliga gränser för innehåll av organiskt kol i marken.

Användningen av ett  $K_d$ -värde för lakning som utgår från att utlakningen är proportionell mot halten i det fasta materialet har flitigt diskuterats de senaste åren. Det har poängterats att metoden bygger på en mycket förenklad bild av lakprocessen (Berggren-Kleja m.fl., 2006, Gustafsson m.fl., 2007) och att den kan leda till både kraftiga underskattningar och överskattningar av lakbarheten (Elert m.fl., 2006). Att metoden har fått så stor användning beror till stor del på att den relaterar spridningsrisken till halter i det fasta materialet och kan därmed kopplas direkt till den parameter det oftast finns mest data för inom ett förorenat område - halter i



jorden. Utlakningen kan med denna metod även kopplas till riktvärden och åtgärds mål som uttrycks som totalhalt i det fasta materialet.

Stora osäkerheter finns dock i hur man utvärderar plats specifika  $K_d$ -värden och endast begränsad vägledning finns i ämnet. Därför har de data som tagits fram för de två studerade områdena använts för att belysa olika aspekter på framtagning av plats specifika värden för lakning.

### 6.2.2 Utlakning baserat på tolkning av lakförsök

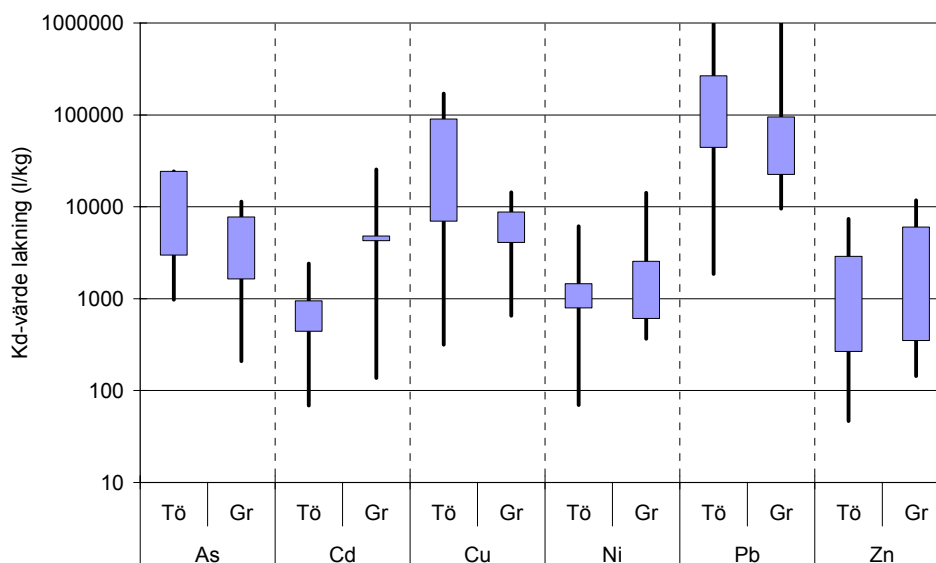
Med denna metod beräknas utlakningen från den förorenade jorden direkt från resultat av lakförsöken (utan eller endast med begränsad hänsyn till halt i det fasta materialet). Metoden har sitt ursprung i de modeller som används för att beräkna utlakning från avfall inom EU (TAC-modellen) och bygger på att den halt som uppmätts i ett lakförsök och hur denna halt förändras med tiden extrapoleras till fältmässiga förhållanden. Metoden beskrivs i mer detalj i t.ex. Gustafsson m.fl., 2007 och i Elert och Yesilova, 2008. I korthet går den ut på att man utifrån lakförsöket beräknar den initiala halten i lakväska samt hur halten i lakväska förändras med ökande förhållande lakväska-fastmaterial (L/S-tal). Modellen bygger på antagandet att halten i lakväska avtar exponentiellt med L/S-talet och takten i avtagandet bestäms av parametern  $Kappa$ . Ju högre  $Kappa$ -värde desto snabbare avtar halterna i lakväska. I TAC-modellen används ämnesspecifika värden på  $Kappa$  som tagits fram från undersökningar av avfall. I en tidigare studie (Elert m.fl., 2006) visades att de  $Kappa$ -värden som utvärderas från försök på förorenade jordar kan vara väsentligt lägre, vilket visar på ett betydligt långsammare avtagande av halterna i lakväska.

När lakförsöken skall användas på en fältsituation utgår man ifrån att L/S-talet i försöket kan relateras till den mängd vatten som per tidsenhet strömmar genom den förorenade jorden i den verkliga situationen. Därigenom kan L/S-talet översättas till en laktid och  $Kappa$ -värdet kan användas för att utvärdera hur halterna i lakväska förväntas förändras med tiden.

Metoden bygger således på vissa antaganden som inte helt säkert gäller för de förorenade massorna, till exempel att halterna avtar exponentiellt. I många fall visar det sig att halterna i lakväska snarare är konstant eller till och med ökar med stigande L/S-tal.

### 6.2.3 Utvärdering av $K_d$ -värden för lakning

En beräkning har gjorts av  $K_d$ -värdet för lakning från samtliga laktester utifrån kvoten totalhalt i den fasta fasen och halt i laklösningen. I figur 6.1 redovisas en sammanställning av de beräknade  $K_d$ -värdena för lakning.

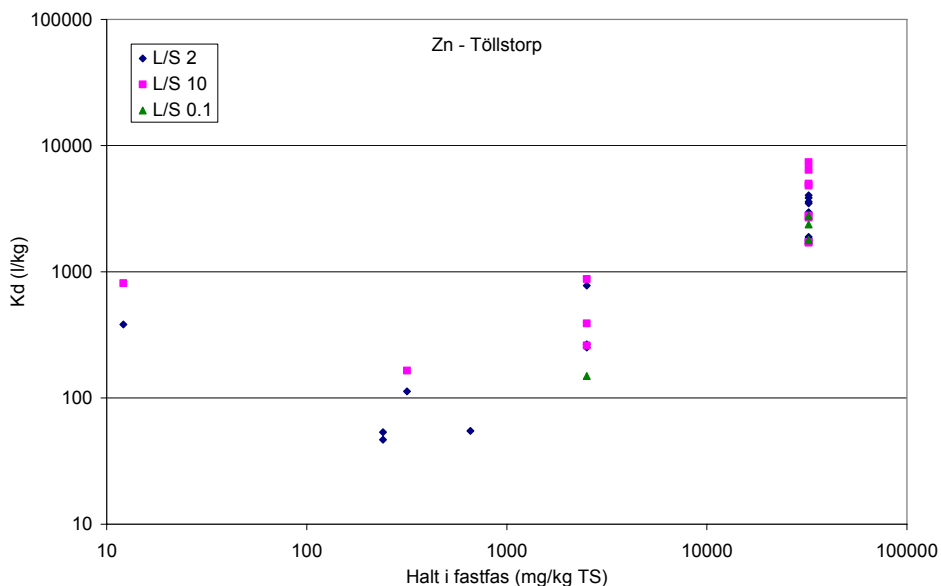


Figur 6.1  $K_d$ -värden för lakning för ett urval av tungmetaller. Boxar markerar 25 respektive 75-percentil medan strecken markerar max- respektive minvärde.

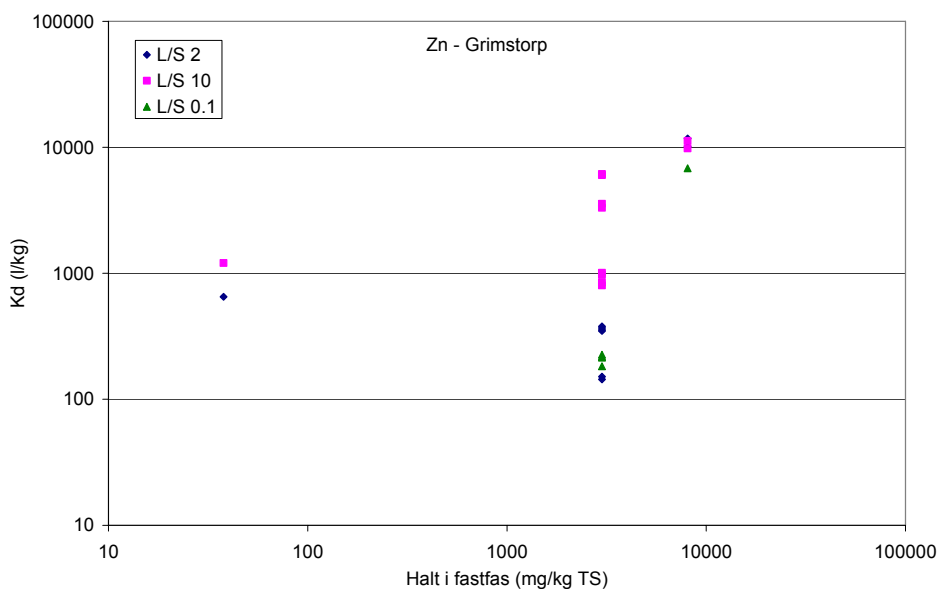
Av figur 6.1 framgår att det är stora skillnader mellan det lägsta  $K_d$ -värde som utvärderats från lakprov från de två olika platserna, men att för flera av metallerna (As, Ni, Pb och Zn) ligger huvuddelen av värdena i samma storleksordning. Större skillnader finns i  $K_d$ -värdena för Cd och Cu. Observera att för As i Töllstorp och Cd i Grimstorp låg i många fall halten i eluaten under detektionsgränsen och  $K_d$ -värdet kan således bara räknas ut som ett ”större än”-värde. Endast de lägsta  $K_d$ -värdena för zink ligger under de värden som använts för beräkning av generella riktvärden (Naturvårdsverket, 1997). De  $K_d$ -värden som föreslagits i den nya remissversionen (Naturvårdsverket, 2007) ligger något över eller i nivå med de lägsta  $K_d$ -värdena som uppmätts i lakförsöken.

I figurerna 6.2 och 6.3 visas  $K_d$ -värdet för lakning av zink uppmätta från proverna i Töllstorp respektive Grimstorp. Eftersom metallerna uppvisar stora skillnader i halter har  $K_d$ -värdet plottats som funktion av totalhalten. På båda områdena varierar totalhalten zink från naturliga nivåer (<50 mg/kg TS) till mycket höga nivåer (>10 000 mg/kg TS). De beräknade  $K_d$ -värdena för de två områdena ligger i samma intervall med de lägsta värdena kring 100 l/kg eller under och de högsta värdena uppemot 10 000 l/kg. För båda områdena finns också en tendens att de lägsta  $K_d$ -värdena uppträder i intervallet med medelhöga fastfashalter (ca 300 – 3000 mg/kg TS). En förklaring till detta skulle kunna vara att vid låga halter av zink i jorden binds zink effektivt upp genom adsorption till organiskt material och oxider i jorden. Dessutom är en stor andel av zinken olöslig, bunden starkt till naturliga markminerals kristallgitter. Båda dessa faktorer leder till att endast en låg andel zink kommer ut i lakttesterna, vilket ger höga  $K_d$ -värden. Vid riktigt höga zinkhalter bildas utfällningar i form av svårlösliga oxider och hydroxider, t.ex. Zn-Al LDH, se kapitel 5, varför lakbarheten även då är relativt låg. Däremot är lakbarheten högre i mellanintervallet där en större andel av zink är lösare bunden till partikelytor i jorden. Då  $K_d$ -värdet istället beräknas som kvoten

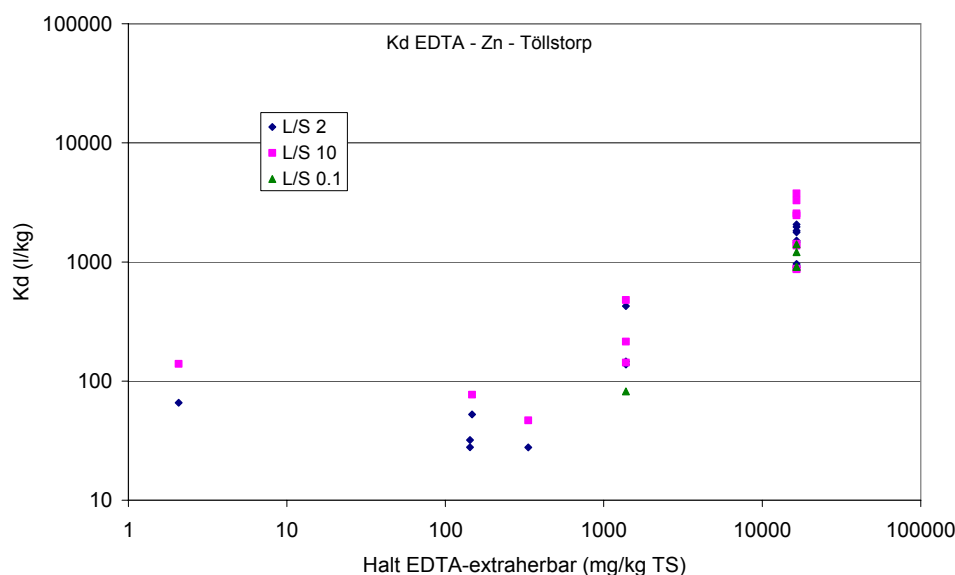
mellan geokemiskt aktiv fraktion (bestämt som EDTA-extraherbart) och halt i laklösningen, vilket illustreras i figur 6.4, blir de beräknade  $K_d$ -värdena lägre, särskilt vid låga zinkhalter. Detta beror antagligen på att inverkan av zink från olösliga naturliga markmineral då blir betydligt lägre; EDTA löser inte upp denna olösliga zink.



Figur 6.2  $K_d$ -värde för lakning som funktion av totalhalt i provet. Prover från Töllstorp.



Figur 6.3  $K_d$ -värde för lakning som funktion av totalhalt i provet. Prover från Grimstorp.



Figur 6.4  $K_d$ -värde beräknat från EDTA-extraherbar halt i jorden. Prover från Töllstorp.

### 6.2.4 Val av $K_d$ -värde för en riskbedömning

Olika metoder har tillämpats för att välja ett  $K_d$ -värde för lakning som ska representera ett större område, t.ex. för beräkning av platsspecifika riktvärden för lakning. I olika sammanhang har det "representativa" värdet valts såsom medelvärdet, medianen, minsta värdet eller som en viss percentil av de  $K_d$ -värden som uttolkats från laktester. Eftersom skillnaderna i uppskattat  $K_d$ -värde är stort mellan olika prover så spelar det stor roll vilken metod som används. I de aktuella testerna kan det skilja en faktor 10 – 100 mellan minvärdet och medelvärdet. En användning av medelvärdet riskerar att underskatta utläckaget, medan minvärdet riskerar att överskatta utläckaget. Den teoretiskt bästa uppskattningen av utläckaget från ett större område där flera prover laktestats kan erhållas genom att använda ett harmoniskt medelvärde. Detta förutsätter att de laktester som gjorts är representativa för jorden inom olika delar av området samt att den mängd vatten som strömmar genom olika delar av området är relativt likartad. Det harmoniska medelvärdet definieras som:

$$K_{d \text{ harmoniskt}} = \frac{N}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{K_{d_i}}}$$

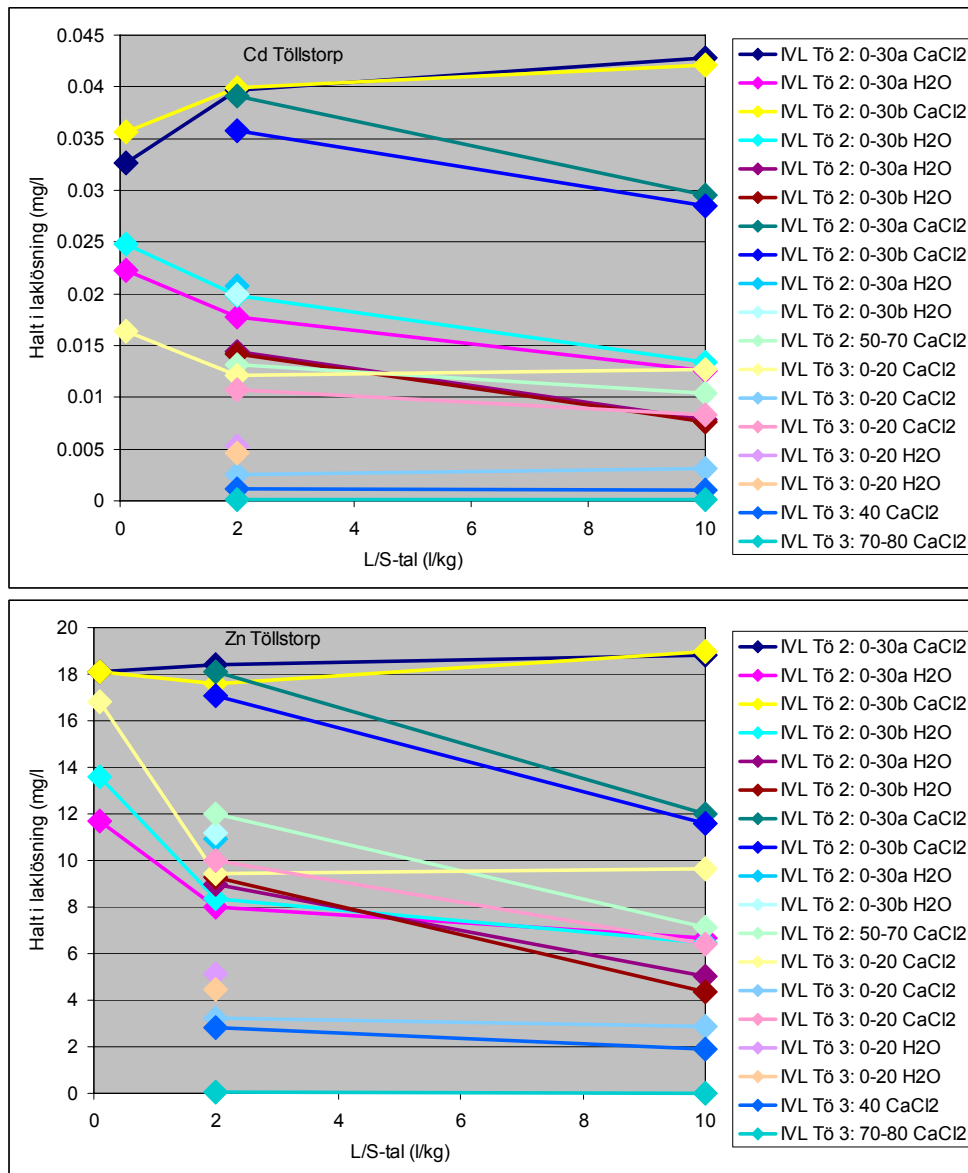
där  $K_{d_i}$  är de  $K_d$ -värden för lakning som utvärderats från de olika laktesterna.

Orsaken till att detta ger en bättre uppskattning i t.ex. riktvärdesmodellen är att utläckaget är proportionellt mot halten i det vatten som lakas ut ur den förorenade jorden som i sin tur approximeras som kvoten mellan halten i den fasta fasen och  $K_d$ -värdet. Om olika delar av marken har samma förutsättningar för spridning i övrigt (dvs. berörs av samma vattenflöden) blir utläckaget proportionellt mot kvoten av halten i den fasta fasen och  $K_d$ -värdet. Användning av harmoniska medelvärden innebär att prov med lågt  $K_d$ -värde får större vikt, medan prov med höga  $K_d$ -värden får mycket låg vikt. Om ett aritmetiskt medelvärde används skulle

ett prov med extremt högt  $K_d$ -värde, dvs. ett helt inert material, kunna styra det totala riktvärdet oaktat att det kan finnas prover med mycket hög lakbarhet.

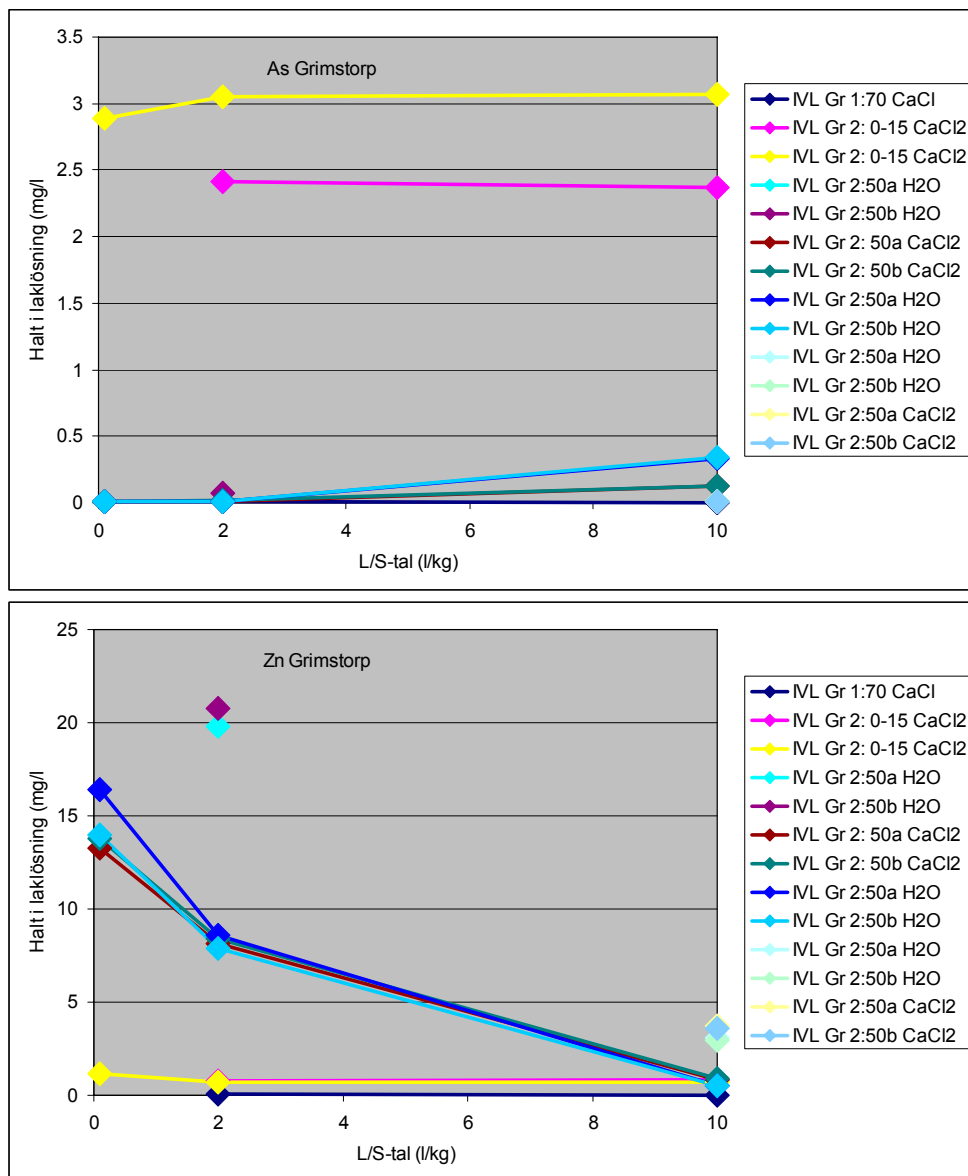
### 6.2.5 Utvärdering av laktestdata

Såsom beskrivs i avsnitt 6.2.2 kan lakförsök också användas för att direkt uttolka lakbarheten i fält. Lakförsöken kan ge en bild av halter i lakvatten samt hur halterna förändras med tiden. En utvärdering av lakförsöken visar att halterna har en mycket svag tendens att minska med ökande L/S-tal och att halterna i flera tester ökar, se figur 6.5 och figur 6.6.



Figur 6.5 Halter i lakvätska som funktion av L/S för Cd och Zn i Töllstorp

Proverna från Töllstorp visar generellt störst förändring mellan L/S=0,1 och L/S=2. I de flesta fall sjunker halterna med ökande L/S-tal, men är i vissa prover ökande. Förändringen mellan L/S=2 och 10 är däremot relativt liten i de flesta fall. Perkolationstesterna av prov Tö 2: 0-30 med CaCl<sub>2</sub> visar för flera metaller en ökad halt med ökande L/S-tal.



Figur 6.6 Halter i lakvätska som funktion av L/S för As och Zn i Grimstorp

I Grimstorpstesteterna visar arsenik en konstant eller ökande halt med ökade L/S medan zinkhalterna minskar med ökande L/S för prov Gr 2:50, se figur 6.6.

Laktesterna har också använts för att uppskatta värdet på initial koncentration och parametern Kappa. I tabell 6.1-6.2 redovisas utvärderade värden för metallerna arsenik, kadmium, koppar, nickel och zink. Utvärderingen visar att *Kappa*-värdena i de flesta fall var mycket låga och i de fall där halten i lakvätskan ökar med

ökande L/S även negativa. Detta visar att antagandet om en exponentiellt avtagande halt i lakvätskan har en begränsad giltighet för de aktuella föroreningarna på de studerade platserna. I tabellerna anges också den teoretiskt utlakade andelen om man antar exponentiellt avtagande halter i lakvätskan.

**Tabell 6.1 Utvärdering av skaktester med avseende på initial koncentration, kappas andel och teoretiskt lakbar andel.**

Prov	Ämne	Lakvätska	Initial halt (mg/l)	Kappa (kg/l)	Lakbar andel (%)
Gr2:0-15	As	CaCl <sub>2</sub>	2,42	0,002	24,25%
Tö 2: 0-30	As	H <sub>2</sub> O	0,0038	0,13	0,12%
Tö 2: 0-30	As	H <sub>2</sub> O	0,0045	0,14	0,13%
Tö 2: 0-30	Cd	H <sub>2</sub> O	0,017	0,08	1,16%
Tö 2: 0-30	Cd	H <sub>2</sub> O	0,017	0,08	1,16%
Tö 2: 0-30	Cd	CaCl <sub>2</sub>	0,042	0,035	6,56%
Tö 2: 0-30	Cd	CaCl <sub>2</sub>	0,04	0,03	7,29%
Tö 2: 0-30	Cu	H <sub>2</sub> O	3	0,12	0,06%
Tö 2: 0-30	Cu	H <sub>2</sub> O	3	0,15	0,05%
Tö 2: 0-30	Cu	CaCl <sub>2</sub>	1,1	0,09	0,03%
Tö 2: 0-30	Cu	CaCl <sub>2</sub>	1	0,08	0,03%
Tö 2: 0-30	Ni	H <sub>2</sub> O	0,15	0,08	0,86%
Tö 2: 0-30	Ni	H <sub>2</sub> O	0,16	0,1	0,74%
Tö 2: 0-30	Ni	CaCl <sub>2</sub>	0,3	0,05	2,76%
Tö 2: 0-30	Ni	CaCl <sub>2</sub>	0,3	0,05	2,76%
Tö 2: 0-30	Pb	H <sub>2</sub> O	0,14	0,12	0,05%
Tö 2: 0-30	Pb	H <sub>2</sub> O	0,13	0,15	0,04%
Tö 2: 0-30	Pb	CaCl <sub>2</sub>	0,02	0,04	0,02%
Tö 2: 0-30	Pb	CaCl <sub>2</sub>	0,018	0,023	0,03%
Tö 2: 0-30	Zn	H <sub>2</sub> O	10	0,07	0,44%
Tö 2: 0-30	Zn	H <sub>2</sub> O	11	0,09	0,38%
Tö 2: 0-30	Zn	CaCl <sub>2</sub>	20	0,05	1,24%
Tö 2: 0-30	Zn	CaCl <sub>2</sub>	19	0,05	1,18%
Tö 3:0-20	Cd	CaCl <sub>2</sub>	0,011	0,03	9,94%
Tö 3:0-20	Cu	CaCl <sub>2</sub>	0,5	0,1	0,20%
Tö 3:0-20	Ni	H <sub>2</sub> O	0,0145	0,016	7,37%
Tö 3:0-20	Ni	CaCl <sub>2</sub>	0,03	0,05	4,88%
Tö 3:0-20	Pb	CaCl <sub>2</sub>	0,0033	0,06	0,02%
Tö 3:0-20	Zn	H <sub>2</sub> O	3,3	0,015	8,76%
Tö 3:0-20	Zn	CaCl <sub>2</sub>	11	0,05	8,76%

**Tabell 6.2 Utvärdering av perkolationstester med avseende på initial koncentration, kappa och teoretiskt lakbar andel.**

Prov	Ämne	Lakvätska	Initial halt (mg/l)	Kappa (kg/l)	Lakbar andel (%)
Gr2:0-15	As	CaCl2			
Gr2:0-15	Cu	CaCl2	0,025	0,2	0,10%
Gr2:0-15	Pb	CaCl2	0,0005	0,04	0,00%
Gr2:0-15	Zn	CaCl2	1	0,04	0,30%
Gr2:50	Cu	CaCl2	0,003	0,05	0,47%
Gr2:50	Cu	CaCl2	0,003	0,1	0,23%
Gr2:50	Pb	CaCl2	0,001	0,3	0,02%
Gr2:50	Pb	CaCl2	0,001	0,3	0,02%
Gr2:50	Zn	H2O	17	0,4	1,42%
Gr2:50	Zn	H2O	15	0,5	1,00%
Gr2:50	Zn	CaCl2	14	0,4	1,17%
Gr2:50	Zn	CaCl2	16	0,6	0,89%
Tö 2: 0-30	Zn	H2O	11	0,05	0,68%
Tö 2: 0-30	Zn	H2O	14	0,1	0,43%
Tö 2: 0-30	Zn	CaCl2	18	0,02	2,79%
Tö 3:0-20	Cu	CaCl2	0,4	0,045	0,35%
Tö 3:0-20	Pb	CaCl2	0,004	0,2	0,01%
Tö 3:0-20	Zn	CaCl2	15	0,03	19,92%

## 6.3 Transport i markskiktet

### 6.3.1 Transportmodell

En transportmodell har använts för att simulera de haltprofiler i markvattnet som har mätts upp i fält. Simuleringarna har baserats sig på Töllstorpsdata. Från detta område finns två profiler där de översta decimetrarna består av en kraftigt förorenad fyllning bestående av slagg och metallrester. Under fyllningen finns ett mer eller mindre orört moränskikt som förorenats sekundärt genom lakning från fyllningen.

Principen har varit att halter i markvattnet har beräknats utgående från lakbarhetsdata och antaganden om vattenflöden i marken samt hur länge föroreningen legat på platsen. De beräknade halterna i markvatten har sedan jämförts med de halter som uppmätts i markvattnet med lysimetrarna.

Den transportmodell som använts bygger på advektions-dispersionsekvationen och har använts i ett annat projekt för Hållbar Sanering (Elert och Yesilova, 2008). Modellen bygger på följande förutsättningar och antaganden, vilket medför vissa begränsningar:

1. Transport av förorening sker huvudsakligen med vatten som strömmar genom området. Transport av föroreningar i fri fas beaktas inte.
2. Transport sker av lösta föroreningar, men transport av föroreningar bundna till organiskt material eller partiklar kan simuleras.



3. Utlakningen från den förorenade jorden kan beskrivas med enkla samband såsom konstant utlakning under en begränsad tid eller en exponentiellt avtagande utlakning.
4. Fastläggning av föroreningar under transporten kan beskrivas som en linjär reversibel process utan några mätnadseffekter.
5. Endast en del av den mark som transporten sker i kommer att vara tillgänglig för fastläggning. Detta beror på att transport antas ske i preferentiella flödesvägar.
6. De hydrologiska och kemiska förhållandena förutsätts vara konstanta i tiden.
7. Transporten modelleras i en dimension, vilket innebär att utspädnings effekter inte direkt beskrivs i modellen, men kan simuleras med utspädningsfaktorer.

En närmare beskrivning av modellen finns i Bilaga 1.

### 6.3.2 Beräkningsförutsättningar

Halten i det porvatten som finns i fyllningen har antagits motsvara den som erhållits vid lakning till  $L/S=2$  med svag kalciumkloridlösning. Vidare har lakförloppets utveckling studerats för att ta fram ett *Kappa*-värde. Detta värde beskriver hur halterna i lakvätskan avtar med ökande mängd vatten som passerar genom materialet, se avsnitt 6.2.2 och 6.2.5. Med de antaganden som görs om vattenflöden i marken samt det förorenade skiktets mäktighet kan *Kappa*-värdet räknas om till en parameter som beskriver förändringen av lakningen med tiden. De analyser som gjorts av lakdata (se 6.2.5) visar på ett långsamt avtagande i lakförloppet för alla metaller, eller i vissa fall en ökning. I beräkningar har därför ett lågt värde på *Kappa* använts (0,05).

För beräkning av utläckaget och transporten antas att nettoinfiltrationen genom marken är 200 mm/år, vilket med en effektiv porositet på 30% ger en vattenhastighet i marken på 0,67 m/år. Dispersionen har beräknats genom att anta ett *Pecllet*-värde på 5. *Pecllet*-värdet beskriver förhållandet mellan advektiv och dispersiv transport, dvs. vilken spridning som sker av en föroreningspuls på grund av transportvägar med olika strömningshastighet.

Den förorenade fyllningen har antagits ha en mäktighet på 0,2 m. Föroreningen antas ha legat i marken i 50 år.

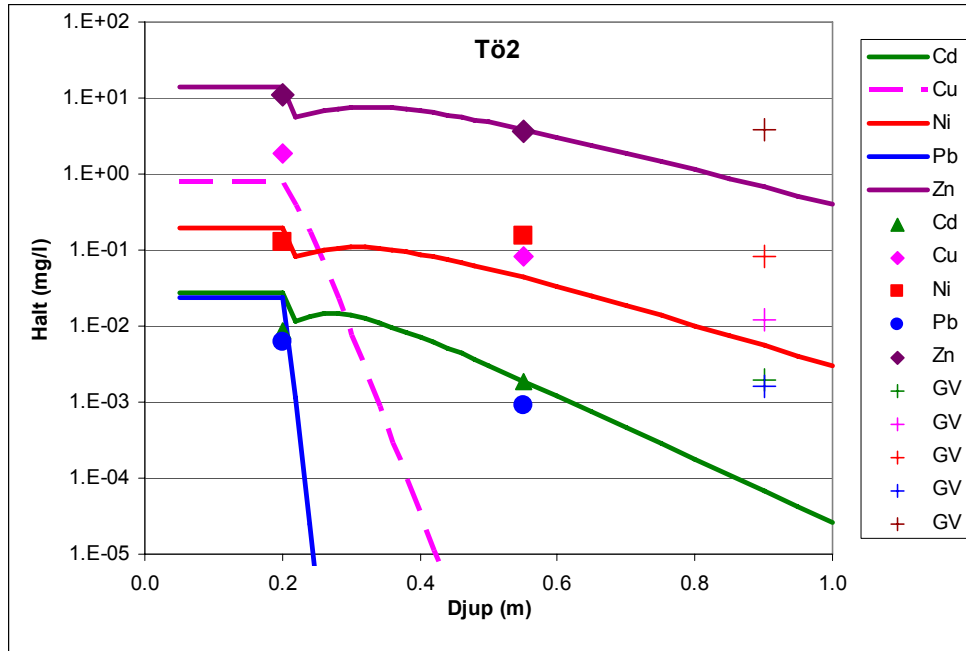
Transporten i marken antas fördröjas på grund av sorptionsprocesser. Sorptionen beskrivs av ett  $K_d$ -värde som har beräknats utgående från halten EDTA-extraherbara metaller i det fasta materialet i de nedre delarna av profilen delat med halten i lakteter utförda vid  $L/S=2$  med kalciumklorid.

### 6.3.3 Resultat

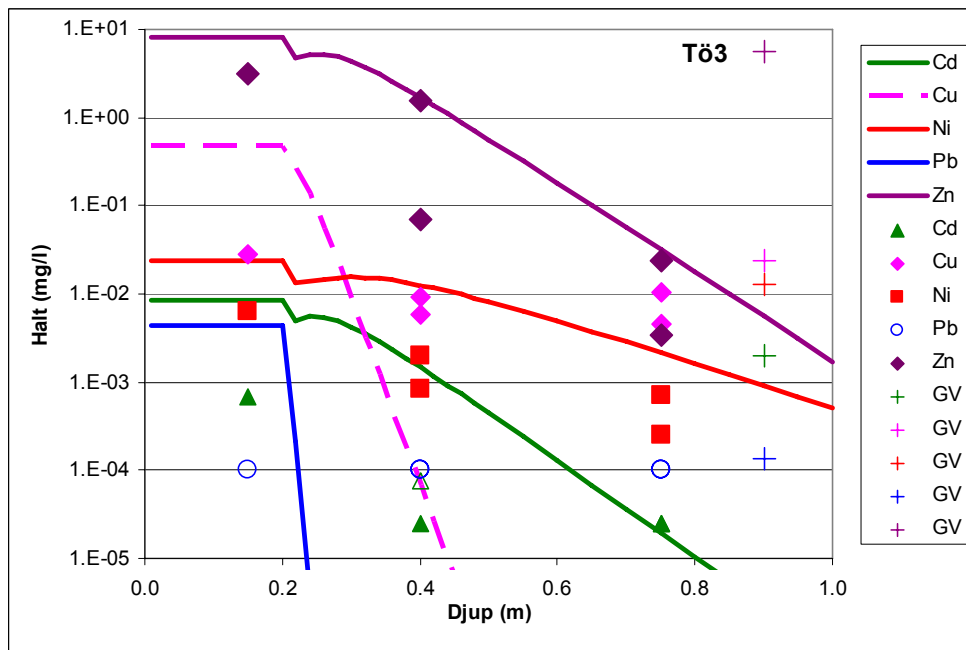
I figur 6.7 och 6.8 presenteras simulerade haltprofiler i markvattnet tillsammans med data från de lysimetrar som installerats i markprofilerna för provgrupparna Tö2 och Tö3. Simuleringar har gjorts för metallerna bly, kadmium, koppar, nickel och zink.

I punkt Tö2 fanns lysimetrar installerade på djupet 0,2 m (i underkant av fyllningen) samt på djupet 0,55 m. I punkt Tö3 fanns lysimetrar installerade på djupen

0,15 m, 0,4 m och 0,75 m, med dubbla lysimetrar på samtliga djup varav de två djupare paren analyserades separat.



Figur 6.7 Simulerade profiler (heldragna streck) och uppmätta halter (symboler) i markprofilen vid Tö 2. Halter i grundvattnet markerade med kors (+).



Figur 6.8 Simulerade profiler (heldragna streck) och uppmätta halter (symboler) i markprofilen vid Tö 3. Öfyllda symboler markerar halter under detektionsgränsen. Halter i grundvattnet markerade med kors (+).

Ur figurerna framgår att haltprofilerna av nickel och zink kan simuleras relativt väl i båda provgroparna. Även kadmium visar på god överensstämmelse med fältmätningarna även om halterna i Tö2 ligger under detektionsgränsen i de djupare proverna. Generellt finns en tendens att modellen ger högre halter i det översta skiktet (baserat på lakttesterna) än vad som uppmätts i lysimetrarna.

För koppar och bly indikerar däremot simuleringarna en mindre spridning än vad som mäts upp i fält. För bly är dock jämförelsen osäker eftersom halterna som uppmätts i det djupare liggande markvattnet ligger i nivå med bakgrundsvärden ( $< 1 \mu\text{g/l}$ ). De kopparhalter som uppmätts i markvattnet bedöms dock ligga väl över bakgrundsvärdena. De  $K_d$ -värden som uppskattats för bly och koppar är högre än för de övriga metallerna, vilket i simuleringen har räknats om som en fördröjningsfaktor (ämnets transporttid genom markprofilen i förhållande till vattnets transporttid) på knappt 700 för koppar och 5000 för bly, vilket innebär att dessa ämnen skulle röra sig med en hastighet av mindre än 1 mm per år. Fältnätningarna indikerar en betydligt snabbare transport av dessa ämnen.

I figur 6.7 och 6.8 redovisas också halterna i filtrerade prover från de grundvattenrör som placerats i provgroparna. Jämförelsen visar att i provgrop Tö3 är halten av kadmium, koppar, nickel och zink högre i grundvattnet än i det djupaste markvattenprovet (75 cm). För provgrop Tö2 är skillnaden mindre mellan markvatten och grundvatten, vilket kan bero på att grundvattnet ligger högre i denna punkt. Halten av bly är något högre i grundvattnet än i markvattnet, medan halten av nickel är något lägre i grundvattnet än i markvattnet. Halterna av kadmium, koppar och zink ligger på ungefär samma nivå. Detta indikerar att grundvattnet i provgrop Tö3 påverkas av annan förorening än den som finns direkt i marken ovanför. Det närmaste grundvattenröret ovanför Tö3 (B9) ligger längre österut och bedöms inte direkt påverka Tö3, men kan ge indikationer på förorening uppströms. I denna punkt är halterna av koppar och bly i grundvattnet högre än i Tö3, medan halterna av kadmium och zink är lägre.

## 6.4 Transport i grundvattenzonen

Föroreningssituationen är komplex på båda de studerade områdena vilket har försvårat en bedömning av föroreningstransporten med grundvattnet. Med hjälp av de undersökningar som gjorts inom föreliggande projekt och de övriga undersökningar som pågått vid Töllstorp (DGE, 2007) samt Grimstorp (Kemakta och DGE, 2007) kan vissa uppskattningar av föroreningsspridningen göras.

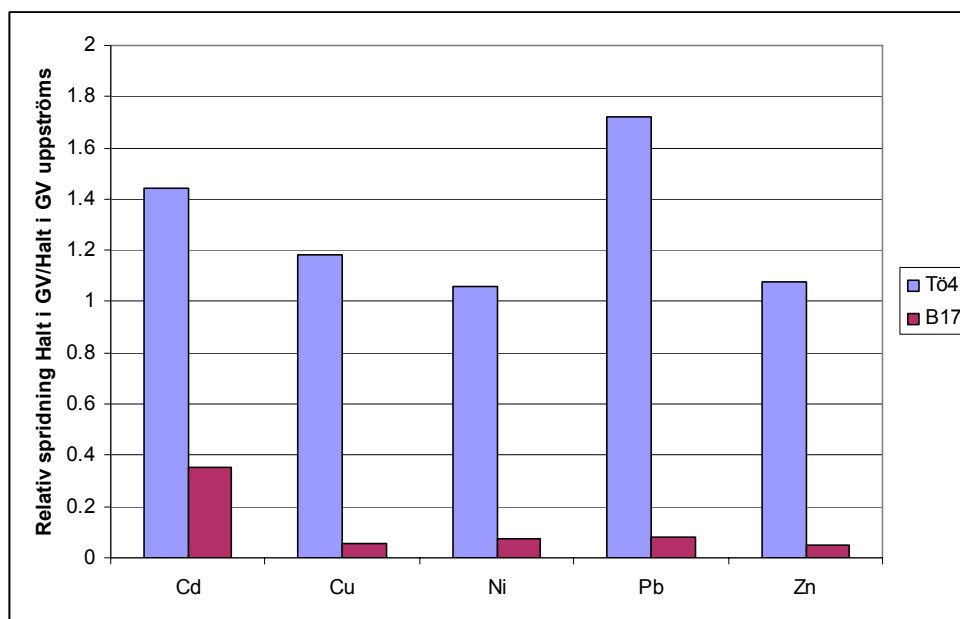
### 6.4.1 Transport med grundvattnet vid Töllstorp

De markundersökningar som gjorts uppskattar att ett område på ca 11 000 m<sup>2</sup> har föroreningshalter som överstiger riktvärdena för Mindre Känslig Markanvändning (DGE, 2007). Halterna utanför detta område sjunker relativt snabbt och endast en mindre yta har förorening mellan riktvärdena för Känslig Markanvändning och Mindre Känslig Markanvändning. Två grundvattenrör (Tö4 och B17) finns placerade nedströms det mest förorenade området som kan användas för att fånga upp föroreningar som spridits därifrån. När resultatet från samtliga markundersökningar

inkommit visade det sig att marken i det område där nedströmsrören ligger var förorenad på ytan av framförallt koppar och zink. Det går således inte helt att separera det bidrag som kommer från uppströms liggande områden och det som kommer från den förorenade markytan.

För att kunna uppskatta effekten av spridning krävs även information om bakgrundshalter. Vid Töllstorp finns två grundvattenrör i den övre delen av fastigheten (Tö1 och B9). Den utökade markundersökningen har dock visat att marken kring dessa rör inte är helt opåverkad av förorening samt att halten av vissa metaller ligger över det som kan förväntas av en opåverkad bakgrund.

För att trots dessa problem få en uppskattning av spridningen för föroreningar har den relativa spridningen beräknats till de två rören Tö4 och B17 ca 10 meter respektive 20 meter nedströms det mest förorenade området. Den relativa påverkan beräknas som halten i nedströmsröret genom medelhalten i de tre grundvattenrören uppströms (B5, B7 och B12). Båda halterna har kompenserats för bakgrundshalt definierad som den lägsta halt som uppmätts på området. I figur 6.9 visas den relativa spridningen för bly, kadmium, koppar, nickel och zink i rören Tö4 och B17.



Figur 6.9 Relativ spridning av kadmium, koppar, nickel, bly och zink i rör Tö4 och B17. Relativ spridning definierad som halt i rör/Medelvärde av halt i de tre grundvattenrören uppströms. Kompenserat för bakgrund.

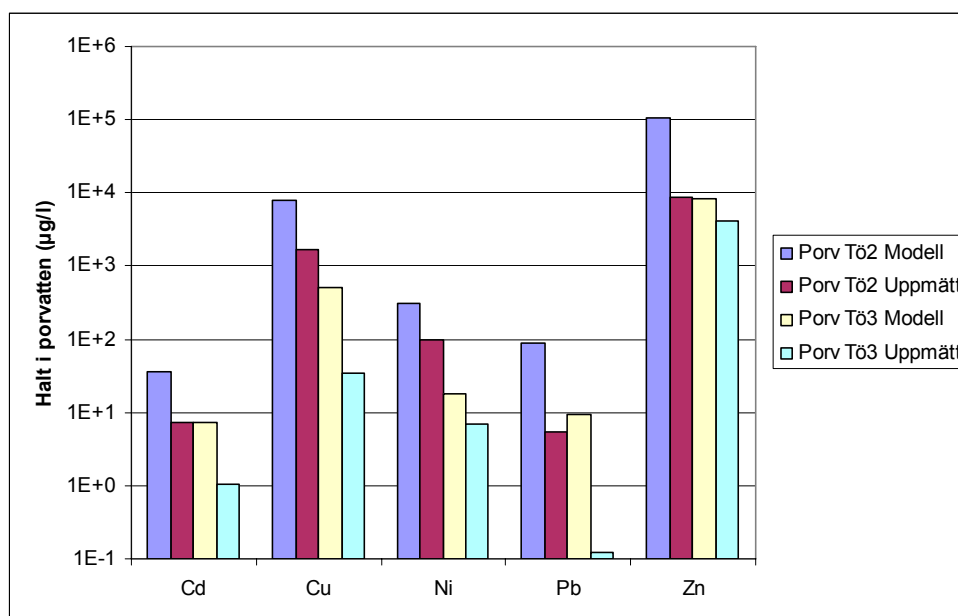
Ur figuren framgår att den relativa spridningen är större än 1 i Tö4 och cirka 4-20 gånger mindre i B17. Detta visar att punkten Tö4 ligger inom ett område som direkt berörs av föroreningsspridning med grundvattnet. Figuren visar också att i B17 är den relativa spridningen störst för kadmium som också har relativt låga  $K_d$ -värden för spridning. Den omfattande spridningen av bly är något oväntad eftersom de  $K_d$ -värden som utvärderats för bly från lakförsöken är relativt höga.

#### 6.4.2 Jämförelse med modell för riktvärden

Den beräknade relativa spridningen har också jämförts med den spridning som beräknas med modellen för riktvärden. I riktvärdesmodellen beaktas enbart utspädning och inte någon fördröjning av en förorening som sker på grund av sorption. Jämförelsen har gjorts på två nivåer:

1. Halten i markvattnet i det översta markskiktet i punkterna Tö2 och Tö3 har jämförts med de halter som beräknas av riktvärdesmodellen. Jämförelse görs med utgångspunkt från de halter som uppmätts i fastfasen i de översta skikten av respektive punkt.
2. Halten i grundvattnet vid Tö4 och B17 har jämförts med de halter som riktvärdesmodellen beräknar på avstånden 10 respektive 30 meter. I detta fall utgår beräkningen från medelhalten i jorden i de två profilerna i Tö2 och Tö3.

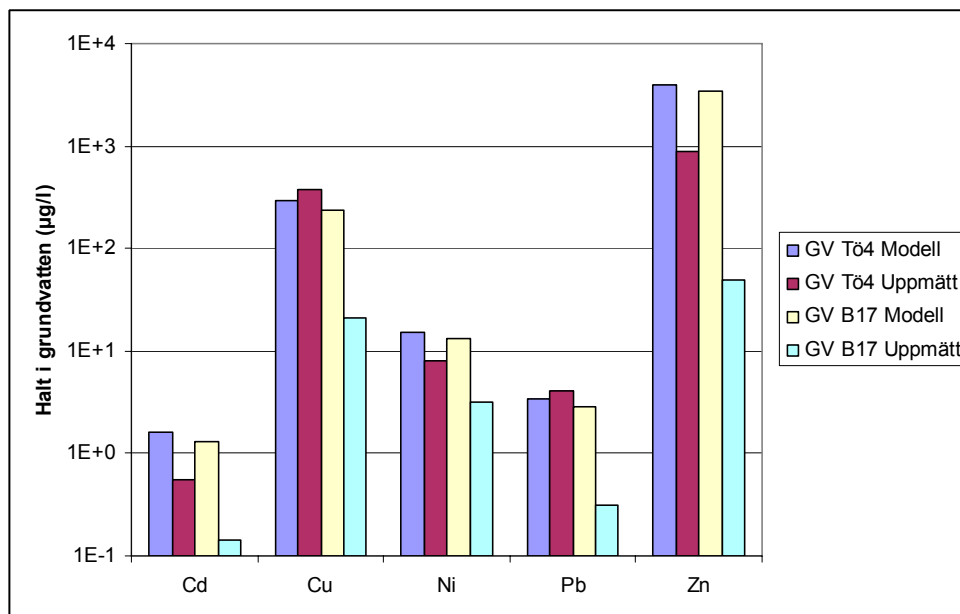
I båda fallen används platsspecifika  $K_d$ -värden beräknade som det harmoniska medelvärde av samtliga lakteter utförda på prover från Töllstorp. De hydrologiska parametrarna för riktvärdesmodellen har uppskattats ur tillgängliga data. Det förorenade områdets storlek har satts till 50 gånger 50 m, infiltrationen till 200 mm/år, den hydrauliska konduktiviteten till  $10^{-5}$  m/s, gradienten till 3% och akviferens mäktighet till 2 meter.



Figur 6.10 Jämförelse mellan simulerade halter i porvatten och uppmätta halter i lakvatten i de översta skiktet av provgroparna Tö2 och Tö3.

I figur 6.10 visas jämförelsen mellan beräknade porvattenhalter och uppmätta markvattenhalter i det översta skiktet av respektive provgrop. Riktvärdesmodellen överskattar halterna i Tö2 med mellan 3 och 15 gånger. För Tö3 är uppskattningen relativt god för nickel och zink, medan halten bly överskattas grovt.

Figur 6.11 visar jämförelsen mellan simulerade och uppmätta halter i grundvatten i punkterna Tö4 och B17. Modellen gör en god uppskattning av grundvattenhalterna i Tö4, medan halterna i B17 överskattas med en faktor 10 till 70.



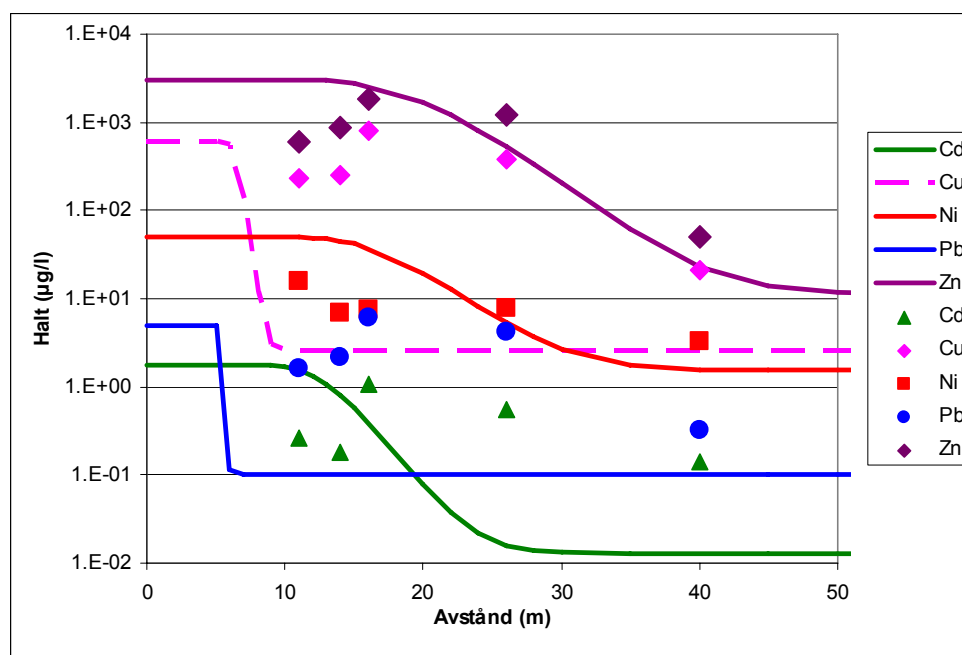
Figur 6.11 Jämförelse mellan simulerade halter och uppmätta i grundvatten halter i punkterna Tö4 och B17.

### 6.4.3 Jämförelse med transportmodell

Den transportmodell som användes för att beräkna spridningen i markprofilen har också använts för att beskriva transporten med grundvattnet.

I modelleringen har transporten simulerats från en primär källzon kring de gamla gjuteribyggnaderna (dvs. vid punkterna B3, Tö2 och Tö3) mot grundvattenrören ca 10 - 15 m nedströms (B7, B8 och B12) samt vidare mot Tö4 och B17, 25 respektive 40 m nedströms. Halten i grundvattnet i källzonen har uppskattats utifrån medelhalten i rören Tö2 och B3. Grundvattenhastigheten har uppskattats till ca 50 m per år, utifrån de hydrologiska data som presenteras i avsnitt 6.4.2 samt en flödesporositet på 20%. Peclet-värdet har antagits vara 20. De  $K_d$ -värden som tagits fram från EDTA-extraherbar mängd för de nedre markskikten i Tö2 har använts för att beskriva sorptionen.

Figur 6.12 visar den simulerade koncentrationsfördelningen i grundvattnet efter 50 år, dvs. den uppskattade tiden föroreningen legat på platsen. Den simulerade spridningen av nickel och zink i grundvattnet uppvisar en förhållandevis god överensstämmelse med mätdata, medan transporten av kadmium underskattas. De simulerade grundvattenhalterna av koppar och bly ligger väsentligt under de uppmätta, vilket är i linje med de observationer som gjordes vid simulering av markprofilerna. Den jämförelse som gjorts bygger dock i hög grad på data som inte har mätts oberoende i fält utan har uppskattats.



Figur 6.12 Simulerade halter (linjer) och uppmätta halter (symboler) i grundvattnet nedströms det mest förorenade området i Töllstorp.

De begränsningar som den använda modellen har framförallt i möjligheten med att beskriva en källterm med komplex utbredning och sammansättning gör att jämförelsen i första hand inriktat sig på att se om modellens prediktioner av föroreningstransporten i stora drag stämmer överens med de halter som uppmätts i fält. En mer komplex transportmodell som beräknar transport i tre dimensioner skulle kunna ge en bättre bild av källtermens utbredning. För det aktuella fallet bedömer vi dock att en stor andel av de data som krävs för en sådan modell (t.ex. detaljerad föroreningsbild, markens hydrologiska egenskaper, m.m.) inte finns tillgängliga utan skulle behöva uppskattas. Det är därför inte givet att resultatet med en mer komplex modell skulle stämma bättre överens med uppmätta data.

## 6.5 Slutsatser

Den utvärdering som gjorts av fältdata med olika typer av transportmodeller visar att:

- Laktestdata kan användas för att ta fram  $K_d$ -värden för lakning ( $K_{tot}$ ). Med information om den geokemiskt aktiva fraktionen av metaller i marken kan även  $K_d$ -värden för sorption av ämnet under den vidare transporten i markvatten och grundvatten uppskattas.
- Utvärderade  $K_d$ -värden för lakning varierar dock kraftigt mellan olika prover. En användning av dessa  $K_d$ -värden i riskbedömningsmodeller bör göras med försiktighet. Detta gäller exempelvis extrapolation av  $K_d$ -värden framtagna vid en viss halt i det fasta materialet till andra haltintervall. Vidare bör det effektiva medelvärdet av flera  $K_d$  uppskattningar tas fram som ett harmoniskt medelvärde, inte som ett aritmetiskt medelvärde.

- En utvärdering av förväntat tidsförlopp för lakningen utifrån laktesterna indikerar att lakningen kan fortgå under mycket lång tid utan att halter i lakvätskan minskar nämnvärt. Detta gör att simuleringar med TAC-modellen med höga värden på  $K_{app}$  kan underskatta spridningen.
- En simulering av halter i markvattnet utifrån resultat av laktesterna i form av halter i lakvätskan samt  $K_d$ -värden för sorption utvärderade från mätningar av geokemiskt aktiv fraktion kan användas för att simulera markvattenprofiler för nickel, zink och kadmium. För koppar och bly indikerar jämförelsen med uppmätta markvattenprofiler att transport av dessa ämnen sker snabbare än vad som kan förväntas med en transport av lösta specier som fördröjs genom sorption.
- Även en simulering av spridningen i grundvattnet visar att koppar och bly transporteras snabbare i grundvattenzonen än vad som kan beräknas utifrån dessa ämnens sorption i marken.



## 7 Diskussion och slutsatser

### 7.1 Kort sammanfattning av resultaten från projektet

#### 7.1.1 Fältarbeten

Initialt i projektet lades stor möda ned på att hitta lämpliga objekt för fältarbetena, ca 15 olika objekt över landet identifierades och en översiktlig sammanställning gjordes av föroreningssituation, spridningsförutsättningar, geologi, genomförda undersökningar, status på efterbehandlingsarbetet samt vem som var huvudman. I flertalet platser bedömdes det som svårt att genom fältprovtagning kartlägga spridning i mark- och grundvatten. I många fall var hela markprofilen ned till grundvattnet kraftigt förorenad, t.ex. genom att avfall deponerats eller att markprofilen blivit kraftigt störd av schakter. Även spridningen i grundvatten bedömdes i många fall som svår att mäta, p.g.a. att föroreningskällan var utspridd och odefinierad, föroreningen låg mycket nära ett vattendrag eller att spridningen påverkade ledningsgravar och konstruktioner under mark. En slutsats av arbetet med inventeringen är att de ”klassiska” spridningsförhållandena med spridning i ostörda marklager och grundvattenakvifer sällan förekommer utan att förorening av mark- och grundvatten ofta är resultat av spridda spill och dumpningar som pågått under lång tid och som även är störd av andra aktiviteter. Detta påverkar naturligtvis de möjligheter som finns att beskriva transporten med beräkningar och ställer speciella krav på de modeller som används.

Utifrån de förutsättningar som satts upp bedömdes det f.d. gjuteriet och ytbehandlingsanläggningen i Töllstorp samt den f.d. impregneringsanläggningen i Grimstorp ha goda förutsättningar att undersöka föroreningsspridning. På båda ställen pågick också parallella undersökningar inför en kommande sanering, vilket gav möjlighet att få extra data. Men även för de två valda platserna var förhållandena komplexa vilket medförde problem vad gäller tolkning av föroreningsspridning och spridningsvägar.

Fältarbetena lades upp så att en mindre del av områdena studerades i detalj. De provgropar som grävdes koncentrerades till områden som bedömdes som intressanta ur spridningssynpunkt. Provtagning och analysprogram lades upp för att få ut mycket data ur varje provgrop. Provtogs på jord, markvatten och grundvatten. Proverna analyserades med avseende på de föroreningar som var av intresse, metaller och för Grimstorp även polycykliska aromatiska kolväten (PAH) kompletterat med analys av fysikalisk-kemiska parametrar såsom makroämnen, organiskt kol och pH. Fältarbetena löpte som sin helhet väl ut, men med vissa problem. Trots att det fanns relativt mycket resultat från tidigare undersökningar vad gäller halter i jorden var det svårt att hitta de ”ideala” platserna för att undersöka föroreningsspridning. I flera av de gropar som grävdes bedömdes föroreningshalten vara för låg, t.ex. var halten av PAH i flera av de prover som skulle lakas lägre än de målvärden vi satt upp. Provtagningen av PAH i markvatten misslyckades också

eftersom halterna var för låga för att detekteras i den mängd vatten som lyckades fångas upp.

Provtagning av markvatten och grundvatten utfördes vid två tillfällen vilket gav ett visst mått på variabiliteten, även om flera provtagningstillfällen skulle krävas för att kunna ge ett säkert värde.

I de prioriteringar av fältinsatser som gjordes lades relativt stor vikt vid analyser av markvatten eftersom denna typ av undersökning än så länge inte genomförs regelmässigt vid miljötekniska markundersökningar. Antalet grundvattenrör som sattes i de två områdena var begränsat (fyra i Töllstorp och två i Grimstorp). I stället valde vi att förlita oss på de grundvattenrör som sattes i de undersökningar som gjordes i saneringssyfte. Det visade sig dock att dessa sattes med delvis andra syften, vilket gjorde att data från dessa inte kunde utnyttjas fullt ut.

Provtagningen av jord utfördes genom att prov togs från olika nivåer i schaktväggen i provgroparna, vilket gav möjlighet att se geologiska lagerföljder och föroreningssituationen väl. Grävning av provgropar var nödvändigt för att erhålla tillräckliga mängder jord för lakttestning. Markvattnet provtogs med lysimetrar som stacks in i ostörd mark från schaktväggen. Användning av lysimetrar för provtagning av markvatten visade sig fungera väl och gav, förutom de PAH-prover som nämnts ovan, användbara resultat i samtliga fall. Grundvattenrören installerades i provgroparna och vid återfyllnad av groparna lades stor vikt vid att försöka åter skapa den upprädda lagerföljden. Det är dock svårt att säkerställa att ingen omblandning sker och det är näst intill omöjligt att erhålla den packningsgrad av jorden som en flera kilometer tjock inlandsis en gång har skapat (gäller framförallt Töllstorp där packningsgraden var hög). En jämförelse mellan halter i grundvattenrör som satts i borrhål och de som satts i provgropar visar dock inte på några systematiska skillnader.

### 7.1.2 Laktester

De laktester som utförts har haft flera syften. Det ena var att utvärdera skillnader mellan de olika metoderna och deras lämplighet att karakterisera förorenade jordar. De frågor som skulle försöka besvaras var:

- Vilken repeterbarhet har de studerade metoderna?
- Hur skiljer sig utlakningen av oorganiska ämnen då laktestet genomförs med destillerat vatten jämfört med  $\text{CaCl}_2$ ?
- Hur varierar resultatet mellan olika laktester då testerna utförs på samma jord?

Det andra syftet var att ta fram data för jämförelse med fältdata, t.ex. halter i mark- och grundvatten samt att ta fram data för riskbedömningsmodeller, t.ex.  $K_d$ -värden för lakning och sorption.

### ***Utvärdering av lakteter för oorganiska ämnen***

För uppskattning av utlakning av oorganiska ämnen befanns samtliga testade metoder ha en tillräckligt god repeterbarhet för att kunna användas. Detta gäller både vid lakning i rent vatten och vid tillsats av kalciumklorid. Slutsatsen bygger dock på ett starkt begränsat underlag med endast två replikat för varje utfört prov.

I lakteter används ofta avjoniserat vatten, vilket också är standard för testning av avfall. I de standarder som håller på att utarbetas för lakning av jord föreslås användning av en svag kalciumkloridlösning, vilket förväntas bättre överensstämma med markvatten när det gäller till exempel jonstyrka. De försök som utförts inom detta projekt visar på en varierande inverkan av valet av lakvätska. Olika metaller reagerar olika och skillnader kan också ses mellan olika prover. För metallerna Ba, Cd, Ni och Zn ökade lakbarheten i samtliga testade jordar om kalciumklorid användes som lakvätska. I två av tre jordar ökade även utlakningen av Co. Även lakningen av K, Mg och Mn ökade med kalciumklorid. Den förhöjda lakningen blev kraftigare med ökande halt klorid i eluatet, vilket vanligen skedde med ökande L/S-tal. En relativ förhöjning på upp till fyra gånger uppmättes. De högre halterna av katjoner i lakvattnet då kalciumklorid används som lakvätska orsakas troligen av att  $\text{Ca}^{2+}$ -jonerna konkurrerar med övriga katjoner på jordpartiklarnas ytor vilket ökar andelen av metallerna i lösningen. För Cd kan den högre lösligheten också delvis förklaras av att  $\text{Cl}^-$ -jonerna bildar komplex med  $\text{Cd}^{2+}$  (för Ba, Ni och Zn är dessa kloridkomplex försumbara).

För Cu och Pb däremot minskade halten i lakvattnet då lakningen utfördes med kalciumklorid. Detta gällde för samtliga försök med ett undantag. De minskade halterna korrelerade med minskad halt Fe och löst organiskt kol (DOC) i lakvattnet.

Halterna av Al, As, Hg, Cr och Fe var i flera av försöken för låga för att genomföra en jämförelse. För de fall där halten kunde kvantifieras var den oftast lägre i försök med kalciumklorid jämfört med vatten.

Flera olika typer av tester genomfördes: en-steps och två-steps skaktester, perkolationstester, perkolationstester med återcirkulation av lakvätskan samt tester vid fixerade pH-värden (pH-stattester). Testerna skiljer sig åt i utförande, uttag av lakvätska för analys och försökstid.

Generellt sett gav perkolationstesterna (med eller utan återcirkulation) en större ackumulerad utlakad mängd av Ba, Ca, Cd, Co, K, Mg, Mn, Na, Ni, S och Zn än skaktesterna. Detta gällde oavsett om kalciumklorid tillsatts lakvätskan eller inte. För jord från Töllstorp utmärkte sig särskilt ämnena Co och Mn. Utlakade mängder av dessa ämnen var upp till 91 respektive 77 ggr större med perkolationstest. För övriga uppräknade ämnen var skillnaden generellt sett aldrig större än en faktor 2. För Gr 2:50 erhöles även större mängder av As, Cr och Fe då utlakningen skedde med perkolationstest jämfört skaktest (utlakade mängder av dessa ämnen var 36 respektive 22 ggr högre).

För Cu och Pb gav för flertalet av de testade jordproverna skaktestet upphov till en högre utlakad mängd än vid perkolationstestet. I vissa fall korrelerade detta med en högre utlakad mängd Fe och DOC.

ANC/BNC-testerna och de pH-statiska testerna gav betydelsefull information om metallernas bindning i jorden och ger ett underlag för att bedöma den framtida utlakningen. De undersökta jordarnas buffringskapacitet var i vissa fall nästan obefintlig varför pH visade sig kunna sjunka snabbt. Utlakningen av många metaller, t.ex. Zn, Cu och Ni, ökade med en faktor 100 eller för vissa fall 1000 från neutral pH till pH 4. Utlakningen för Cu och Zn var lägst vid neutrala pH för att sen öka något vid högre pH. För arsenik var pH-beroendet det omvända med högst utlakning vid höga pH, vilket är typiskt för metaller som förekommer som anjoner. Det är dock allmänt känt att arseniks fastläggning också är starkt redoxberoende, dvs. ökar vid låga redoxpotentialer då arsenit bildas. Arsenit binds svagare till järnoxider och manganoxider än arsenat. Även DOC-utlakningen ökade med ökat pH.

#### ***Utvärdering av lakteter för organiska ämnen***

Två typer av lakteter utfördes för organiska ämnen, i detta fall PAH-förorenade prover från Grimstorp, ett enstegs skaktest och ett perkolationstest med återcirkulation (ER-H). Repeterbarheten hos de undersökta metoderna förefaller vara likvärdig och både skaktestet och ER-H-metoden bedöms ha tillräckligt god repeterbarhet för att kunna tillämpas vid uppskattning av utlakning av PAH från förorenad jord. Det bör dock noteras att uppskattningen gjorts utifrån ett starkt begränsat underlag (tre prover för ER-H-metoden och två för skaktest).

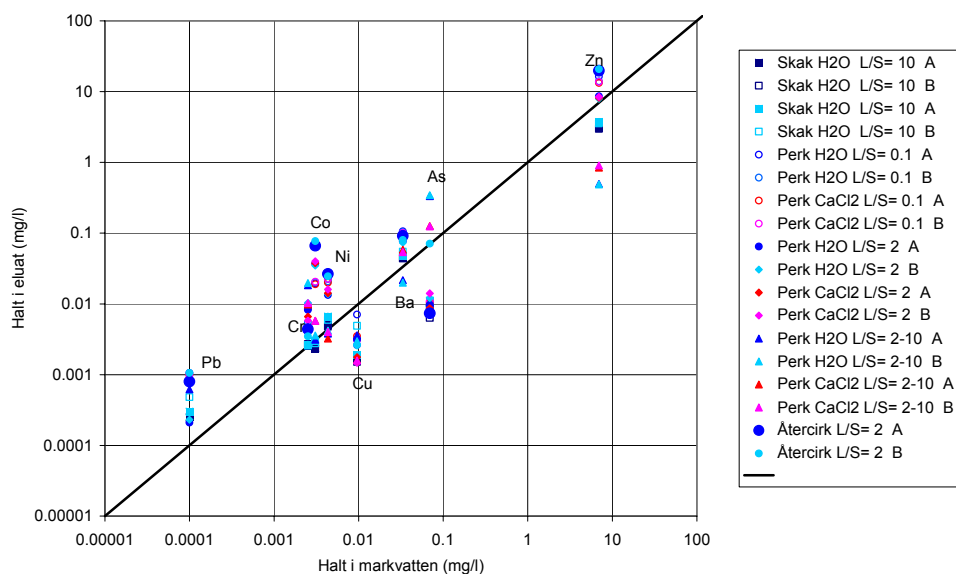
Flera av de studerade PAH:erna är starkt hydrofoba (vattenskyende) ämnen och det är svårt att undvika att det inte sker en viss förlust av dessa från lakvattnet i form av adsorption till försöksutrustningens väggar. Förlusttesterna i denna studie antyder att rostfritt stål skulle kunna vara ett bättre material till vilket en mindre adsorption sker än till glas.

Jämförelser mellan de två typerna av lakteter visar att det finns en risk för överskattning av lakbarheten av PAH vid ett skaktest. Detta gäller särskilt halterna av de mer hydrofoba PAH-föreningarna. De högre uppmätta halterna i lakvatten från skaktest berodde sannolikt på den stora mängd partiklar som fanns kvar i lakvattnet efter utförd centrifugering på grund av svårigheten att skilja lakvätskan från den fasta fasen. Därmed blir den analyserade halten PAH ett resultat av både verkligt lösta föroreningar och partikelbundna. I fält förekommer en naturlig självfiltrering av partiklar då lakvatten transporteras genom jorden. På liknande sätt självfiltreras mobila partiklar i perkolationstestet (ER-H-metoden) då lakvattnet återcirkuleras genom provmatrisen och andelen partiklar i lakvattnet bör därför bättre representera den andel som skulle vara mobil i ett markvattnet. I perkolationstestet ligger provmaterialet stilla och utsätts därmed heller inte för nötning på samma sätt som i skaktestet.

#### ***Jämförelser mellan eluathalter och markvatten för oorganiska ämnen***

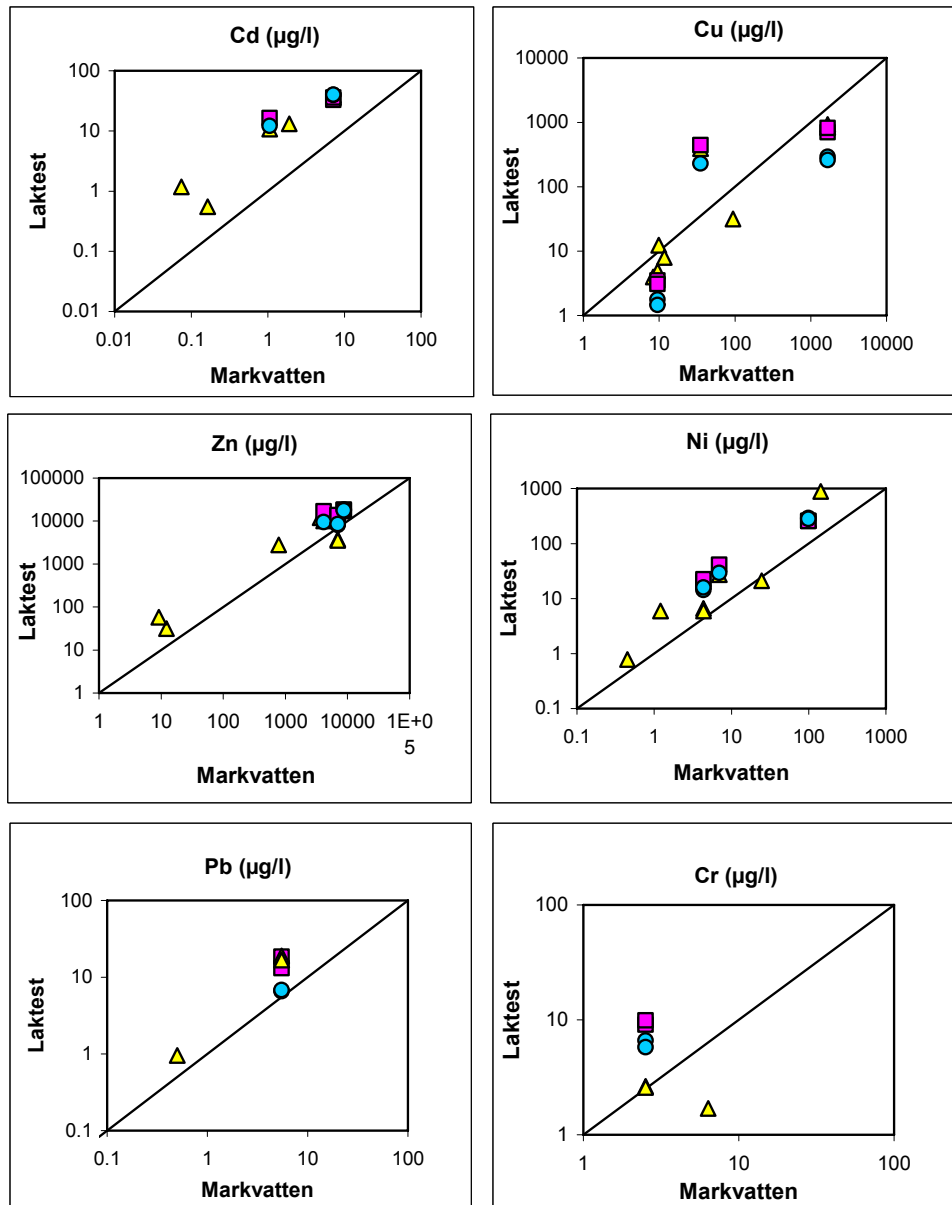
För att få en uppfattning om hur väl lakförsöken representerar fältförhållanden kan de eluathalter som uppmäts i lakförsöken jämföras med de halter som uppmäts i markvattnet med hjälp av lysimetrarna. I figur 7.1 redovisas en sådan jämförelse för tungmetaller i prov Gr2:50. Den visar att flertalet tester ligger inom en faktor 10 överskattning eller underskattning av halten i markvattnet. Spridningen mellan de

olika tungmetallerna är relativt stor och inget test underskattar eller överskattar konsekvent halterna i markvattnet.

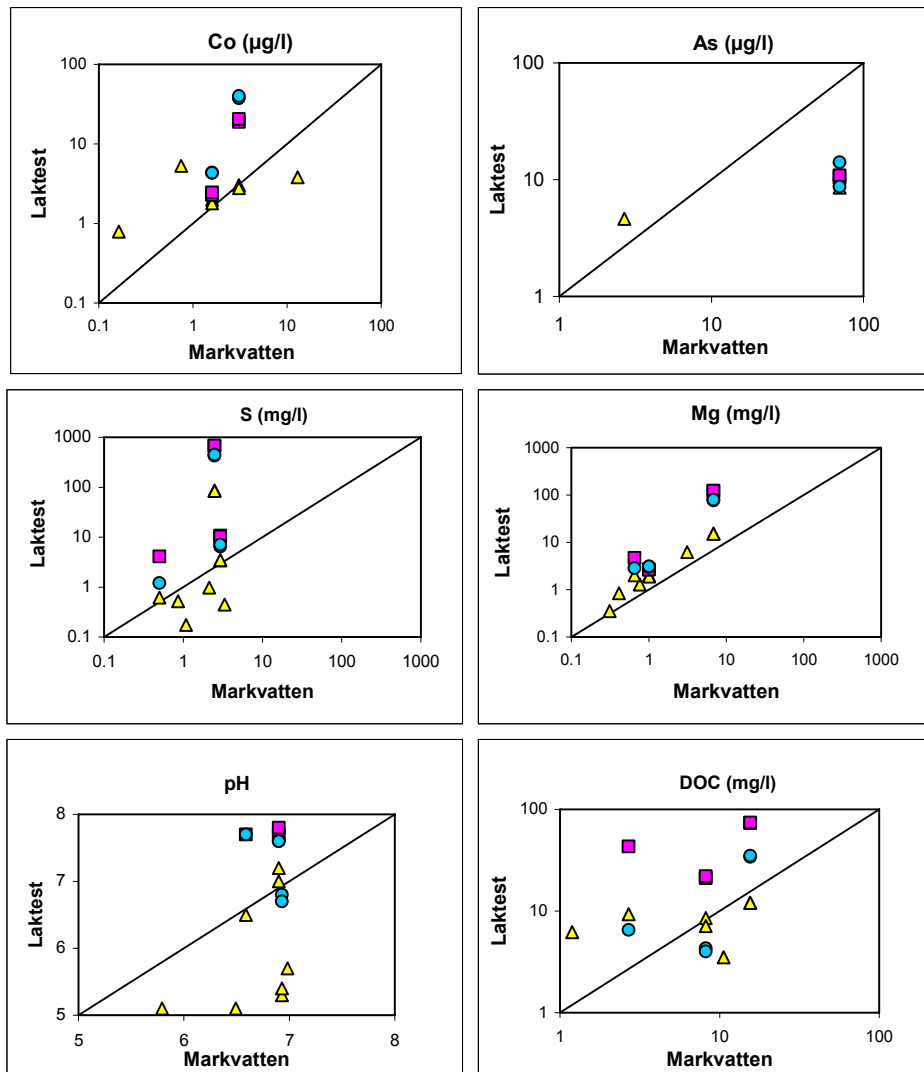





Figur 7.1. Koncentrationer av metaller i laktest på prov Gr 2:50 från Grimstorp som funktion av koncentrationen i markvattnet från samma markskikt. Linjen i figurerna indikerar en perfekt överensstämmelse mellan laktest och markvattnet.

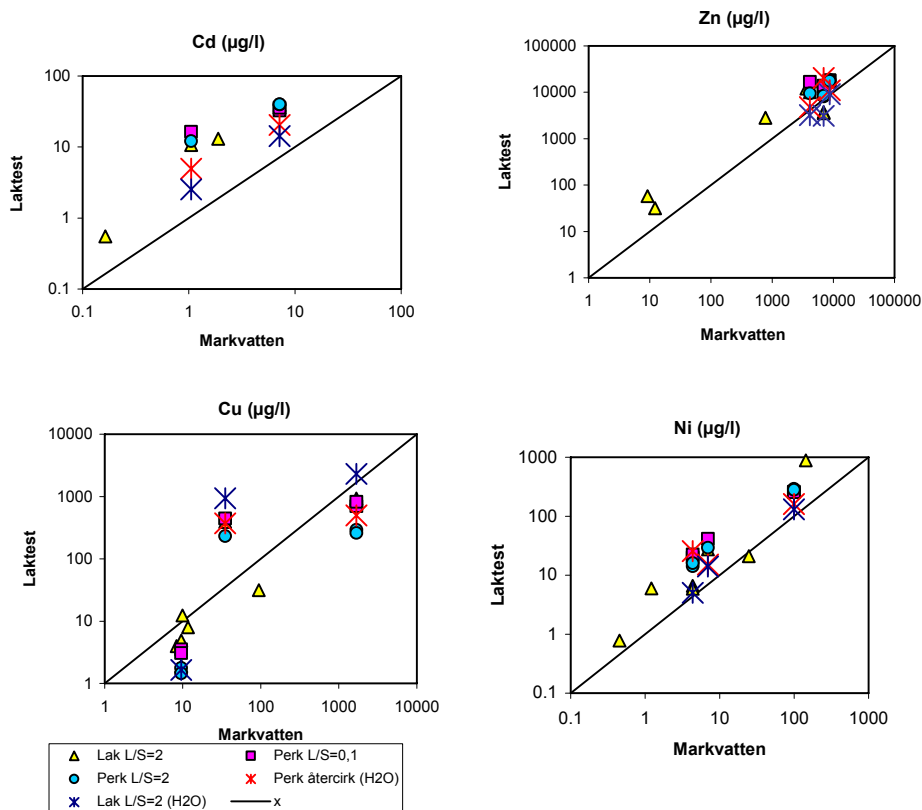
I figurer 7.2 och 7.3 redovisas på ett liknade sätt samtliga tester på jordar från Töllstorp med kalciumklorid som lakvätska. I figur 7.2 visas även utlakningen av svavel, magnesium samt pH och DOC i lakvätskan. Utvärderingen visar på en god överensstämmelse för flera metaller (t.ex. bly, zink och nickel) medan överensstämmelsen är sämre för arsenik, kadmium, koppar och krom. Om även tester med lakning i vatten läggs till förändras inte bilden nämnvärt, se figur 7.4.



Figur 7.2. Metallkoncentrationer i laktest på jordar från Töllstorp (L/S=2 ) och perkolationstest (L/S=0,1 och 2 ) som en funktion av koncentrationen i markvatten från samma markskikt. I båda testerna användes 0,001 M CaCl<sub>2</sub> som lakvätska. Linjen i figurerna indikerar en perfekt överensstämmelse mellan laktest och markvatten.



Figur 7.3. Koncentrationer av metaller, svavel, pH och DOC i laktest på jordar från Töllstorp (L/S=2 ) och perkolationstest (L/S=0,1  och 2 ) som en funktion av koncentrationen i markvatten från samma markskikt. I båda testerna användes 0,001 M CaCl<sub>2</sub> som lakvätska. Linjen i figurerna indikerar en perfekt överensstämmelse mellan laktest och markvatten.



Figur 7.4. Jämförelse mellan koncentrationen i markvatten och i olika lakvätskor för några olika metaller i jordar från Töllstorp. 0,001 M CaCl<sub>2</sub> användes som lakvätska i "Lak L/S=2", "Perk L/S=0,1" och "Perk L/S=2". I övriga fall användes vatten som lakvätska. Linjen indikerar en perfekt överensstämmelse mellan lakvätska och markvatten.

### ***Möjliga orsaker till skillnader mellan laktest och markvatten***

En uppenbar orsak till eventuella skillnader mellan markvatten och lakvatten är att man inte kan göra sin provtagning av markvatten och jord på exakt samma ställe. Är den rumsliga variationen stor leder detta till skillnader mellan de båda metoderna. Skillnaden bör dock bli slumpmässig, dvs. leda till en spridning runt 1:1-linjen.

Andra orsaker är metodrelaterade och kan indelas enligt nedan:

1. **Skillnader orsakade av behandling av jordprov.** Till sådana behandlingseffekter kan man räkna effekter orsakade av *sållning* och *torkning*. Vid sållning sönderdelas aggregat, vilket innebär att ytor som inte har varit i kontakt med det genomströmmande markvattnet exponeras. Man kan förvänta sig att koncentrationen på dessa ytor av föroreningar är högre än på de ursprungligt exponerade ytorna. Detta skulle leda till en högre koncentration i lakvätskan än i markvattnet. Det är sedan länge känt att torkning ökar lösligheten av ett flertal ämnen, vilket många gånger är relaterade till en ökad löslighet av markens organiska material (Bartlett och James, 1980). Man har funnit att markens fasta organiska material, som många gånger ligger som beläggningar på ytor, bryts upp vid torkning, vilket ökar lösligheten.

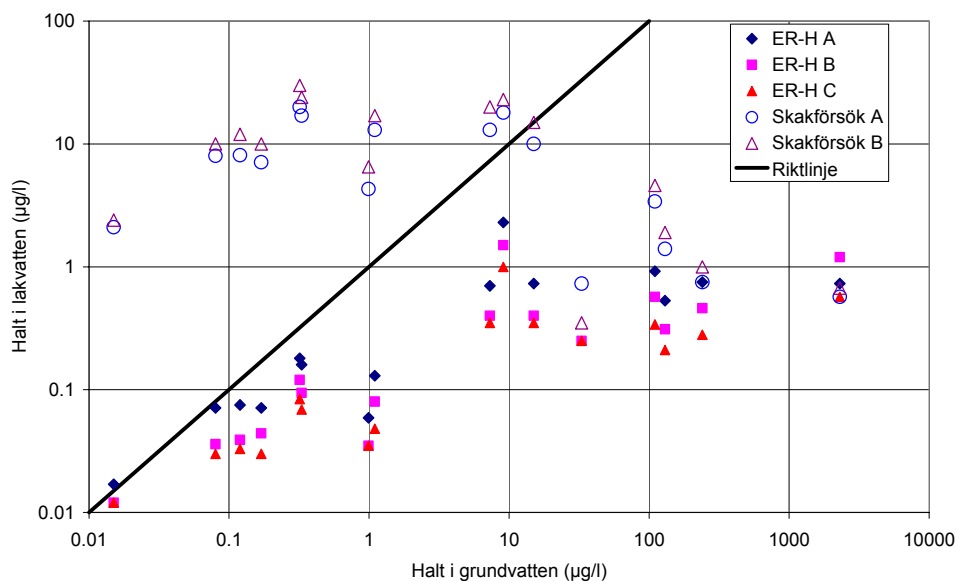


2. **Metodrelaterade skillnader.** Möjligen med undantag för perkolationstest vid  $L/S=0,1$  kan man förvänta sig en viss *utspädningsseffekt* i laktestet. Men pga. att den sorberade mängden av de flesta ämnen är flera tiopotenser högre i den fasta fasen än i markvattnet, så är marklösningen i regel väl buffrad. Det innebär att partikelytorna eftersträvar att återställa den ursprungliga jämvikten. Exempelvis visade Berggren (1999) att lösligheten av Al var den samma i skakförsök ( $L/S=6$ ) som i lysimetervatten. Andra förhållanden som kan skilja mellan en laktest och ett markvatten är *kontakttiden* mellan vätska och fast fas, samt *temperaturen*. Kontakttiden har betydelse då sorptionsprocesserna som styr regleringen av metallösligheten går långsamt, dvs. har en långsam kinetik. Detta kan möjligtvis vara fallet då vissa mineralfaser reglerar lösligheten. Ytkomplexreaktioner har i regel relativt snabb reaktionskinetik. Som framgår av den relativt goda överensstämmelsen mellan laktester och markvattendata, samt den termodynamiska behandlingen av de markkemiska resultaten nedan (kapitel 5), så tycks både markvatten och lakvätskor vara relativt nära jämvikt, dvs. dess sammansättning går att beskriva relativt väl med termodynamisk jämviktsmodellering. Temperaturen har sannolikt en underordnad roll i att förklara skillnaderna mellan lakvätskor och markvatten.

#### ***Jämförelser mellan eluathalter och markvatten för organiska ämnen***

För organiska ämnen (PAH) kan en liknande jämförelse inte göras eftersom halter i markvattnet saknas. En kvalitativ jämförelse med fältdata har därför baserats på halter i grundvatten. Halterna i grundvattnet beror dock inte nödvändigtvis på halterna i jorden i samma punkt så en exakt överensstämmelse är inte att förvänta. Figur 7.5 visar en jämförelse mellan halter i lakvätskan från det ytliga provet i Gr2 och halter i grundvattnet från samma punkt. Figuren visar att halten av lätta PAH-föreningar är väsentligt större i grundvattnet än i laktestet (för naftalen ca 2800 gånger), halten medeltunga PAH-föreningar är ca 15 – 500 gånger högre i grundvattnet, medan halten av de tunga PAH-föreningarna endast är 1 – 20 gånger högre i grundvattnet. Denna fördelning visar på en mycket stor skillnad i mobilitet beroende på PAH-föreningens storlek och förmåga att binda till organiskt material.

Halterna av PAH i grundvattenprovet var generellt sett höga för samtliga PAH. För flera PAH var halterna relativt nära ämnens vattenlöslighet, vilket kan tyda på en källa av fri fas av kreosot påverkar grundvattnet i den provtagna punkten. Jordproven som lakades provbereddes genom att okrossbart material (sten och grus) med en diameter större än 10 mm plockades bort, varefter provet finfördelades och homogeniserades för hand. De prov som testades med både skaktest och ER-H-metoden lufttorkades och siktades sedan. Provberedningen har sannolikt störst effekt på de mer flyktiga ämnena, så som t.ex. naftalen, vilket kan förklara att skillnaden mellan laktest- och grundvattendata ökar med de studerade ämnens förmåga att förflyktigas. Figur 7.5 visar också att det finns ett samband mellan laktestdata från ER-H-metoden och grundvattendata, men att ett sådant samband saknas för data erhållna från skakförsöken.



Figur 7.5 Jämförelse mellan halt av PAH-föreningar i grundvatten och halt i lakvatten från Gr 2:0-15. De tyngre PAH-föreningarna ligger till vänster och de lättare ligger till höger i figuren.

Ett alternativt sätt att utvärdera lakförsöken på PAH är att beräkna fördelningskoefficienter mellan fast material och vatten (såsom  $K_d$ - och  $K_{OC}$ -värden). I förhållande till de  $K_{OC}$ -värden som föreslagits av Naturvårdsverket i remissversionen av "beräkningsmodell för riktvärden för mark", (Naturvårdsverket 2007) ger ER-H-metoden upphov till högre  $K_{OC}$ -värden för 13 av de 16 studerade ämnena. Med skaktestet däremot erhöles lägre  $K_{OC}$ -värden för hälften av de studerade ämnena (samtliga med  $\log K_{OW} > 5,6$ ) för de båda testade jordmaterialen. För de mest hydrofoba ämnena var skillnaden mer än två tiopotenser gentemot från Naturvårdsverkets föreslagna värden. Om  $K_{OC}$ -värden beräknas utifrån överskattade eluathalter kommer jordens verkliga sorptionskapacitet att underskattas, vilket kan leda till en överskattning av spridningen. Av de två testade metoderna förefaller ER-H-metoden vara den bäst lämpade metoden för att uppskatta icke-flyktiga hydrofoba organiska ämnens lakbarhet och mobilitet i en förorenad jord.

### 7.1.3 Statistisk utvärdering

De undersökningar som gjorts inom projektet har genererat mycket stora datamängder. Att utvärdera så stora datamängder för att se tendenser och samband är mycket arbetskrävande. Ett sätt att underlätta utvärderingen är att använda multivariat modellering eller principalkomponentanalys (PCA) som är ett sätt att reducera dimensionen i data och därmed åskådliggöra mönster i datapunkter och samband mellan variabler. I detta projekt har den statistiska utvärderingen gjorts med två syften, dels för att vara till stöd vid utvärdering av fältdata och laktester och dels för att exemplifiera hur den använda metodiken generellt kan användas vid markundersökningar där man ofta har stora mängder av provpunkter och analysresultat.

Användning av multivariat modellering på analysdata från de lakvatten, markvatten och grundvattenprover som ingått i projektet ger följande slutsatser:

- Multivariat dataanalys kan användas som ett illustrativt verktyg för att överblicka och sortera stora datamängder såsom analysresultat från markprovtagningar.
- Vid analyser av totalhalt bör analysmetoden hållas konstant om man vill använda data för jämförelser.
- Ingen av lakmetoderna i analysen gav en god avspiegling av grundvattenproverna, vilket heller inte var förväntat utifrån föroreningssituationen och grundvattenförhållandena på platserna.
- Markvattenproverna i Grimstorp speglades bäst av lakmetoder med L/S 10
- Markvattenproverna i Töllstorp speglades bäst av lakmetoder med vatten som extraktionsmedel.
- Vid analyser av vatten finns det en risk att kolloider av järn eller aluminiumoxider ger anomalier i data, trots filtrering.
- Högre halter av vissa övergångsmetaller (t.ex. Cd, Ni och Zn) kunde ses i lakhalter jämfört med markvatten när  $\text{CaCl}_2$  användes istället för vatten i en jord med lägre katjonbyteskapacitet. I jorden med högre katjonbyteskapacitet fanns inte den effekten.

Metodiken har gett möjligheter att se samband eller brist på samband mellan olika variabler och slutsatserna stämmer i stort sett väl överens med de som erhållit med mer konventionella metoder. I projektet har i storleksordningen några tusentals datapunkter bearbetats. Vid stora undersökningar kan flera tiotusentals analyser behöva utvärderas, vilket ställer större krav på enkla och snabba metoder för utvärdering.

Utöver användning för att utvärdera och se mönster i stora dataset kan multivariat modellering användas som ett kvantitativt prediktiv verktyg. På så sätt kan man genom sambanden mellan olika kända parametrar förutsäga nivån av en okänd parameter. Detta empiriska sätt att bygga modeller grundar sig på att man skaffar sig information om de parametrar som kan tänkas påverka resultatet och utifrån de samvariationer som metoden hittar skapa en modell. Därigenom behöver man inte veta varför de samvarierar, bara att de gör det. Arbetsättet gör det möjligt att kunna uppskatta en parameter som är dyr eller långsam att mäta genom att mäta två andra parametrar som kan mätas billigt och snabbt och har använts med stor framgång inom industrin.

Marksystem är dock mycket mer komplexa och okontrollerade än industriprocesser och de modeller som skapats i detta projekt har generellt sett haft en låg ”förklaringsgrad”, vilket tyder på att det saknas parametrar som är viktiga för att beskriva marksystemet på ett riktigt sätt. Om man skulle vilja förbättra modellerna är det önskvärt att inkludera fler parametrar i modellen, exempelvis lerhalt, oxider och markvattenhalt som också kan tänkas spela roll. När fler faktorer som påverkar utlakningen av ämnen finns med i modellen kommer den prediktiva förmågan och förklaringsgraden hos modellen troligtvis att förbättras avsevärt. En annan viktig aspekt att utvärdera är hur modeller framtagna för ett område kan överföras till andra områden. I detta sammanhang krävs det en förståelse för varför parametrarna samvarierar.

#### 7.1.4 Kemisk utvärdering

##### *Kemiska modeller*

De olika typer av tester som studerats i detta projekt kan användas för att få en bild av utlakningen av metaller från mark och förutsättningarna för spridning av metaller under rådande förhållanden. Vissa typer av tester, t.ex. pH-stat tester beskriver också påverkan av ändrade förhållanden. För att på ett bra sätt kunna använda dessa resultat i en riskbedömning krävs en förståelse för hur systemet fungerar och hur förändringar kan påverka den långsiktiga utlakningen. Detta är inte minst viktigt när olika typer av efterbehandlingsåtgärder utreds, eftersom dessa ofta innebär väsentliga förändringar i den kemiska miljön.

Ett verktyg som kan användas i samband med riskbedömningar är kemiska modeller. Rätt kalibrerad kan en sådan modell inte bara simulera dagens utlakning utan även förutsäga hur stor utlakningen blir om förhållandena ändras, t.ex. om pH-värdet i jorden förändras på grund av kalkning eller beskogning. De kemiska modeller som kan komma ifråga har behandlats utförligt i en tidigare rapport (Gustafsson m.fl., 2007). Där beskrivs två olika typer av kemiska modeller. Den första typen är empiriska modeller, t.ex. utvidgade Freundlichuttryck, för att uppskatta  $K_d$ -värden för sorption. Dessa modeller är mycket enkla och innehåller ofta enbart ett fåtal modellparametrar, t.ex. pH och halt organiskt kol.

Den andra typen är termodynamiskt grundade modeller, så kallade multiyt-modeller. Denna typ av modeller kan beskriva jonbyte till lermineral och komplexbildning till mineralpartiklars ytor samt till organiskt material. De är betydligt mer komplicerat uppbyggda och kan innehålla många parametrar som behöver uppskattas.

Tillräckligt mycket data fanns tillgängliga för de två objekten för att vi skulle kunna testa båda typerna av modeller. De standardanalyser som normalt genomförs på lakväschor hade kompletteras med andra parametrar, dock missades vissa parametrar som därför måste uppskattas. Det gällde framförallt alkalinitet men även fosfat. En läxa från detta arbete är således att i förväg se till att parametrar nödvändiga för att kunna modellera utlakningsförloppet på ett rättvisande sätt analyseras.

##### *Speciering och löslighetsbegränsande faser*

I ett första steg simulerades speciering av metaller med hjälp av data från skak- och perkolationstester samt pH-statförsök. Syftet var att undersöka om det var löslighet eller desorption från ytor som styr utlakningen för olika metaller. Analysen visade att utlakningen av koppar, zink och barium troligen styrs av upplösningen av fasta mineralfaser, medan utlakningen av bly, kadmium, nickel och kvicksilver kan vara styrd av desorption från ytor. Den sista slutsatsen är osäker eftersom alla ämnen som kan medverka i bildning av sekundära mineral inte fanns analyserade. Detta gäller framförallt bly där fosfat kan bilda svårösliga blyutfällningar, vilket även indikerades vid utvärderingen av markvattendata.

Specieringsberäkningar som utförts på mark- och grundvattenprover från Töllstorp visar att de organiskt komplexbundna formerna dominerar för koppar och bly, medan den fria hydratiserade jonen är den dominerande formen för kadmium,

kobolt, nickel och zink. Det är mycket liten skillnad mellan mark- och grundvattenproven vilket kan förklaras av de relativt låga halterna av DOC i markvattnet.

### ***Simulering av metallhalter***

I nästföljande steg användes en multiytmodell för att se om de metallhalter som uppmättes i pH-statförsöken och i skakförsök vid L/S=2 kunde simuleras utifrån andra data som bestämts i försöken. De data som användes var bestämningen av geokemiskt aktiv fraktion (EDTA-extraktion), uppmätta data på klorid, fluorid, sulfatutbytbara baskationer och totalhalt organiskt kol samt vissa antaganden om halter. De metaller som tidigare visat sig kunna vara löslighetsbegränsade antogs vara i jämvikt med de fasta faser som identifierats. För pH-stattesterna på prov från ytliga horisonterna i Töllstorp var överensstämmelsen relativt god (< faktor 5) för de flesta metaller, medan bilden var mer splittrade för skaktesterna. I de flesta fall visade modellen att det organiska materialet var den viktigaste sorbenten, men för bly var järn- och aluminium(hydr)oxider mest betydelsefulla, särskilt i prov från de djupare skikten. Simulering av tester på prover från Grimstorp gjordes enbart för arsenik. För pH-stattesterna underskattades halterna i den modell som tog hänsyn både till järnoxid och aluminiumfaser, medan den modell som bara tog hänsyn till järnoxiden gav en bättre överensstämmelse. I jämförelsen med skaktester vid L/S=2 var överensstämmelsen god för provet med låg arsenikhalt, medan den kraftigt överskattades för provet med hög arsenikhalt.

Resultaten med multiytmodellen förmår ofta ge ganska bra beskrivningar av de lösta metallkoncentrationerna. Att använda modellen är dock relativt komplicerat och kräver mycket data, inte bara resultat från standardiserade lakteter utan även t.ex. resultat från EDTA- och oxalatextraktioner för att vara tillförlitlig. Denna typ av modeller kan vara motiverade att använda för fall där man har mycket data tillgängligt och vill studera effekter av långtidsförändringar eller hur olika efterbehandlingsmetoder inverkar, t.ex. kemisk stabilisering.

Den empiriska modell som används för att uppskatta  $K_d$ -värden (Sauvés modell) visade sig fungera väl för flera metaller i de djupare horisonterna. Eftersom denna modell är enkel att använda är den ett attraktivt alternativ. Dock visar resultaten från denna studie att Sauvés modell är ett sämre val i själva föroreningskällan, eftersom de ofta mycket höga koncentrationerna metaller i källan påverkar jonkonkurrens på ett sätt som multiytmodeller, men inte Sauvés modell, tar hänsyn till. Dessutom kan koncentrationerna Ba, Cu och Zn i markvattnet i själva föroreningskällan delvis vara styrda av upplösning från fasta faser, något som inte beaktas i Sauvés modell.

### **7.1.5 Transport**

De data som kommit fram genom lakteter och extraktioner har använts för att utvärdera parametrar för olika spridningsmodeller. Det gäller framförallt:

- $K_d$ -värden för utlakning (föreslagen alternativ benämning  $K_{TOT}$ ) som tagits fram ur kvoten fastfashalt i den lakade jorden och halten i lakvätskan vid lakförsök med vatten eller kalciumklorid. Dessa varierar stort mellan olika prov och olika testmetoder. För att få fram ett effektivt medelvärde för hela det provtagna området föreslås att ett harmoniskt medelvärde används av representativa prov. Detta ger den bästa uppskattningen av den totala jordens lakbarhet. Om det finns markanta skillnader mellan olika delområden vad gäller lakbarhet eller vattengenomströmning bör dessa behandlas separat.
- $K_d$ -värden för fastläggning som tagits fram ur kvoten geokemiskt aktiv halt (utvärderad i extraktionstester) och halten i lakvätskan vid lakförsök med vatten eller kalciumklorid. I detta fall har prover som inte ingår i den primärt förorenade zonen (extremt metallhaltig fyllning) använts.

Detta har gett en möjlighet att oberoende från fältdata uppskatta utlakning och mobilitet för metaller. Dessa data har sedan använts som ett underlag för att simulera de halter i markvatten och grundvatten som mätts upp i fält. Vissa parametrar saknas dock för att kunna göra en simulering, t.ex. mätta värden på vattenflöden och exakt information om hur länge föroreningen legat på plats. Därför har dessa parametrar uppskattats. En advektions-dispersionsmodell har använts för att simulera spridningen (se bilaga 1).

Simuleringar som med hjälp av dessa data har gjorts av halter i markvattnet visar att beräknade profiler av flera ämnen (kadmium, nickel och zink) stämmer relativt väl med mätta data. För koppar och bly finns en tendens till att modellen underskattar spridningen. Samma tendens finns för de uppskattningar som gjorts av halter i grundvattnet, men både simuleringen och de uppmätta halterna är mer osäkra i detta fall. Den advektions-dispersionsmodell som använts klarar således inte av att beskriva spridningen av dessa ämnen.

En möjlig förklaring är att koppar och bly i större utsträckning är bundna till partiklar, vilket även indikeras av den multivariata statistiska utvärderingen. Kvoten mellan halt i filtrerade grundvattenprov och ofiltrerade prov är för dessa ämnen klart mindre än 1 för dessa metaller, medan den för de övriga metallerna ligger nära 1. De specieringsberäkningar som gjorts visar att koppar och bly i större utsträckning är bundna till organiskt material i marken än de övriga metallerna.

En jämförelse har också gjorts med den spridningsmodell som tagits fram för beräkning av riktvärden. Denna modell har målsättningen att ta fram konservativa bedömningar av halter i mark och grundvatten. Modellen antar att halten i markens porvatten står i jämvikt med halten i den fast fasen. Vatten som infiltrerar eller på annat sätt strömmar genom jorden får denna jämviktshalt. Under den vidare transporten med grundvattnet sker ingen fastläggning i marken utan enbart en utspädning med annat grundvatten. Om de generella  $K_d$ -värden för lakning används så överskattar modellen kraftigt utlakningen, men om platsspecifika värden används, beräknade enligt ovan, är överensstämmelsen mellan modell och data relativt god. Detta är en direkt följd av att halterna i markvattnet och halterna i lakvätskan vid lakförsöken stämmer väl överens.

Modellen för beräkning av riktvärden och platsspecifika  $K_d$ -värden har också använts för att uppskatta halter i grundvattnet. I detta fall blir de simulerade halterna i grundvattnet högre än de uppmätta. Detta är logiskt eftersom modellen inte tar hänsyn till någon fastläggning och de beräknade halterna således representerar en framtida maximal utbredning av föroreningen i grundvattnet. En annan källa till avvikelse är att källan till föroreningen i grundvattnet inte helt kunde avgränsas.

## 7.2 De viktigaste och mest användbara resultaten

I detta projekt har en omfattande jämförelse gjorts mellan olika typer av fältdata och laborierdata från förorenade markområden. Dessa data har också tolkats med hjälp av ett antal olika typer av modeller. Denna typ av jämförelse har tidigare endast gjorts i begränsad omfattning i Sverige eller övriga Europa. Projektet har givit möjlighet att testa metoder och antaganden som ofta används vid riskbedömningar av förorenade områden och därmed givit inblick i hur ändamålsenliga dessa antaganden är. Samtidigt har olika typer av utvärderingsmodeller testats som i många fall erhållit samstämmiga resultat, men i andra fall visat på alternativa tolkningar. Projektet har utmynnat i ett stort dataunderlag som även fortsättningsvis kan komma till användning för fördjupade studier. Vi vill dock betona att data insamlats endast från två förorenade områden och att vissa av de slutsatser som kan dras från materialet inte nödvändigtvis är allmänt tillämpliga.

Av allt material som kommit fram under projektet så vill vi särskilt lyfta fram följande:

- Den typ av lysimetrar som använts i projektet har visat sig vara ett användbart instrument för att mäta halter av oorganiska ämnen i markvatten. En tillräcklig mängd vatten kunde i de flesta fall samlas upp för att genomföra de planerade analyserna av metaller och fysikalisk-kemiska parametrar. De lysimetrar som analyserades vid två tillfällen visar på konsistent resultat. För organiska ämnen var lysimeterförsöken som utförts inom projektet mindre lyckade, då en otillräcklig vattenmängd erhöles för att kunna detektera PAH i markvattnet. De låga halterna i lysimetrarna kan eventuellt även bero på att de använda lysimetrarna är gjorda av en blandning av kvartsmjöl och teflon, vilket ger dem en svagt hydrofob karaktär. Det är möjligt att det är nödvändigt att använda lysimetrar tillverkade i rostfritt stål för provtagning av organiska ämnen.
- De lysimeterförsök som utförts gav möjlighet till att jämföra halter i markvatten med halter som erhålls i lakväska vid lakförsök. Förhållandena under lakförsök skiljer sig markant från de som råder i marken vad gäller lakväskaens sammansättning, kontakttid, flödessituation, m.m. Det finns därför skäl att ifrågasätta hur representativa lakförsök är för att beskriva föroreningshalten i vatten som är i kontakt med förorenad jord. De jämförelser som gjorts inom detta projekt visar att generellt sett är

överensstämmelsen god mellan de halter i markvatten som uppmätts i lysimetrarna och de halter som erhållits i lakförsök på jord som tagits på samma nivå som lysimetrarna satts. I de flesta fall överskattar lakförsöken metallhalten i markvattnet. Hur bra överensstämmelsen är varierar mellan de olika platserna och de olika ämnena och är i vissa fall inte speciellt bra, t.ex. för ämnen som påverkas av redoxförhållanden. Eftersom lakförsöken av praktiska skäl inte utförts på exakt den jord som lysimetrarna suttit i är inte heller en exakt överensstämmelse att vänta.

- De olika lakteter som använts för oorganiska ämnen visar på rimligt god repeterbarhet och skillnaden mellan de olika lakteterna är i de flesta fall relativt liten. En tendens finns att lakning med kalciumklorid ger högre utlakning för vissa metaller, men motsatsen förekommer också.
- Vi drar därför slutsatsen att standardiserade lakteter ger viktig och användbar information för riskbedömningar, men att resultatet från testerna för enskilda metaller bör tolkas kemiskt och även kompletteras med fältmätningar av halter i grundvatten och i vissa fall även i markvatten.
- För testning av lakbarhet av organiska föroreningar visar våra resultat att skaktester riskerar att kraftigt överskatta lakbarheten av tyngre PAH-föreningar, men kan fungera väl för de lätta. Perkolationstester med åter-cirkulation bedöms ge en betydligt bättre uppskattning av lakbarheten av tyngre PAH. Någon möjlighet har dock inte funnits att göra en kvantitativ jämförelse med lakningen i fält.
- Ytterligare en viktig slutsats av projektet, även om det kanske inte är en nyhet, är att resultatet visar på vikten av att använda flera olika metoder för utvärdering och tolkning av resultat. Av de metoder som testats inom detta projekt har multivariat statistisk analys visat sig vara ett effektivt instrument för att finna mönster i data och samband mellan parametrar. Metoden kan vara ett värdefullt verktyg i projekt med stora datamängder såsom ofta är fallet i efterbehandlingsprojekt, men har än så länge dålig prediktiv förmåga.
- För att stärka tilliten till lakteter och även för att prediktera effekten av framtida förändringar på området krävs en förståelse för de processer som påverkar ämnenas lakning och fastläggning i marken. Olika kemiska modeller kan rätt kalibrerade med data från lakteter inte bara simulera dagens utlakning utan även förutsäga hur stor utlakningen blir om förhållandena ändras, t.ex. om pH-värdet i jorden förändras på grund av kalkning eller beskogning.
- De jämförelser som gjorts mellan fältdata och modeller för förorenings-spridning i mark och grundvatten visar att den spridningsmodell som används för framtagning av riktvärden i mark med hjälp av platsspecifika data ger rimliga uppskattningar av halterna i markens porvatten, men riskerar att överskatta halterna i grundvatten. En spridningsmodell som bygger på advektion-dispersion av lösta ämnen kan med rimliga parametrar ge en hyfsat god uppskattning av spridningen av kadmium, nickel och zink, med tenderar att underskatta spridningen av koppar och bly. Vi tolkar det som



att beskrivningen av spridningen med löst organiskt material och små partiklar måste förbättras i dessa modeller.

### 7.3 Vilka målgrupper resultaten riktar sig emot

De resultat som framkommit i denna studie kommer väl till användning för personer som skall beställa, planlägga och utföra undersökningar vid förorenade markområden där risken för spridning är viktig att bedöma. Rapporten ger också stöd och råd som kan vara till hjälp vid utvärdering av resultat från sådana tester. Detta innebär att rapporten riktar sig till alla som jobbar med undersökningar eller resultat från undersökningar av förorenade markområden.

Rapporten underbygger och kompletterar det förslag till metodik som tagits fram i tidigare projekt för Hållbar Sanering: metodik för användning av lakteter (Elert m.fl., 2006) samt föreslagen metodik för att uppskatta spridning av metaller (Gustafsson m.fl., 2007).

### 7.4 Osäkerheter gällande resultat som framkommit inom projektet

De slutsatser som vi kommit fram till i denna rapport bygger till stor del på undersökningar som gjorts vid två förorenade områden. De detaljerade undersökningar som ingått i projektet har dessutom bara berört mindre delområden även om hänsyn tagits till andra undersökningsresultat som berör ett större område. Projektets slutsatser tror vi i stor omfattning är överförbara på många andra förorenade områden i Sverige med liknande föroreningssituation, även om platsspecifika förhållanden kan skilja sig åt.

I arbetet har ett antal dubbelprover (och i vissa fall trippelprover) gjorts på analyser och tester. Dessa tyder på att de använda metoderna för provtagning, laktetning och analys är robusta, men underlaget är för litet för att ge några säkra statistiska mått på metodernas repeterbarhet.

Alla typer av mätningar innebär en störning av systemet, så även lakteter på jord. De främsta osäkerheterna som kan bidra till att resultat från lakteter kan skilja sig åt från markvattendata är:

- Provtagningen: Provtagning av markvatten och uttag av prov från lakning har skett på samma nivå, men inte på exakt samma jord. Lysimetrarna sattes flera decimeter in från schaktväggen för att undvika störningar, medan prov för lakning har tagits från schaktväggen. Om halterna i jorden varierar lokalt kan stora skillnader uppkomma mellan mark- och lakvatten.
- Provbehandling: Torkning och homogenisering av proverna innan laktetning kan skapa nya mineralytor med högre utlakning alternativt högre fastläggning. Dessutom kan det skapa partiklar (kolloider) som ger en mer mobil förorening. Kolloider kan också skapas vid skakning under själva testet. Att använda naturfuktiga prover i lakteterna kan alltså vara att föredra. I den nya standarden för laktet genom skakning vid

L/S=2 (ISO/TS 21268-1) rekommenderas användning av naturfuktiga prover, såvida inte provet måste torkas för att kunna homogeniseras och siktas.

- Nedbrytning: Naturligt organiskt material kan förändras eller brytas ned mikrobiellt eller abiotiskt i samband med provberedning och lakttest. Även organiska föroreningar såsom PAH kan brytas ned.
- Temperatur: Laktesterna utförs vid ca 22 °C, medan markens temperatur varierar och ligger under stora delar av året betydligt lägre. För PAH kan halten i lakvätskan skilja en faktor 10 mellan 7 °C och 22 °C (Enell m.fl., 2005). Effekten kanske inte är lika stor för oorganiska ämnen, men även här är många processer temperaturkänsliga.
- Övriga randeffekter i försöksupställningen, t.ex. filtrering/centrifugering. En ofullständig avskiljning av partiklar från lakvattnet kan överskatta utlakningen. För PAH förekommer adsorptionsförluster i utrustningen som kan leda till en underskattning av lakningen. Likaså är upplutning och analys av proverna förknippade med osäkerheter.
- Vid installation av grundvattenrör i provgropar kan omblandning av jorden vid igenfyllnad leda till att grundvattnet kommer i kontakt med jord som inte motsvarar den som ursprungligen låg på detta djup. Även graden av packning i den igenfyllda provgropen blir lägre än för den omgivande jorden. Problemet är mindre med markvattenprovtagare som trycks in i ostörd jord från schaktväggen.
- Grundvattenprover innehåller ofta partiklar eftersom grundvattenröret orsakar en störning av den naturliga lagringen i jorden. Grundvattenprover filtreras därför för att bättre representera det grundvatten som är mobilt i marken. I detta projekt filtrerades grundvattnet direkt i fält för att undvika att utfällningar av t.ex. järn bildas under transporten till laboratoriet. Fällningar kan binda andra metaller som ursprungligen fanns i lösningen och därmed inte kommer med i analysen om proven filtreras på labbet. Det är markens struktur som styr om partikelbundna föroreningar kan transporteras genom jorden eller ej. En filtrering av grundvattnet kan därför ge felaktiga värden i de fall partikelbunden transport av föroreningar förekommer.

## 7.5 Kunskapsbehov som har identifierats genom projektet

Lysimetrar har visat sig vara ett bra verktyg för att uppskatta markvattenhalter. En begränsning med metoden är att det krävs nederbörd innan provtagningstillfället för att erhålla en tillräcklig mängd markvatten för analys. Det uppsamlade provet blir även stående ca en vecka i en provtagningsflaska där adsorption till väggar och nedbrytningsprocesser etc. kan äga rum. Detta kan vara speciellt betydelsefullt för organiska föroreningar, men kan påverka även oorganiska. Mer forskning behövs rörande utvärdering av olika markvattenprovtagare, speciellt när det gäller organiska föroreningar.

När det gäller jämförelser mellan lakteter och markvatten som provtagits med lysimetrar krävs tester på fler lokaler med andra typer av föroreningar och marktyper. Vi har i de utförda mätningarna inte haft tillräckligt med prover för att få en god uppfattning om eventuell årstidsvariation i metallutlakning. Detta bör därför undersökas närmare.

Teknikutveckling behövs rörande provtagning av jord och installation av grundvattenrör. I dagsläget används vanligtvis olika borrhörlinor där grundvattenrör installeras i marken samtidigt som upptagen borrhörlinor kan provtas och studeras. Alternativt grävs provgropar med provtagning av jord och efterföljande installation av grundvattenrör. Fördelen med att gräva provgropar är att en mycket bättre bild erhålls över jordlagerföljd och förorenings-situation jämfört med om endast borrhörlinor studeras. Nivåer för inrinnande markvatten kan enkelt observeras och en god bild av packningsgrad och grundvattenförhållanden erhålls vid provgropsgrävning. Nackdelen är att det är mycket svårt att återskapa den naturliga lagerföljden och i synnerhet packningsgraden vid återfyllningen. Fördelen med borrhörning är att störningen av lagerföljden är mindre men nackdelen är att de naturliga lagren penetreras och risk föreligger att ytligare föroreningar förs ned till djupare nivåer även med denna metodik. Ett stort minus med borrhörning är att man missar mycket av den tredimensionella informationen om markförhållandena. Det är också mycket svårare att vara säker på att man provtar jord från den nivå som ska provtas. En metodutveckling är önskvärd där provgropsgrävning kombineras med någon typ av borrhörning så att grundvattenrör kan installeras i ostörd profil i schaktvägg i likhet med markvattenprovtagare.

Modellering av utlakning och transport av metaller i jord överensstämmer relativt väl med den som observeras i fält för flertalet metaller. För vissa metaller (bly och koppar i Töllstorp) indikerar fältdata en högre mobilitet i marken än vad modellen predikterar. Denna brist på överensstämmelse mellan modellresultat och fältdata bör vidare undersökas, bl.a. genom att med hjälp av lysimetrar undersöka omfattningen av kolloidal transport av metaller och organiska föroreningar i marken. Detta kräver dock andra typer av lysimetrar än de som använts i detta projekt. Vidare kan perkolationstester med återcirkulation användas för att studera markens förmåga att transportera respektive filtrera små partiklar.

## Referenser

Bartlett R och James B, 1980. Studying dried, stored samples—Some pitfalls. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:721–724.

Berggren D, 1999. The solubility of aluminum in two Swedish acidified forest soils: An evaluation of lysimeter measurements using batch titration data, *Water, Air and Soil Pollution*, 114, 137-153.

Berggren Kleja D, Elert M, Gustafsson J P, Jarvis N och Norrström A C, 2006. *Metallers mobilitet i mark*. Naturvårdsverket Rapport 5536, Stockholm.

Bjerre-Hansen J och Andersen L, 2006. Lakteter för riskbedömningar av förorenade områden, Underlagsrapport 2a, Rapport 5557, Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering, Naturvårdsverket.

Comans R N J, Roskam G, Oosterhoff A, Shor L, Wahlström, M, Laine-Ylijoki J, Pihlajaniemi M, Ojala M, Broholm K, Villholth K, Hjelmar O, Daly P, Woodhead R, Higgins J, Heimovaara T, Keijzer J, Keijzer H, 2001. Development of standard leaching tests for organic pollutants in soils, sediments and granular waste materials. Final Report. R N J Comans (editor): 1-180.

Cotter-Howells J, 1996. Lead phosphate formation in soils. *Environ Pollut* 93:312- 319.

DGE, 2005. Miljöteknisk markundersökning – Hallabo metallgjuteri i Gnosjö kommun, rapportnummer 205007, DGE Mark och Miljö.

DGE, 2007. Detaljerad miljöteknisk markundersökning och riskbedömning för Hallabo metallgjuteri i Gnosjö kommun, DGE Mark och Miljö, Malmö.

Dijkstra JJ, Meeussen JCL och 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 DA och Morel FMM 1990. *Surface complexation modeling*. Wiley & Sons, New York.

Elert M och Yesilova H, 2008. Metoder för bedömning av riskreduktionen av efterbehandlingsåtgärder, fas 2. Rapport 5867, Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering, Naturvårdsverket.

Elert M, 2006. Metoder för bedömning av riskreduktionen av efterbehandlingsåtgärder, fas 1. Rapport 5558, Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering, Naturvårdsverket.

Elert M, Fanger G, Höglund L O, Jones C, Suér P, Wadstein E, Bjerre-Hansen J, Grøn C, 2006. Lakteter för riskbedömningar av förorenade områden, Huvudrapport, Rapport 5535, Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering, Naturvårdsverket.

- Enell A, Reichenber F, Ewald G och Warfvinge P, 2005. Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. *Chemosphere* 61, 1529-1538.
- Enell A, Reichenberg F, Warfvinge P, och Ewald G, 2004, A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil, *Chemosphere*, vol. 54, pp. 707-715.
- Fanger G, Elert M, Höglund L O, Jones C, 2006. Laktester för riskbedömningar av förorenade områden, Underlagsrapport 3, Rapport 5558, Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering, Naturvårdsverket.
- Fröberg M, Berggren D, Bergkvist B, Bryant C och Mulder J, 2006. Concentration and fluxes of dissolved organic carbon (DOC) in three Norway spruce stands along a climatic gradient in Sweden. *Biogeochemistry* 77: 1-23.
- Gamst J, Kjeldsen P och Christensen T H, 2007. Determination of Solute Organic Concentration in Contaminated Soils Using a Chemical-equilibrium Soil Column System, *Water Air and Soil Pollution*, 183, 377-389.
- Gustafsson J P, 2007. Visual MINTEQ, ver. 2.53. Web: <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminTEQ/>
- Gustafsson, J P och 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 och 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.
- Gustafsson J P, 2006. Arsenic adsorption to soils: modeling the competition from humic substances. *Applied Geochemistry* 136, 320-330.
- Gustafsson J P, Elert M, Berggren Kleja D och Jarvis N, 2007. *Modeller för spridning av oorganiska föroreningar från mark till vatten*. Naturvårdsverket Rapport 5741, Stockholm.
- Hansen J B, Grön C, Hjelmar O, Asmussen O, Klem S, Mizutani S, Gamst J, Wahlström M, Håkanson K, och Breedweld G, 2004, Leaching tests for non-volatile organic compounds - Development and testing Nordtest 1643-03.
- ISO, 2007a. Soil quality -Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials -Part 1: Batch test using a liquid to solid ratio of 2 l/kg dry matter. ISO/TS 21268-1:2007, Technical specification. International Organisation for Standardization
- ISO, 2007b. Soil quality -Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials -Part 2: Batch test using a liquid

to solid ratio of 10 l/kg dry matter. ISO/TS 21268-2:2007, Technical specification. International Organisation for Standardization.

ISO, 2007c. Soil quality -Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials -Part 3: Up-flow percolation test. ISO/TS 21268-3:2007, Technical specification. International Organisation for Standardization.

ISO, 2007d. Soil quality -Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials -Part 4: Influence of pH on leaching with initial acid/base addition. DRAFT. International Organisation for Standardization.

Kemakta och DGE, 2007. Reviderad riskbedömning, åtgärdsutredning och riskvärdering för Grimstorps f d impregneringsanläggning, Nässjö kommun. Del av reviderad huvudstudie. Kemakta Konsult AB, DGE Mark och Miljö AB, Kemakta AR 2006-22.

Khai NM, Öborn I, Hillier, S och Gustafsson J P, 2008. Modeling of metal binding in tropical Fluvisols and Acrisols treated with biosolids and wastewater. *Chemosphere*, 2008, 70 (8), 1338-1346.

Krauss M och Wilcke W, 2001. Predicting soil-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls by desorption with methanol-water mixtures at different temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2319-2325.

Linde M, Öborn I och 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.

Lyvén B, Hassellöv M, Turner DR, Haraldsson C och Andersson K, 2003. Competition between iron- and carbon-based colloidal carriers for trace metals in a freshwater assessed using flow field-flow fractionation coupled to ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3791-3802.

Naturvårdsverket, 1997. Development of generic guideline values. Model and data used for generic guideline values for contaminated soils in Sweden. Naturvårdsverket Rapport 4639.

Naturvårdsverket, 1999. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Grundvatten, Naturvårdsverket Rapport 4915.

Naturvårdsverket, 2007. Riktvärden för förorenad mark. Modellbeskrivning och vägledning, REMISSVERSION, 2007-10-19, Kontaktperson NV, Helena Fürst.

Sauvé S, Hendershot W och 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.

SGU, 1989. Beskrivning till kartan över grundvattnet i Jönköpings län, Serie Ah, nr 11. ISBN 91-7158-445-5, ISSN 0280-0527.

SGU, 1997. Markgeokemiska kartan i södra Norrbottens inland, västra Småland och södra Halland, Madelen Anderson, Per Johansson och Kaj Lax, ISSN 0349-2176, ISBN 91-7158-561-3.

Suér P och Wadstein E, 2006. Lakteter för riskbedömningar av förorenade områden, Underlagsrapport 1a, Rapport 5535, Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering, Naturvårdsverket.

Voegelin A, Pfister S, Scheinost AC, Marcu MA och Kretzschmar R, 2005. Changes in zinc speciation in field soil after contamination with zinc oxide. *Environmental Science and Technology* 39, 6616-6623.

Wik O, Suer P, Bendz D, 2007. ANC/BNC in Swedish soils – implications for contaminant mobility. Consoil 2008, Milano, Italy. *In press*.

# Bilaga 1 Transport av föroreningar med grundvattnet

Föroreningar som lakas ut från den förorenade marken med infiltration eller genomströmmande grundvatten transporteras vidare med grundvattnet i de vattenförande lagren. De dominerande transportprocesserna antas vara advektion och dispersion. Transporten med grundvattnet fördröjs genom att föroreningen fastläggs på det fasta materialet i marken.

I modellen beräknas spridningen i föroreningar i flera steg:

1. Transporten beräknas längs en transportväg från det förorenade området till en recipient och beräkning av halter i recipienten.
2. Den utspädning och fastläggning som sker under transporten i grundvattenzonen beräknas.

Ingen hänsyn tas till eventuella förändringar av den geologiska barriärens egenskaper med tiden.

## Modell för transport av föroreningar

Transporten av föroreningar längs en transportväg beskrivs med advektionsdispersionsekvationen. I en dimension skrivs den som:

$$R_f \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z}$$

där

$R_f$	= fördröjningsfaktor ( $R_f = 1 + \rho_b K_d / \epsilon_{sorp}$ ) (-)
$\rho_b$	= bulkdensitet ( $\text{kg/m}^3$ )
$K_d$	= fördelningskoefficient ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )
$\epsilon_{sorp}$	= porositet för beräkning av fastläggningskapacitet (-)
$C$	= koncentration ( $\text{mg/l}$ )
$t$	= tid (år)
$D$	= dispersionskoefficient ( $\text{m}^2/\text{år}$ )
$z$	= avstånd (m)
$u$	= vattenhastighet ( $\text{m}/\text{år}$ )

Genom att lösa denna ekvation kan man beskriva hur halten och flödet av förorening varierar med tiden  $t$  och avståndet  $z$  från det förorenade området. I modellen används analytiska lösningar av denna ekvation. Den analytiska lösningen beror av randvillkoren och är något annorlunda för de olika lakmodeller som används.



### Konstant lak hastighet under en given tid

Vid konstant lak hastighet under en given tid ( $t_{lak}$ ) gäller följande initial- och randvillkor:

$$C(z,0) = 0$$

$$C(0,t) = \begin{cases} C_0 & 0 < t \leq t_{lak} \\ 0 & t > t_{lak} \end{cases}$$

$$\frac{\partial C}{\partial z}(\infty,t) = 0$$

Den analytiska lösningen till advektions-dispersionsekvationen ges i detta fall av:

$$C(z,t) = \begin{cases} C_0 \cdot A(z,t) & 0 < t \leq t_{lak} \\ C_0 \cdot (A(z,t) - A(z,t-t_{lak})) & t > t_{lak} \end{cases}$$

där

$$A(z,t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{R_f z - ut}{2\sqrt{DR_f t}} \right] + \frac{1}{2} \exp(uz/D) \operatorname{erfc} \left[ \frac{R_f z + ut}{2\sqrt{DR_f t}} \right]$$

Denna lösning baseras på antagandet att Peclets tal,  $Pe=uz/D$ , är konstant längs transportvägen.

### Exponentiellt avtagande lak hastighet

För lakning med exponentiellt avtagande hastighet gäller följande initial- och randvillkor:

$$C(z,0) = 0$$

$$C(0,t) = C_0 \cdot \exp(-\gamma \cdot t) \quad t > 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial z}(\infty,t) = 0$$

Analytisk lösning till advektions-dispersionsekvationen för dessa randvillkor ges av (van Genuchten och Alves, 1982):

$$C(z,t) = \frac{C_0 \cdot \exp(-\gamma \cdot t)}{2} \cdot A(z,t)$$

där

$$A(z,t) = \exp\left(\frac{z \cdot u}{2 \cdot D} - \frac{z}{\sqrt{\frac{D}{R_f}}} \cdot \sqrt{B}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2 \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{R_f}}} - \sqrt{B \cdot t}\right) + \\
 + \exp\left(\frac{z \cdot u}{2 \cdot D} + \frac{z}{\sqrt{\frac{D}{R_f}}} \cdot \sqrt{B}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2 \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{R_f}}} + \sqrt{B \cdot t}\right)$$

$$B = \sqrt{\frac{u^2}{4DR_f} - \gamma}$$

där

$\gamma$  är en parameter som styr hur halten i källtermen förändras med tiden.

Laktestet används för att bestämma initial halt i det vatten som lakas från den förorenade jorden,  $C_0$ . Med hjälp av det Kappa ( $\kappa$ ) som erhålls från lakförsöken beräknas hur halten i källtermen avtar exponentiellt med tiden enligt:

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

där:

$$\gamma = \kappa \frac{Q}{V\rho}$$

där

$V$  = volymen av den förorenade jorden som vatten passerar genom (m)

$Q$  = vattenflödet (m<sup>3</sup>/år)

$\rho$  = densiteten på den förorenade jorden (kg/m<sup>3</sup>)

## Referenser

van Genuchten M Th och Alves W J (1982): Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation, Technical Bulletin 1661, United States Department of Agriculture.

# Föroreningsspredning

RAPPORT 5834

Tillämpning och utvärdering  
av metoder

NATURVÅRDSVERKET  
ISBN 91-620-5834-0  
ISSN 0282-7298

## Huvudrapport

Risken för att föroreningar sprids från förorenade områden och påverkar grundvatten och ytvatten i omgivningarna är i många efterbehandlingsprojekt styrande för vilka åtgärder som krävs. Bra metoder för att bedöma risken för mobilisering och spridning av föroreningar är därför nödvändiga. I projektet har olika metoder för bedömning av lakning och föroreningsspredning testats och utvärderats genom att de applicerats på två olika förorenade områden. På detta sätt har man kunnat jämföra resultat mellan fältmätningar och laboratorietester med de man fått genom beräkningar med olika modeller.

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

Rapporten ges ut i tre delar:

- Huvudrapport (Rapport 5834. ISBN 978-91-620-5834-0)
- Delrapport 1A och B (Rapport 5862. ISBN 978-91-620-5862-3)
- Delrapport 2 (Rapport 5863. ISBN 978-91-620-5863-0)

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

