

Stabilisering av CCA-förorenad jord med järnhaltiga tillsatsmedel

Désirée Nordmark

Luleå tekniska universitet
Civilingenjörsprogrammet
Samhällsbyggnadsteknik
Institutionen för Samhällsbyggnad
Avdelningen för Avfallsteknik

FÖRORD

Det här examensarbetet har utförts inom civilingenjörsutbildningen Samhällsbyggnadsteknik vid Luleå tekniska universitet under åren 2005 och 2006. Arbetet har varit ett samarbete mellan avdelningen för avfallsteknik vid Luleå tekniska universitet och SSAB Merox AB i Oxelösund.

Arbetet behandlar stabilisering av CCA-förorenad jord från träimpregneringsanläggningar genom inblandning av järnhaltiga tillsatsmedel.

Bakgrunden till arbetet är att det finns ett stort antal förorenade områden i Sverige som ska saneras inom en snar framtid. Men efterbehandlingen är resurskrävande och kräver ofta att de förorenade massorna grävs upp för att sedan deponeras. Det finns därför ett behov av att utveckla mindre kostnadskrävande efterbehandlingsmetoder och där fastläggning av föroreningar in situ är en sådan metod. Metoden går ut på att minska föroreningarnas spridningsegenskaper och därmed deras bilotillgänglighet genom inblandning av stabiliseringsmedel i den förorenade jorden och där järnhaltiga tillsatsmedel har visats sig effektiva för stabilisering av jord förorenad med krom, koppar och arsenik. Från industrins sida finns samtidigt ett intresse för att hitta nya användningsområden för sina järnhaltiga produkter och där ett alternativ kan vara att använda dem för stabilisering av CCA-förorenad jord.

Jag vill rikta ett stort tack till min handledare Christian Maurice vid avdelningen för avfallsteknik, LTU som väglett mig genom arbetets olika faser.

Jag vill även tacka Jurate Kumpiene vid avdelningen för avfallsteknik, LTU som bidragit med värdefulla kunskaper inom området.

Ett tack också till Ulla-Britt Uvemo vid avdelningen för avfallsteknik, LTU för hjälp med det praktiska laboratoriearbetet.

Från SSAB Merox AB vill jag tacka mina handledare Lotta Lind och Therese Stark för idén till arbetet, för tillhandahållandet av tillsatsmedel och för synpunkter och kommentarer till rapporten.

Luleå i juli 2006



Désirée Nordmark

SAMMANFATTNING

Förorenade områden har visat sig vara ett allvarligt miljöproblem i hela världen, och enligt Svenska Naturvårdsverket finns det bara i Sverige cirka 40 000 förorenade områden. Många etablerade efterbehandlingsmetoder är resurskrävande och det finns ett behov att utveckla nya metoder som till exempel in situ-immobilisering vars syfte är att minska föroreningars spridning genom inblandning av tillsatsmedel i jorden. Nollvärt järn har visat sig effektivt för stabilisering av CCA-förorenad jord från träimpregnering, genom de kemiska reaktioner som sker mellan bildade järn(oxid)hydroxider och föroreningar. Men stabiliseringen påverkas av bland annat redoxförhållanden och organiskt innehåll i jorden. Från industrins sida är stabilisering av CCA-förorenad jord intressant eftersom det kan innebära nya användningsområden för deras produkter.

Syftet med det här arbetet har varit att undersöka några järnhaltiga produkters förmåga att stabilisera CCA-förorenad jord och bedöma effekten av några fysikaliska och kemiska faktorer inverkan på stabiliseringen, samt att utvärdera resultaten och sätta in dem i ett storskaligt efterbehandlingsperspektiv. I arbetet ingår även en litteraturstudie som behandlar föroreningsspridning, efterbehandlingsmetoder och stabilisering av As.

Stabiliseringsförsöken har utförts på CCA-förorenade jordar och de tillsatsmedel som använts har varit LD-sten och blästersand från SSAB Merox AB samt järnpulver från Höganäs AB. I en förstudie undersöktes samtliga tillsatsmedels egenskaper att stabilisera As, Cr och Cu enligt en standardiserad lakmetod (L/S-2). I en efterföljande studie undersöktes blästersandens och järnpulvrets stabiliserande egenskaper i en atmosfär av luft respektive deponigas enligt en modifierad lakmetod (L/S-10) samt den vid lakningen uppkomna mekaniska bearbetningens effekt på utlakningen. Elementhalterna i lakvattnet analyserades med ICP-teknik varefter resultaten utvärderades med regressionsanalys och multivariat dataanalys (MVDA).

LD-stenen ökade utlakningen av samtliga föroreningar på grund av sitt höga kalkinnehåll. 1 % blästersand eller järnpulver minskade utlakningen av både As, Cr och Cu i nämnd storleksordning. Redoxförhållandet påverkade utlakningen både i obehandlad och i behandlad jord. I obehandlad jord gav deponigas högre utlakning än luft av samtliga föroreningar. Stabiliseringen minskade utlakningen av As och Cr både i syrerik och i syrefattig miljö. Den mekaniska omblandningen ökade utlakningen av Cu från stabiliserad jord. MVDA visade att järn inverkade mest på utlakningen av As och Cr, mer än vad L/S-kvoten och redoxförhållandet gjorde, och att organiskt material ökade utlakningen av As och Cr.

De laktest som används vid klassificering av avfall tar inte hänsyn till att utlakningen av föroreningar kan öka när avfallet utsätts för anaeroba förhållanden i en deponi. Det kan innebära att förorenad jord läggs på en deponi med för låg skyddsklass. Stabilisering kan även vara en tänkbar förbehandlingsmetod av förorenad jord innan deponering.

In situ-stabilisering bör kunna användas på måttligt förorenade områden där det inte föreligger någon risk för förorening av vattentäkter. Men om metoden ska kunna etableras måste den Svenska lagstiftningen förändras så att bedömningen av föroreningshalten görs efter föroreningarnas biotillgänglighet och inte som nu efter det totala föroreningssinnehållet i jorden.

SUMMARY

Contaminated sites (also brownfields) are a severe environmental problem and nearly 40 000 contaminated sites are forecasted in Sweden only. The wood preservation industry has generated many sites contaminated with chromium, copper and arsenic, e.g. CCA-contaminated soil. Many of today established remediation techniques are expensive and there is a demand to develop alternatives. One is to chemically stabilize the contaminants in the soil in order to reduce their bioavailability, for example mixing stabilizing amendments. Research showed that zero-valent iron has appeared to be a good stabilizing amendment for CCA-contaminated soil. However the long term stability of the soil may be affected by environmental factors such as pH, redox potential, organic matter and hydrology.

The aim of this project was to investigate three iron-containing amendments abilities to stabilize CCA-contaminated soil to assess the effects of several physical and chemical factors on the stabilization and finally make suggestions how to implement the results in large-scale remediation of contaminated soil. The work was performed using laboratory-scaled leaching tests and a theoretical literature study. The laboratory tests were evaluated through regression analysis and multivariate data analysis (MVDA).

Three soils with distinct properties were used in the laboratory tests. The soils were sampled at Robertsfors, Forsmo and Buskhyttans wood preservation sites. Three different amendments were tested to stabilize the soil i.e. LD-slag and steel grit residue from SSAB Merox and zero-valent iron from Höganäs AB.

When LD-slag was used as stabilizing agent the leaching of contaminants from the soil increased due to high content of lime in the LD-slag. Mixing the soil with 1 % of steel grit residue or zero-valent iron reduced the leaching of arsenic, chromium and copper from the soil in the mentioned order. Anaerobic conditions in the soil affected the leaching in both untreated and treated soil. In untreated soil the leaching of all contaminants was higher in a landfill gas atmosphere than in air. In stabilized soil the leaching of arsenic and chromium decreased both under oxic and reduced conditions. Mechanical treatment of the stabilized soil during the leaching tests increased the leaching of copper several times. Result from the MVDA showed that the most important factor affecting the leaching of arsenic and chromium was addition of iron, which seemed to be more important than factors such as redox potential and L/S-ratio. Presence of organic material rose the leaching of arsenic and chromium.

Standardised leaching tests which are used to classify contaminated soil before landfilling does not take in account that contaminant leaching may increase when the soil is disposed of in an anaerobic landfill. Stabilization can be used as a pre-treatment method to reduce the accepted landfill class of the contaminated soil.

There are possibilities to use this type of stabilization method in situ on sites with moderately contamination levels and no risk of contamination of water supplies. But if the method is aimed to be established as an in situ stabilization method the Swedish legislation has to be modified so that the contamination level of contaminated soil is determined by the contaminant mobility and bioavailability and not as now by the total concentration of contaminants in the soil.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	INLEDNING	11
2	SYFTE OCH AVGRÄNSNINGAR	12
3	METOD	13
3.1	Fastläggning.....	13
3.2	Lakning.....	14
3.2.1	<i>Laktest I</i>	14
3.2.2	<i>Laktest II</i>	14
3.3	Försöksplan.....	15
3.4	Elementanalys-ICP.....	16
3.5	Statistisk bearbetning.....	16
3.6	Karaktärisering av material.....	17
3.6.1	<i>pH, redox och konduktivitet</i>	17
3.6.2	<i>Torrhalt och glödgningsförlust</i>	17
3.6.3	<i>Fältkapacitet</i>	18
3.6.4	<i>Elementanalys-XRF</i>	18
4	MATERIAL	18
4.1	Jord.....	18
4.2	Tillsatsmedel.....	19
4.3	Lakvatten.....	19
4.4	Vatten.....	19
4.5	Kompletterande försök.....	20
5	LITTERATURSTUDIE	20
6	RESULTAT	21
6.1	Förstudie.....	21
6.1.1	<i>LD-sten som tillsatsmedel</i>	21
6.1.2	<i>Blästermedel och järnpulver som tillsatsmedel</i>	22
6.2	Utökad studie.....	24
6.2.1	<i>Arsenik</i>	24
6.2.2	<i>Krom</i>	26
6.2.3	<i>Koppar</i>	27
6.3	Multivariat dataanalys.....	29
7	DISKUSSION	30
7.1	Stabilisering och laktest.....	30
7.2	Tillsatsmedel.....	31
7.2.1	<i>LD-sten</i>	31
7.2.2	<i>Blästersand och järnpulver</i>	32
7.3	Redoxförhållanden.....	33
7.4	Lakvattenprovtagning.....	34
7.5	Utvärdering av MVDA.....	34
7.6	Tillämpningar.....	35
8	SLUTSATSER	35
9	REFERENSER	38

BILAGA 1 Litteraturstudie

BILAGA 2 Tillsatsmedel

BILAGA 3 Analysresultat

1 INLEDNING

Förorenade områden har visat sig vara ett allvarligt hälso- och miljöproblem i hela världen och så även i Sverige. Enligt Naturvårdsverket finns det närmare 40 000 förorenade områden i Sverige (SNV, 2003). Ett förorenat område är ett område, en deponi, mark, grundvatten eller sediment som är så förorenat att halterna påtagligt överskrider lokala eller regionala bakgrundshalter (SNV, 2002). De förorenade områdena som finns i Sverige är ett resultat av den industriella verksamhet som har bedrivits och som har anor tillbaka till mitten av 1700-talet (Carlbom, 2003). En typ av verksamhet som bidragit till flera förorenade områden runt om i Sverige är träimpregneringsindustrin.

Syftet med impregnering av trä är att skydda träet från angrepp av rötsvamp, bakterier och insekter och i Sverige har impregnering av träprodukter förekommit sedan slutet av 1850-talet (SNV, 1993). Typen av impregneringsmedel har varierat över åren. År 1858 började Kungliga Järnvägsstyrelsen att impregnera slippers med kopparvitriol (CuSO_4) (SNV, 1999) och under 1900-talets första hälft var kreosotolja ett vanligt förekommande impregneringsmedel. 1955 kom det första CCA-medlet ut på marknaden där CCA står för krom, koppar och arsenik. CCA-medlet fick stor spridning och har varit det dominerande impregneringsmedlet under den senare delen av 1900-talet (Carlbom, 2003).

Impregneringsprocesserna har många gånger skett i öppna kärl och dropp, spill och läckage har varit vanligt förekommande (SNV, 1999). Högar med impregnerat virke och avfall från impregneringsverksamheten har förvarats på öppna ytor utan vare sig bottentätning eller topptäckning. Det har även skett dumpning av impregneringsvätskor som sedan fått infiltrera ner genom marken och sprida sig i marklagren och till yt- och grundvatten. Oaktsamheten i impregneringsverksamheten har lett till kraftigt förorenade markområden.

Kunskaperna om impregneringsvätskornas farlighet har ofta varit otillräckliga och impregneringsvätskornas goda egenskaper att skydda och bevara trä intakt, har visat sig vara skadligt för både människans hälsa och den ekologiska miljön. Arsenik är ett mycket giftigt ämne både för människan och för land- och vattenlevande organismer, men även krom och koppar är skadliga för miljön i höga halter.

Spridningen av föroreningar från förorenade områden hindras till viss del genom att många föroreningar fastläggs i de övre jordlagren. Men förändrade grundvattenförhållanden eller förändrad markanvändning kan göra att föroreningarna blir mobila och exponeringen för människan och miljön ökar.

I ett av Sveriges miljömål: *Giftfri miljö*, antaget av Sveriges riksdag, står att Sveriges miljö ska vara fri från markföroreningar inom en generation. Arbetet med undersökning och efterbehandling av förorenade områden i Sverige bedrivs till stor del av Naturvårdsverket i samarbete med länsstyrelser och kommuner. Många idag etablerade efterbehandlingsmetoder är resurs- och kostnadskrävande och kan ge upphov till många och långa transporter. En vanligt förekommande efterbehandlingsmetod för CCA-förorenad jord från impregneringsanläggningar, är att gräva upp jorden och sedan deponera den som farligt avfall.

Det finns ett ekonomiskt intresse i att utveckla mindre kostnadskrävande efterbehandlingsmetoder och en metod som är under utveckling och som lämpar sig för efterbehandling av metallförorenad jord är *fytofastläggning* (från grekiskans fyto = växt). Samma metod kallas även för *in situ-fastläggning*. Syftet med metoden är att reducera föroreningarnas biotillgänglighet och därmed minska risken för människan och miljön (Kumpiene, 2003).

Metoden innebär att metallföroreningar fastläggs med hjälp av ett tillsatsmedel som blandas in i jorden, så att föroreningarna genom kemiska reaktioner blir mindre spridningsbenägna och därmed också mindre biotillgängliga. Och där markytan sedan täcks av växtlighet som även den har en stabiliserande effekt på den förorenade marken. Exempel på tillsatsmedel är aluminiumsilikater, organiskt material, järn- och mangan(oxid)hydroxider, kalk och fosfatmineraler (Kumpiene, 2003). En av stötestenarna med metoden är dock att halten av föroreningar i jorden inte minskar vid fastläggningen utan det är endast spridningen och biotillgängligheten som minskar.

Nollvärt järn (Fe^0 eller metalliskt järn) har visat sig vara ett effektivt tillsatsmedel för fastläggning av arsenik från CCA-baserade impregneringsmedel i förorenad jord (Lundberg, 2004). När järnet blandas in i jorden oxideras det till järn(oxid)hydroxider på grund av det vatten och syre som finns i jorden. Järn(oxid)hydroxidföreningarna är sedan effektiva sorbenter av arsenik. Men effekten av fastläggningen kan påverkas av faktorer som kan vara svåra att kontrollera under naturliga förhållanden som pH- och redoxförhållanden, organiskt material, mikroorganismer samt hydrologi och geohydrologi.

Från industrins håll finns det behov av att utveckla nya användningsområden för sina produkter och ett intressant alternativ för att få avsättning för järnhaltiga restprodukter och utsorterat material är att använda dem för stabilisering av CCA-förorenad jord.

2 SYFTE OCH AVGRÄNSNINGAR

Syftet med den här studien är

- att undersöka och utvärdera några specifika järnhaltiga produkters förmåga att stabilisera krom, koppar och arsenik i CCA-förorenad jord med tonvikten lagd på stabilisering av arsenik
- att bedöma effekten av några kemiska och fysikaliska faktorers inverkan på stabiliseringen av CCA-förorenad jord som till exempel redoxförhållanden i jorden i form av olika typer av atmosfär; redoxförhållanden vid omhändertagandet av lakvattenprover; den mekaniska bearbetningen av den stabiliserade jorden som sker vid lakningen i en rotationsapparat; pH-förhållanden i jorden samt hur kvoten mellan jord och lakvatten påverkar utlakningen av föroreningar
- att utvärdera resultaten av försöken och sätta in dem i ett storskaligt efterbehandlingsperspektiv av förorenade massor

Studien avgränsas till den kemiska fastläggningen i fytostabilisering och ser inte till växters inverkan på stabiliseringen. Den ger även inte en fullständig bedömning av de faktorer som kan påverka stabiliseringen av föroreningar.

Arbetet har varit uppdelat i en laborativ del där stabiliseringen av föroreningarna har studerats genom fastläggningsförsök med efterföljande lakning och analyser av lakvattnet samt en teoretisk litteraturstudie som behandlar föroreningsspridning, saneringsmetoder samt fastläggning av arsenik. I den här rapporten redovisas metoder, resultat och slutsatser från den laborativa delen av arbetet där litteraturstudien ligger som en bilaga till rapportdelen.

3 METOD

Arbetet har varit indelat i en förstudie och en utökad studie.

I förstudien användes CCA-förorenad jord från Robertsfors impregneringsanläggning i Robertsfors kommun och från Forsmo impregneringsanläggning i Sollefteå kommun (tabell 1). Tillsatsmedlen som användes var LD-sten och blästersand från SSAB Merox i Oxelösund och järnpulver från Höganäs AB i Höganäs.

I den utökade studien användes CCA-förorenad jord från Buskhyttans impregneringsanläggning i Nyköpings kommun (tabell 1). Det tillsatsmedel som användes var samma slags blästersand och järnpulver som i förstudien. Referenstillsatsmedel i båda studierna var ett nollvärt järnmaterial som visat goda stabiliserande egenskaper i tidigare studier (Lundberg, 2003). För alla jordar och lakförsök utfördes nollprov (0-prov) där inget tillsatsmedel blandades in i jorden men som i övrigt behandlades på samma sätt som övriga prover. I rapporten används benämningen obehandlad jord synonymt med 0-prov.

Tabell 1 Impregneringsanläggningar, tillsatsmedel, atmosfär och lakmetod som använts i förstudien respektive den utökade studien.

Studie	Impregnerings- anläggning	Tillsatsmedel	Atmosfär	Lakmetod
Förstudie	Robertsfors	LD-sten, referensjärn	Luft	Standard
Förstudie	Forsmo	Blästersand, järnpulver, referensjärn	Luft	Standard
Utökad studie	Buskhyttan	Blästersand, järnpulver	Luft, deponigas	Modifierad

Förstudien utfördes i en atmosfär av luft och enligt en standardiserad lagningsmetod. I den utökade studien undersöktes skillnaden i stabilisering och utlakning av föroreningar i en atmosfär av luft respektive deponigas, genom en modifierad lagningsmetod.

Arbetet har kompletterats med resultat från stabiliseringsförsök gjorda vid avdelningen för avfallsteknik med jord från Robertsfors impregneringsanläggning, och med referensjärn som tillsatsmedel.

3.1 Fastläggning

För att åstadkomma reaktioner mellan föroreningarna i jorden och tillsatsmedlen blandades jord och tillsatsmedel med varandra i plastkärl med en volym på ca 3 liter.

Mängden jord i de olika försöksserierna varierade mellan 300 och 500 g. Mängden tillsatsmedel varierade mellan 0,5 och 20 vikts-%. För att påskynda oxidationen av tillsatsmedlen och öka hastigheten för fastläggningsreaktionerna hölls proverna fuktiga med en vattenhalt motsvarande 50 % av jordens fältkapacitet. Fastläggningsmomentet pågick i två veckor. Kärnen förvarades i rumstemperatur (ca 20 °C) och stod öppna mot atmosfären under fastläggningen. Vattenhalten kontrollerades regelbundet genom vägning och justerades vid behov, varvid jordblandningarna också blandades om.

3.2 Lakning

Effekten av fastläggningsreaktionerna bestämdes genom lakning av den stabiliserade jorden. Två olika typer av lakningsförfaranden användes vid lakningen och som i rapporten benämns *laktest I* (standardmetod) respektive *laktest II* (modifierad metod). Laktest I följer i huvuddrag Nordtest metod (NT ENVIR 005, 1998) och användes i förstudien. Laktest II användes i den utökade studien och är en modifierad metod anpassad till en atmosfär av deponigas. Både laktest I och II utfördes som en-steps laktest.

Vid lakningen användes en rotationsapparat som gav en långsam omblandning av lakvätska och fast material. All utrustning som använts vid laktesterna syradiskades med 1 M HNO₃ före användning.

3.2.1 Laktest I

I laktest I var kvoten mellan vätska och torr substans (L/S = liquid to solid) 2 l/kg torrsbstans. Lakningen pågick i 24 timmar. Vid lakningen användes polyetylenflaskor av storleken 1 liter. Mängden jordblandning var 200 g och mängden lakvätska var 400 ml.

Efter lakningen uppmättes pH, konduktivitet och redox i lakvattnet innan lakvätskan separerades från den fasta fasen genom vakuumfiltrering med 0,45 µm membranfilter av nitrocellulosa. Svårfiltrerade prover centrifugerades innan filtrering. Filtratet samlades upp i 100 ml plastflaskor och förvarades i kylrum för senare elementanalyser. I rapporten benämns lakvätskan från laktest I som *lakvätska D* eller *provtyp D*.

3.2.2 Laktest II

Laktest II utfördes med en L/S-kvot på 10 l/kg torrsbstans och lakningen i rotationsapparaten pågick i 24 timmar. De flaskor som användes var i glas med en volym på 0,5 liter. Flaskorna har en gastät gummikork som kan penetreras med en kanyl utan att läckage uppstår. Mängden fast material som vägdes in var 10 g och mängden lakvätska var 100 ml.

Innan lakningen skapades en anaerob atmosfär i hälften av flaskorna genom att först tömma flaskorna på luft med en vakuumpump och sedan fylla dem med en gasblandning. Gasen bestod av metan (CH₄) och koldioxid (CO₂) i förhållandet 1:1 och kan liknas vid konstgjord deponigas. Metan och koldioxid är gaser som bildas i deponier vid nedbrytning av organiskt material. Den andra hälften av provflaskorna fick stå öppna mot atmosfären. Alla flaskorna förvarades sedan vid 35°C i två veckor så att resterande syre i flaskorna med deponigas skulle förbrukas av mikroorganismer.

Efter inkuberingen separerades lakvätskan från den fasta fasen i tre olika steg:

- Steg 1 var före lakning i rotationsapparaten. Lakvätskan avskiljdes med 0,45 µm sprutfilter från alla flaskor utan att korkarna från flaskorna fyllda med deponigas avlägsnades. Lakvätskan benämns som *lakvätska A eller provtyp A* i rapporten.
- Steg 2 var efter 24 h lakning i rotationsapparaten. Lakvätskan avskiljdes med 0,45 µm sprutfilter från alla flaskor utan att korkarna från flaskorna fyllda med deponigas avlägsnades. Lakvätskan benämns som *lakvätska B eller provtyp B* i rapporten.
- Steg 3 utfördes direkt efter steg 2 utan ytterligare lakning i rotationsapparaten. Lakvätskan avskiljdes genom vakuumfiltrering med 0,45 µm membranfilter av nitrocellulosa. Filtringen av alla flaskor gjordes öppet mot atmosfären sedan korkarna från de gasfyllda flaskorna avlägsnats. Lakvätskan benämns som *lakvätska C eller provtyp C* i rapporten.

Lakvätskorna samlades upp i 50 ml plastflaskor och förvarades frusna för senare elementanalys.

De stabiliseringsförsök som tidigare gjorts vid avdelningen för avfallsteknik och som denna rapport har kompletterats med har utförts enligt lakttest II men med olika kombinationer av filtreringssteg.

3.3 Försöksplan

De försökskombinationer som gjorts i förstudien presenteras i tabell 2.

Tabell 2 Försökskombinationer i förstudien.

Jord	Tillsats- medel	Halt (%)	L/S-kvot (l/kg torrsubstans)	Atmosfär	Lak- test	Lak- vätska
Robertsfors 1	0	0	2	Luft	I	D
Robertsfors 1	Referensjärn	0,5	2	Luft	I	D
Robertsfors 1	LD-sten	5	2	Luft	I	D
Robertsfors 1	LD-sten	10	2	Luft	I	D
Robertsfors 1	LD-sten	20	2	Luft	I	D
Robertsfors 2	0	0	2	Luft	I	D
Robertsfors 2	LD-sten	5	2	Luft	I	D
Robertsfors 2	LD-sten	10	2	Luft	I	D
Robertsfors 2	LD-sten	20	2	Luft	I	D
Robertsfors 2	Referensjärn	0,5	2	Luft	I	D
Forsmo	0	0	2	Luft	I	D
Forsmo	Referensjärn	0,5	2	Luft	I	D
Forsmo	Blästersand	0,5	2	Luft	I	D
Forsmo	Blästersand	1	2	Luft	I	D
Forsmo	Blästersand	2	2	Luft	I	D
Forsmo	Järnpulver	0,5	2	Luft	I	D
Forsmo	Järnpulver	1	2	Luft	I	D
Forsmo	Järnpulver	2	2	Luft	I	D

De försökskombinationer som gjorts i den utökade studien presenteras i tabell 3.

Tabell 3 Försökskombinationer i den utökade studien.

Jord	Tillsats- medel	Halt (%)	L/S-kvot (l/kg torrsubstans)	Atmosfär	Lak- test	Lak- vätska
Buskhyttan 1	0	1	10	Luft	II	A, B, C
Buskhyttan 1	0	1	10	Deponigas	II	A, B, C
Buskhyttan 1	Blästersand	1	10	Luft	II	A, B, C
Buskhyttan 1	Blästersand	1	10	Deponigas	II	A, B, C
Buskhyttan 1	Järnpulver	1	10	Luft	II	A, B, C
Buskhyttan 1	Järnpulver	1	10	Deponigas	II	A, B, C
Buskhyttan 2	0	1	10	Luft	II	A, B, C
Buskhyttan 2	0	1	10	Deponigas	II	A, B, C
Buskhyttan 2	Blästersand	1	10	Luft	II	A, B, C
Buskhyttan 2	Blästersand	1	10	Deponigas	II	A, B, C
Buskhyttan 2	Järnpulver	1	10	Luft	II	A, B, C
Buskhyttan 2	Järnpulver	1	10	Deponigas	II	A, B, C

Den kompletterande studien har utförts enligt försökskombinationer beskrivna i tabell 4.

Tabell 4 Försökskombinationer i den kompletterande studien.

Jord	Tillsats- medel	Halt (%)	L/S-kvot (l/kg torrsubstans)	Atmosfär	Lak- test	Lak- vätska
Robertsfors 1	0	0	10	Luft	II	A, C
Robertsfors 1	0	0	10	Deponigas	II	A, C
Robertsfors 2	0	0	10	Luft	II	A, C
Robertsfors 2	0	0	10	Deponigas	II	A, C
Robertsfors 1	0	0	10	Deponigas	II	A, B
Robertsfors 1	Referensjärn	0,5	10	Deponigas	II	A, B
Robertsfors 2	0	0	10	Deponigas	II	A, B
Robertsfors 2	Referensjärn	0,5	10	Deponigas	II	A, B

3.4 Elementanalys-ICP

Elementanalyserna på lakvattnet från förstudien har utförts med induktivt kopplad plasma optisk emissionsspektroskopi (ICP-OES) vid avdelningen för avfallsteknik. Före analyserna surgjordes proverna med 2 % koncentrerad HNO₃. Analyserna från den utökade studien utfördes med ICP av ALcontrol Laboratories, enligt standardiserade metoder. De kompletterande resultaten i den utökade studien har analyserats vid avdelningen för avfallsteknik med ICP-OES.

3.5 Statistisk bearbetning

Statistiska analyser har utförts med dataprogrammen Microsoft Office Excel 2003 från Microsoft och Modde 7.0 och Simca-P 10.5 från Umetrics.

Medelvärden och standardavvikelse har beräknats i Excel.

En multipel linjär regressionsmodell (MLR) på signifikansnivån 0,05 togs fram för att förklara koncentrationerna av As, Cr och Cu i lakvattnet i den utökade studien med jord från Buskhyttan. Modellen gjordes i Modde 7.0. De faktorer med nivåer som ingick i modellen redovisas i tabell 5.

Tabell 5 Faktorer med nivåer i regressionsmodell för utökad studie.

Faktorer	Nivåer
Jord (mg/kg)	148 och 451
Järn	Blästersand och järnpulver
Halt (%)	0 och 1
Atmosfär	Deponigas och luft
Provtyp (lakvätska)	A, B och C

Multivariat dataanalys (MVDA) är lämpligt att använda vid visualisering av stora datamängder eller för att kunna urskilja grupper och klassificera datamaterialet. Det kan även användas för att hitta kvantitativa förhållanden mellan flera faktorer och responser (X och Y) genom regressionsmodellering (Eriksson et al., 2001). En modell baserad på PLS (partial least squares by means of latent structures) med signifikansnivån 0,05 togs fram över förstudien, den utökade studien samt den kompletterande studien gemensamt för att hitta samband mellan ingående faktorer och responser. Modelleringen gjordes i SIMCA-P 10.5. De faktorer och responser som ingick i modellen finns i tabell 6.

Tabell 6 Faktorer och responser i PLS-modell.

Faktorer (X)	Responser (Y)
As-halt	pH
Cu-halt	Konduktivitet
Tillsats	Arsenik
Fe-halt	Krom
Organiskt material	Koppar
Fältkapacitet	Järn
Atmosfär	Kalcium
Provtyp (lakvätska)	
L/S-kvot	

3.6 Karaktärisering av material

De material som använts i studien har karaktäriserats med avseende på fysikaliska och kemiska egenskaper. Nedan följer en beskrivning av de metoder som använts vid materialkaraktäriseringen.

3.6.1 pH, redox och konduktivitet

pH, konduktivitet och redoxpotential har mätts i lakvattnet efter avslutad lakning.

3.6.2 Torrhalt och glödningsförlust

Torrhalt (TS) och glödningsförlust (GF) utfördes som trippelprov enligt Svensk standard SS 028113 (1981).

För att erhålla rätt L/S-kvot och fältkapacitet i försöken bestämdes jordarnas och LD-stenens torrhalt genom invägning av material i porslinsdeglar som sedan fick torka i 105°C i 24 timmar.

Glödgningsförlusten för jordarna och LD-stenen bestäms genom förbränning av de torkade proverna i 550°C i 2 timmar. Glödgningsförlusten kan med god noggrannhet översättas till andelen organiskt material (OM) i ett jordprov, även om andelen kan överskattas något eftersom en del andra beståndsdelar i jorden kan övergå i gasfas och avgå vid upphettningen. Proverna för bestämning av TS och GF fick svalna i en excikator innan utvägning.

3.6.3 Fältkapacitet

Fältkapacitet är ett mått på en jords vattenhållande förmåga. 100 % fältkapacitet innebär att en jord kan hålla lika mycket vatten som sin egen torr vikt utan att vattnet droppar ut ur jorden. En jord med högt organiskt innehåll har högre fältkapacitet än en jord med lägre organiskt innehåll. Samtidigt har en finkornig jord högre fältkapacitet än en jord med grövre struktur.

För att få en jämn och kontrollerad fukthalt i jordproverna under fastläggningen bestämdes jordarnas fältkapacitet (Schinner et al, 1996). Jorden vägdes in i glasfilterdeglar som sedan placerades i ett vattenbad så att vattenytan stod över jorden. Efter en timme i vattenbadet placerades deglarna på en blöt sandbädd där de fick stå i tre timmar så att överskottsvattnet dränerades ut. Därefter vägdes de vattenmättade jordproverna. För att bestämma jordprovernas ursprungliga vattenhalt torkades de i 105°C. Efter torkningen vägdes jordproverna ytterligare en gång varefter fältkapaciteten kunde beräknas. Bestämningen utfördes som trippelprov.

3.6.4 Elementanalys-XRF

Elementanalys på de fasta jordproverna har utförts med röntgenfluorescensspektroskopi (XRF) som dubbelprov eller trippelprov. Jorden blandades om innan analyserna som sedan gjordes vid jordens befintliga fukthalt.

4 MATERIAL

4.1 Jord

Jorden som använts i försöken kommer från nedlagda träimpregneringsanläggningar som alla befinner sig i olika faser av undersökning och sanering. All jord har varit förorenad med koppar, krom och arsenik från träskyddsmedel, så kallad CCA-förorenad jord. Från Robertsfors och Buskhyttans träimpregneringsanläggning har två jordar med olika karaktäristik använts. Från Forsmo träimpregneringsanläggning har en jord använts.

Jorden har innan användning homogeniserats genom manuell omblandning och siktning genom en 4 mm sikt. Slutligen delades jorden in i lämpligt stora prover manuellt eller med en mekanisk provdelare. De fortsatta studierna gjordes sedan på fraktionerna <4mm. I tabell 7 har karaktäristik för de olika jordar som använts i försöken sammanställts.

Tabell 7 Jordkaraktäristik för jord från Robertsfors, Forsmo och Buskhyttan.

Jord	As	Cr	Cu	OM	Fält- kapacitet	pH	Konduk- tivitet	Redox
(<4 mm)	(mg/kg)			(%)	(%)		(μ S/cm)	(mV)
Robertsfors 1	1410	570	929	1,6	27,1	6,3	59	- ²
Robertsfors 2	256	< ¹	281	5,2	44,3	6,2	54	- ²
Forsmo	255	< ¹	84	1,9	39,8	5,1	432	310
Buskhyttan 1	148	< ¹	248	0,7	28,2	- ³	- ³	- ³
Buskhyttan 2	451	338	516	1,0	31,6	- ³	- ³	- ³

¹ under detektionsgräns

² ej tillförlitligt värde pga. felaktig elektrod

³ analysresultat saknas

4.2 Tillsatsmedel

De tillsatsmedel som använts i studierna har alla varit järnhaltiga.

I förstudien användes LD-sten från SSAB Merox AB som tillsatsmedel. LD-sten är en produkt som härrör från LD-slagg, vilken uppkommer som en restprodukt vid stålframställning enligt LD-processen. Hela fraktionen från 0-7 mm användes i försöken. Huvudbeståndsdelarna i LD-sten är kalcium (43 vikts-% som CaO) och järn (22 vikts-% som FeO).

Blästersand är en produkt från SSAB Merox AB som består av använt blästermedel. Blästersandens kornstorlek är inte undersökt men uppskattas till 1-2 mm, ofta avlångt formade korn. Det totala järninnehållet i blästersanden är 96,5 %.

Järnpulvret som använts som tillsatsmedel kommer från Höganäs AB och är en utsorterad produkt som inte hade uppfyllt Höganäs kvalitetskrav. Pulvret är mycket finkornigt och har en total järnhalt på 91,2 % varav 86,0 % förekommer som metalliskt järn.

Som referens i förstudien och även i delar av den utökade studien har ett järnmaterial använts som är ett förbrukat blästermedel. Järnmaterialiet har en rundkornig struktur med en uppskattad diameter på 1 mm. Ytterligare information om tillsatsmedlen finns i bilaga 2.

4.3 Lakvatten

I samtliga lakningsförsök har det lakvatten som använts varit surgjort till pH 4 med HNO₃ för att efterlikna de pH-förhållanden som råder i surt regnvatten.

4.4 Vatten

Vattnet som använts i alla försök har varit dubbeldestillerat.

4.5 Kompletterande försök

Data från de kompletterande studierna som ingår i den multivariata dataanalysen redovisas i tabell 8 och 9.

Tabell 8 Data från kompletterande försök utförda med obehandlad jord från Robertsfors impregneringsanläggning, med luft och deponigas som atmosfär. pH och redox redovisas som medelvärde av dubbelprov. Halten As, Cr och Cu redovisas som medelvärde och standardavvikelse av dubbelprov.

Roberts- fors- jord	Atmos- fär	pH	Redox (mV)	Lak- vätska	As		Cr		Cu	
					mg/kg torrsubsans					
					medel	std.av.	medel	std.av.	medel	std.av.
1	Luft	6,2	238	A	21,90	±4,12	0,23	±0,09	1,22	±0,23
				C	17,31	±3,78	0,17	±0,14	1,08	±0,50
1	Deponi- gas	5,8	263	A	28,02	±8,38	0,15	±0,04	4,29	±0,23
				C	5,29	±3,18	0,064	±0,05	3,51	±0,55
2	Luft	6,1	231	A	2,13	±0,38	0,74	0	1,22	±0,05
				C	1,44	±0,02	0,55	±0,10	1,13	±0,45
2	Deponi- gas	5,9	194	A	89,4	±6,03	0,94	±0,01	0,20	±0,07
				C	5,54	±0,68	0,12	±0,06	0,25	±0,13

Tabell 9 Data från kompletterande försök utförda med obehandlad jord och jord behandlad med referensjärn från Robertsfors impregneringsanläggning, med luft som atmosfär. Halten As, Cr och Cu redovisas som medelvärde och standardavvikelse av dubbelprov.

Roberts- fors- jord	Tillsats- medel	Halt (%)	Lak- vätska	As		Cr		Cu	
				(mg/kg torrsustans)					
				medel	std.av.	medel	std.av.	medel	std.av.
1	0	0	A	23,45	±0,07	0,125	±0,01	5,61	±0,41
			B	22,65	±0,49	0,14	0	8,23	±0,47
1	Referens- järn	0,5	A	0,01	0	0,01	0	3,26	±0,45
			B	0,01	0	0,01	0	4,48	±0,29
2	0	0	A	55,40	±0,14	0,50	±0,01	0,84	±0,35
			B	68,10	±0,42	0,63	±0,02	1,40	±0,39
2	Referens- järn	0,5	A	18,15	±8,84	0,17	±0,10	0,18	±0,23
			B	22,05	±6,29	0,27	±0,08	0,66	±0,41

5 LITTERATURSTUDIE

Som bilaga 1 till rapporten finns en litteraturstudie som behandlar förorenings-spridning, saneringsmetoder samt fastläggning av arsenik. Litteraturstudien är indelad i fyra delar där del ett beskriver på vilka sätt organiska och oorganiska föroreningar kan spridas i mark och vilka processer som verkar vid spridning och omvandling av föroreningar. Del två och tre ger en överblick över de saneringsmetoder som idag finns tillgängliga för sanering av förorenade massor och där tonvikten ligger på stabilisering som saneringsmetod. Del fyra ger en fördjupning i de biogeokemiska reaktioner som har betydelse för arseniks kretslopp i jord samt redogör för förutsättningar att stabilisera arsenik i förorenad mark med hjälp av järnföreningar.

6 RESULTAT

6.1 Förstudie

De element som analyserats i lakvattnet i förstudien är arsenik, krom, koppar, kalcium och järn. Dessutom har pH, konduktivitet och redoxpotential mätts i lakvattnet vid L/S 2. Resultaten av redoxpotentialmätningarna från försöket med LD-sten som tillsatsmedel har uteslutits och redovisas inte på grund av felaktig elektrod. I de fall analysresultaten ligger under detektionsgränsen har detektionsgränsen redovisats som analysresultat i figurer med stapeldiagram. Detektionsgränsen kan tolkas som en högsta nivå för utlakningen av föroreningar samtidigt som utlakningen inte underskattas. Numeriska värden på samtliga analysresultat finns redovisade i bilaga 3.

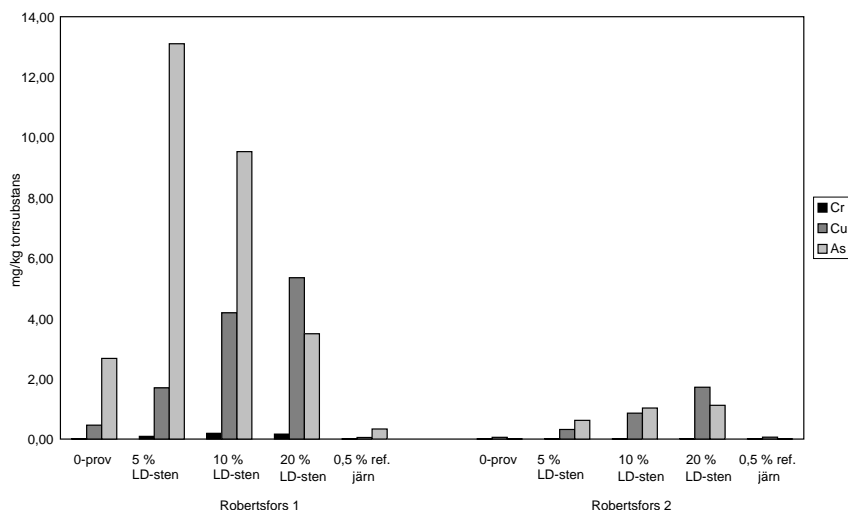
6.1.1 LD-sten som tillsatsmedel

Skillnaden i ursprunglig föroreningshalt mellan de båda jordar som använts i försöket med LD-sten som tillsatsmedel avspeglar sig i den utlakade mängden föroreningar, där Robertsforsjord 1 har en högre initial halt förorening än Robertsforsjord 2 (figur 1). Robertsforsjord 1 har även en mer sandig karaktär och ett lägre organiskt innehåll än Robertsforsjord 2. Studien är utförd som enkelprov.

Med LD-sten som tillsatsmedel ökar utlakningen av As, Cr och Cu jämfört med utlakning från obehandlad jord och jord behandlad med referensjärn.

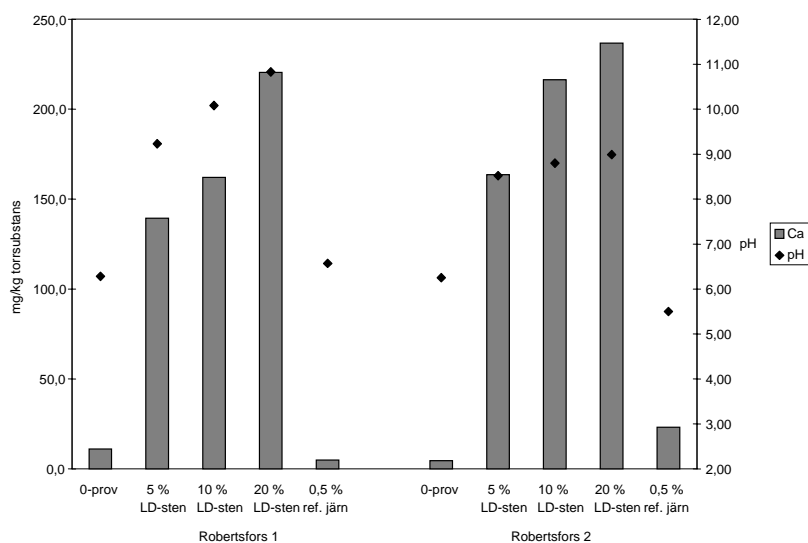
För Robertsforsjord 1 ökar utlakningen av arsenik med upp till fem gånger jämfört med obehandlad jord. Utlakningen av koppar ökar med upp till tolv gånger och utlakningen av krom ökar med minst 30 gånger (0-prov under detektionsgränsen) jämfört med obehandlad jord. Samtidigt minskar utlakningen av arsenik med 87 % och koppar med 89 % från jord som behandlats med referensjärn jämfört med obehandlad jord. För krom ligger halterna under detektionsgränsen. Den högsta utlakningen av arsenik sker vid en tillsats av 5 % LD-sten för att sedan avta med ökande halt LD-sten.

Från Robertsforsjord 2 ökar utlakningen av arsenik med upp till 100 gånger och utlakningen av koppar med upp till 30 gånger vid tillsats av LD-sten jämfört med obehandlad jord. Från jord behandlad med referensjärn minskar utlakningen av arsenik med 80 % medan utlakningen av koppar ligger kvar på samma nivå. För krom ligger halterna under detektionsgränsen. Utlakningen av arsenik och koppar ökar med ökande halt LD-sten.



Figur 1 Utlakning av As, Cr och Cu från Robertsforsjord 1 och 2 med LD-sten och referensjärn som tillsatsmedel samt från obehandlad jord.

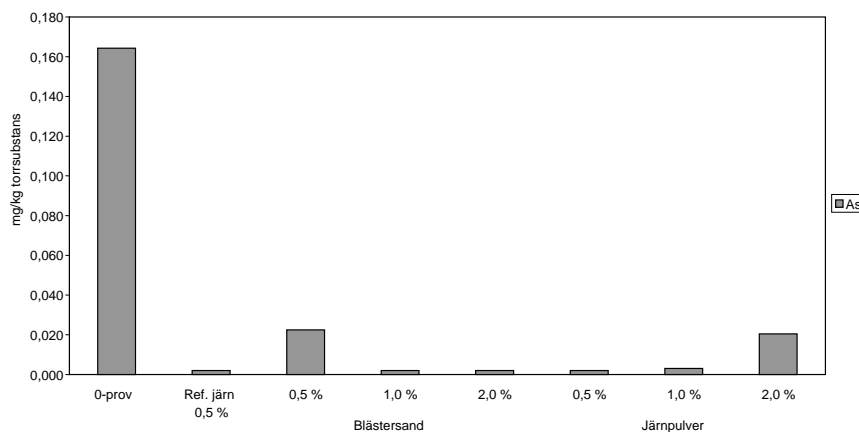
pH i jordblandningen ökar med ökande tillsats av LD-sten samtidigt som halten kalcium i lakvattnet ökar (figur 2). Ökningen av pH är större för Robertsforsjord 1 än för Robertsforsjord 2. En tillsats av 20 % LD-sten i Robertsforsjord 1 ger ett pH i lakvattnet på 10,8. I Robertsforsjord 2 ger samma tillsats av LD-sten ett pH i lakvattnet på 9,0.



Figur 2 Utlakad mängd Ca samt pH i lakvatten från Robertsforsjord 1 och 2 med LD-sten och referensjärn som tillsatsmedel samt från obehandlad jord.

6.1.2 Blästersand och järnpulver som tillsatsmedel

När blästersand och järnpulver användes som tillsatsmedel i jord från Forsmo impregneringsanläggning minskade utlakningen av arsenik jämfört med den obehandlade jorden enligt figur 3. Läkningförsöken är utförda som dubbelprov.



Figur 3 Utlakning av As från Forsmojord med blästersand, järnpulver och referensjärn som tillsatsmedel samt från obehandlad jord.

Den procentuella utlakningen av arsenik minskar vid tillsats av både blästersand och järnpulver jämfört med utlakningen från obehandlad jord. Minskningen är som lägst 88 % och som högst > 99 % (0-prov under detektionsgränsen). Halterna av krom och koppar ligger under detektionsgränserna.

pH-värdet i lakvattnet ökar vid ökande tillsats av järnhaltiga tillsatsmedel (tabell 7). Ökningen är högre för järnpulver än för blästersand. Samtidigt sjunker redoxpotentialen vid ökande tillsats av tillsatsmedel. Minskningen är större för blästersanden än för järnpulvret.

Tabell 7 Medelvärde och standardavvikelse (dubbelprov) för pH, konduktivitet och redoxpotential i lakvatten (L/S 2) med blästersand, järnpulver och referensjärn som tillsatsmedel samt i lakvatten från obehandlad jord. Jord från Forsmo impregneringsanläggning.

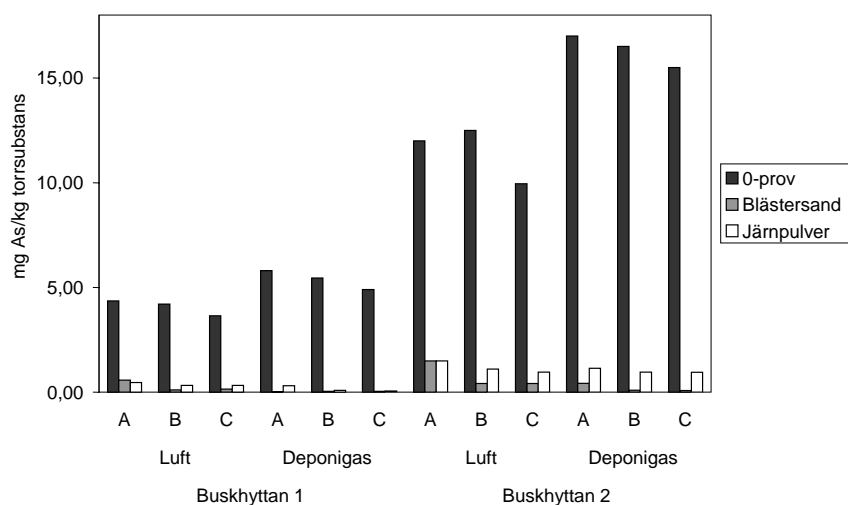
Tillsatsmedel	Halt	pH		Konduktivitet ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		Redox (mV)	
		medel- värde	Std.av.	medel- värde	Std.av.	medel- värde	Std.av.
0-prov		5,12	$\pm 0,08$	432	± 13	295	± 21
Referensjärn	0,5 %	5,47	$\pm 0,01$	351	$\pm 1,4$	212	$\pm 3,5$
Blästersand	0,5 %	5,34	$\pm 0,01$	364	$\pm 1,4$	250	$\pm 2,1$
Blästersand	1,0 %	5,45	$\pm 0,03$	335	$\pm 4,2$	217	$\pm 5,7$
Blästersand	2,0 %	5,54	0	296	$\pm 0,7$	191	$\pm 7,8$
Järnpulver	0,5 %	5,52	$\pm 0,01$	396	$\pm 0,7$	242	$\pm 5,7$
Järnpulver	1,0 %	5,61	0	383	$\pm 2,1$	235	$\pm 1,4$
Järnpulver	2,0 %	5,79	$\pm 0,06$	370	$\pm 7,1$	210	$\pm 8,4$

6.2 Utökad studie

I den utökade studien har halten av arsenik, krom och koppar analyserats i lakvattnet. Den utökade studien har utförts som dubbelprov. Resultaten från det ena 0-provet med Buskhyttan 2 och deponigas som atmosfär har uteslutits på grund av att provflaskan var sprucken. För de analysresultat som låg under detektionsgränsen har detektionsgränsen använts som analysresultat, vilket ger den maximala nivån på utlakningen av föroreningar så att utlakningen inte underskattas. Samtliga analysresultat finns redovisade i bilaga 3.

6.2.1 Arsenik

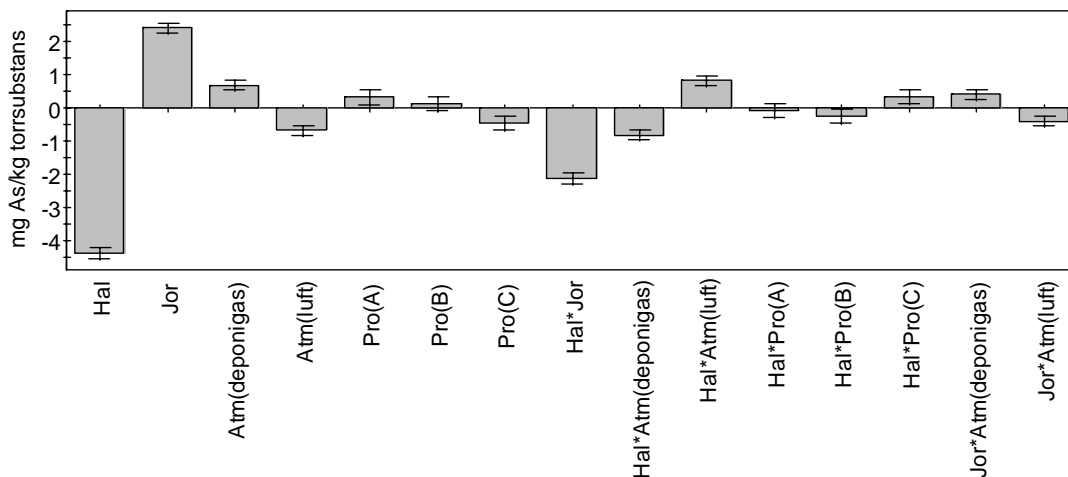
Skillnaden i ursprungshalt arsenik i jorden avspeglar sig i den mängd arsenik som utlakas. Totalt sker en minskning av utlakningen av arsenik från jord behandlad med blästersand eller järnpulver jämfört med utlakningen från obehandlad jord. Det gäller för både luft och deponigas som atmosfär (figur 4). Reduktionen varierar mellan 87 och 99 %. Blästersanden som tillsatsmedel ger sammantaget en lägre utlakning av arsenik jämfört med vad järnpulver ger. Samtidigt innebär deponigas som atmosfär en högre utlakning av arsenik än vad luft som atmosfär gör för obehandlad jord medan det motsatta förhållandet gäller för den behandlade jorden. Lakningen i rotationsapparaten leder till att halten arsenik i lakvätskan sjunker.



Figur 4 Utlakning av arsenik från obehandlad jord och jord behandlad med blästersand eller järnpulver och där atmosfären är luft eller deponigas. A=lakväska A, B=lakväska B, C=lakväska C.

Figur 5 visar den regressionsmodell som beskriver utlakningen av arsenik. Staplarna på X-axeln representerar de faktorer som har en signifikant inverkan på utlakningen av arsenik på signifikansnivån 0,05 och där värdet på staplarna motsvarar respektive faktors regressionskoefficient. Regressionskoefficienten beskriver den inverkan varje enskild faktor har på utlakningen av arsenik när nivån på den enskilda faktorn ökar en enhet medan resterande faktorer hålls konstanta.

Ett negativt värde på regressionskoefficienten innebär att en hög nivå av faktorn minskar utlakningen av arsenik och ett positivt värde innebär att en hög nivå av faktorn ökar utlakningen av arsenik.



Figur 5 Regressionskoefficienter för modell som beskriver utlakningen av arsenik. Hal=halt tillsatsmedel, Jor=föroreningsnivå i jord, Atm=typ av atmosfär, Pro=provtyp.

”Haken” högst upp eller längst ner på varje stapel representerar ett konfidensintervall på 95 %. Om nollnivån ligger inom konfidensintervallet är regressionskoefficienten inte signifikant skild från noll och den enskilda faktorn har då ingen signifikant inverkan på utlakningen.

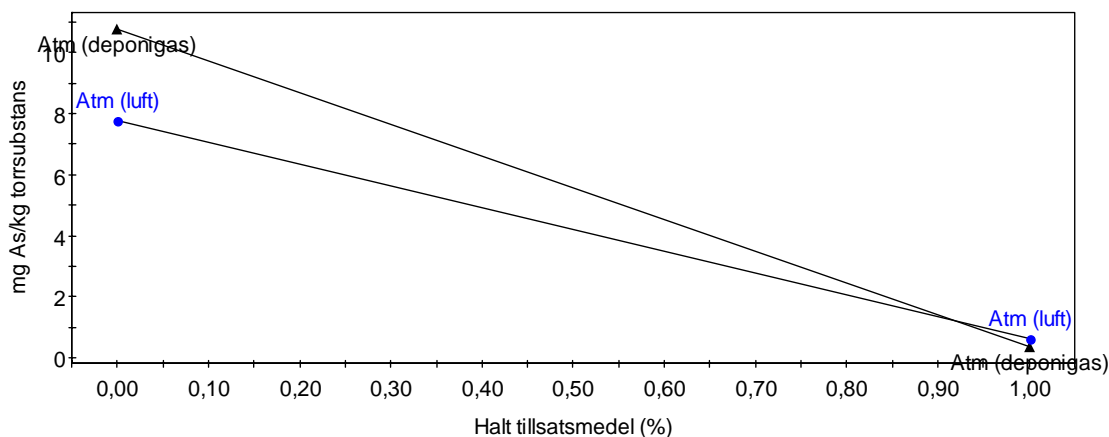
Kvalitativa faktorer som endas kan anta vissa bestämda värden representeras av lika många regressionskoefficienter som antalet nivåer som den kvalitativa faktorn har i modellen. Summan av regressionskoefficienterna för en kvalitativ faktor blir alltid noll. Regressionskoefficienterna för kvalitativa variabler fungerar även som en enhet vilket innebär att utesluts någon av koefficienterna ur modellen på grund av otillräcklig signifikans utesluts även de signifikanta koefficienterna. Det är anledningen till att ej signifikant kvalitativa faktorer finns med i modellen.

Modellen beskriver också interaktioner mellan faktorer. En interaktion betyder att responsen (effekten på utlakningen) av en faktor beror av nivån hos en annan faktor. En enskild faktor som inte har någon signifikant inverkan på utlakningen ska finnas med i modellen om dess interaktion är signifikant.

Förklaringsgraden, R^2 för modellen är 0,984 vilket innebär att modellen kan förklara 98,4 % av den totala variationen i utlakningen av arsenik. R^2 kan anta värden mellan 0 och 1 där 1 representerar en perfekt modell och 0 ingen modell alls. Prediktionsförmågan, Q^2 för modellen är 0,979. Q^2 uppskattar hur väl modellen kan förutsäga utlakningen av arsenik och bör ligga över 0,5 för att modellen ska vara bra samt att det inte bör skilja mer än 0,3 enheter mellan R^2 och Q^2 . Q^2 kan anta värden mellan $-\infty$ och 1.

De enskilda faktorer som har signifikant inverkan på utlakningen av arsenik är halten tillsatsmedel, föroreningsnivån i jorden, typ av atmosfär samt provtyp A och C (lakväska A och C). De interaktioner som har störst inverkan på utlakningen av arsenik är interaktionen mellan halten tillsatsmedel och föroreningsnivån i jorden samt interaktionen mellan halten tillsatsmedel och typen av atmosfär.

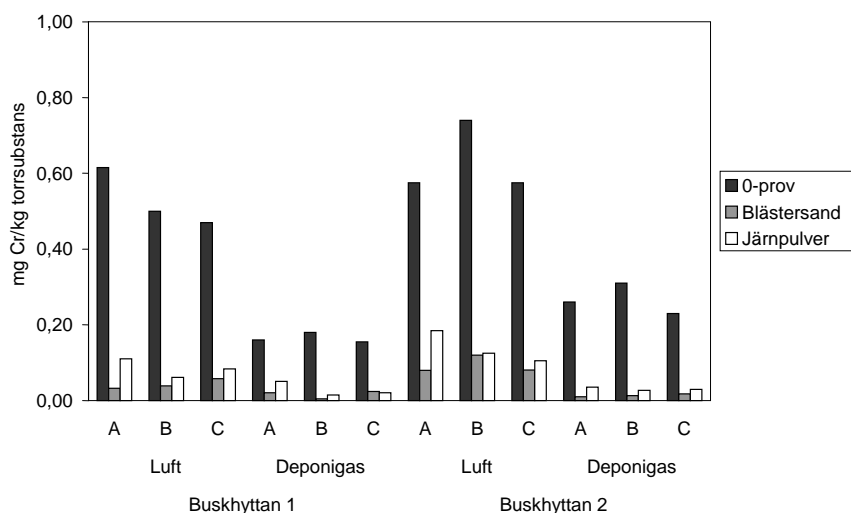
Modellen visar på en totalt högre utlakning av arsenik med deponigas som atmosfär än med luft som atmosfär. Interaktionen mellan halten tillsatsmedel och deponigas respektive luft som atmosfär visar att vid en hög halt tillsatsmedel är utlakningen av arsenik högre med luft som atmosfär (figur 6). Typen av tillsatsmedel är inte signifikant för utlakningen av arsenik. Modellen visar också att de olika provtagningsförfarandena av lakvätskan är av mindre betydelse för resultatet av utlakningen.



Figur 6 Interaktionseffekt mellan halt tillsatsmedel och typ av atmosfär vid utlakning av arsenik, med blästersand och järnpulver som tillsatsmedel. Atm=typ av atmosfär.

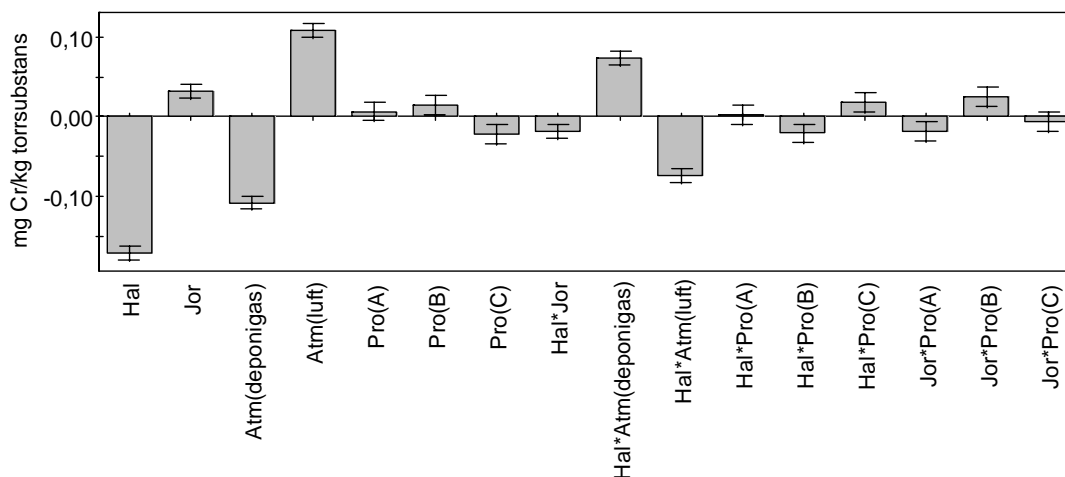
6.2.2 Krom

Utlakningen av krom minskar från jord behandlad med blästersand eller järnpulver i förhållande till obehandlad jord både med luft och med deponigas som atmosfär (figur 7). Reduktionen varierar mellan 67 och 97 %. Utlakningen av krom är lägre med deponigas som atmosfär än med luft som atmosfär samtidigt som blästersand som tillsatsmedel ger en lägre utlakning av krom än vad järnpulver som tillsatsmedel gör.



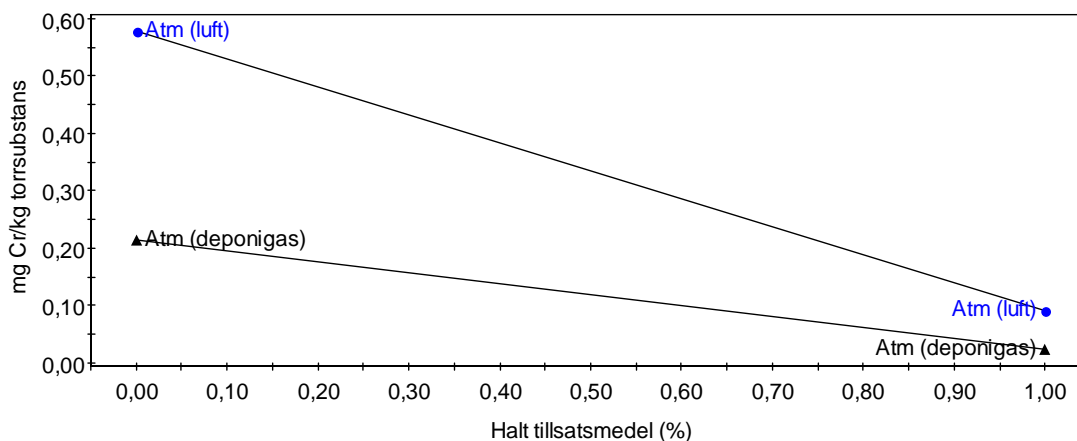
Figur 7 Utlakning av krom från obehandlad jord och jord behandlad med blästersand eller järnpulver och där atmosfären är luft eller deponigas. A=lakvätska A, B=lakvätska B, C=lakvätska C.

R^2 för regressionsmodellen som beskriver utlakningen av krom är 0,972 och Q^2 är 0,963. Halten tillsatsmedel är den faktor som har störst betydelse för utlakningen av krom (figur 8). Faktorn atmosfär visar på en högre utlakning av krom med luft som atmosfär än med deponigas som atmosfär. Ursprungshalten i jorden inverkar också på utlakningen av krom.



Figur 8 Regressionskoefficienter för modell som beskriver utlakningen av krom. Hal=halt tillsatsmedel, Jor=föroreningsnivå i jord, Atm=typ av atmosfär, Pro=provtyp.

Den interaktion som har störst inverkan på utlakningen av krom är interaktionen mellan atmosfär och halt tillsatsmedel (figur 9). Tillsatsmedel har större effekt på utlakningen i en atmosfär av luft än med deponigas som atmosfär.

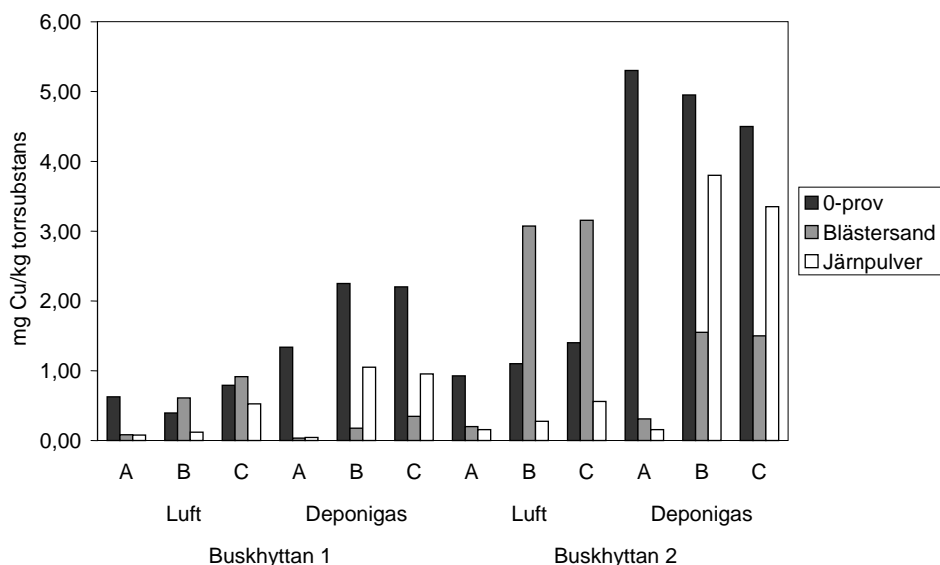


Figur 9 Interaktionseffekt mellan halt tillsatsmedel och atmosfär vid utlakning av krom med blästersand och järnpulver som tillsatsmedel. Atm=typ av atmosfär.

6.2.3 Koppar

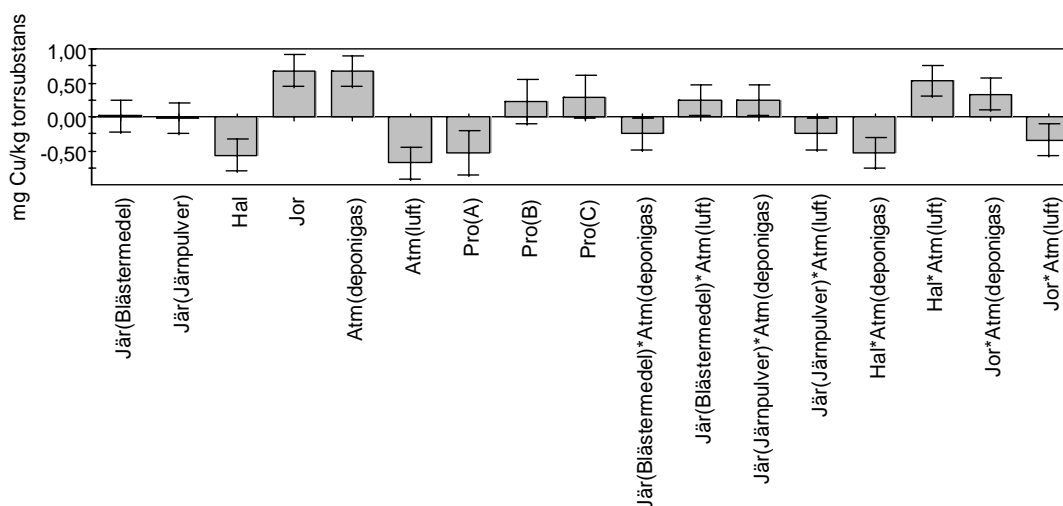
Det sker en reduktion av koppar i lakvätskan från jord behandlad med tillsatsmedel jämfört med obehandlad jord med deponigas som atmosfär (figur 10). Reduktionen varierar mellan 23 och 98 %. När atmosfären är luft ger järnpulvret en reduktion av utlakad mängd koppar med mellan 33 och 87 % medan blästersanden ger en reduktion i

lakvätskan före lakning i rotationsapparaten med mellan 78 och 87 %, men en ökning i utlakning efter lakning i rotationsapparaten med mellan 16 och 179 %.



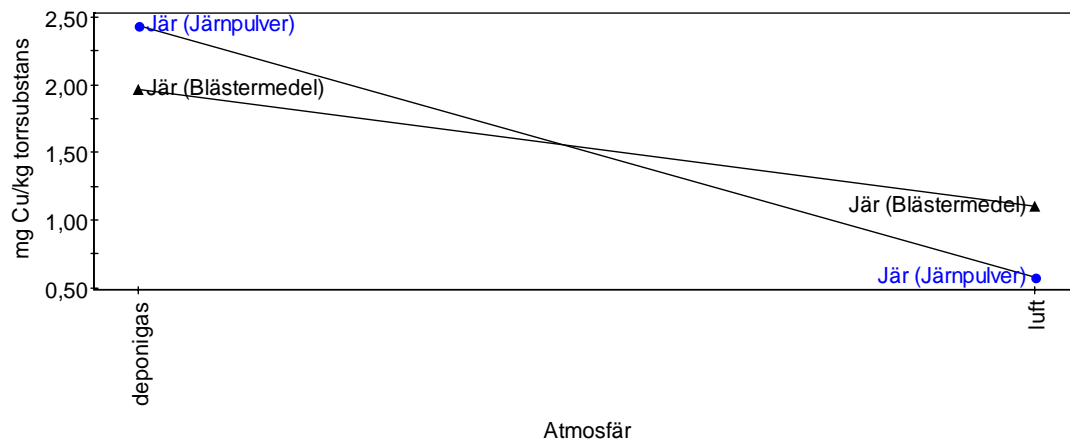
Figur 10 Utlakning av koppar från obehandlad jord och jord behandlad med blästersand eller järnpulver och där atmosfären är luft eller deponigas. A=lakvätska A, B=lakvätska B, C=lakvätska C.

R^2 för modellen som beskriver utlakningen av koppar är 0,614 och Q^2 är 0,515. Föroreningsnivån i jorden och typen av atmosfär är de faktorer som har störst betydelse för utlakningen av koppar (figur 11). Deponigas som atmosfär ger en högre utlakning av koppar än vad luft som atmosfär ger.



Figur 11 Regressionskoefficienter för modell som beskriver utlakningen av koppar. Jär=typ av tillsatsmedel, Hal=halt tillsatsmedel, Jor=föroreningsnivå i jord, Atm=typ av atmosfär, Pro=provtyp.

Typen av tillsatsmedel har ingen egen signifikant inverkan på utlakningen av koppar, men interaktionen mellan typen av tillsatsmedel och atmosfär är signifikant för utlakningen. Med deponigas som atmosfär ger blästersanden en lägre utlakning av koppar än vad järnpulvret ger medan det omvända förhållandet råder med luft som atmosfär (figur 12).

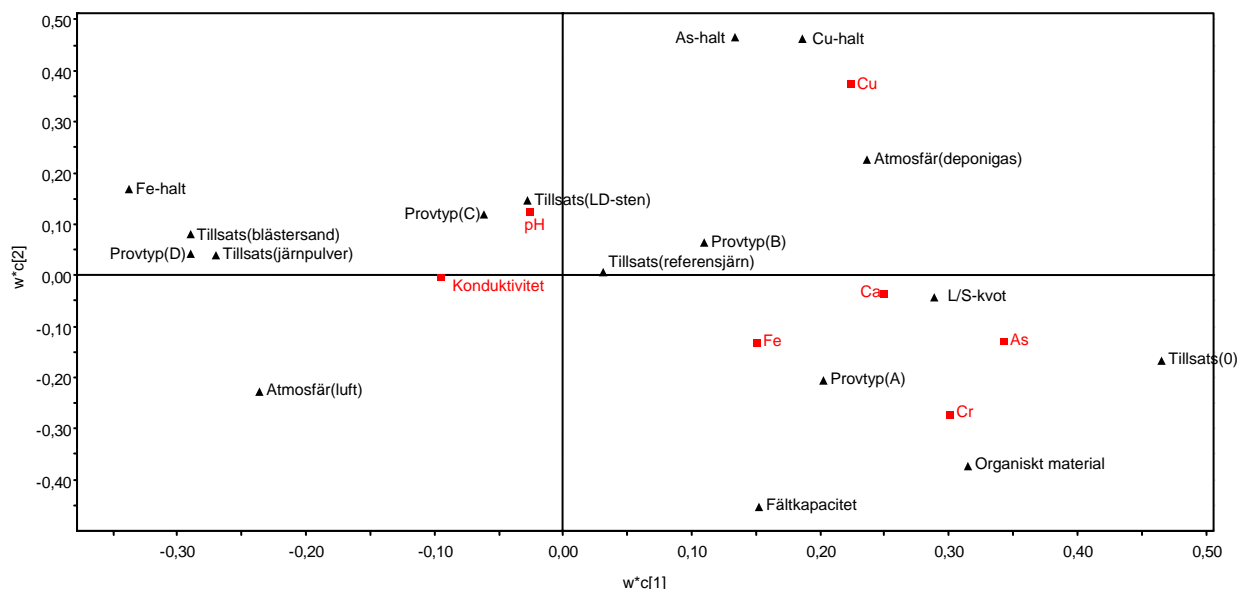


Figur 12 Interaktionseffekt mellan järnmaterial och atmosfär vid lakning av koppar med blästersand och järnpulver som tillsatsmedel. Jär=typ av tillsatsmedel.

6.3 Multivariat dataanalys

För att få en uppfattning om vilka enskilda faktorer som har det störst inflytandet på utlakningen av krom, koppar, arsenik, kalcium och järn samt inverkar på pH och konduktivitet i lakvattnet gjordes en utvärdering av samtliga analysresultat där även de kompletterande försöken som utförts vid avdelningen för avfallsteknik ingick. Utvärderingen gjordes med multivariat dataanalys med PLS (projection of latent structures by means of partial least squares) och med signifikansnivån 0,05.

Den faktor som har det största inflytandet på responserna är den som ligger längst bort från origo (figur 13). Faktorerna Tillsats(0) och Organiskt material innebär en hög utlakning av arsenik och krom medan faktorn Fe-halt ger en låg utlakning. En faktor som ligger nära en respons visar på ett samband mellan den faktorn och responsen. Till exempel ökar faktorn Atmosfär(deponigas) utlakningen av koppar och faktorn Tillsats (LD-sten) ökar pH i lakvattnet.



Figur 13 Spridningsdiagram som visar sambanden mellan faktorer (trianglar) och responser (fyrkanter). As-halt=arsenikhalt i jord, Cu-halt=kopparhalt i jord, Tillsats=typ av tillsatsmedel, Fe-halt=halt tillsatsmedel, Organiskt material=halt organiskt material i jord, Fältkapacitet=jordens fältkapacitet, Atmosfär=typ av atmosfär, Provtyp=typ av lakvätska, L/S-kvot=L/S-kvot vid lakning, pH=pH i lakvätska, Konduktivitet=konduktivitet i lakvätska, As=utlakad halt arsenik, Cr=utlakad halt krom, Cu=utlakad halt koppar, Fe=utlakad halt järn, Ca=utlakad halt kalcium.

7 DISKUSSION

7.1 Stabilisering och laktest

Syftet med de fastläggningsförsök och laktest som använts i studien har varit att försöka efterlikna de förhållanden som kan uppstå vid efterbehandling av förorenad jord i stor skala. Resultaten av försöken kan ge en uppfattning om vilka förutsättningar metoden har som efterbehandlingsmetod, men de kan även användas för att identifiera styrkor och svagheter i metoden. Resultaten av försöken kan också ge kunskaper om hur efterbehandling av förorenad mark ska styras för att den ska bli så effektiv som möjligt. En förorenad jord som grävs upp för att deponeras klassas som avfall och enligt EU-lagstiftning (1999/31/EC) är laktest en metod som ska användas för karaktärisering och klassificering av avfall som ska deponeras.

Det finns ett antal standardiserade laktest för karaktärisering av material. Syftet med laktest är att utröna vilken potential ett material har att släppa ifrån sig olika ämnen när det kommer i kontakt med en vätska. I den här studien har batchvisa laktest använts eftersom det är enkla test som är lätta att genomföra. En metod som i större utsträckning efterliknar naturliga förhållanden är kolonntest där materialet som ska lakas fylls i en kolonn, och där sedan lakvätska får perkolera genom materialet med ett nedåtgående flöde varefter lakvätskan samlas upp för analys. Nackdelen med kolonntest är att de är med tidskrävande och att det är stor risk att det bildas kanaler genom materialet varigenom huvuddelen av lakvätskan passerar, vilket i sin tur kan leda till en underskattning av utlakad mängd föroreningar. För att undvika kanalbildning kan lakningen istället ske med ett uppåtgående flöde genom kolonnen (Kumpiene, 2003).

Nollvärt järn (Fe^0) fungerar som en bra sorbent för arsenik vilket finns beskrivet i litteraturstudien (bilaga 1). En tänkbar reaktionsmekanism är att järnet oxideras av syret i flera steg till järn(oxid)hydroxider. Arseniken bildar sedan ytcomplex med järn(oxid)hydroxiderna. Fastläggningsmomentet bör alltid ske i en aerob miljö för att oxidationen av det metalliska järnet ska ske. Även metaller som krom och koppar adsorberas på järn(oxid)hydroxider.

I fastläggningsförsök i laboratorieskala under kontrollerade betingelser är en fastläggningsstid på två veckor tillräcklig för att ge en indikation på tillsatsmedlens sorptionseffekt på föroreningar i CCA-förorenad jord. Om metoden ska implementeras i stor skala är det dock nödvändigt att bedöma stabiliseringseffekten hos tillsatsmedlen i ett längre tidsperspektiv.

Molförhållandet mellan järn och arsenik bör inte understiga 2:1 för att stabilisering av arsenik ska vara effektiv (Moor et al., 2000). I den här studien har förhållanden upp till 10:1 använts beroende av jordens arsenikinnehåll. En hög halt av tillsatsmedel kan påverka jordens struktur. Den högsta tillsatsen LD-sten var 20 % av jordens torrsvikt vilket kan innebära att jorden påverkas så att den blir hårdare, mer kompakt och får en förändrad porositet. För blästersanden och järnpulvret var den högsta tillsatsen 2 % av jordens torrsvikt vilket inte bör påverka jordens struktur nämnvärt. Mängden tillsatsmedel är också en kostnadsfråga som bör vägas in vid val av lämplig halt.

Andelen vatten som användes i fastläggningsmomentet utgick från jordens fältkapacitet. Valet av en fältkapacitet på 50 % baserades på en liknande studie (Lundberg, 2004) där en fältkapacitet av 70 % använts. Den högre vattenhalten visade sig innebära problem med omblandningen av jorden då den tenderade att klumpade ihop sig på grund av det höga vatteninnehållet. Dessa problem uteblev vid 50 % fältkapacitet. Eventuellt skulle fältkapaciteten kunna sänkas ytterligare och ändå ge en tillräckligt gynnsam miljö för stabilisering av föroreningar.

Förhållandet mellan lakvatten och förorenad jord (L/S-kvot) i lakförsöken ska efterlikna den lakning som sker naturligt i marken under en viss tidsperiod, och som styrs av nederbörd och avdunstning. En L/S-kvot på 2 liter lakvatten per kilo torr jord motsvarar ungefär den lakning som sker genom ett en meter tjockt jordlager under en tidsperiod av 14 år och en L/S-kvot på 10 motsvarar en tidsperiod på ungefär 70 år om infiltrationen är 200 mm/år. Genom valet av olika L/S-kvoter i försöken kan den tas med i bedömningen av olika faktorer inverkar på utlakningen av föroreningar.

7.2 Tillsatsmedel

7.2.1 LD-sten

Resultaten från försöket med stabilisering av CCA-förorenad jord med LD-sten som tillsatsmedel visar på en ökad utlakning av föroreningar när LD-sten blandas in i jorden. Som framgår av den produktinformation som finns om LD-sten i bilaga 3 innehåller LD-stenen låga halter av As, Cr och Cu vilket bör innebära att halterna av föroreningar i lakvattnet inte härrör från materialet i sig.

LD-stenens innehåll av kalcium höjer pH i den behandlade jorden vilket är den troliga orsaken till den högre arsenikutlakningen i den behandlade jorden jämfört med både den obehandlade jorden och jorden behandlad med referensjärn. Arseniks rörlighet är pH-beroende och ökar med ökande pH på det sätt som beskrivs i litteraturstudien (bilaga 1). För Robertsforsjord 1 sjunker arsenikutlakningen med ökande halt av LD-sten i jorden. Jord 1 har ett högre initialt innehåll av arsenik än jord 2 och minskningen kan bero på att det sker en utfällning av arsenik som kalciumarsenat i jord 1 (bilaga 1). Utfällningen ökar troligen med ökande halt kalcium i blandningen och med ökande pH men sker endast för den jord som har ett högre arsenikinnehåll.

Även utlakningen av koppar och krom ökar vid tillsats av LD-sten. Krom bildar i oxiderad miljö och vid höga pH oxianjoner som är lösliga (McGrath, 1995). I reducerad miljö förekommer krom som stabila kromhydroxidföreningar. Det vanliga är att koppar faller ut som hydroxider vid $\text{pH} > 8$. Men koppar förekommer komplexbundet till både fast och löst organiskt material (OM) och lösligheten för OM ökar i alkaliska förhållanden (Baker och Senft, 1995). En ökad komplexbildning till löst OM kan vara en förklaring till den ökande rörligheten vid ökad halt LD-sten. I starkt alkaliska förhållanden ($\text{pH} > 10$) kan även koppars rörlighet öka genom bildning av OH^- -komplex (van der Sloot et al., 1997).

7.2.2 Blästersand och järnpulver

Resultaten från förstudien visar inte på någon tydlig skillnad i stabiliserande egenskaper mellan blästersanden och järnpulvret. Egenskaper hos materialen som kan inverka på stabiliseringen är skillnader i kornstorleken och materialens totala järninnehåll, vilket är högre för blästersanden (96,5 %) än för järnpulvret (92,2 %). Skillnaden i järninnehåll innebär att järnpulvret innehåller en högre andel av andra ämnen som kan inverka på stabiliseringen.

I den utökade studien ger inblandningen av tillsatsmedel i jorden en total minskning av utlakningen av samtliga föroreningar jämfört med utlakningen från obehandlad jord. Både arsenik, krom och koppar binder till järnoxid(hydroxid)föreningar men kan binda olika starkt och där någon förening kan prioriteras före de andra genom konkurrerande adsorption (bilaga 1). Rörligheten påverkas också av faktorer som pH, redoxförhållanden i jorden, organiskt material och mikroorganismer och där interaktioner mellan faktorerna är vanligt. För koppar har halten tillsatsmedel den lägsta signifikansnivån vilket tyder på ett sämre samband mellan halten tillsatsmedel och den utlakade mängden koppar.

Blästersand och järnpulver ger en minskad utlakning av arsenik och krom, både med luft och med deponigas som atmosfär, jämfört med utlakningen från obehandlad jord. Blästersanden ger en genomgående lägre utlakning av arsenik och krom även om regressionsmodellerna inte visar på någon signifikant skillnad mellan tillsatsmedlen. Vad skillnaden beror på är svårt att säga eftersom järnpulvrets finare kornstorlek borde gynna stabiliseringen i och med fler tillgängliga adsorptionsplatser. Interaktionen mellan järnmaterial och atmosfär i regressionsmodellen för koppar visar att det finns en signifikant skillnad mellan blästersanden och järnpulvret. Men resultaten är svåra att tolka och det går inte att generellt säga vilket tillsatsmedel som har de bästa egenskaperna för stabilisering av koppar.

7.3 Redoxförhållanden

I en jord- sediment- eller deponikropp sjunker syrenivån med djupet på grund av nedbrytning av organiskt material, med en sjunkande redoxpotential som följd. Stabiliseringen av föroreningar påverkas ofta av den redoxpotential som förekommer i jorden. För att försöka efterlikna de syreförhållanden som kan förekomma i en förorenad jord, antingen den ligger kvar på plats eller grävs upp och deponeras, skapades en atmosfär av metan och koldioxid i förhållandet 1:1 i en serie av provflaskor i den utökade studien. Gasblandningen är vanligt förekommande i deponier och bildas av bakterier vid nedbrytning av organiskt material samtidigt som syre förbrukas. Redoxpotentialen i provflaskorna uppmättes aldrig.

Vid prepareringen av flaskorna med deponigas skapades ett övertryck i flaskorna vilket inte var avsikten. Övertrycket av koldioxid i flaskorna kan ha resultera i en pH-sänkning i lakvattnet. Hur stor pH-sänkning som åstadkommit beror på koldioxidens tryck och av jordens buffrande egenskaper, men uppskattas till ungefär 1 pH-enhet.

Provtagningen av lakvattnet för analys gjordes dels före lakning och dels efter lakning i rotationsapparaten. Syftet var att se vilken effekt bearbetningen i rotationsapparaten har på utlakningen av föroreningar i förhållande till ostörda prover vilka kan liknas vid de förhållanden som råder i en deponikropp.

För att halterna av lösta element i flaskorna med deponigas, inte skulle påverkas av luftens syre vid filtreringen, användes sprutfilter för separeringen av lakvätskan från den fasta fasen. De föroreningar som genom reduceringen av järn(oxid)hydroxiderna i den anaeroba miljön blivit rörliga kan vid filtrering i öppen atmosfär adsorberas på järn(oxid)hydroxider igen varvid det kan ske en missvisning av den utlakning som sker i anaerob miljö. För jämförelsens skull provtogs även de flaskor som stått öppna mot atmosfären med sprutfilter. Genom att även separera lakvätskan från den fasta fasen med vakumfiltrering i öppen atmosfär gavs en bild av vilken betydelse filtreringsmetoden har för analysresultaten.

Regressionsmodellerna som togs fram visar att atmosfären är en signifikant faktor för utlakningen av både arsenik, krom och koppar från förorenad jord.

Modellen för arsenik tyder på att deponigas ger en högre utlakning av arsenik än vad luft ger för obehandlad jord. I behandlad jord är förhållandet tvärt om även om skillnaden inte är lika markant. Arseniken är mer lättlös i reducerad miljö eftersom de järnoxid(hydroxid)föreningar som den är bunden till kan reduceras och på så sätt släppa ifrån sig bunden arsenik (bilaga 1). Resultaten av arsenikutlakningen bör beaktas vid hanteringen av arsenikförorenade massor som deponeras, och där deponiklassen bestäms av laktest i öppen atmosfär. Det finns en risk att utlakningen av arsenik överskrider deponiklassens gränsvärden vid anaeroba förhållanden i deponierna. I flaskorna med deponigas kan en eventuell pH-sänkning i lakvattnet inverkat på utlakningen av arsenik eftersom arsenik har en lägre rörlighet vid låga pH än vid höga. Samtidigt ökar järnoxid(hydroxid)föreningarnas löslighet vid en pH-sänkning.

Luft som atmosfär ger en högre utlakning av krom än vad deponigas gör i både obehandlad och behandlad jord. I oxiderad miljö kan krom förekomma som Cr(VI). I

jord är den vanligaste formen Cr(III)hydroxider. Cr(III) är mindre rörlig och adsorberas starkare till partiklar än Cr(VI) (McGrath, 1995).

För obehandlad jord har koppar högre utlakning i reducerad miljö än i luft. Koppar kan binda till naturligt förekommande järn(oxid)hydroxider i jorden (Baker och Senft, 1995) vilka kan reduceras med deponigas som atmosfär, och därmed släpper ifrån sig koppar som blir mer rörlig. Om deponigasen bidragit till en pH-sänkning kan även den orsakat en ökad rörlighet hos koppar.

7.4 Lakvattenprovtagning

Regressionsmodellerna för arsenik och krom visar att provtagningsförfarandet av lakvattnet i lakförsöken är av mindre betydelse för resultatet av utlakningen. För arsenik är dock tendensen att utlakningen minskar efter lakning i rotationsapparaten.

För koppar däremot ökar utlakningen markant från den behandlade jorden när den lakas i rotationsapparaten jämfört med de ostörda proverna. Det kan få till följd att biotillgängligheten av koppar överskattas om standardmetoder används för kontroll av utlakningen av koppar från förorenad jord stabiliserad med järnhaltiga tillsatsmedel.

7.5 Utvärdering av MVDA

Av de faktorer som ingick i den multivariata dataanalysen är halten av järn den faktor som har störst betydelse för utlakningen av arsenik och krom, och där redoxförhållandet visar sig ha mindre inverkan på utlakningen. Det kan tolkas som att en stabilisering av den förorenade jorden är positiv för fastläggningen av arsenik och krom oberoende av redoxförhållande. Det bör då beaktas att fullständigt anaeroba förhållanden mest troligt inte uppnåtts under försöken.

Det framkommer även att den organiska halten i den förorenade jorden inverkar på utlakningen av arsenik och krom, och där en hög halt OM ökar utlakningen. Organiskt material kan bilda lösliga komplex med arsenik vilket ökar arsenikens rörlighet (Redman et al., 2002). Men organiskt material kan även fungera som ett reduktionsmedel (Balasoiu et al., 2001) som kan bidra till att As(V) reduceras till den mer rörliga As(III). Krom reduceras också av organiskt material där Cr(III) är mindre rörligt än Cr(VI). Men även Cr(III) kan bilda lösliga komplex med organiskt material (McGrath, 1995).

En annan faktor som har ett starkt samband med utlakningen av arsenik är L/S-kvoten, där en ökning av L/S-kvoten ökar utlakningen. Det stämmer också överens med resultaten från en liknande studie på CCA-förorenad jord utförd av Montesinos (2005).

För utlakningen av koppar visar den multivariata dataanalysen att den är starkt korrelerad till den förorenade jordens ursprungliga innehåll av föroreningar. Det finns även ett samband mellan redoxförhållandet och kopparutlakningen, där utlakningen av koppar ökar med sjunkande redoxpotential. Det är samma resultat som framkom i regressionsmodellen för koppar. Koppars löslighet ökar inte med sjunkande redoxpotential men det gör däremot de järn(oxid)hydroxider som koppar binder till. Det starka sambandet kan även härröra från den pH-sänkning som mest troligt förekom i flaskorna med deponigas.

I de försök som ingått i studien har inte pH varit en faktor som medvetet varierats utan de pH-värden som den multivariata dataanalysen grundar sig på är jordarnas naturliga pH-värden samt den naturliga inverkan som stabiliserings- och lakningsförsöken haft på pH. Det har inneburit små variationer i pH i alla försök utom de som utfördes med LD-sten, där kalkinnehållet i LD-stenen gav en kraftig höjning av pH. Den multivariata dataanalysen visar också att pH har den starkaste korrelationen till en tillsats av LD-sten och har en liten betydelse för utlakningen av föroreningar. Montesinos (2005) beskriver i en studie som behandlar stabilisering av CCA-förorenad jord och där pH i försöken varierades mellan 3, 5 och 8 att pH är den faktor som har det största inflytandet på utlakningen av krom och koppar.

7.6 Tillämpningar

Fördelen med att använda in situ-stabilisering som efterbehandlingsmetod av CCA-förorenad jord är att det är en relativt billig metod jämfört med andra efterbehandlingsmetoder, som till exempel uppgrävning och deponering eller jordtvätt. Vid sanering av förorenade områden skulle in situ-stabilisering kunna användas som ett komplement till andra saneringsmetoder där områden med de högsta föroreningshalterna, så kallade "hot-spots", saneras med konventionella metoder, medan in situ-stabilisering används på områden med låg till måttlig föroreningsgrad och där det inte föreligger någon risk för förorening av vattentäkter och ytvatten.

Utlakningen av arsenik från Buskhyttanjord 1 som stabiliserats med järnhaltiga tillsatsmedel överskrider endast vid ett tillfälle (0,63 mg As/kg torrs substans) den utlakning som är tillåten från ett avfall som kan läggas på en deponi för inert avfall (0,5 mg/kg torr jord vid L/S 10). Utlakningen av koppar och krom från Buskhyttanjord 1 motsvarar också nivåerna tillåtna för inert avfall.

Ett hinder mot etablering av metoden är dock att förorenade områden bedöms efter föroreningsinnehållet per kilo jord och inte efter föroreningarnas biotillgänglighet. I Naturvårdsverkets rapport *Generella riktvärden för förorenad mark* finns angivet ner till vilka nivåer ett förorenat område bör saneras för att negativa effekter för människa och miljö ska undvikas (SNV, 1997).

Om förorenade massor grävs upp klassas de som avfall och måste deponeras enligt EU-lagstiftningen. Men även vid deponering av CCA-förorenade massor kan stabilisering vara en användbar metod för att minska utlakningen av föroreningar och minska deponeringskostnaderna. En jord som före stabilisering klassas som farlig avfall kan efter stabilisering klassas som icke farligt avfall, vilket också var fallet med jorden för Buskhyttans impregneringsanläggning.

8 SLUTSATSER

Av de järnhaltiga tillsatsmedel som använts i studien visade sig LD-stenen inte vara lämplig för stabilisering av CCA-förorenad jord, då utlakningen av både arsenik, krom och koppar ökade vid en inblandning av LD-sten. Men LD-stenens höga kalkinnehåll kan vara till fördel inom andra användningsområden där pH-höjande egenskaper efterfrågas, som till exempel vid efterbehandling av surt gruvavfall.

Med en inblandning av 1 % blästersand eller järnpulver i den CCA-förorenade jorden minskade den totala utlakningen av både arsenik, krom och koppar i nämnd

storleksordning. För stabiliseringen av arsenik och krom visade sig blästersanden ha de bästa egenskaperna medan järnpulvret hade de bästa egenskaperna för stabiliseringen av koppar.

De redoxförhållanden som rådde i den förorenade jorden vid lakningsförsöken hade betydelse för utlakningen av föroreningar. Obehandlad CCA-förorenad jord gav en högre utlakning av både arsenik, krom och koppar i syrefattig miljö än i syrerik miljö. När jorden stabiliserades med blästersand eller järnpulver minskade utlakningen av arsenik och krom från jorden både i syrefattig och syrerik miljö.

Stabiliseringen av arsenik och krom påverkades förhållandevis lite av den mekaniska omblandningen i rotationsapparaten jämfört med stabiliseringen av koppar. Blästersanden eller järnpulvret minskade utlakningen av koppar från ostörda prover. Men när proverna blandades ökade utlakningen, vilket tyder på att stabiliseringen av koppar är instabil och att kopparen lätt blir rörlig igen vid mekanisk omblandning.

Även om det finns skillnader i elementhalterna i lakvattnet beroende av om lakvattnet separerats från den fasta fasen med sprutfilter eller genom vakuumfiltrering i öppen atmosfär tyder inte resultaten på att de lösta elementen nämnvärt påverkas av luftens syre vid filtreringen. Men vid laktest som utförs under låga redoxförhållanden rekommenderas ändå att använda sprutfilter vid provtagningen av lakvattnet. Allt för att hålla en konstant låg syrenivå genom hela provbehandlingen.

Det är många faktorer som inverkar på utlakningen av föroreningar och där faktorerna ofta integrerar med varandra. De här försöken visade att den viktigaste faktorn för att minska utlakningen av arsenik och krom var att tillsätta järnhaltiga tillsatsmedel. Och där andra faktorer som en hög organisk halt och en hög L/S-kvot ökade utlakningen mer än vad syrenivån vid lakningen gjorde. Den faktor som hade den största betydelsen för utlakningen av koppar i de här försöken var vilken typ av atmosfär som användes i lakförsöken där en låg redoxpotential gav en hög utlakning av koppar.

Standardiserade laktester kan vara för enkla för att bedöma vilken utlakning som kommer att ske från en förorenad jord eftersom utlakningen påverkas av så många faktorer som de standardiserade testerna inte tar hänsyn till. Resultaten från utlakningen av föroreningar från den obehandlad jorden tyder på att de laktest som används för klassificering av avfall kan vara mindre lämpliga för CCA-förorenad jord, eftersom utlakningen av föroreningar var högre under syrefattiga förhållanden än under syrerika förhållanden. Det finns en risk att CCA-förorenad jord som ska deponeras läggs i en deponi med för låg skyddsklass.

Halterna av utlakade ämnen från den CCA-förorenade jorden efter stabiliseringen motsvarar de nivåer som är tillåtna för avfall som klassas som icke farligt avfall. Innan stabiliseringen låg halten av utlakade ämnen från den förorenade jorden på den nivå som är tillåten för en deponi för farligt avfall. Om stabilisering används som en ex situ-metod, som förbehandling innan deponering, kan avfallens farlighet klassas ner och deponikostnaderna sänkas. Eftersom det inte gick att uppnå fullständigt anaeroba förhållanden vid försöken är det viktigt att undersöka utlakningen av föroreningar från stabiliserad jord under de verkliga förhållanden som kan förekomma i en anaerob deponi.

Stabilisering av CCA-förorenad jord med järnhaltiga tillsatsmedel har potential att utvecklas till en användbar efterbehandlingsmetod av förorenad jord. Men för att metoden ska kunna etableras måste bedömningen av förorenade områden förändras så att den görs utifrån spridningsförutsättningar för föroreningarna och den för biota tillgängliga halten föroreningar, och inte som nu efter den totala halten föroreningar i jorden. På så sätt skulle kostnaderna för efterbehandlingen av förorenade områden kunna minskas och stå i rimlig proportion till de risker de utgör för miljön.

9 REFERENSER

Baker, D.E., Senft, J.P. (1995) Copper. Alloway, B.J. *Heavy metals in soil*. Glasgow Blackie Academic and Professional, ISBN 0 7514 0198 6.

Balasoiu, C.F., Zagury, G.J., Deschênes, L. (2001) Partitioning and speciation of chromium, copper and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *The Science of the Total Environment* 280(1-3): 239-255.

Carlbom, C.J. (2003) *Förorenade områden. Träimpregneringsbranschen*. Länsstyrelsen i Stockholms län, Rapport 2003:08, Stockholm, ISBN 91-7281-086-6.

Council of the European Union (2002) Legislative acts and other instruments. *Council Decision establishing criteria and procedures for the acceptans of waste and landfills pursuant to Article 16 and Annex II of Directive 1999/31/EC*.

Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneth-Wold, N., Wold, S. (2001) *Multi-and megavariate data analysis. Principles and applications*. Umeå, Umetrics, ISBN 91-973730-1-X.

Kumpiene, J., (2003) *Role of soil organic matter in the immobilisation of metals: Treatment of leachate from MSWI bottom ashes*. Department of Environmental Engineering, Division of Waste science and technology, Luleå University of Technology, Licentiate thesis, 2003:62, ISSN 1402-1757.

Lundberg, E. (2004) *Stabilisation of CCA-contaminated soil. Assesment of amendmets for immobilization of chromate cupper arsenate (CCA)*. Division of Waste Science & Technology, Luleå University of Technology, Master's thesis, 2004:303 CIV.

McGrath, S.P. (1995) Chromium and Nickel. Alloway, B. J., *Heavy metals in soil*. Glasgow, Blackie Academic and Professional, ISBN 0 7514 0198 6.

Montesinos, I.C. (2005) *Stability assesment of iron treated CCA contaminated soil*. Division of Waste Science & Technology, Luleå University of Technology, Master's thesis, 2004:096 CIV.

Moor, T.J., Rightmire, C.M., Vempati, R K. (2000) Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution. *Soil & Sediment Contamination* 9(4): 375-405.

NT ENVIR 005 (1998) Solid waste, granular inorganic material: Complians batch leaching test. Nordtest Espoo. Finland.

Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D. (2002) Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology* 36(13): 2889-2896.

Shinner, F., Öhlinger, R., Kandeler, E., Margesin, R. (1996) *Methods in soil biology*. Heidelberg, Springer-Verlag Berlin, ISBN 3-540-59055-2.

SNV (1993) *Åtgärdsteknik: metoder för efterbehandling och sanering av förorenad mark*. Solna, Naturvårdsverket, Rapport 4232, ISBN 91-620-4232-7.

SNV (1997) *Generella riktvärden för förorenad mark*. Stockholm, Naturvårdsverket, Rapport 4638, ISBN 91-620-4638-1.

SNV (1999) *Vägledning för efterbehandling vid träsdyddsanläggningar*. Stockholm, Naturvårdsverket, Rapport 4963, ISBN 91-620-4963-1.

SNV (2002) *Metodik för inventering av förorenade områden*. Stockholm, Naturvårdsverket, Rapport 4918, ISBN 91-620-4918-6.

SNV (2003) *Förslag till delmål för efterbehandling av förorenade områden 2005-2010. Redovisning av regeringsuppdrag*. Stockholm, Naturvårdsverket, URL: <http://www.naturvardsverket.se/dokument/teknik/sanering/sanerdok/pdf/handkort.pdf> (2005-12-12).

van der Sloot, H.A., Heasman, L., Quevauviller, Ph. (1997) Harmonization of leaching/extraction test. *Elsevier*, Amsterdam p. 281.

Svensk standard (1981) *Vattenundersökningar - bestämning av torrs substans och glödgningsrest i vatten, slam och sediment*. SS 02 81 13, Sveriges standardiseringskommission, Stockholm, Sverige.

LITTERATURSTUDIE

SAMMANFATTNING

I Sverige beräknas det finnas ungefär 40 000 förorenade områden varifrån föroreningar kan spridas i miljön. I miljömålet "Giftfri miljö" som Sveriges riksdag tagit fram står det att alla förorenade områden ska vara åtgärdade inom en generation. Men arbetet med efterbehandling är komplicerat och kostsamt och kommer att ta längre tid än beräknat. I miljöbalken regleras ansvarsfrågan och det är den som orsakat föroreningen som bär ansvaret för efterbehandlingen medan det är Naturvårdsverket som har det övergripande ansvaret för efterbehandlingsarbetet.

För att kunna göra en bedömning av miljöpåverkan och beslut om lämplig efterbehandlingsmetod av ett förorenat område är det nödvändigt med kunskaper om föroreningars spridning, fastläggning, omvandling och nedbrytning, vilka skiljer sig åt för olika typer av föroreningar beroende på föroreningarnas kemiska och fysikaliska egenskaper. Efterbehandlingsmetoderna för förorenad jord kan delas in i fysikaliska och kemiska metoder, termiska metoder och biologiska metoder. De kan även delas in i ex situ- och in situ-metoder. För att sänka kostnaderna för efterbehandling kan kemisk stabilisering eller in situ-immobilisering vara ett alternativ till de mer konventionella efterbehandlingsmetoderna. Syftet med metoden är att minska föroreningarnas spridning och biotillgänglighet genom tillsats av ett stabiliseringsmedel till jorden. När den kemiska stabiliseringen kombineras med växter kallas metoden för fytostabilisering. Metoden kan tillämpas för stabilisering av bland annat tungmetaller som arsenik, bly, koppar, krom och zink.

Järn(oxid)hydroxider har visat sig ha stor effekt för stabilisering av arsenik. Arsenik är ett grundämne som finns naturligt i miljön och alla organismer exponeras genom mat, luft, vatten och jord. Arsenik i miljön kan även ha antropogent ursprung från bekämpningsmedel och från impregnering av trävaror med så kallade CCA-medel. Arsenik är mycket giftigt och kan orsaka invärtes skador och cancer och höga halter i vattentäkter är ett stort problem i många länder. Arsenik räknas som en halvmetall som bildar oxianjoner med oxidationstalen +3 och +5. Den lösta arsenikkoncentrationen i jorden påverkas av fastläggningsprocesser som utfällning i arsenikhaltiga mineral och sorption till järn- och aluminiumhydroxider och lermineral. Järn(oxid)hydroxider är en av de sorbenter som har störst betydelse för kontrollen av arseniks rörlighet i jord. Men stabiliseringen kan påverkas av förändrade pH- och redoxförhållanden i jorden och med att arsenikens rörlighet ökar vid förhöjda pH-värden och där en sänkning av redox kan gynna reduktiv upplösning av järn(oxid)hydroxiden. I jorden finns mikroorganismer som kan oxidera och reducera både arsenik och järn(oxid)hydroxid. Andra faktorer som inverkar på stabiliseringen är konkurrerande sorption och organiskt material.

Studien visar på att det är många aspekter att ta hänsyn till vid efterbehandling av förorenade områden. För att minska efterbehandlingskostnaderna kan in situ-stabilisering vara en användbar metod för stabilisering av arsenik vid låga föroreningsnivåer. Problemet med metoden är att den inte kan anses ge en långsiktig stabilisering, eftersom de biogeokemiska förutsättningarna förändras hela tiden, vilket måste anses som nödvändigt i och med arsenikens höga giftighet.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	INLEDNING.....	5
1.1	Miljö kvalitetsmål.....	5
1.2	Lagstiftning.....	6
1.3	Organisation.....	6
1.4	Förorenade områden.....	7
1.4.1	Historik.....	7
1.4.2	Bransch kartläggning.....	8
1.4.3	Riskbedömning av förorenade områden.....	9
2	SYFTE OCH DISPOSITION.....	9
3	FÖRORENINGSSPRIDNING.....	9
3.1	Transportprocesser.....	10
3.1.1	Transport med strömmande vatten.....	10
3.1.2	Densitetsstyrd transport.....	10
3.1.3	Dispersion.....	11
3.1.4	Diffusion.....	11
3.1.5	Förångning och gastransport.....	11
3.1.6	Transport som separat fas.....	11
3.1.7	Kolloidtransport.....	11
3.1.8	Erosion.....	11
3.1.9	Biologiska transportprocesser.....	11
3.2	Fastläggningsprocesser.....	12
3.2.1	Sorption.....	12
3.2.2	Utfällning.....	12
3.2.3	Komplexbildning.....	13
3.3	Inverkande faktorer.....	13
3.3.1	Löslighet.....	13
3.3.2	Vitreringsprocesser.....	13
3.3.3	Kinetik.....	13
3.3.4	Oxidation/reduktion.....	14
3.3.5	Organiskt material.....	14
3.4	Nedbrytning av organiska föroreningar.....	14
3.4.1	Biologisk nedbrytning.....	14
3.4.2	Hydrolys.....	14
3.4.3	Fotolys.....	14
4	EFTERBEHANDLINGSMETODER.....	15
4.1	Fysikaliska och kemiska metoder.....	15
4.1.1	Jordtvätt.....	15
4.1.2	Elektrokinetik.....	16
4.1.3	In-situ vakuumextraktion.....	16
4.1.4	Inneslutning.....	16
4.1.5	Solidifiering och stabilisering (S/S).....	17
4.2	Termiska metoder.....	17
4.2.1	Förbränning.....	17
4.2.2	Termisk avdrivning.....	18
4.2.3	In situ-vitrifiering.....	18
4.3	Biologiska metoder.....	18
4.3.1	Kompostering och bioslurryreaktor.....	18
4.3.2	In situ bioventilering.....	19
5	STABILISERING SOM EFTERBEHANDLINGSMETOD.....	19
5.1	in situ-immobilisering.....	19
5.1.1	fyto stabilisering.....	20
5.2	Stabilisering av tungmetaller.....	20
5.2.1	Arsenik.....	20

Stabilisering av CCA-förorenad jord med järnhaltiga tillsatsmedel
Bilaga 1, Litteraturstudie

5.2.2	Bly	21
5.2.3	Koppar	21
5.2.4	Krom.....	21
5.2.5	Zink.....	22
6	STABILISERING AV ARSENIK MED JÄRN.....	22
6.1	Arsenik i miljön	22
6.1.1	Naturligt ursprung	22
6.1.2	Antropogent ursprung	22
6.1.3	Krombaserade träskyddsmedel	23
6.1.4	Hälso- och miljörisker.....	23
6.2	Arseniks kemi i jord.....	24
6.2.1	Kemisk jämvikt	24
6.2.2	Kemisk likhet med fosfor	26
6.2.3	Fastläggningsprocesser	26
6.3	Inverkande faktorer	29
6.3.1	Oxidation/reduktion	29
6.3.2	Konkurrerande sorption.....	30
6.3.3	Organiskt material	31
7	DISKUSSION OCH SLUTSATSER.....	31
7.1	Efterbehandling av förorenade områden	31
7.2	Stabilisering av arsenik med järn	32
8	REFERENSER	33

1 INLEDNING

Med förorenade områden menas markområden, grundvatten eller sediment som genom lokala utsläpp fått påtagligt högre föroreningshalter än omgivningen (SNV, 2002).

Det totala antalet områden med misstänkt förorening i Sverige är ca 40 000, (SNV, 2003a) och Naturvårdsverkets uppskattning är att ca 80 % av de förorenade områdena i Sverige är identifierade (SNV, 2005). Som en internationell jämförelse kan nämnas att antalet platser som behöver saneras eller undersökas närmare uppskattas i USA till 600 000, i Tyskland till 240 000, i Nederländerna till 110 000 och i Danmark till 37 000, (SNV, 2003b). Föroreningar från förorenade områdena kan sprids till den närliggande miljön och vara skadliga både för människan och den ekologiska miljön.

1.1 Miljökvalitetsmål

I april 1999 fattade Sveriges riksdag beslut om de femton miljökvalitetsmål som ska uppnås inom en generation, och som ligger till grund för svensk miljöpolitik. Förorenade områden ligger under miljökvalitetsmålet ”Giftfri miljö” som lyder på följande sätt: *Miljön ska vara fri från ämnen och metaller som skapats i eller utvunnits av samhället och som kan hota människors hälsa eller den biologiska mångfalden*

I november 2001 tog riksdagen fram delmål för förorenade områden som skulle vara uppfyllda senast 2005. Delmålen löd:

- Alla förorenade områden ska vara identifierade.
- Vid minst 100 av de mest prioriterade objekten skall efterbehandling ha påbörjats.
- Minst 50 av dessa ska dessutom vara åtgärdade.

Miljökvalitetsmålet innebär att när efterbehandlingen av ett förorenat område avslutats ska halterna av miljöfarliga ämnen vara så låg att de inte påverkar människors hälsa eller miljö. Områden som utgör en mycket stor risk eller stor risk för människors hälsa och miljö ska vara åtgärdade inom en generation (SNV, 2003a).

I Sverige är det Naturvårdsverket som står för den centrala samordningen och den övergripande planeringen och prioriteringen av efterbehandlingsarbetet (SNV, 1995a). Naturvårdsverkets bedömning är att alla förorenade områden kommer att vara identifierade till 2005, men att delmålen för påbörjade och avslutade objekt inte kommer att uppnås. En orsak är att efterbehandling av förorenade områden både är komplicerat, tidskrävande och dyrt. Det är därför inte realistiskt att alla områden som innebär en mycket stor risk eller stor risk för människors hälsa och miljö är åtgärdade inom en generation.

Naturvårdsverket har nu tagit fram förslag på nya delmål som ska gälla mellan 2005 och 2010. Målen sätts utifrån det tidsperspektivet att det kommer att ta lång tid innan problemet med förorenade områden är löst. De nya målen lyder:

- Åtgärder ska under perioden 2005-2010 ha genomförts vid så stor andel av de prioriterade förorenade områdena att miljöproblemet i sin helhet i huvudsak lösts inom 45 år.

- Till utgången av 2010 ska 130 prioriterade områden ha åtgärdats av ansvarig eller av samhället.
- Bland dessa ska samtliga områden som innebär akuta risker vid direktexponering och sådana områden som idag, eller inom en nära framtid, hotar betydelsefulla vattentäkter eller värdefulla naturområden vara utredda och vid behov åtgärdade vid utgången av 2010.
- Åtgärder ska vidtas så att samhället inte behöver ta ansvar för mark som förorenas i framtiden (SNV 2003a).

Statens kostnader för efterbehandling av förorenade områden har hittills varit ca 2 miljarder kr och uppskattningsvis kommer det att krävas ytterligare 45 miljarder kr för att åtgärda de mest angelägna områdena. Antalet objekt där sanering pågår eller har avslutats är 53, och antalet pågående undersökningar med statliga bidrag är ca 220 år 2005 (SNV, 2005).

1.2 Lagstiftning

I miljöbalken (SFS 1998:808) finns regler som gäller för förorenade områden. I kapitel 2 finns de allmänna hänsynsreglerna för miljön och i kapitel 10 finns regler om förorenade områden.

Föreskrifterna i kapitel 10 gäller för mark och vattenområden samt byggnader och anläggningar som är så förorenade att de kan medföra skada eller olägenhet för människors hälsa eller miljön. I föreskrifterna regleras ansvarsfrågan och det är den som bedriver eller har bedrivit den verksamhet som orsakat föroreningen som är ansvarig för utredning och efterbehandling (SNV, 2003c).

Om verksamhetsutövaren inte kan utföra eller bekosta saneringen är det den som köpt den förorenade fastigheten, om köparen kände till eller borde känt till att fastigheten var förorenad, som har ansvaret (SNV, 2003b).

Men krav på utförande eller bekostande av efterbehandlingsåtgärder för att motverka skador eller olägenheter för hälsa och miljö kan endast ställas i skäligen omfattning. Vilka åtgärder som kan anses skäliga beror på hur lång tid som förflutit sedan föroreningen ägt rum, vilken skyldighet den ansvarige har för att förhindra framtida skador och övriga omständigheter. Dessutom är det bara om den förorenande verksamheten har bedrivits efter den efter 30 juni 1969 som verksamhetsutövaren har ett ansvar (SNV, 2003c).

För de fall där det inte går att hitta någon som är ansvarig för föroreningen av ett område eller där skälighetsavvägningen inneburit ett minskat ansvar för verksamhetsutövaren är det staten i samverkan med kommunen som får stå för efterbehandlingen. Det kan få till följd att för sannolikt mer än hälften av de förorenade objekten i Sverige är det staten som får stå för undersöknings- och saneringskostnaderna (SNV, 2003b).

1.3 Organisation

Det är Naturvårdsverket som har det övergripande ansvaret för samordning, planering och prioriteringar av efterbehandlingsarbetet (SNV, 1995a). De svarar även för

fördelningen av medel för undersökning, inventering och efterbehandling av förorenade områden. Arbetet sker i samarbete med länsstyrelser och kommuner.

Det finns även branscher som på eget initiativ genomför inventering och efterbehandling av föroreningsobjekt. Spimfab (Svenska Petroleuminstitutets Miljösaneringsfond AB) inventerar och sanerar bensinstationer nedlagda mellan 1 juli 1969 och 31 december 1994 (SNV, 2003b). Även försvarsmakten och Banverket genomför inventeringar av förorenade områden.

1.4 Förorenade områden

1.4.1 Historik

Sveriges industrihistoria sträcker sig tillbaka till mitten av 1700-talet (SNV, 2002). Från gruvbrytningen finns det lämningar betydligt längre bakåt i tiden (SNV, 1995a). Det stora genombrottet för industrialismen kom inte förrän på 1890-talet.

De första industrierna var små och låg vanligtvis på landsbygden eller branschvis i utkanten av städerna. De var ofta placerade vid vattendrag som många gånger blev starkt förorenade (SNV, 2002). Processer och tekniker som användes var i de flesta fall primitiva med öppna system och kunskaper om olika ämnens hälso- och miljöeffekter saknades.

Innan miljöskyddslagen kom till 1969 förekom nästan ingen rening av utsläpp till luft och vatten. Flytande restprodukter släpptes för det mesta ut direkt i vattendragen eller infiltrerades i marken. Avfall användes som fyllnadsmaterial för att utöka industritomten eller lades upp på närmaste fria yta utan vare sig bottentätning eller toptäckning (SNV, 1995b).

Även kemikaliehantering och användningen av kemikalier har förändrats med tiden. Samma typ av bransch kan ha använt olika typer av kemikalier som hanterats på olika sätt för att framställa samma produkter. Nya kemikalier kan inte förväntas finnas inom gamla industrianläggningar och analyser i undersökningar måste anpassas där efter (SNV, 2002).

De högsta föroreningshalterna inom ett industriområde påträffas ofta i direkt anslutning till lagringsplatser eller vid in- och utlastningsstationer. Mycket av föroreningsspridningen har uppkommit genom spill eller läckage från tankar och rörledningar, men det har även förekommit att kemikalier och restprodukter dumpats för att på så sätt bli av med dem (SNV, 2002).

Spridningen av föroreningar från ett förorenat område sker med grundvatten, ytvatten, damm eller genom gasavgång (SNV, 1993) varvid människor, djur och växter kan exponeras för dem. Föroreningar kan komma i dagen vid förändrad markanvändning och exploatering av förorenad mark kan öka spridningen hos föroreningar som legat relativt stilla (SNV; 2003b). Det finns fall där gammal industrimark använts för bebyggelse utan att marken undersökts eller sanerats innan och där gasformiga föroreningar sedan trängt in i hus och kontorslokaler. Föroreningar kan också visa sig genom förhöjda halter i vattentäkter eller genom reproduktionsstörningar hos fisk (SNV, 1995b).

1.4.2 Branschkartläggning

1992-1994 genomförde Naturvårdsverket i samarbete med länsstyrelserna en branschkartläggning (BKL) av industrier och verksamheter för att identifiera potentiella föroreningsobjekt och få en överblick över efterbehandlingsbehovet i landet. Branscherna delades in i fyra riskklasser utifrån hur allvarliga effekter på hälsa och miljö som kan förväntas uppkomma samt hur stor sannolikheten är för att det inträffar (SNV, 2002). De branscher som återfinns i den högsta riskklassen (riskklass 1) är sulfidmalmsgruvor, järn- och stålverksamheter, primära metallverk, ferrolegeringsverk, kloralkaliindustri, massa- och pappersindustri och övrig oorganiska kemisk industri (SNV, 1995a).

Varje bransch har sina typiska föroreningar som är kopplade till verksamheten som bedrivs eller har bedrivits. I tabell 1 finns branscher med branschtypiska föroreningar sammanställda.

Tabell 1 Branscher och deras branschtypiska föroreningar (SNV, 2002).

Bransch	Förorening
Gruvor och upplag	Metaller, cyanider, aromater och olja
Metallverk	Metaller, flourider, cyanider, klorerade och icke-klorerade lösningsmedel, fenoler, PAH och PCB
Akkumulatorindustri	Bly, kadmium, nickel
Verkstadsindustri	Metaller, oljor, färgrester
Elektroteknisk industri	Metaller, aromater, klorerade och icke-klorerade lösningsmedel och PCB
Kloralkaliindustri	Kvicksilver, dioxin
Gasverk	PAH, aromater, fenoler och cyanider
Oljedepåer	Metaller, organiska föreningar, vinylklorid, oljor
Garverier	Krom, kvicksilver och hydrokarbonater
Massa- och pappersindustri	Kvicksilver, tungmetaller, organiska klorföreningar, PCB
Träimpregnering	Krom, koppar, arsenik och kreosot
Sågverk	Pentaklorfenol, kvicksilver, flourider, oxinkoppar, azoler, acetater
Bilvårdsanläggningar	Olja, aromater, tungmetaller, PAH, klorerade lösningsmedel och glykoler
Bilskrot och skrothandel	Olja, tungmetaller, aromater, klorerade lösningsmedel, glykoler, PAH och PCB
Kommunala avfallsdeponier	Tungmetaller, klorerade och icke-klorerade lösningsmedel, klorerade hydrokarboner, fenoler, olja och näringsalter

Naturvårdsverket har även gjort en sammanställning över ämnen och ämnesgrupper som ofta förekommer inom förorenade områden. Föroreningarna har delats in i fyra nivåer: låg, måttlig, hög och mycket hög hälso- och miljöfarlighet. De föroreningar som har mycket hög farlighet är arsenik, bly, kadmium, kvicksilver, krom(IV), natrium (metall), bensen, cyanid, kreosot, stenkolstjära, PAH, dioxiner, klorbensener,

klorfenoler, klorerade lösningsmedel, organiska klorföreningar, PCB, tetrakloretylen, trikloretan, trikloretylen och bekämpningsmedel (SNV, 2002).

1.4.3 Riskbedömning av förorenade områden

Efter branschkartläggningen har Naturvårdsverket utvecklat en metod för att utföra riskbedömningar av förorenade områden med rimlig säkerhet, den så kallade MIFO-modellen. Metoden finns beskriven i Naturvårdsverkets rapport: Metodik för inventering av förorenade områden (SNV, 2002). Metoden ska vara ett hjälpmedel för att kunna göra en samlad bedömning av de risker för människa och miljö ett förorenat område kan ge upphov till.

Riskklassningen utgår från en sammanvägning av föroreningarnas farlighet, föroreningsnivån, spridningsförutsättningar och objektets känslighet/skyddsvärde. Utifrån resultaten av bedömningen delas de förorenade objekten in i fyra riskklasser där klass 1 innebär mycket stor risk, klass 2 stor risk, klass 3 måttlig risk och klass 4 liten risk.

Genom att använda en enhetlig metodik vid bedömningen av förorenade områden finns det möjlighet att jämföra objekt i samband med prioriteringen av efterbehandlingsarbetet.

2 SYFTE OCH DISPOSITION

Syftet med den här litteraturstudien kan delas in i fyra delar.

Del ett ska klargöra på vilka sätt organiska och oorganiska föroreningar kan spridas i mark och vilka processer som verkar vid spridning och omvandling av föroreningar.

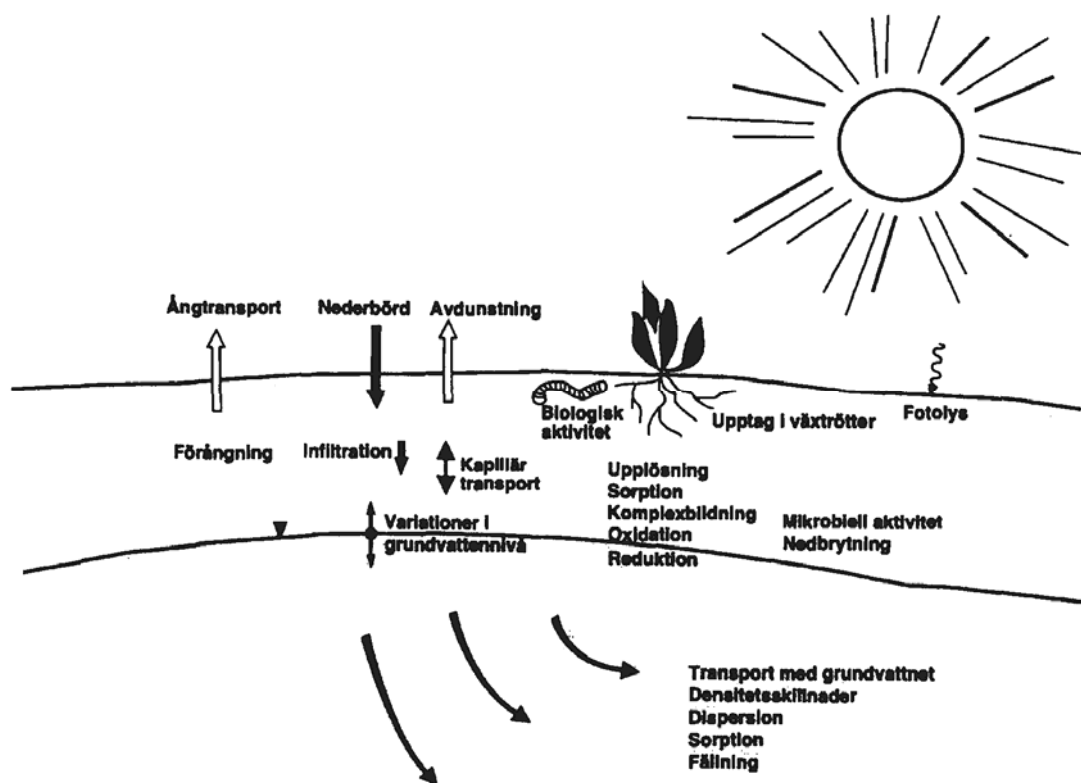
Del två ska ge en överblick över de efterbehandlingsmetoder för förorenade massor som finns tillgängliga idag.

Del tre ger en fördjupning i stabilisering som efterbehandlingsmetod.

Del fyra ska slutligen ge en fördjupning i de biogeokemiska reaktioner som har betydelse för arseniks kretslopp i jord samt redogöra för förutsättningarna att stabilisera arsenik i förorenad mark med järnbaserade tillsatsmedel.

3 FÖRORENINGSSPRIDNING

För att kunna göra en riskanalys av miljöpåverkan från förorenad mark och bedömning av lämplig efterbehandlingsmetod är kunskaper om föroreningars spridning, fastläggning, omvandling och nedbrytning av stor vikt. Föroreningar som finns i marken kan påverkas av både kemiska, fysikaliska och biologiska processer. Omvandlingsprocesser kan öka föroreningars rörlighet och därmed också deras spridning. Figur 1 ger en översiktlig bild över de processer som inverkar på föroreningar i ett förorenat markområde.



Figur 1 Markprocesser av betydelse för föroreningar (SNV, 1996).

3.1 Transportprocesser

Transportprocesser är processer som bidrar till föroreningars spridning och kan indelas efter fysikaliska och kemiska fenomen. Spridningen är ofta komplex och processerna samverkar med varandra. Nedan följer en kort beskrivning av transportprocesser i mark (SNV, 1996).

3.1.1 Transport med strömmande vatten

Den transportprocess som har störst betydelse för spridningen av föroreningar är transporten av lösta föroreningar i strömmande vatten. Omfattningen av spridningen bestäms av föroreningens koncentration och vattenflödet. I den omättade zonen är vattentransporten vertikal. Vid nederbörd är den nedåtriktad och vid avdunstning, evapotranspiration, från markyta och växter är den uppåtriktad. I den mättade zonen transporteras föroreningar med grundvattnet. Grundvattnets hastighet beror av den hydrauliska gradienten samt jordartens hydrauliska konduktivitet och porositet (SNV, 1996).

3.1.2 Densitetsstyrd transport

Om koncentrationen av en förorening löst i vatten är hög kan det förorenade vattnet ha en betydligt högre densitet än grundvattnet. Densitetskillnaden gör att föroreningen sjunker ner i den grundvattenmättade zonen tills den späts ut eller stött på tätare jordlager (SNV, 1996).

3.1.3 Dispersion

Dispersion betyder spridning och används som ett samlingsbegrepp för hur lösta ämnen sprids i strömmande vatten. Dispersion uppkommer när föroreningar tar olika vägar med olika transporttid genom ett material eller när det uppstår en hastighetsgradient inom den enskilda transportvägen. Diffusion bidrar också till dispersionen (SNV, 1996).

3.1.4 Diffusion

Stora koncentrationsskillnader av ett ämne leder till spridning från hög koncentration till låg koncentration. Spridningen beror av molekylernas värmerörelser och benämns diffusion. Diffusionen har betydelse som spridningsprocess vid låga vattenhastigheter vilket kan förekomma i täta material som lera, och kan där vara den dominerande processen. I den omättade zonen inverkar även vattenmättnadsgraden på diffusionen. En lägre vattenmättnadsgrad ger en lägre diffusion (SNV, 1996).

3.1.5 Förångning och gastransport

För ämnen med högt ångtryck eller låg löslighet är övergången från vätska till gas en viktig process. Ämnen som lätt förångas är flyktiga organiska föreningar men även kvicksilver kan förångas. Förångningen påverkas av fördelningen av föroreningen mellan fast fas-löst fas och löst fas- gasfas (SNV, 1996). Ångorna eller gaserna kan sedan avgå till omgivande luft. Transporten sker genom diffusion i luftfyllda porer eller genom luftflöden i marken orsakade av vind, variationer i lufttryck och temperaturskillnader (SNV, 1996).

3.1.6 Transport som separat fas

Vätskor som inte är blandbara med vatten kan förekomma som en separat fas i marken vid tillräckligt stora mängder. Organiska vätskor med en lägre densitet än vatten lägger sig i ett skikt ovanpå grundvattenytan. Spridningen bestäms sedan av grundvattenytans lutning. Den horisontella spridningen gör att föroreningen sprids över ett stort område. Vätskor med en högre densitet än vatten sjunker ner genom den mättade zonen tills de når ett tätare lager som lera eller berg. När föroreningen når ett lågpermeabelt skikt kan den länka av och följa skiktets lutning (SNV, 1996).

3.1.7 Kolloidtransport

Föroreningar kan fastläggas på kolloider och sedan transporteras med kolloiderna i strömmande vatten. Detta kan öka rörligheten hos föroreningar som har låg löslighet i vatten (SNV, 1996).

3.1.8 Erosion

Erosionsprocesser kan inverka på transporten av föroreningar. Vid kraftig ytavrinning på grund av regn kan föroreningar transporteras och spridas till omgivande mark och ytvatten. Kraftig ytavrinning eller torra med sprickbildning som följd kan öka möjligheten till perkolation av vatten ner i marken och därmed påskynda spridningsprocesser. Vind kan sprida föroreningar med damm (SNV, 1996).

3.1.9 Biologiska transportprocesser

Växter, djur och mikroorganismer kan bidra till transporten av föroreningar. Marklevande djur och organismer kan mekaniskt transportera förorenat material i

djupled i markprofilen. Växter som växer på förorenad mark tar upp föroreningar genom rotsystemet och som sedan inkorporeras i växtens cellvävnad (SNV, 1996).

3.2 Fastläggningsprocesser

Spridningen av föroreningar begränsas ofta av olika kvarhållande processer i de övre marklagren men olika fysikaliska och kemiska faktorer påverkar dock föroreningarnas stabilisering. Fastläggningsprocesserna kan delas in i sorption, utfällning och komplexbindning.

3.2.1 Sorption

Sorption är ett samlingsnamn för processer där lösta ämnen attraheras till fasta ytor som mineralytor och fastläggs där. Fastläggningen gör att halten i vattenfasen minskar men förändringar av bland annat pH, redox, organiskt innehåll, vattenkvot och biologisk aktivitet gör att fastläggningen kan vara reversibel och fastlagda ämnen kan gå i lösning igen. Det kan även uppstå en mättnadseffekt när mineralytorna inte kan sorbera mer av en förorening, varvid transporten av en förorening kan öka igen. Sorption kan indelas i fysikalisk och kemisk adsorption. Sorptionen avtar ofta med ökande koncentration av ett löst ämne (SNV, 1996).

Fysikalisk adsorption

När lösta ämnen attraheras till en yta på grund av icke ämnesspecifika krafter kan man tala om fysikalisk adsorption. Adsorptionen kan ske i flera lager och kan övergå i fällning. Vid låga koncentrationer är adsorptionen inte koncentrationsberoende. Adsorptionen kan vara reversibel (SNV, 1996).

Elektrostatisk bindning

Elektrostatisk bindning är en icke ämnesspecifik adsorption av katjoner till negativt laddade mineralytor som lerpartiklar. Adsorberade joner kan genom jonbyte bytas ut mot andra joner. Katjonutbyteskapacitet, CEC, är ett mått på mängden utbytbara joner i en jord (SNV, 1996).

Kemisk adsorption

En ämnesspecifik bindning med hög affinitet och som liknar en kemisk bindning är kemisk adsorption. Adsorptionen går ofta långsamt och är delvis irreversibel samt koncentrations- och temperaturberoende (SNV, 1996).

3.2.2 Utfällning

När en lösning blir övermättad med avseende på ett ämnes löslighet fälls det ut och bildar en fast substans. I jordar påverkas utfällningen ofta av de fasta ytor som finns och jordens och porvattnets pH (SNV, 1996).

Medfällning

Vid utfällning av ett ämne med lägre löslighet kan ett löst ämne med högre löslighet inkorporeras i fällningen. I förorenad mark har medfällning med järn- aluminium- och i vissa fall även manganhydroxider stor betydelse för bindning av tungmetaller (SNV, 1996).

3.2.3 Komplexbildning

Komplexbildning är när en metallisk katjon reagerar med en organisk eller oorganisk komplexbildare som kallas för ligand. Vanliga anjoner som är komplexbildare är OH^- , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} och CN^- . Organiska föreningar kan också bilda komplex. Vanliga organiska komplexbildare är oxalater, citrater och aminer. Komplexbildning inverkar på ett ämnes löslighet. Många komplex är oladdade eller har negativ laddning vilket innebär en mindre benägenhet till sorption och därför en ökad rörlighet.

Metalljoner kan hydrolyseras och bilda lösliga metallhydroxidkomplex vid neutrala till basiska pH-förhållanden. Komplexen faller sedan ut som metallhydroxider. Vid mycket basiska förhållanden kan anjoniska hydroxidkomplex bildas vilket i stället leder till ökad löslighet (SNV, 1996).

3.3 Inverkande faktorer

Det finns ett flertal faktorer som inverkar på föroreningars uppträdande i mark. Vissa faktorer är kopplade specifikt till olika föroreningar, medan andra beror på faktorer som jordpartiklarnas egenskaper, organiskt material, mikroorganismer, pH- och redoxförhållanden och vatten. Som regel samverkar flera faktorer. Nedan beskrivs några av de faktorer som har betydelse för föroreningars spridningsförutsättningar.

3.3.1 Löslighet

Beroende av kemiska förutsättningar kan halten av en förorening i lösning variera stort. Faktorer som inverkar på lösligheten är totalhalt i marken, sorptionseffekter, löslighetsjämvikter samt yttre faktorer som till exempel temperatur. Vid sorption är förhållandet mellan fast fas och lösning proportionell mot varandra. Om halten av ett ämne i lösning begränsas av dess löslighet är halten oberoende av den fasta fasen.

Den kemiska miljön påverkar tungmetallens löslighet. För till exempel zink och nickel ökar lösligheten vid låga pH. Krom och arsenik är exempel på redoxkänsliga ämnen (SNV, 1996).

Lösligheten av organiska ämnen är beroende av ämnets polaritet. Alkohol är exempel på ämnen som är helt blandbara med vatten medan PAH (polyaromatiska kolväten) har en löslighet i vatten i storleksordningen milligram per liter eller ännu mindre (SNV, 1996).

3.3.2 Vittringsprocesser

Vittring orsakas oftast av oxidation med luftens syre eller av upplösningsreaktioner med koldioxid som finns i luften. Vid reaktionerna frigörs vätejoner som sänker pH i jorden. Vittringsreaktioner påverkar både kemiska och mekaniska egenskaper hos ett material. Konsekvenserna vid vittring beror bland annat av den buffringskapacitet jorden har. När buffertkapaciteten överskrids förändras den kemiska miljön kraftigt vilket resulterar i kraftigt förhöjda utsläpp av föroreningar (SNV, 1996).

3.3.3 Kinetik

Hastigheten för ingående reaktioner har betydelse för halten av föroreningar i löst fas. Om kinetiken för alla inblandade reaktioner är hög förväntas lösligheten motsvara jämviktstillståndet. Om någon delreaktion går långsamt kan den bromsa upp reaktionsförloppet och ha en fördröjande effekt på jämvikten. Exempel på reaktioner

med långsam kinetik är vissa oxidations- och reduktionsprocesser. Kinetiken är ofta temperaturberoende (SNV, 1996).

3.3.4 Oxidation/reduktion

Redoxpotentialen i en jord påverkas av tillgängligheten på syre, nedbrytningen av organiskt material samt biokemiska reaktioner. Redoxförhållandet i sin tur inverkar på ämnens rörlighet i marken. För många ämnen ökar mobiliteten när oxidationstalet sjunker. Det gäller till exempel för järn, mangan och arsenik. För krom gäller det omvända förhållandet med en minskande mobilitet i reducerande förhållanden. Vid tillräckligt reducerande förhållanden kan, vid närvaro av svavel, metallsulfider bildas som har väldigt låg löslighet.

Om reducerat järn- och manganhaltigt grundvatten oxideras faller järn och mangan ut som oxider eller hydroxider vilka i sin tur har stor förmåga att sorbera andra ämnen (SNV, 1996).

3.3.5 Organiskt material

Organiska makromolekyler som humussyror har betydelse för metallers rörlighet i en jord. Metalljoner kan bilda lösliga komplex med humussyror vilket kan öka metallens rörlighet. Men humusämnena kan också bindas till mineralytor i en jord varvid rörligheten minskar i stället. Humusämnena kan även bilda stora aggregat som fastnar i marken genom filtreringseffekter.

Även vissa organiska föreningar som PAH kan inkorporeras med humus genom biologiska processer (SNV, 1996).

3.4 Nedbrytning av organiska föroreningar

Organiska föroreningar i mark kan brytas ner och omvandlas genom såväl biotiska som abiotiska processer som hydrolys och fotokemisk nedbrytning. Processerna kan inverka på föroreningens mobilitet och toxicitet (SNV, 1996).

3.4.1 Biologisk nedbrytning

Fullständig nedbrytning av organiskt material till oorganiska föreningar som koldioxid, vatten, sulfat, nitrat eller ammoniak kallas för mineralisering. Icke fullständig nedbrytning kan resultera i nya organiska föreningar som både kan vara mindre toxiska eller mer toxiska än utgångsprodukten. I oxiderad miljö används syre som elektronacceptor vid nedbrytning av organiskt material. I reducerad miljö används andra ämnen som sulfat och nitrat som elektronacceptor (SNV, 1996).

3.4.2 Hydrolys

Hydrolys (reaktion med vatten) sker framför allt på organiska föreningar som har esterbyggor eller är halogenerade. Hydrolysen är ofta pH-beroende, varvid den ökar vid sjunkande pH för vissa ämnen, i och med att den katalyseras av vätejoner. För andra ämnen katalyseras reaktionen av hydroxyljoner och ökar alltså med stigande pH (SNV, 1996).

3.4.3 Fotolys

Fotolys är när absorption av solljus leder till kemiska reaktioner. För att fotolys ska ske krävs att föroreningen träffas av direkt solljus och kan därför endast ske i de översta

millimetrarna i en jord. Solljuset kan ge upphov till en rad olika kemiska reaktioner som fragmentering, redoxreaktioner, hydrolys och substitutioner och antalet nedbrytningsprodukter är omfattande. Persistenta föroreningar kan brytas ner genom fotolys (SNV, 1996).

4 EFTERBEHANDLINGSMETODER

Naturvårdsverkets målsättning när det gäller val av efterbehandlingsmetod för förorenad mark är att i första hand destruera föroreningen, i andra hand att koncentrera föroreningen och i sista hand förespråkas inneslutning eller deponering (SNV, 1998).

En av de vanligaste efterbehandlingsmetoderna idag är att schakta bort den förorenade jorden för behandling eller deponering och ersätta den bortförda jorden med ny jord (SNV, 1998). Andra vanliga metoder är jordtvätt och termisk avdrivning. Den vanligaste behandlingsmetoden för organiska föroreningar är biologisk behandling som dock endast fungerar för biologiskt nedbrytbara föroreningar som petroleumprodukter, men inte för metallföroreningar.

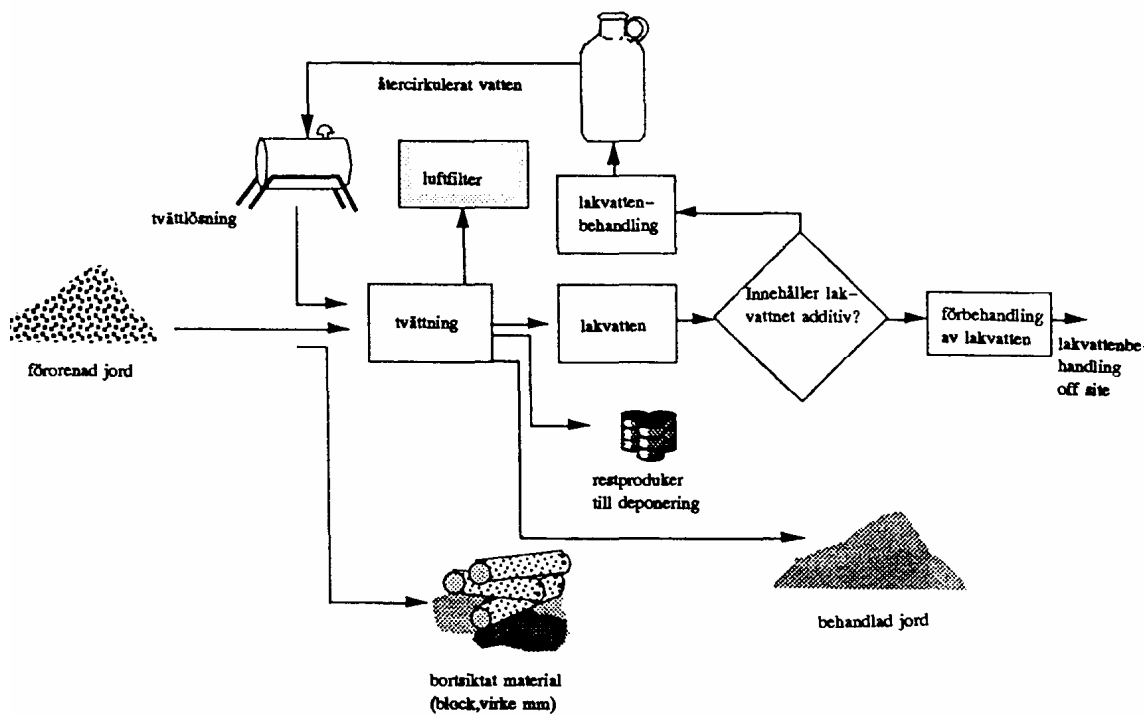
Saneringsmetoderna kan tillämpas ex situ, antingen "on site" med mobila anläggningar på plats eller "off site" i fasta anläggningar. Det förekommer även in situ-behandling av föroreningar där föroreningen inte grävs upp utan behandlas på plats där den ligger. Det är dock inte så vanligt förekommande. Ibland kan företag med en annan huvudsaklig verksamhet ta emot förorenade massor i sin process. Det gäller till exempel för kolkraftverk i Danmark som blandar en mindre mängd förorenad jord med kolet som sedan förbränns (SNV, 1998).

Behandlingsmetoder kan indelas efter vilken teknik som tillämpas som fysikaliska och kemiska, termiska och biologiska metoder eller efter vad som sker med föroreningen som koncentrerings, destruktion eller fastläggning (SNV, 1993). Om jorden innehåller flera typer av föroreningar kan en kombination av flera metoder vara nödvändig, till exempel när både organiska (kreosot) och oorganiska (CCA-medel) träimpregneringsmedel använts (SNV, 1999). Nedan följer en beskrivning av några behandlingsmetoder som förekommer idag.

4.1 Fysikaliska och kemiska metoder

4.1.1 Jordtvätt

Jordtvätt är en koncentrationsmetod som lämpar sig för sanering av massor förorenade av metaller eller kolväten. Jorden som tvättas bör domineras av grövre material som sand och grus och ha ett lågt innehåll av finkornigt material. Vanligen används vatten som tvättvätska med tillsats av ytaktiva ämnen eller syror för att föroreningen ska koncentreras i tvättvätskan eller finfraktionen. Efter flockulering och sedimentering kan tvättvätskan återanvändas (SNV, 1998) I figur 2 finns en schematisk skiss över jordtvättningsprocessen.



Figur 2 Schematisk skiss över jordtvättningsprocess (SNV, 1993).

4.1.2 Elektrokinetik

Elektrokinetik är en koncentrationsmetod som kan utföras både in situ och ex situ på metallförorenad jord. För att metoden ska fungera måste metallerna finnas i jonform vilket kan åstadkommas genom syraupplösning (SNV, 1998). Basiska jordar kan behandlas med surgjort vatten (SNV, 1993). Ett elektriskt spänningsfält skapas i jorden med hjälp av ett antal elektroder. Positivt laddade metalljoner vandrar sedan mot de negativa elektroderna och de negativt laddade jonerna vandrar mot de positiva elektroderna så att det blir en koncentring av jonerna vid respektive pol (SNV, 1998). Elektroderna är fyllda med en cirkulerande vätska som kontinuerligt transporterar de infångade föroreningarna till två separata reningssystem (SNV, 1993).

4.1.3 In situ vakuumenträktion

Vid vakumenträktion skapas ett undertryck i marken som gör att föroreningar övergår i gasfas och sedan ventileras ut ur jorden. Porluften ersätts successivt med atmosfärluft. Undertrycket skapas med hjälp av en vakumpump kopplad till en eller flera extraktionbrunnar där föroreningarna samlas upp. Föroreningarna kan sedan renas genom filtrering, samlas upp på en adsorbent eller förbrännas. Metoden fungerar bäst i grusiga till sandiga jordar. Föroreningar som kan ventileras ut är flyktiga till halvflyktiga organiska ämnen (SNV, 1998).

4.1.4 Inneslutning

Att bygga täta barriärer kring den förorenade jorden kallas för inneslutning. Det är ingen direkt efterbehandlingsmetod men eftersom den förorenade jorden görs oåtkomlig för luft och vatten, hindras eller reduceras utlakningen av förorenande ämnen. Vid total inneslutning tätas den förorenade jorden både underifrån, uppifrån och från sidorna. Som barriärmaterial kan både naturliga och syntetiska material användas. Naturliga

barriärmaterial kan vara lera och bentonit. Syntetiska barriärmaterial som också kallas för geomembran kan vara gjorda av plast eller gummi. Bentonitmatta är en kombination av syntetiskt och naturligt barriärmaterial. Röttslam, fiberslam och flygaska har också visat sig användbart som tätskikt. Marken som tas i anspråk vid inneslutning bör inte vara sättningbenägen eller skredkänslig. Inneslutningsmetoden är lämplig att använda för oorganiska föroreningar som tungmetaller, cyanider och radioaktivt avfall (SNV,1993).

4.1.5 Solidifiering och stabilisering (S/S)

Vid solidifiering minskas utlakningen av föroreningarna fysiskt genom att ett bindemedel blandas in i jorden så att den omformas till en fast kropp med låg permeabilitet. Metoden kan användas både in situ och ex situ. De vanligaste bindemedlen är cement eller cementliknande material. Solidifiering kan användas på alla typer av föroreningar men solidifierad jord kan vara känslig för frostsprängning (SNV, 1999).

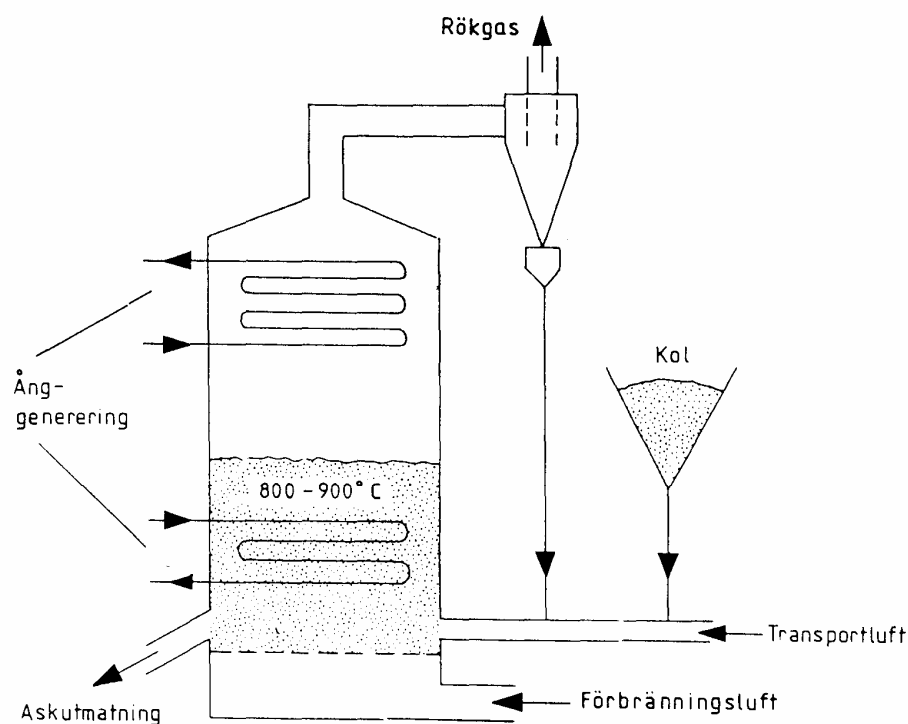
Stabilisering innebär att jorden fysiskt och/eller kemiskt stabiliseras men inte omformas till en fast kropp. Vid stabilisering blandas ett tillsatsmedel in i jorden så att föroreningar binds starkare eller överförs till mindre toxiska eller spridningsbenägna former. Stabiliseringseffekten uppnås genom tillsats av sorberande ämnen, pH- eller redoxförändringar eller genom tillsats av specifika reagenser. Vanliga stabiliseringsmedel är aktivt kol, torv, polymerer, bentonit, flygaska, salter och kalk (SNV, 1999).

Stabilisering som efterbehandlingsmetod behandlas i kapitel 5 och 6.

4.2 Termiska metoder

4.2.1 Förbränning

Förbränning kan användas som efterbehandlingsmetod för jord som är förorenad med organiska föreningar. Vid förbränning omvandlas de organiska föroreningarna tillsammans med jorden till oorganiska restprodukter som koldioxid, vatten, salter, aska och slagg. Temperaturen kan variera mellan 800 och 1400°C beroende på ugn- och föroreningstyp. Vid tillräckligt hög temperatur och god syretillförsel kan i princip alla kända organiska föroreningar som till exempel PCB, PAH och dioxiner destrueras (SNV, 1998). Figur 3 visar en principskiss för förbränning i fluidicerad bädd.



Figur 3 Principskiss för förbränning i fluidicerad bädd (SNV 1993).

4.2.2 Termisk avdrivning

Vid termisk avdrivning förgasas föroreningarna så att de lämnar jorden. Förgasningen sker vid en lägre temperatur (100-800°C) än förbränning och i syrefri miljö. Föroreningarna bryts inte ner utan måste samlas upp och filtreras bort, kondenseras ut eller destrueras genom förbränning. Beroende på temperatur förgasas lättflyktiga organiska föroreningar och en del tyngre ämnen som PCB, DDT, pentaklorfenol och PAH. Även kvicksilver och arsenik kan drivas ut ur jorden vid termisk avdrivning (SNV, 1998).

4.2.3 In situ-vitrifiering

Vitrifiering är en kombination av förbränning och fastläggning. Den förorenade jorden hettas upp till 1600-2000°C med hjälp av elektroder som sticks ner i marken. Vid upphettningen förglasas jorden så att tungmetaller kapslas in. Organiska föroreningar förbränns eller avgår i gasform. Även vissa oorganiska föroreningar som arsenik och kvicksilver kan avgå i gasform. Gaserna fångas upp i ett vakuumtält för vidare förbränning eller filtrering. Metoden är användbar på alla jordtyper ovan grundvattenytan (SNV, 1993).

4.3 Biologiska metoder

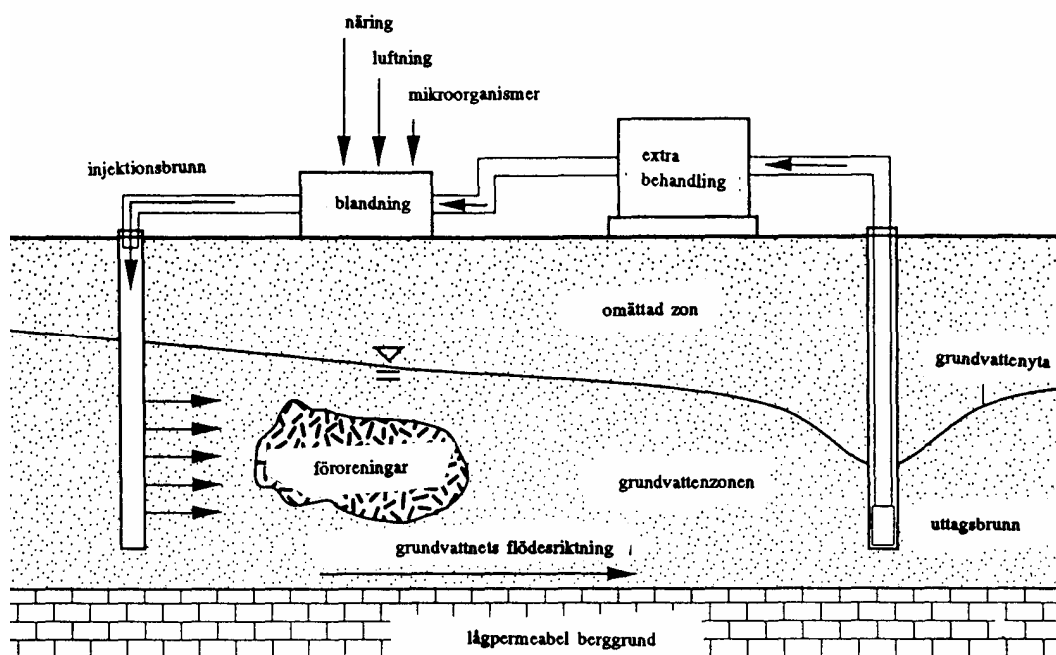
4.3.1 Kompostering och bioslurryreaktor

Exempel på biologiska metoder är kompostering och behandling i bioslurryreaktor. Vid kompostering sker en biologisk nedbrytning av organiska ämnen med mikroorganismer under aeroba förhållanden. Metoden är användbar för petroleumprodukter, enkla aromater till 2-3-ringade polyaromater. I en bioslurryreaktor slammas de förorenade

massorna upp med vatten. Vattenhalt, näringshalt, pH och syrehalt kan kontrolleras så att maximalt gynnsamma förhållanden för biologisk nedbrytning uppnås. När nedbrytningen är avslutad avvattnas massorna (SNV, 1998).

4.3.2 In situ bioventilering

För att stimulera den biologiska nedbrytningen av organiska föroreningar i marken kan luft och näringslösning tillföras marken genom injektionsbrunnar. Även bakterier, och vatten kan tillföras för att öka nedbrytningen. Metoden lämpar sig bäst för enkla aromatiska och alifatiska kolväten (SNV, 1998). I figur 4 finns en principskiss över in situ-bioventilering.



Figur 4 Principskiss för in situ-bioventilering (SNV, 1993).

5 STABILISERING SOM EFTERBEHANDLINGSMETOD

5.1.1 In situ-immobilisering.

Den efterbehandlingsmetod som vanligen går under benämningen solidifiering/stabilisering (S/S) innebär i de flesta fall att ett bindemedel blandas in i jorden så att den omvandlas till en fast kropp med minskad genomsläpplighet och därmed minskad utlakning av föroreningar. Metoden är en kombination av fysisk och kemisk stabilisering.

En innovativ gren inom stabiliseringstekniken är att fastlägga föroreningarna kemiskt genom inblandning av tillsatsmedel i jorden. Metoden omnämns ofta som in situ-immobilisering eller kemisk stabilisering och innebär att föroreningarnas biotillgänglighet minskas genom vanliga geokemiska processer som sorption, komplexbildning och (sam)utfällning.

Det finns ett intresse för utveckling av in situ-metoder eftersom de är mindre kostsamma än många konventionella metoder där jorden grävs upp för sanering eller deponering. In situ-immobilisering kan kombineras med växter där växterna har en aktiv roll i efterbehandlingen. Metoden benämns då ofta som fytostabilisering (Kumpiene, 2003). Tillsatsmedel som används vid in situ-immobilisering är zeoliter, organiskt material, järn- och manganoxider och hydroxider, kalk och fosfathaltiga mineral. Även kol, flygaska, avloppsslam och masugnsslagg kan användas för kemisk stabilisering.

5.1.2 Fytostabilisering

Fytostabilisering av metaller är en kombination av biologisk och kemisk efterbehandling. Metoden innebär att växter används för reducering av föroreningars biotillgänglighet samtidigt som metallstabiliserande tillsatsmedel blandas in i jorden.

Växternas roll vid fytostabilisering är att med sitt rotsystem stabilisera jorden för att förhindra erosion och minimera ytavrinning och perkolation. Växterna kan också stabilisera föroreningarna genom sorption i rotzonen. Tillsatsmedlens roll är att reducera föroreningarnas biotillgänglighet och därmed förhindra dess spridning till miljön (Kumpiene, 2003).

5.2 Stabilisering av tungmetaller

Det bedrivs omfattande forskning inom området för stabilisering av tungmetaller med hjälp av tillsatsmedel. Nedan presenteras förekomstformer i mark, geokemiska processer, föroreningskällor och forskningsresultat från stabiliseringsförsök för arsenik (halvmetall), bly, koppar, krom, och zink vilka är vanligt förekommande föroreningar inom förorenade områden.

5.2.1 Arsenik

Arsenik förekommer vanligast som arsenat (As(V)) i jorden men vid låga pH och/eller i reducerad miljö kan den förekomma som arsenit (As(III)). I jord adsorberar arsenat starkt till järn- och aluminiumoxider vid $\text{pH} < 8$. Även arsenit binder till järn- och aluminiumoxider, främst vid $\text{pH} > 7$. Redoxomvandlingar av arsenik är långsam och i reducerad miljö kan både arsenit och arsenat bilda sulfider (SNV, 2006).

Spridningen av arsenik i miljön kommer bland annat från träimpregnering med CCA-medel, gruvdrift, smältverk och tidigare användning av arsenikhaltiga pesticider (SNV, 2006).

Den gängse uppfattningen är att rörligheten av många tungmetaller som koppar, zink, kadmium och bly minskar vid tillsats av kalk till följd av ökande pH-värde. Men kalken kan ha en motsatt effekt på utlakningen av arsenik där pH-värden över 8 har visat sig öka utlakningen (Inskeep et al., 2002). Men laboratorieförsök visar också att det kan bildas olika utfällningar av kalciumarsenater vid tillsats av kalk till vattenlösningar innehållande arsenik vilket minskar utlakningen (Bothe och Brown, 1999).

Arseniks kemi och stabilisering av arsenik med järn behandlas utförligare i kapitel 6.

5.2.2 Bly

Bly binds kraftigt till organiskt material, järn-, aluminium- och manganoxider. I reducerad miljö bildar bly svårösliga sulfider. I oxiderad miljö, högt pH och hög koncentration kan blykarbonat falla ut. Även svårösliga mineral av typen pyromorfit är av betydelse. Transporten i vatten av bly sker oftast som lösta humuskomplex eller kolloidalt bundet till järnoxider och humus (SNV, 2006).

Vanliga källor till blyföreningar är husfärg, blyad bensin, glasindustrin och gamla blybatterier (Chen et al., 2002).

Fosfors förmåga att stabilisera blyförorenad jord har studerats av Chen et al. (2002) i ett långtidsförsök i fältskala. Fosforhaltiga tillsatsmedel tillsattes jorden i ett P/Pb-molförhållande på 4,0. Sekventiella extraktioner av den behandlade jorden visade att fosforhaltiga tillsatsmedel var effektiva att reducera blyfraktionen främst genom bildandet av pyromorfitliknande mineral.

5.2.3 Koppar

Koppar binds starkt till organiskt material, järn-, aluminium- och manganoxider. I reducerad miljö bildar koppar svårösliga sulfider. I oxiderad miljö, högt pH och höga koncentrationer kan det gröna mineralet malakit falla ut. Jämfört med bly bildar koppar starkare humuskomplex än oxider. Transporten i mark och vatten sker till stor del som lösta humuskomplex (SNV, 2006).

Gruvor och smältverk är vanliga källor till kopparförening av miljön. Även träimpregneringsindustrin har orsakat områden förorenade med koppar.

I en studie av fördelningen av koppar i förorenad jord var fastläggningen av koppar i jord med högt organiskt innehåll 96 % och i en mineraljord 58 % (Balasoiu, 2001). Även om koppar binder starkt till järnoxider visade sig försök med stabilisering av koppar med järnbaserade tillsatsmedel inte ha någon effekt på stabiliseringen (Hartley et al., 2004).

5.2.4 Krom

Krom förekommer som Cr(VI) och Cr(III) i miljön varav Cr(VI) anses vara mer toxisk än Cr(III). Cr(VI) dominerar vid högt pH och i syresatt miljö. I jord kan Cr(III) förekomma komplexbundet till organiskt material eller medfällt i järnoxider. Cr(VI) är ganska lätttröligt men kan adsorbera till järn- och aluminiumoxider vid $\text{pH} < 6$ (SNV, 2006).

Föreningsskällor för krom är bland annat gruvindustrin, metallindustrin, garverier och träimpregneringsanläggningar.

När en jord som syntetiskt förorenats med Cr(VI) behandlades med järnsulfat (FeSO_4) för att stabilisera kromet och där pH justerades till över 7 med natriumhydroxid (NaOH) kunde upp till 80 % av kromet stabiliseras. Närvaron av organiskt material och lera i jorden ökade stabiliseringen av krom (Pagilla och Canter, 1999). Eftersom Cr(VI) är den mer toxiska formen av krom finns det studier på hur Cr(VI) kan reduceras till den mindre toxiska formen Cr(III) genom tillsats av metalliskt järn. För att öka järnets reduceringsförmåga kan järnreducerande bakterier tillsättas (Lee et al., 2003).

5.2.5 Zink

I jord förekommer zink framför allt komplexbundet till organiskt material, men kan även binda till järn- och manganoxider vid högt pH. Vid låga pH kan zink adsorbera till organiskt material och lerpartiklar. Lösligheten för zink ökar med sjunkande pH. Kadmium uppvisar en likartad kemi (SNV, 2006).

I stadsmiljön är partiklar från bildäck och lakvatten från zinkkonstruktioner en vanlig föroreningaskälla (SNV, 2006), men zink förekommer även i förorenad mark från träimpregneringsanläggningar.

I försök med stabilisering av zink i förorenad jord med syntetiska zeoliter visade sig zeoliten ha den högsta bindningsförmågan vid ett pH mellan 5 och 5,6. Men bindningsförmågan påverkades av det faktum att zeoliten ökade halten löst organiskt material i jorden eftersom zeolit ökar pH i jorden (Oste et al., 2002). Även lermineralet sepiolit minskar zinks rörlighet. En inblandning av 4 % minskade den extraherbara zinkfraktionen med 99 %. Sorptionen är pH-beroende och som störst vid pH 6 och med en minskning med sjunkande pH (Álvarez-Ayuso och García-Sánchez, 2002).

6 STABILISERING AV ARSENIK MED JÄRN

6.1 Arsenik i miljön

Arsenik finns naturligt i miljön och alla organismer exponeras genom mat, luft, vatten och jord. Arsenik är mycket toxiskt och höga naturliga halter i vattentäkter är ett stort problem i många länder. Arseniken i miljön kan också ha antropogena källor som från gruvindustrin och från pesticidanvändning.

6.1.1 Naturligt ursprung

Jordskorpan utgörs till cirka 1,8 ppm av arsenik (1,8 mg/kg) (Hering och Kneebone, 2002). Normalt varierar arsenikhalten i jord mellan 1-40 mg As/kg. Halten beror av vilken ursprungsbergart jorden kommer från, och ligger vanligen mellan 1 och 20 mg As/kg (O'Neill, 1995). I områden med geotermisk och vulkanisk aktivitet kan halterna överstiga 100 mg/kg (Hering och Kneebone, 2002). Arsenikmineraler förekommer oftast som arsenater eller sulfider och det vanligaste förekommande arsenikmineralet är arsenopyrit (FeAsS). Andra vanliga mineral är auripigment (As_2S_3), realgar (As_4S_4) och enargite (Cu_3AsS_4). Tidigare har dessa mineral brutits för att framställa arsenik. Idag sker den största produktionen av arsenik som en biprodukt vid framställningen av koppar, bly, guld och silver från deras respektive malmer (O'Neill, 1995).

Arsenik finns i ett flertal olika former med varierande giftighet. De föreningar som är vanligast förekommande i jord är inte de giftigaste. Arsenik skiljer sig från många andra tungmetaller i och med att de flesta organiska arsenikföreningarna är mindre toxiska än de oorganiska (O'Neill, 1995).

6.1.2 Antropogent ursprung

Arsenikföreningar har varit vanligt förekommande i bekämpningsmedel i jordbruket under hundratals år, men användningen har nu minskat radikalt. Arsenik har även använts i bomullsindustrin för att avlöva bomullsplantorna innan skörd. Förbränning av kol både släpper ut arsenik till atmosfären likväl som att de askor som genereras innehåller arsenik. Avfall från gruvindustrin innehåller ofta höga halter av arsenik som

kan dränera ut med lakvattnet. Ett annat vanligt användningsområde för arsenik är som en beståndsdel i krombaserade träimpregneringsmedel av CCA-typ (krom, koppar, arsenik) (O'Neill, 1995).

6.1.3 Krombaserade träskyddsmedel

Syftet med träimpregnering är att skydda trävirke mot svamp- och insektsangrepp. I Sverige började den industriella träimpregneringen i slutet av 1850-talet. Det var Kungliga Järnvägsstyrelsen och Kungliga telegrafstyrelsen som började impregnera slipers och stolpar med kopparvitriol (CuSO_4). I början av 1900-talet övergick man till att impregnera med kreosot istället. Under andra världskriget var det svårt att importera kreosotolja och man övergick därför mer och mer till att tryckimpregnera med olika kombinationer av vattenlösliga metallsalter, så kallade krombaserade saltmedel. Under 1940-talet började man impregnera sågade trävaror. Efter andra världskriget återgick SJ till att impregnera med kreosot, medan televerket fortsatte med att använda metallsalter. I mitten på 1960-talet började så kallade lösningsmedelsbaserade medel användas där de verksamma beståndsdelarna löstes upp i organiska lösningsmedel och i mitten på 1970-talet introducerades medel baserade på organiska tennföreningar vilka förbjöds 1995. Vid vakuumimpregnering idag används framför allt organiska fungicider (SNV, 1999).

Krombaserade saltmedel är vattenlösliga och innehåller salter, syror och oxider av arsenik, koppar, krom, zink, bor, fluor och fosfor i olika kombinationer. Medlen benämns och delas i efter deras sammansättning: CCA (krom, koppar, arsenik), CCB (krom, koppar, bor), CCP (koppar, krom, fosforsyra), CFA (krom, fluor, arsenik), CZA (krom, zink, arsenik) och CC (koppar, krom). Den vanligas förekommande kombinationen har varit CCA (SNV, 1999).

1955 kom de första CCA-medlet ut på marknaden. Gemensamt för alla CCA-produkterna är att de innehåller koppar(II)oxid, diarsenikpentoxid, kromtrioxid och vatten. Vid impregneringsprocessen bildas svårslösliga krom(III)arsenater i träet. CCA-medlen delas in i tre typer: A, B och C. Fram till 1994 användes framför allt typ B i Sverige vilket innehöll upp till 22 % ren arsenik. Nu mera är endast typ C tillåten som har en arsenikhalt på ca 5 % och endast för impregnering av trä som kommer att vara i direktkontakt med vatten och fuktig jord (SNV, 1999). Idag finns fyra produkter registrerade på den svenska marknaden där halten diarsenikpentoxid varierar mellan 16 och 20 vikts-% (Kemikalieinspektionen, 2006).

Under perioden 1900-1992 förbrukades 15 800 ton arsenik av den svenska träskyddsindustrin för impregnering av träprodukter (SNV, 1999). 1995 användes 16 000 ton arsenik för impregnering av trä i hela världen (O'Neill, 1995).

6.1.4 Hälso- och miljörisker

Arseniks giftighet beror till stor del av dess speciering. Ren arsenik kan passera genom mag- och tarmkanalen utan något upptag medan vattenlösliga arsenikföreningar lätt tas upp (SNV, 1999). Dödlig dos för en människa är 1-2 mg/kg kroppsvikt (SNV, 1999). Den trevärda arseniten som är mer mobil anses vara upp till 60 gånger giftigare än den femvärda arsenaten (Moon et al., 2004). Arsenik är även mycket giftigt för land och vattenlevande organismer och orsakar bland annat störd reproduktion (SNV, 2006).

Direktkontakt med arsenik irriterar hud och slemhinnor och förtäring kan ge yrsel, huvudvärk, kräkningar, diarré och orsaka chocktillstånd. Exponering under lång tid kan ge exem, pigmentförändringar i huden, lever- och njurskador, nervskador, blodförändring och hjärtproblem (Carlbon, 2003).

Hudcancer och invärtes cancer är kopplat till kronisk exponering från arsenik i dricksvatten och förhöjda halter av arsenik i vattentäkter är ett stort problem i många delar av världen. Det uppskattas att 60-100 miljoner människor i Indien och Bangladesh är utsatta för förhöjda halter där halten kan uppgå till hundratals $\mu\text{g/l}$. Andra områden med höga arsenikhalter är Kina, Taiwan, Vietnam och Nepal (Ng et al., 2003). Det internationella gränsvärdet för arsenik i dricksvatten är enligt WHO och EU satt till 10 $\mu\text{g/l}$ (SNV, 2006).

Naturvårdsverket har tagit fram generella riktvärden för en del toxiska ämnen. Riktvärdena är till för att skydda människan och miljön mot föroreningar och markerar den nivå som bör underskridas för att oönskade effekter ska undvikas. För arsenik i jord med känslig markanvändning är riktvärdet 10 mg/kg torr jord och för mindre känslig markanvändning 30 mg/kg torr jord (SNV, 2006).

6.2 Arseniks kemi i jord

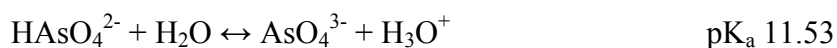
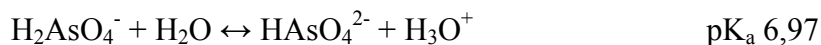
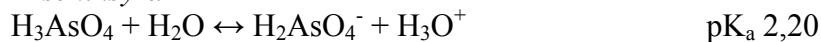
Arsenik med atomnummer 33 befinner sig i det periodiska systemet i kvävegruppen tillsammans med kväve, fosfor, tenn och vismut. Ren arsenik är stålgrå till färgen och har inte någon specifik metallisk karaktär, till exempel så leder den ström dåligt. Arseniken uppträder inte som enkla katjoner utan bildar kovalenta föreningar eller uppträder i anjonformer. Arsenik beskrivs därför ofta som en halvmetall (O'Neill, 1995).

6.2.1 Kemisk jämvikt

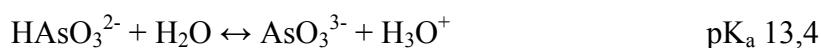
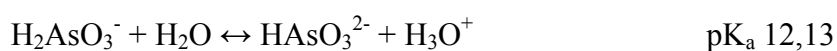
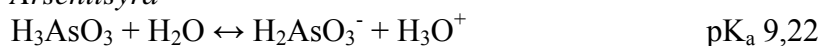
Arsenik kan förekomma med oxidationstalen -3 , 0 , $+3$ och $+5$, men de vanligast förekommande oxidationsformerna är $+3$ och $+5$. Under normala oxiderande förhållanden i jorden ger vittring av mineral som innehåller arsenik upphov till bildning av oxianjoner med oxidationstalet $+5$.

Nedan finns jämviktsreaktionerna för arseniksyra (As(V)) och arsenitsyra (As(III)) i vattenlösning (O'Neill, 1995).

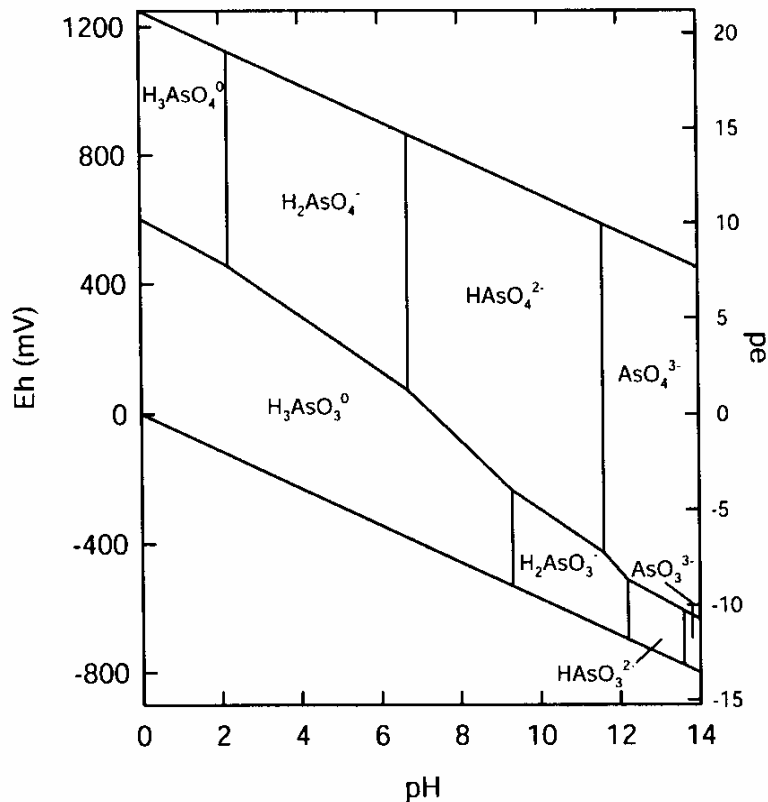
Arseniksyra



Arsenitsyra



Dominansdiagrammet i figur 5 visa att vid pH 8 är As(V) stabil över -100 mV och vid pH 4 över 300 mV. Under dessa nivåer är As(III)-föreningar stabila. Längst ner finns arseniksulfider (Inskeep et al., 2002). Det normala pH-intervallet för jord ligger mellan pH 4-8 (O'Neill, 1995). Elektrodpotentialen för redoxparet As(V)/As(III) faller inom området för redoxpotentialvärden vanliga i naturliga system (Inskeep et al., 2002).



Figur 5 Dominansdiagram för arsenik vid 25°C (Smedley och Kinniburgh, 2002).

Övergången mellan olika oxidationsstadier på grund av pH- och redoxförändringar är ofta långsamma i vattenlösningar. Därför skiljer sig proportionerna mellan olika arsenikföreningar åt från de förväntade i porvattnet i en jord. De finns även svårigheter med att analytiskt kunna bestämma vilka arsenikföreningar som finns i jord vilket beror på problem med att isolera och bevara fasta faser och lösliga arsenikföreningar i porvattnet. Det har medfört att mycket av den information som finns om arseniks kemi i jord är framtagen i förenklade system som enbart innehåller ett begränsat antal komponenter (O'Neill, 1995).

6.2.2 Kemisk likhet med fosfor

Arsenik uppvisar många kemiska likheter med fosfor. Både arsenik och fosfor bildar oxianjoner med oxidationstalet +5 i jordar. Men arseniks jordkemi uppvisar större variationer än vad fosfors jordkemi gör eftersom arsenik även finns i oxidationsstadiet +3 i jord. Däremot är fosfor stabilt över ett betydligt större område för E_h och pH än vad arsenik är. Andra skillnader är att arsenik kan bilda stabila ligander med andra ämnen än syre, till exempel svavel och kol, vilket inte fosfor gör. Dissociationskonstanten för ortofosforsyra, H_3PO_4 ligger väldigt nära den för arseniksyra:

$pK_1 = 2,124$ för fosfor respektive $2,20$ för arsenik

$pK_2 = 7,20$ för fosfor respektive $6,97$ för arsenik

$pK_3 = 12,40$ för fosfor respektive $11,53$ för arsenik

Likheten får som konsekvens att lika laddade As- och P-föreningar tävlar om sorptionsplatserna som finns i en jord. Eftersom fosfatföreningarna är mindre i storlek än jämförbara arsenikföreningar och har en starkare laddning innebär det att fosfatföreningar binder starkare till jordpartiklar än vad arsenik- och arsenitföreningar gör. Fosfaten konkurrerar även med arseniken i sorptionen till humussyror (O'Neill, 1995). Fosfats starkare affinitet till mineralytor har använts för att mobilisera arsenik från leror och förorenad jord (Hering och Kneebone, 2002).

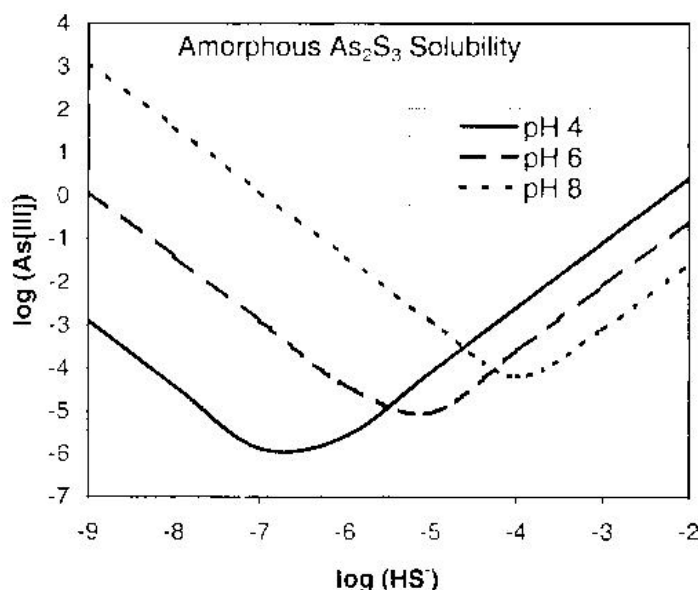
6.2.3 Fastläggningsprocesser

Den lösta arsenikkoncentration i en jord kan begränsas av lösligheten hos arsenikhaltiga mineral eller genom sorption av arsenik på olika mineraler. Reaktionerna är sällan i jämvikt i naturliga vatten och påverkas av många faktorer i omgivningen. Till exempel har redoxpotentialen stor betydelse eftersom viktiga sorbenter av arsenik som järn(III)oxidhydroxid är instabila i reducerande miljö samt att As(V) och As(III) har olika löslighet (Hering och Kneebone, 2002).

Utfällning

Fasta faser av arsenik som kan ha betydelse i naturliga system innefattar Fe-, Mn- och Ca- arsenater men de flesta arsenikmineral har för hög löslighet för att fällas ut i den naturliga miljön. Vanligare är att arsenik medfälls tillsammans med utfällningen av mer svårslösliga mineral. Skorodit ($FeAsO_4 \cdot H_2O$) kan uppträda som en vittringsprodukt av arsenikrik pyrit eller arsenopyrit ($FeAsS$) och bildas mest troligt vid förhöjda halter av As(V) och Fe(III) och vid låga pH. Vid neutrala pH är skorodit instabilt och bildar Fe(III)-oxid(hydroxid)föreningar som sedan kan fungera som sorbent för As(V) från upplösningen av skorodit. Arsenopyrit är en viktig primärmineralkälla för arsenik. När ett område förorenat med surt gruvvatten med förhöjda halter av arsenik behandlades med ett kalksubstrat, kunde kalciumarsenat identifieras (Inskeep et al., 2002).

Under reducerande förhållanden kan As(III) fällas ut med sulfid och bilda mineral som orpiment (As_2S_3), realgar (As_4S_4) och arsenopyrit (FeAsS) (Hering och Kneebone, 2002). Det finns mikroorganismer som kan reducera både arsenat och sulfat (SO_4^{2-}) till arsenit respektive H_2S eller HS^- beroende på pH, så att As_2S_3 faller ut (Inskeep et al., 2002). Bildandet av sulfidmineraler i jord är inte så vanligt eftersom redoxpotentialen ofta är för hög, men kan förekomma i sjösediment och våtmarker. Även om dessa mineraler faller ut så är halten As(III) vid jämvikt inte nödvändigtvis låg (O'Neill, 1995). Försök har visat att lösligheten för As_2S_3 ökar om halten HS^- överstiger 10^{-3} molar i pH-intervallet 4-9, se figur 6. Den ökade lösligheten beror på att arseniken bildar lösliga komplex med sulfid (Inskeep et al., 2002).



Figur 6 Lösningen för amorf As_2S_3 som en funktion av pH och HS^- -aktiviteten (Inskeep et al., 2002).

I aerob miljö är sulfidfaser instabila och går i lösning (Hering och Kneebone, 2002).

Sorption

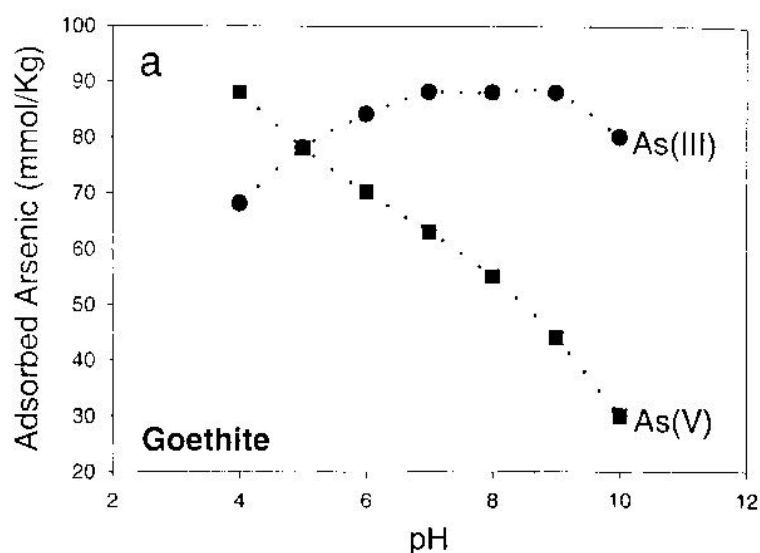
Sorption är en viktig process som kontrollerar koncentrationen av löst arsenik i jord. Arsenik sorberas starkt till många mineraler under bildandet av ytkomplex. Men järn- och aluminium(oxid)hydroxider och lermineraler är särskilt viktiga sorbenter (Hering och Kneebone, 2002).

Graden av sorption beror av faktorer som kan härledas till både sorbenten och vattensammansättningen. As(III) och As(V) har olika affinitet till de olika faser som sorbenterna kan ha i en jord. Men sorptionen styrs inte enbart av affiniteten utan även av koncentrationsskillnader mellan sorbenterna och mellan lediga ytor. Eftersom sorptionen sker på mineralytor begränsas sorptionen av antalet lediga sorptionsplatser och arsenik får konkurrera med andra ämnen om de lediga platserna. Sorptionsjämvikten kan störas av pH-förändringar och koncentrationsförändringar hos konkurrerande joner. Till skillnad från utfällningsreaktioner där den lösta halten arsenik aldrig kan bli lägre än att den är i jämvikt med den fasta fasen i jorden, ökar fastläggningen av arsenik genom sorption med ökande halt sorbent.

Andra faktorer som inverkar på sorptionen är redoxförhållandet och halten av organiska föreningar i vattenfasen. Förändringar i redox, speciellt sänkning, kan förändra specieringen av arsenik och även gynna reduktiv upplösning av sorbenten (Hering och Kneebone, 2002).

Arseniks sorption-desorption till järn

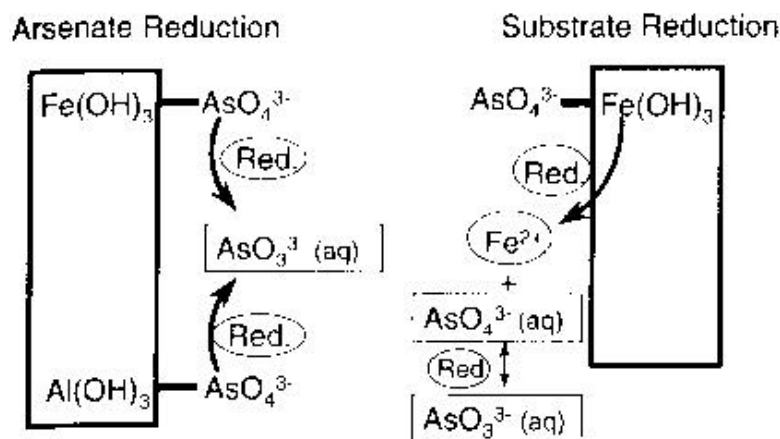
Järn(oxid)hydroxider är en av de mest betydelsefulla sorbenterna för fastläggning av arsenikföreningar. Arsenat visar en stark affinitet till de flesta metall(oxid)hydroxider, medan arsenit föredrar (oxid)hydroxider av järn. Det har visat sig att arsenit har större sorptionskapacitet än arsenat på järn(oxid)hydroxider utom vid väldigt låga koncentrationer i lösningen. Arseniten visar endast ett svagt pH-beroende med ett maximum vid pH 8, medan arsenatens sorption sjunker kontinuerligt med ökande pH. Endast vid pH under 5 överstiger sorptionen av arsenat den av arsenit, se figur 7 (Inskeep et al., 2002).



Figur 7 Arsenits och arsenats sorption på götit vid olika pH (Inskeep et al., 2002).

Trots skillnaderna i sorption vid olika pH bildar arsenat och arsenit samma typ av ytkomplex med götit (FeOOH). En viktig faktor att ta i beaktande när det gäller arseniks sorption till järn(oxid)hydroxider är att arsenik som sorberats kan gå i lösning igen om redoxförhållandena ändras, så kallad reduktiv upplösning (Inskeep et al., 2002).

Vid den reduktiva upplösningen av järn(oxid)hydroxider ökar lösligheten av As(V) som varit adsorberad. As(V) reduceras sedan till As(III) , antingen biotiskt eller abiotiskt. Alternativt kan As(V) reduceras till As(III) redan när den sitter fast på järnoxiden och sedan komma i lösning när järnoxiden reduceras, se figur 8.



Figur 8 Schematisk bild som visar möjliga vägar för reduktiv upplösning av sorberad arsenik (Inskeep et al., 2002).

Upplösningshastigheten för järn(oxid)hydroxider kan påskyndas av mikroorganismer som utnyttjar järn(oxid)hydroxiden som elektronacceptor. Den totala halten löslig arsenik ökar främst som arsenit, om nu inte sulfid finns närvarande då det kan bildas sekundära arseniksulfidmineral. Reduktionen av As(V) till As(III) sker ofta under mikroaeroba till anoxiska förhållanden som finns i sediment, översvämmade jordar och akvifärer. Då ligger redox mellan 100 till -200 mV (Inskeep et al., 2002).

6.3 Inverkande faktorer

Det finns många faktorer som inverkar på fastläggningen av arsenik i jord. Arseniks distribution i löst och fast fas styrs av både kemiska och mikrobiella processer och några av de faktorer som inverkar är pH- och redoxförhållanden i jorden, konkurrerande adsorption och organiskt material. Faktorerna kan i sin tur påverkas av mikrobiella processer i jorden. Även närvaron av lermineraler, Fe- och Al-oxider påverkar lösligheten.

6.3.1 Oxidation/reduktion

Utlösning av arsenik kommer ofta från reduktiv upplösning av Fe(III)-oxider och oxidativ upplösning av sulfidmineraler men det beror även på arseniks redoxcykel. Förändringar i redoxpotentialen sker när syre och andra elektronacceptorer som nitrat och manganoxid konsumeras i mikrobiella och abiotiska reaktioner. De mest förekommande oxidationsstadierna för arsenik är As(V) och As(III). I oxiderad miljö är As(V) termodynamiskt stabilast och i reducerande miljö är As(III) stabilast. Det vanligaste är att de förekommer samtidigt både i oxiderad och i reducerad miljö. En orsak till det kan vara att det finns mikroorganismer i jorden som kan reducera eller oxidera arsenik, samt av trögheten i reaktioner mellan arsenikföreningar och kemiska oxidanter och reduktanter. Förändringar i redoxförhållanden kan även ske genom mikrobiell reduktion av järn(oxid)hydroxid (Hering och Kneebone, 2002).

I en studie som gjorts på en suspension av sjösediment där redoxpotentialen varierade mellan +500 mV och -200 mV, och pH mellan 4 och 7,5 visade att arseniks löslighet ökade 25 gånger när redox och pH förändrades från +500 mV och pH 4 till -200 mV och pH 6,9. Ungefär 50 % av den totala arsenikhalten blev löslig under de mer reducerande förhållandena. Även vid -200 mV förelåg 15% av arseniken som As(V)

vilket indikerar på en relativt långsam reduktion av As(V) till As(III). Förändringen i den totala arsenikkoncentrationen i lösning var starkt korrelerad till den totala koncentrationen av järn i lösningen. Det visar att när järn(oxid)hydroxid gick i lösning släppte sorberad arsenik (O'Neill, 1995).

Abiotisk reduktion

Vid låga pH är reduktionen av As(V) till As(III) med hjälp av sulfid viktig. Lösta sulfider som H_2S och HS^- kan bidra till reduceringen. Vid nära neutrala pH har det visat sig att reduktionen går väldigt långsamt men vid pH under 5 kan sulfid ha en betydande inverkan på reduktionen i naturliga system. Om redoxpotentialen är tillräckligt låg gynnas bildningen av arseniksulfidmineraler.

Kemisk oxidation

Det finns ett antal potentiella oxidanter som kan bidra till oxidationen av As(III) till As(V) i naturliga system. De är: $O_2(g)$, Fe(III), H_2O_2 , $Mn(IV)O_2(s)$, Fe(III)-oxalat+ UV-ljus samt OH⁻-radikaler.

Oxidationen till As(V) går väldigt långsamt med syre i gasform. Om pH ligger över 9 går oxidationen något snabbare. Vid pH under 3 så kan Fe(III) i hög koncentration i vattenlösning bidra till oxidation av As(III) men spelar ingen betydelsefull roll i de flesta naturliga vatten. Arsenit sorberad på järn(oxid)hydroxid kan oxideras till arsenat men oxidationen är inte så betydande. Däremot verkar Mn(IV)-oxidtytor vara av betydelse för oxidation i naturliga system.

Mikrobiell reduktion

Bakteriell reduktion av arsenik kan ske enligt två principer. Den ena är när arsenik reduceras när bakterier använder arsenik för sin metabolism. Den reaktionen sker endast under anaeroba förhållanden. Den andra principen för reduktion av arsenik sker när bakterier avgiftar sig genom att först reducera arsenat till arsenit och sedan utsöndra arseniten. Processen med avgiftning kan ske både under aeroba och anaeroba förhållanden. Höga halter av As(III) i oxiderade miljöer antas bero av mikroorganismernas avgiftningsprocess (Inskeep et al., 2002).

Mikrobiell oxidation

Det finns kemolitoautotrofa mikroorganismer som utnyttjar den energi som frigörs vid oxidationen av As(III) till As(V) för sin tillväxt. Oxidation kan även ske genom mekanismer för arsenikavgiftning av mikroorganismer.

De mikroorganismer som orsakar reduktion och oxidation av arsenik förväntas förekomma samtidigt i jord (Inskeep et al., 2002).

6.3.2 Konkurrerande sorption

Sorptionen av arsenik till järn(oxid)hydroxider kan hämmas av konkurrerande joner, både anjoner och katjoner. Av anjonerna är fosfatjonen en stark konkurrent till arseniken vid de pH-intervall som studerats. Men även kisel, sulfat- och nitratjoner påverkar stabiliseringen av arsenik (Montesinos, 2005).

6.3.3 Organiskt material

Organiskt material kan på många sätt inverka på sorptionen av arsenik. Både arsenat och arsenit adsorberas till organiska föreningar som humussyror. Det har visat sig att maximal sorption av As(V) sker vid pH 5,5 och för As(III) vid något högre pH. Arsenit visar på en större variation mellan pH och typ av humusmaterial för sin sorption. Generellt adsorberas ungefär 20 % mindre As(III) än As(V) av humus. Adsorptionsmekanismen kan beskrivas som att humusmaterialet fungerade som anjonbytare. När pH blev mer basiskt gick humussyrorna själv i lösning och dess förmåga att binda arsenik minskade (O'Neill, 1995). Arsenik kan även bilda lösliga komplex med löst organiskt material vilket ökar arsenikens rörlighet samt att organiskt material konkurrerar med arsenik om sorptionsplatserna på järn(oxid)hydroxider (Redman et al., 2002).

7 DISKUSSION OCH SLUTSATSER

Litteraturstudien visar på att det är många aspekter att ta hänsyn till vid efterbehandlingen av förorenade områden. Föroeningen av miljön har pågått i hundratals år men det är först under senare tid som konsekvenserna av den industriella verksamheten uppmärksammats och åtgärder har börjat sättas in för att komma till rätta med föroreningssituationen. Den svenska miljölagstiftningen ställer krav på en giftfri miljö inom en generation samtidigt som kartläggningen av antalet förorenade platser fortfarande pågår. Arbetet är komplicerat och tidskrävande och kostnaden för att åtgärda alla förorenade områden beräknas komma att överstiga 45 miljarder kronor. De första delmål som riksdagen satte upp angående efterbehandling av förorenad mark var för högt ställda med avseende på antal påbörjade och avslutade objekt. Riksdagens nya delmål som ska gälla mellan 2005-2010 verkar mer realistiskt satta än de gamla och gör även större särskiljning mellan olika typer av föroreningssituationer.

7.1 Efterbehandling av förorenade områden

Möjligheten att bedöma miljöeffekten av förorenade områden och sätta in lämpliga åtgärdsmetoder kräver kunskaper om föroreningars transportprocesser och spridningsegenskaper i miljön, vilka många gånger kan skilja sig åt mellan olika typer av föroreningar. Faktorer som inverkar vid transport och spridning är föroreningarnas kemiska egenskaper. Men även faktorer som kan kopplas till jordens egenskaper och klimatrelaterade faktorer har betydelse. Vad som också måste tas i beaktande vid bedömningen av föroreningarnas transport- och spridningsegenskaper är om föroreningarna omvandlas eller bryts ned genom markkemiska processer och där de nya föroreningarnas egenskaper och även toxicitet kan skilja sig från ursprungsföroreningarnas. I de fall där flera olika typer av föroreningar förekommer samtidigt i så kallad blandförorenad jord kan föroreningarnas uppträdande i marken skilja sig från när föroreningarna förekommer var för sig.

På grund av de stora skillnaderna i egenskaper mellan olika föroreningar finns det ett antal olika efterbehandlingsmetoder vilka är anpassade till olika typer av föroreningssituationer. Varje enskild föroreningssituation är unik och ofta avgörande för valet av metod. Nackdelen med många etablerade metoder är att de är kostnadskrävande. Den vanligas förekommande efterbehandlingsmetoden med bortschaktning och deponering av den förorenade jorden innebär stora omflyttningar av massor och där föroreningsproblemet endast flyttas från en plats till en annan. För att minska kostnaderna och effektivisera efterbehandlingsarbetet kan inriktningen på

efterbehandlingen anpassas efter de förorenade områdenas geografiska läge och den tilltänkta markanvändningen. Vid vissa typer av föroreningssituationer med organiska föroreningar och låg till måttlig föroreningsgrad kan naturlig nedbrytning vara ett intressant alternativ. Metoden är dock ej lämplig vid sanering av metallförorenad jord eftersom metallföroreningar inte kan brytas ned.

Ett sätt att minska kostnaderna för efterbehandling av områden förorenade med tungmetaller är att använda sig av kemisk stabilisering för att på så sätt minska föroreningarnas biotillgänglighet och spridningsegenskaper. In situ-stabilisering kräver mindre resurser i anspråk genom minskat antal transporter där förorenad jord endast flyttas från en område till ett annan.

Kemisk stabilisering är en innovativ teknik där naturliga biogeokemiska processer tas till vara. Syftet med efterbehandling bör vara att minska föroreningarnas biotillgänglighet och att det blir en hållbar efterbehandling ur ett långsiktigt tidsperspektiv. Nyckeln till en effektiv och långsiktigt stabil efterbehandling ligger i att förstå och kunna dra nytta av de processer som samverkar vid stabiliseringen.

Svårigheter med metoden kan dock uppstå vid stabilisering av blandförorenad jord. Det finns inget universaltillsatsmedel som är effektivt för alla typer av föroreningar och stabiliseringen av en specifik metall kan öka rörligheten hos en annan. Till exempel kan fosfater stabilisera bly, medan arsenik kan frigöras.

7.2 Stabilisering av arsenik med järn

Litteraturstudien pekar på att sorption är den process som har störst betydelse för stabiliseringen av arsenik med järnföreningar genom att arseniken bildar ytkomplex med järn(oxid)hydroxider. Men det är många faktorer som inverkar på stabiliseringen. Arseniken sorberar sämre till järn(oxid)hydroxiden vid förhöjda pH-värden än vid neutrala till låga pH, samtidigt som låga redoxförhållanden ökar arseniks rörlighet, mycket på grund av den reductiva sönderdelningen av järn(oxid)hydroxiderna. Lösligt organiskt material ökar också arsenikens rörlighet. En annan faktor som också inverkar på stabiliseringen är mikroorganismer som kan förändra oxidationsstadierna både för järnföreningarna och arseniken genom mikrobiell oxidation och reduktion. Det sämsta förutsättningarna för stabiliseringen ser ut att vara vid förhöjda pH-värden samtidigt med anaeroba förhållanden och en hög halt lösligt organiskt material i jorden.

Problemet med in situ-stabilisering med järnföreningar är att stabiliseringen inte kan anses långsiktigt hållbar i och med att de biogeokemiska förutsättningarna hela tiden förändras. Men metoden kan vara lämplig att använda vid låga till måttligt höga föroreningshalter och där föroreningen inte trängt ned på djupet i jordlagren eller ner till grundvattnet. Om växter kan etableras på markytan kan en aerob miljö upprätthållas i rotzonen i det övre markskiktet. Det bör dock påpekas att stor försiktighet måste iaktas vid stabilisering av arsenikförorenad jord på grund av arseniks höga toxicitet för både människan och miljön.

8 REFERENSER

Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A. (2002) Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. *The Science of The Total Environment* 305(1-3): 1-12.

Balasoïu, C.F., Zagury, G.J., Deschênes, L. (2001) Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *The Science of The Total Environment*. 280(1-3): 239-255.

Bothe, J.V., Brown, P.W. (1999) Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environmental Science and Technology*, 33(21): 3806-3811.

Carlbohm, C.J. (2003) *Förorenade områden. Träimpregneringsbranschen. En inventering av potentiellt förorenade områden i Stockholms län*. Stockholm, Länsstyrelsen i Stockholms län, Rapport 2003:8, ISBN 91-7281-086-6.

Chen, M., Ma, L.Q., Singh, S.P., Cao, R.X., Melamed, R. (2002) Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb and P amendments. *Advances in Environmental Research*, 8: 93-102.

Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W. (2004) Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soil as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*, 131: 495-504.

Hering, J.G., Kneebone, P.E. (2002) Biogeochemical controls on arsenic occurrence and mobility in water supplies. Frankenberger Jr, W.T. *Environmental chemistry of arsenic*. New York, Marcel Dekker. ISBN 08 2470 676 5.

Inskip, W.P., McDermott, T.R., Fendorf, S. (2002) Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and microbiological processes. Frankenberger Jr, W.T. *Environmental chemistry of arsenic*. New York, Marcel Dekker. ISBN08 2470 676 5.

Kemikalieinspektionen (2006) Ämnes/Organism-information.

URL: <http://app.kemi.se/bkmregoff/infoamnen.cfm?AmnID=441> (2006-06-07).

Kumpiene, J., (2003) *Role of soil organic matter in the immobilisation of metals: Treatment of leachate from MSWI bottom ashes*. Department of Environmental Engineering, Division of Waste science and technology, Luleå University of Technology, Licentiate thesis, 2003:62, ISSN 1402-1757.

Lee, T., Lim, H., Lee, Y., Park, J-W. (2003) Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water. *Chemosphere*, 53: 479-485.

Moon, D.H., Dermatas, D., Menounou, N. (2004) Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soil. *Science of the Total Environment*, 330: 171-185.

Ng, J.C., Wang, J., Shraim, A. (2003) A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 52: 1353-1359.

O'Neill, R. (1995) Arsenic. Alloway, B. J. *Heavy metals in soil*. Glasgow, Blackie Academic and Professional, ISBN 0 7514 0198 6.

Oste, L.A., Lexmond, T.M., Van Riemsdijk, W.H. (2002) Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. *Journal of Environmental Quality*, 31: 813-821.

Pagilla, K.R., Canter, L.W. (1999) Laboratory studies on remediation of chromium-contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering*, 125(3): 243-248.

Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D. (2002) Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology*, 36(13): 2889-2896.

Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5): 517-568.

SNV (1993) *Åtgärdsteknik: metoder för efterbehandling och sanering av förorenad mark*. Solna, Naturvårdsverket, Rapport 4232, ISBN 91-620-4232-7.

SNV (1995a) *Handlingsprogram för efterbehandling*. Stockholm, Naturvårdsverket, Rapport 4454, ISBN 91-620-4454-0.

SNV (1995b) *Branschkartläggningen: en översiktlig kartläggning av efterbehandlingsbehovet i Sverige*. Solna, Naturvårdsverket, Rapport 4393, ISBN 91-620-4393-5.

SNV (1996) *Föroreningar i deponier och mark: ämnens spridning och omvandling*. Stockholm, Naturvårdsverket, Rapport 4473, ISBN 91-620-4473-7.

SNV (1998) *Teknik för efterbehandling av förorenad jord i Norden*. Stockholm, Naturvårdsverket, Rapport 4856, ISBN 91-620-4856-2.

SNV (1999) *Vägledning för efterbehandling vid träskyddsanläggningar*. Stockholm, Naturvårdsverket, Rapport 4963, ISBN 91-620-4963-1.

SNV (2002) *Metodik för inventering av förorenade områden*. Stockholm, Naturvårdsverket, Rapport 4918, ISBN 91-620-4918-6.

SNV (2003) *Förslag till delmål för efterbehandling av förorenade områden 2005-2010. Redovisning av regeringsuppdrag*. Stockholm, Naturvårdsverket, URL: <http://www.naturvardsverket.se/dokument/teknik/sanering/sanerdok/pdf/handkort.pdf> (2005-12-12).

SNV (2003b) *Reparation pågår — Om sanering av förorenad miljö*. Stockholm, Naturvårdsverket, ISBN 91-620-8091-1.

SNV (2003c) *Efterbehandling av förorenade sediment*. Stockholm, Naturvårdsverket, Rapport 5254, ISBN 91-620-5254-3.

SNV (2005) Efterbehandling och sanering av förorenade områden – Naturvårdsverket.
URL: <http://www.naturvardsverket.se/dokument/teknik/sanering/sanering.htm> (2005-09-12).

SNV (2006) *Metallens mobilitet i mark*. Stockholm, Naturvårdsverket, Rapport 5536, ISBN 91-620-5536-4.

TILLSATSMEDEL

De tillsatsmedel som använts i studierna består av restprodukter och utsorterat material från industrin. De är alla järnhaltiga och benämns som LD-sten, blästersand och järnpulver i rapporten.

LD-sten

LD-slaggen är en restprodukt som bildas vid framställning av stål. När järn blåses till stål i en LD-ugn bildas LD-slagg av slaggbildande ämnen som bränd kalk och dolomit samt oxider av bland annat kisel, järn och fosfor. Vid SSAB i Oxelösund produceras årligen 160 000 ton LD-slagg. Slaggen upparbetas och marknadsförs sedan av SSAB Merox AB under produktnamnet LD-sten.

LD-slaggen innehåller oreagerad kalk vilket gör den instabil så att den kan sönderdelas eller omvandlas i kontakt med fukt. Vid kontakt med fukt sväller slaggen vilket kan resultera i ganska stora volymökningar. Den är därför mindre lämplig att använda som fyllnadsmassor eller vägmaterial.

LD-stenen används bl. a. som slaggbildare i masugnen och vid mineralulls- och cementtillverkning (Merox, 2005).

LD-processen

Processen med att färsk råjärn med syrgas utvecklades av Henry Bessemer som tog patent på metoden år 1856. I slutet av 1940-talet började metoden att användas i större skala. Professor Robert Durrer prövade metoden i Schweiz 1948-49 som sedan utvecklades till fullskaledrift vid stålverket i Linz och Donawitz i Österrike. Enligt det österrikiska stålbolaget Vöest är LD-processen uppkallad efter Linz och Durrer, men beteckningen LD härleds också ofta till Linz och Donawitz.

LD-processen är en stålframställningsmetod där råjärn färskas till stål genom att syrgas blåses mot en järnsmälta ovanifrån. Syrgasen blåses genom en lans som är vattenkyld och som befinner sig på ett avstånd av 1-3 meter ovan smältans yta. För att rena stålbadet från fosfor tillsätts slaggbildare som kalk, flusspat (CaF_2) och även aluminiumoxid. Vid färskningen oxideras föroreningar som kol, fosfor och kisel som sedan avgår i gasform eller med slaggen (LD-sten). Processen utförs i en så kallad LD-konverter. Färskningsprocessen tar 15-30 minuter för 200-300 ton material. Processen kan endast användas för råjärn med en fosforhalt mindre än 0,15 % för att fosforhalten i det färdiga stålet inte ska bli för hög.

För att förbättra omrörningen och därmed också reningen av stålbadet har det utvecklats en metod med installation av så kallade spolstenar för att kunna föra in inert omrörningsgas, som till exempel kvävgas, i stålsmältan. Metoden kallas LD-LBE-metoden (LD-Lance Brassage Equilibre) och har utvecklats av stålbolaget ARBED i Luxemburg. SSABs stålverk i Luleå och Oxelösund tillämpar LD-LBE-metoden (Edström, 1993).

Produktinformation

LD-stenens kemiska innehåll och siktanalys finns i tabell 1 och 2.

Tabell 1 Kemisk analys av LD-sten 0-7 mm (Merox, 2003).

Ämne	Mängd (vikts-%)
CaO	43
FeO	22
SiO ₂	10
MgO	9
MnO	3
V	1,5
TiO ₂	1,3
Al ₂ O ₃	1,1
P ₂ O ₅	0,4
S	0,2
Na ₂ O	0,06
K ₂ O	<0,1

Tabell 2 Korstorleksfördelning för LD-sten 0-7 mm (Merox, 2003).

Sikt (mm)	Passerad mängd (vikts-%)
5,6	81
4	64
2	42
1	28
0,5	20
0,25	13
0,125	7
0,074	4

Blästersand

Blästersanden är en produkt från SSAB Merox AB som består av förbrukat blästermedel. I tabell 3 finns blästersandens kemiska innehåll.

Tabell 3 Kemisk analys av blästersand (Nilab, 2005).

Ämne	Halt (%)
Fe	96,5
Mn	0,91
C	0,81
Si	0,76
Cr	0,24
Ni	0,11
Mo	0,039
S	0,022

Järnpulver

Det järnpulver som använts som tillsatsmedel i studien kommer från Höganäs AB och är en utsorterad produkt som inte har uppfyllt Höganäs kvalitetskrav. I tabell 4 finns järnpulvrets järninnehåll redovisat.

Tabell 4 Kemisk analys av järninnehåll i järnpulver, dubbelprov (Höganäs, 2005).

Ämne	Halt (%)	
	Prov 1	Prov 2
Fe	94,4	90,4
Metalliskt Fe	88,0	81,0

REFERENSER

Edström, J.O. (1993) *Nationalencyklopedin, band 12*. Bokförlaget Bra Böcker AB, Höganäs, ISBN 91-7024-619-X.

Höganäs (2005) Certificate of analysis. CMS 025926. Höganäs AB, Höganäs, Sverige.

Merox, produktinformation, LD-slagg. SSAB Merox AB, Oxelösund, Sverige. URL: http://www.merox.se/index.pl/ld_slagg (2005-12-13).

Merox (2003) Produktspecifikation, LD-sten 0-7. SSAB Merox AB, Oxelösund, Sverige.

Nilab (2005) Analysrapport, Blästermedel. Nordisk Industrielaboratorium AB, Avesta, Sverige.

ANALYSRESULTAT

Resultat från förstudien finns i tabell 1 och 2 och från den utökade studien i tabell 3.

Tabell 1 Analysresultat från försök med stabilisering av CCA-förorenad jord med LD-sten som tillsatsmedel enligt lakttest I.

Jord	Tillsats- medel	Halt (%)	pH	Konduk- tivitet ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	As	Cr	Cu	Ca	Fe
					(mg/kg torrsubstans)				
Robertsfors 1	0-prov	0	6,28	59,5	2,67	<0,006	0,461	11,1	<0,002
Robertsfors 1	LD-sten	5	9,23	282	13,1	0,090	1,69	139,0	<0,002
Robertsfors 1	LD-sten	10	10,08	335	9,53	0,188	4,18	162,0	<0,002
Robertsfors 1	LD-sten	20	10,83	550	3,49	0,167	5,35	220	<0,002
Robertsfors 1	Referens- järn	0,5	6,57	33,7	0,335	<0,006	0,051	4,88	0,043
Robertsfors 2	0-prov	0	6,25	53,8	0,010	<0,006	0,057	4,45	1,600
Robertsfors 2	LD-sten	5	8,52	407	0,620	<0,006	0,314	163,0	<0,002
Robertsfors 2	LD-sten	10	8,80	487	1,03	<0,006	0,861	216	<0,002
Robertsfors 2	LD-sten	20	8,99	507	1,12	<0,006	1,72	237	<0,002
Robertsfors 2	Referens- järn	0,5	5,50	128	0,002	<0,006	0,061	23,1	<0,002

< under detektionsgränsen

Tabell 2 Analysresultat från försök med stabilisering av CCA-förorenad jord med blästersand och järnpulver som tillsatsmedel enligt lakttest I.

Jord	Tillsats- medel	Halt (%)	pH	Konduk- tivitet ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Redox (mV)	As	Cr	Cu	Ca	Fe
					(mg/kg torrsubstans)					
Forsmo	0-prov	0	5,17	442	280	0,173	<0,002	<0,002	42,0	<0,002
Forsmo	0-prov	0	5,06	423	310	0,155	<0,002	<0,002	40,0	<0,002
Forsmo	Blästersand	0,5	5,34	365	248	0,024	<0,002	<0,002	33,5	<0,002
Forsmo	Blästersand	0,5	5,33	363	251	0,020	<0,002	<0,002	32,9	<0,002
Forsmo	Blästersand	1,0	5,47	338	221	<0,002	<0,002	<0,002	31,6	0,124
Forsmo	Blästersand	1,0	5,43	332	213	<0,002	<0,002	<0,002	31,0	0,163
Forsmo	Blästersand	2,0	5,54	296	185	<0,002	<0,002	<0,002	27,3	2,041
Forsmo	Blästersand	2,0	5,54	295	196	<0,002	<0,002	<0,002	28,1	1,849
Forsmo	Järnpulver	0,5	5,51	396	238	<0,002	<0,002	<0,002	42,9	<0,002
Forsmo	Järnpulver	0,5	5,52	395	246	<0,002	<0,002	<0,002	45,3	<0,002
Forsmo	Järnpulver	1,0	5,61	384	236	0,004	<0,002	<0,002	47,1	<0,002
Forsmo	Järnpulver	1,0	5,61	381	234	<0,002	<0,002	<0,002	46,7	<0,002
Forsmo	Järnpulver	2,0	5,75	375	216	0,020	<0,002	<0,002	56,5	0,018
Forsmo	Järnpulver	2,0	5,83	365	204	0,020	<0,002	<0,002	54,5	0,008
Forsmo	Referensjärn	0,5	5,46	350	214	<0,002	<0,002	<0,002	31,6	0,202
Forsmo	Referensjärn	0,5	5,47	352	209	<0,002	<0,002	<0,002	31,2	0,176

< under detektionsgränsen

Tabell 3 Analysresultat från försök med stabilisering av CCA-förorenad jord med blästersand och järnpulver som tillsatsmedel enligt laktest II.

Jord	Tillsats- medel	Atmosfär	Lakvätska	As	Cr	Cu
				(mg/kg torrsubstans)		
Buskhyttan 1	0-prov	Luft	A	4,3	0,60	0,61
Buskhyttan 1	0-prov	Luft	A	4,4	0,63	0,64
Buskhyttan 1	0-prov	Luft	B	4,5	0,50	0,38
Buskhyttan 1	0-prov	Luft	B	3,9	0,50	0,41
Buskhyttan 1	0-prov	Luft	C	3,6	0,49	0,81
Buskhyttan 1	0-prov	Luft	C	3,7	0,45	0,77
Buskhyttan 1	0-prov	Deponigas	A	6,5	0,16	1,7
Buskhyttan 1	0-prov	Deponigas	A	5,1	0,16	0,97
Buskhyttan 1	0-prov	Deponigas	B	6,2	0,18	3,0
Buskhyttan 1	0-prov	Deponigas	B	4,7	0,18	1,5
Buskhyttan 1	0-prov	Deponigas	C	5,7	0,16	2,9
Buskhyttan 1	0-prov	Deponigas	C	4,1	0,15	1,5
Buskhyttan 1	Blästersand	Luft	A	0,52	0,035	0,077
Buskhyttan 1	Blästersand	Luft	A	0,63	0,030	0,090
Buskhyttan 1	Blästersand	Luft	B	0,096	0,049	1,1
Buskhyttan 1	Blästersand	Luft	B	0,13	0,029	0,12
Buskhyttan 1	Blästersand	Luft	C	0,13	0,058	1,4
Buskhyttan 1	Blästersand	Luft	C	0,16	0,058	0,43
Buskhyttan 1	Blästersand	Deponigas	A	0,039	0,018	0,058
Buskhyttan 1	Blästersand	Deponigas	A	0,009	0,023	0,010
Buskhyttan 1	Blästersand	Deponigas	B	0,055	<0,005	0,34
Buskhyttan 1	Blästersand	Deponigas	B	0,024	<0,005	0,012
Buskhyttan 1	Blästersand	Deponigas	C	0,055	0,013	0,45
Buskhyttan 1	Blästersand	Deponigas	C	0,022	0,035	0,240
Buskhyttan 1	Järnpulver	Luft	A	0,46	0,11	0,080
Buskhyttan 1	Järnpulver	Luft	A	0,47	0,11	0,078
Buskhyttan 1	Järnpulver	Luft	B	0,28	0,070	0,12
Buskhyttan 1	Järnpulver	Luft	B	0,37	0,052	0,12
Buskhyttan 1	Järnpulver	Luft	C	0,31	0,082	0,48
Buskhyttan 1	Järnpulver	Luft	C	0,34	0,085	0,57
Buskhyttan 1	Järnpulver	Deponigas	A	0,33	0,017	<0,005
Buskhyttan 1	Järnpulver	Deponigas	A	0,29	0,084	0,082
Buskhyttan 1	Järnpulver	Deponigas	B	0,12	0,021	0,50
Buskhyttan 1	Järnpulver	Deponigas	B	0,053	0,008	1,6
Buskhyttan 1	Järnpulver	Deponigas	C	0,064	0,020	0,41
Buskhyttan 1	Järnpulver	Deponigas	C	0,045	0,021	1,5
Buskhyttan 2	0-prov	Luft	A	12	0,58	0,91
Buskhyttan 2	0-prov	Luft	A	12	0,57	0,94
Buskhyttan 2	0-prov	Luft	B	13	0,76	1,1
Buskhyttan 2	0-prov	Luft	B	12	0,72	1,1
Buskhyttan 2	0-prov	Luft	C	11	0,67	1,5
Buskhyttan 2	0-prov	Luft	C	8,9	0,48	1,3
Buskhyttan 2	0-prov	Deponigas	A	40	0,31	4,3
Buskhyttan 2	0-prov	Deponigas	A	17	0,26	5,3
Buskhyttan 2	0-prov	Deponigas	B	16	0,31	3,0

Jord	Tillsats- medel	Atmosfär	Lakvätska	As	Cr	Cu
				(mg/kg torrsubstans)		
Buskhyttan 2	0-prov	Deponigas	B	17	0,31	6,9
Buskhyttan 2	0-prov	Deponigas	C	15	0,23	2,7
Buskhyttan 2	0-prov	Deponigas	C	16	0,23	6,3
Buskhyttan 2	Blästersand	Luft	A	1,4	0,079	0,19
Buskhyttan 2	Blästersand	Luft	A	1,6	0,081	0,21
Buskhyttan 2	Blästersand	Luft	B	0,41	0,12	0,34
Buskhyttan 2	Blästersand	Luft	B	0,41	0,12	5,8
Buskhyttan 2	Blästersand	Luft	C	0,42	0,11	0,71
Buskhyttan 2	Blästersand	Luft	C	0,41	0,051	5,6
Buskhyttan 2	Blästersand	Deponigas	A	0,66	<0,005	0,14
Buskhyttan 2	Blästersand	Deponigas	A	0,19	0,015	0,48
Buskhyttan 2	Blästersand	Deponigas	B	0,15	0,005	1,3
Buskhyttan 2	Blästersand	Deponigas	B	0,043	0,022	1,8
Buskhyttan 2	Blästersand	Deponigas	C	0,11	0,017	1,3
Buskhyttan 2	Blästersand	Deponigas	C	0,041	0,019	1,7
Buskhyttan 2	Järnpulver	Luft	A	1,5	0,19	0,16
Buskhyttan 2	Järnpulver	Luft	A	1,5	0,18	0,15
Buskhyttan 2	Järnpulver	Luft	B	1,1	0,12	0,29
Buskhyttan 2	Järnpulver	Luft	B	1,1	0,13	0,26
Buskhyttan 2	Järnpulver	Luft	C	0,98	0,11	0,65
Buskhyttan 2	Järnpulver	Luft	C	0,95	0,10	0,47
Buskhyttan 2	Järnpulver	Deponigas	A	0,48	0,032	0,11
Buskhyttan 2	Järnpulver	Deponigas	A	1,8	0,039	0,20
Buskhyttan 2	Järnpulver	Deponigas	B	0,63	0,033	3,2
Buskhyttan 2	Järnpulver	Deponigas	B	1,3	0,021	4,4
Buskhyttan 2	Järnpulver	Deponigas	C	0,50	0,023	2,5
Buskhyttan 2	Järnpulver	Deponigas	C	1,4	0,036	4,2

< under detektionsgränsen