

LAKFÖRSÖK I KOLONNER

Program och resultat

Rapport EKA 2004:4

Bengtsfors kommun

2005-06-20

Reviderad 2005-11-01

Författad av

Karsten Håkansson Geo Innova AB
Olof Regnéll Lunds Universitet
Niklas Törneman Lunds Universitet
Bo Carlsson Envipro Miljöteknik

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

INNEHÅLLSFÖRTECKNING	2
BILAGEFÖRTECKNING	2
1 BAKGRUND	3
2 METODIK	3
2.1 PROVTAGNING.....	3
2.2 PROGRAM FÖR LAKFÖRSÖK I KOLONNER	4
2.3 UTFÖRANDE.....	6
2.3.1 Aerob infiltration.....	7
2.3.2 Anaerob infiltration	7
3 RESULTAT	7
3.1 ANALYS AV FAST FAS.....	8
3.2 ANALYS AV LAKLÖSNINGAR	8
3.2.1 Analys av spårämnen	8
3.2.2 Analys av kvicksilver	9
3.2.2 Analys av dioxin	10
3.3 ANALYS AV GASPROVER.....	10
4 DISKUSSION	10
4.1 KVICKSILVER	10
4.1 DIOXIN	16
5 SLUTSATSER	19

BILAGEFÖRTECKNING

- Bilaga 1 Dagbok ”Tunnförsöket” (Lakförsök i kolonner)
- Bilaga 2 Totalhalter av grundämnen och sulfid i den fasta fasen
- Bilaga 3 Totalhalter av dioxinliknande ämnen
- Bilaga 4 Halter i laklösningar från aerob lakning
- Bilaga 5 Halter i laklösningar från anaerob (syrefri) lakning
- Bilaga 6 pH, elektrisk ledningsförmåga och redoxpotential i laklösningar
- Bilaga 7 Gasanalyser

1 BAKGRUND

I anslutning till den nedlagda klor-alkalifabriken i Bengtsfors har höga halter av främst kvicksilver och dioxin påträffats. Även PCE (perkloretylen) förekommer i höga halter, samt i relativt sett lägre halter PAH och andra tungmetaller än kvicksilver. Naturvårdsverket har anslagit medel till efterbehandling av området. Undersökningar av mark, sediment och grundvatten har gjorts. Monitoring av grundvattennivåer och grundvattenkvalité pågår.

I rapporten EKA 2002:5 utfördes laktester av jord och sediment samt filterförsök. Bland annat visades i EKA 2002:5 att fördelningen mellan halter i den fasta fasen och vätskefasen var högre än vad som antas vid Naturvårdsverkets beräkning av generella riktvärden. Lakbarheten av dioxiner var generellt sett låg vid dessa tester. En låg redoxpotential skulle enligt samma försök kunna medföra ökad utlakning av kvicksilver. I rapporten påpekades att det inte kunde uteslutas att närvaron av höga PCE-halter skulle kunna ge en högre utlakning av dioxin. Vidare framhölls att lägre syrehalter och en sänkt redoxpotential skulle kunna öka bildningen av metylkvicksilver. Resultaten från denna studie tillsammans med tidigare underlag resulterade i en förnyad riskbedömning, riskvärdering och nya val av efterbehandlingsmetoder.

Den förnyade riskbedömningen har beskrivits i en rapport av Back m.fl., 2004; PM ”Biogeokemiska risker – Riskidentifiering och riskanalys av åtgärder som påverkar hydrogeologin”. I rapporten identifierades biogeokemiska risker förknippade med olika åtgärdsalternativ. Sammanfattningsvis var det skadeparametern ökad halt i grundvatten som bedömdes vara viktig i riskanalysen. I en händelsekedja med förhöjd grundvattennivå, högre mikrobiell aktivitet medförande anaeroba förhållanden skulle metyleringen av kvicksilver liksom lösligheten av kvicksilver kunna öka. En längre uppehållstid av vatten skulle också kunna medföra högre halter av dioxin och därmed en ökad utlakning till grundvattnet. I rapporten sägs också att den totala risken eller risknivån påverkas av hur mycket förorening som avlägsnas vid saneringen. En viss osäkerhet i bedömningarna beror på kunskapsluckor vad gäller viktiga processer och på otillräckligt dataunderlag.

För att klarlägga de kvarstående osäkerheterna från lakförsöken på laboratorium och få mer kunskap om effekter av olika biogeokemiska förhållanden beslöts att utföra en typ av större lakförsök i halvskala med material taget på plats i Bengtsfors. För att efterlikna en verklig situation utfördes kolonnförsök d.v.s. vatten tillfördes underifrån eller ovanifrån utan omblandning av jorden. I beskrivningen nedan kallas provbehållarna för ”tunnor” eftersom cylindrarna som materialet placerades i var förhållandevis korta i förhållande till diametern.

2 METODIK

2.1 PROVTAGNING

Prover togs från EKA-området vid de provpunkter som framgår av tabell 1 nedan (Koordinaterna för provpunkterna finns i EKA Miljödatas). Från varje provpunkt uttogs prov och en tunna av PEH (polyeten) fylldes till ca 2/3 med jord. Den ursprungliga skiktningen på jorden bibehölls så långt möjligt.

Tabell 1 Beteckningar för provpunkter och tunnor till försök

Provpunkt	7454	7455	7457	7458	7459	7460
Tunna	K11	K12	K21	K22	K31	K32

Materialet i tunna K11 togs från den kvicksilverförorenade udden, och för tunna K12 ca 25 m sydöst om denna provpunkt. För tunna K21 togs material från en provpunkt ytterligare ca 40 m åt sydöst i ett område med lägre kvicksilverhalter. På EKA-tomten längst i öster nära Strömgatan togs material till tunna K22. Detta material höll intermediära halter av kvicksilver. Materialet till tunnorna K31 och K32 togs från Vexiaområdet, där kvicksilverhalterna bedömdes vara låga, medan dioxinhalterna var höga särskilt inom det område där material till tunna K32 togs.

Tunnorna transporterades till SGI och ställdes upp för försök i ett väl ventilerat rum utan uppvärmning. Temperaturen i rummet under försöksperioden varierade mellan 10 och 25 grader

2.2 PROGRAM FÖR LAKFÖRSÖK I KOLONNER

Analysprogrammet fastställdes efter samråd med Olof Regnéll, Niklas Törneman, Karsten Håkansson och Bo Carlsson. Totalkvicksilver och metylerat kvicksilver samt i görligaste mån de parametrar som gav en indikation på den uppnådda redoxsituationen i tunnorna analyserades. Ämnen som skulle kunna vara begränsande för kvicksilvermetyleringen eller som fungerar som näringsämnen analyserades också. Dioxin analyserades på ett färre antal prover än kvicksilver (av ekonomiska skäl). För att undvika förluster vid filtreringar analyserades dioxinproverna i huvudsak genom centrifugering av bildat lakvatten. Som en jämförelse analyserades några prover på dioxin genom att proverna dekanterades. Ett antal spårämnen (metaller som tidigare återfunnits på EKA-tomten) analyserades också. Försöksgången enligt det beslutade programmet beskrivs nedan.

Arbetsgång

1. Försöket inleds med analyser av den fasta fasen och analyser av porvatten om möjligt.

Analys av fast fas: Total Hg (TotHg), Metyl Hg (MeHg), TOC/IC, glödförlust, Fe, (AVS = acid volatile sulphide = FeS(s), prov tas anoxiskt), Mn, S, N (kväveanalysator), P, Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Cd, Mo, Ni, Pb, Se, Zn.

Minimum av provmängd ges av specifikation från analyslaboratorierna.

Status: 200 ml jord finns tillgängligt.

Totalt antal prover för analys: 6 st (ett prov per tunna)

Analys av porvatten: pH, konduktivitet, klorid, sulfat-, nitrat- och ammoniumhalt. Den jord som inte behövs för fastfasanalys skakas med dest.vatten i förhållandet 1:4 v/v jord/vatten. Porvattnet avskiljes genom centrifugering enligt "SGI-metoden", se nedan.

Minimum av provmängd ges av specifikation från analyslaboratorierna.

Status: 200 ml jord finns tillgängligt.

Totalt antal prover för analys: 6 st (ett prov per tunna)

2. Destillerat vatten strilas över kolonnerna ovanifrån. Den understa ventilen hålls öppen. Uppehållstiden för vattnet i kolonnen uppskattas bli relativt kort då materialet till stor del består av sand. Minst 50 liter ska ha perkolerat genom kolonnerna innan strilningen med destillerat

vatten avslutas. Det perkolerade vattnet samlas upp vid bottenventilen och prov uttas för var 10:e liter (vid 5, 15, 25, 35 och 45 liter), d.v.s. totalt 5 prover per kolonn. En delmängd av vattnet filtreras.

Analys av filtrerat vatten: MeHg, TotHg, TOC, Abs 254 nm (alt. Abs 420 nm) Fe, Mn, S, tot-N, P, Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Cd, Mg, Mo, Ni, Pb, Se, Zn.

Anoxiska prover filtreras omedelbart vid provtagningen, främst för att undvika utfällning av järn- och manganoxider. Detta utförs med filterförsedd plasticspruta på ett sådant sätt att exponeringen för luft minimeras. Några ml prov tillåts gå igenom filtret innan prov uppsamlas. Filterblankar medtas alltid. (MQ-vatten filtreras). Totalt skickas 5 st filterblankar in för analys.

Minimum av provmängd ges av specifikation från analyslaboratorierna.

Totalt antal prover för analys: 30 st + 5 st filterblankar = 35 st

Analys ofiltrerat vatten: MeHg, TotHg, sulfat, klorid, fluorid, nitrat, ammonium, fosfat, pH, alkalinitet/IC, Na, K, konduktivitet, suspenderade ämnen (GF/F filter) inklusive glödförlust.

Minimum av provmängd ges av specifikation från analyslaboratorierna.

Totalt antal prover för analys: 30 st

Dioxinanalys: 1 prov per kolonn skall analyseras avseende dioxin. Dioxinanalys sker på den femte och sista omgången vatten. Vattnet centrifugeras enligt ”SGI-metoden”, Tema Vatten, LiU hjälper till med detta. SGI-metoden anger en centrifugering under två timmar med en hastighet av 2500 varv/minut. Med detta varvtal uppnås en kraft på ca 1000g. Eftersom kraften gånger tiden ger sedimentationshastigheten kan tiden minska proportionellt lika mycket som kraften kan ökas.

3. Argongas tillförs kolonnerna för att driva ut det aeroba vattnet. Prov uttas från det grundvatten från Bengtsfors, som skall användas som laklösning i vissa delförsök, för att bestämma PCE- och dioxinkoncentrationen samt TotHg och MeHg innan lakningen startar.

Minimum av provmängd ges av specifikation från analyslaboratorierna.

Totalt antal prover för analys: 1 st

4. Syrefritt vatten tillförs kolonnerna. För kolonn K11 och K12 används destillerat vatten, för övriga kolonner (K21, K22, K31 och K32) används grundvattnet från Bengtsfors.

Tillförsel av vatten sker vid lågt tryck och under relativt lång tid, cirka en arbetsdag. I första hand sker det med hjälp av slangpump, i andra hand används en höj- och sänkbar ställning för att möjliggöra att ytan i vattenbehållaren ligger mellan 0.1 och 0.2 m över jordmaterialets överyta. Det syrefria vattnet leds in i behållaren underifrån med hjälp av pump och när överkanten av den mättade zonen nått hela kolonnhöjden avläses mängden tillfört vatten för att kunna uppskatta jordporvolymen. Tillförseln av syrefritt vatten avslutas när cirka 10 liter syrefritt vatten fått flöda ut ur kolonnens övre ventil. För att säkerställa att alla anslutningar är täta används vattenlås under försöket. I samband med tillförsel av vattnet utförs provtagning och analys av ämnen i gasfas i tunnorna.

Analys gasfas: CO₂, CH₄ och TotHg

Provtagning utförs av Tema Vatten, LiU.

Totalt antal prover för analys: 18 st

Det syrefria vattnet får sedan stå en vecka innan allt vatten tappas ur underifrån för provtagning och analys. Kolonnen tillförs argongas för att driva ut det anaeroba vattnet. En delmängd av vattnet filtreras. All hantering av det urtappade vattnet sker i så kallad handskbox i syrefri miljö. När vattnet tappats ur kolonnen tillförs nytt vatten underifrån och cirka 10 liter syrefritt vatten får på nytt flöda ut ur toppventilen innan tillförseln av vatten avslutas. Vattnet får stå i två veckor vid den andra omgången innan urtappning av vatten och provtagning sker på nytt. Totalt tillsätts tre omgångar vatten till kolonnerna; vid den tredje omgången får vattnet stå tre veckor innan urtappning sker.

Analys av filtrerat vatten: MeHg, TotHg, TOC, Abs 254 nm (alt. Abs 420 nm) Fe, Mn, S, tot-N, P, Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Cd, Mg, Mo, Ni, Pb, Se, Zn.

Anoxiska prover filtreras omedelbart vid provtagningen, främst för att undvika utfällning av järn- och manganoxider. Detta utförs med filterförsedd plastspruta på ett sådant sätt att exponeringen för luft minimeras. Några ml prov tillåts gå igenom filtret innan prov uppsamlas. Filterblankar medtas alltid. (MQ-vatten filtreras). Totalt skickas 2 st filterblankar in för analys (1 MQ-vatten och 1 PCE-vatten).

Minimum av provmängd ges av specifikation från analyslaboratorierna.

Totalt antal prover för analys: 18 st + 2 st filterblankar = 20 st

Analys av ofiltrerat vatten: MeHg, TotHg, sulfat, klorid, fluorid, nitrat, ammonium, fosfat, pH, alkalinitet/IC, Na, K, konduktivitet, suspenderade ämnen (GF/F filter) inklusive glödförlust.

Minimum av provmängd ges av specifikation från analyslaboratorierna.

Totalt antal prover för analys: 18 st

Dioxinanalys. Två prover per kolonn skickas in för dioxinanalys, en efter tre veckor (den andra omgången vatten) och en efter sex veckor (den tredje omgången vatten). Proverna centrifugeras enligt "SGI-metoden". Dessutom skickas två dekanterade prover in för analys från den kolonn med högst totalhalt av dioxin i den fasta fasen.

Minimum av provmängd ges av specifikation från Analytica

Totalt antal prover för analys: 12 st centrifugerade + 2 st dekanterade = 14 st

Laboratorier

Analytica utför alla analyser av fast fas och vatten utom kvicksilver (Hg).

IVL utför analys av TotHg och MeHg.

Gasanalyser utförs av Tema Vatten, LiU.

Bestämning av AVS= acid volatile sulphide = FeS(s), pH och konduktivitet gör SGI.

2.3 UTFÖRANDE

I bilaga 1 presenteras en dagbok över arbetet under försökets gång

2.3.1 Aerob infiltration

Infiltration av avjoniserat vatten utfördes ovanifrån och vattnet passerade en perforerad slang innan infiltration genom jorden skedde. Uttag av prov gjordes från varje tunna efter genomströmning av 5L, 15L, 25L, 35L och 45L lakvätska. Blankprover togs ut med jämna mellanrum. Tillsatta mängder och producerad volym framgår av tabell 2.

Tabell 2 Tillsatta mängder lakvätska och producerad mängd lakvatten vid försöken

Tunna	K11	K12	K21	K22	K31	K32
Tillsats (L)	Ca 50	Ca 65	62,5 - 65	Ca 65	60 - 62,5	67,5 - 70
Producerat (L)	51,3	57,1	55,4	57,3	54,1	54,2

Tunnorna fylldes parvis och tiden för provuttag till 45 L var ca en vecka. Totala tiden för denna del av försöket var 18 dagar.

2.3.2 Anaerob infiltration

Efter den inledande aeroba lakningen tätades tunnorna med polyuretanmassa, tunnorna fylldes med argongas i takt med att vatten dränerade från tunnorna. Flödet från argontuben reglerades och vattenlås användes för att inte övertryck skulle uppstå. För den anaeroba delen av lakningen användes PCE-vatten transporterat från Bengtsfors för lakning av tunnorna K21, K22, K31 och K32. För tunnorna K11 och K12 användes avluftat (syrefritt vatten, MQ). Vattnet var behandlat genom att kvävgas hade fått strömma genom vattnet. Provtagning av PCE-vattnet utfördes för att bestämma halterna av kvicksilver, dioxin och PCE.

Fyllningen av tunnorna skedde underifrån, med en peristaltisk pump, för att driva av eventuell kvarvarande luft i systemet. Flödeshastigheten ställdes in till 50 rpm vilket gav ett flöde på 108 ml/min med den peristaltiska pumpen. Under fyllningen bibehölls ett flöde av argon i tunnornas head-space. Alla gasprovtagningar skedde i slutfasen av fyllningen för att få ett prov som representerade porluften i jorden. Den anaeroba infiltrationen skedde i tre omgångar för tunnorna K11, K12, K21, och K32. Efter omgång 1 fick tunnorna stå en vecka innan tömning, efter omgång 2 två veckor samt efter omgång 3 tre veckor. Den anaeroba infiltrationen gjordes för att undersöka förutsättningarna för metylering av kvicksilver. För att ytterligare öka möjligheten att uppnå anaerobi i systemet valdes dessutom en av tunnorna (K31) ut för ytterligare försök. Till denna tunna tillsattes en lättnedbrytbar kolkälla (TSB) för att öka den mikrobiella aktiviteten och därmed möjligheten att uppnå anaerobi. Efter tre veckor avbröts denna del av försöket. Att detta delförsök skulle utföras beslutades i september 2004 efter det att programmet för lakförsök i övrigt hade fastställts.

3 RESULTAT

En sammanställning av alla resultat har gjorts av SGI och avrapporterats tidigare och finns tillgänglig på EKA-projektets databas. Alla resultat bifogas som bilagor i denna rapport (Bilagor 2 - 7). Nedan beskrivs resultat som är av särskild relevans för hur ändrade biogeokemiska förhållanden kan påverka kvicksilvrets och dioxinernas rörlighet i marken, samt kvicksilvermetyleringen, på EKA-området.

3.1 ANALYS AV FAST FAS

Kvicksilverhalterna i den fasta fasen låg nära förväntade värden, d.v.s. nära tidigare uppmätta värden (t.ex. EKA 2002:2). De i särklass högsta värdena erhöles från K11. I tabell 3 redovisas TotHg-halterna i det fasta materialet från de olika tunnorna. Både halter rapporterade av IVL och Analytica visas.

Tabell 3. Jämförelser av halter av kvicksilver i den fasta fasen analyserat av IVL och Analytica (mg/kg TS).

Prov	K11	K12	K21	K22	K31	K32
Analytica	761	19,7	<0,6	22	0,813	7,08
IVL	690	10	0,13	16	0,36	4,3

Halterna av metylkvicksilver i den fasta fasen för K11 till K32 var 18 µg/kg, 0,89 µg/kg, <0,06 µg/kg, 5,8 µg/kg, 0,10 µg/kg, respektive 1,1 µg/kg (torrviktsbasis).

Dioxinhalterna var i fallande ordning K11, K21, K32, K22, K31, K12 med halter av summa PCDD/PCDF I-TEQ på 18 700, 13 500, 3340, 1980, 520, 250 ng/kg TS.

3.2 ANALYS AV LAKLÖSNINGAR

3.2.1 Analys av spårämnen

I tabell 4 presenteras resultatet från spårämnesanalyserna förutom kvicksilver.

Tabell 4. Spårämnesanalyser från lakning av jord från EKA-området i Bengtsfors. Inledande delen av tabellen anger det antal liter efter vilket prov tagits i den aeroba fasen av inkubationen. Beteckningarna omg1, omg 2 omg 3 avser lakning efter syrefri inkubation i respektive 1, 2, 3 veckor (samma tunnor som för det föregående aeroba försöket). Indikationer på syrefria förhållanden är markerade med grönt i tabellen.

	S	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
K11 5L	0,759	56500	0,09	0,914	<0,5	5,81	<4	27,8	0,919	6,37	<0,2	0,216	61,8
K11 15L	0,563	66700	0,054	1,11	<0,5	2,85	<4	29,7	1,12	6,09	0,255	0,161	36,6
K11 25L	0,47	67700	<0,05	0,775	<0,5	1,84	<4	13,5	1,07	4,18	<0,2	0,212	30,4
K11 35L	0,351	63400	0,122	0,63	<0,5	3,61	<4	6,33	1,05	4,57	0,204	0,159	28,4
K11 45L	0,373	60200	<0,05	0,396	<0,5	2,7	<4	2,48	0,706	3,39	<0,2	0,153	19,3
K12 5L	7,51	37,3	<0,05	1,25	<0,5	4,29	231	41,6	3,42	3,63	1,05	0,133	8,47
K12 15L	7,15	46,5	<0,05	0,904	0,524	4,73	266	34,1	3,43	3,67	1,04	0,146	7,33
K12 25L	5,64	32,2	<0,05	0,497	<0,5	3,77	49	17,2	3,6	2,33	<0,2	0,133	3,41
K12 35L	5,55	44,1	<0,05	0,272	0,673	6,19	322	13,3	3,38	2,04	1,21	0,11	3,41
K12 45L	4,83	42,4	<0,05	0,38	0,762	6,71	475	16,4	3,02	2,36	1,64	0,108	4,23
K21 5L	22	40,7	<0,05	1,63	<0,5	1,96	12	56,4	2,23	4,09	<0,2	0,297	6,42
K21 15L	18	51,8	<0,05	1,41	<0,5	2,2	20	40,9	2,08	3,65	<0,2	0,234	5,61
K21 25L	13,1	34,2	<0,05	1,05	<0,5	2,06	11	21,8	2,28	2,66	<0,2	0,188	3,76
K21 35L	8	27,5	<0,05	0,531	<0,5	2,23	33	7,01	2,78	1,8	<0,2	0,195	3,12
K21 45L	5,32	27,1	<0,05	0,402	<0,5	2,15	50	4,12	2,66	1,87	0,254	0,184	1,51

	S	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
K22 5L	13,1	209	0,06	2,83	0,548	2,48	<4	113	3,37	6,73	<0,2	0,15	9,88
K22 15L	9,34	157	<0,05	1,67	<0,5	3,51	<4	38,5	3,1	4,01	<0,2	0,14	5,76
K22 25L	9,04	114	<0,05	0,888	<0,5	3,01	6	12,5	3,39	2,47	<0,2	0,162	4,43
K22 35L	9,69	109	<0,05	0,704	<0,5	2,98	<4	4,03	3,52	1,96	<0,2	0,133	3,82
K22 45L	9,14	107	<0,05	0,545	<0,5	2,93	<4	1,88	3,56	2,29	<0,2	0,121	2,59
K31 5L	28,3	29,4	<0,05	2,26	0,541	6,03	153	60,4	2,41	7,77	0,248	1,35	11,6
K31 15L	24,8	31,3	<0,05	2,54	<0,5	5,75	43	63,1	2,66	8,16	<0,2	1,18	18,9
K31 25L	19,8	42,5	<0,05	1,34	1,13	7,41	484	33,8	2,55	6,53	0,891	1,02	11
K31 35L	15,8	39,3	<0,05	0,807	0,552	9,12	215	16,4	3,38	2,91	0,356	0,882	5,93
K31 45L	12	51,8	<0,05	0,501	0,876	6,68	243	13,5	2,52	2,54	0,546	0,688	4,98
K32 5L	87,2	106	0,2	5,35	<0,5	4,38	37	119	1,53	16,4	<0,2	0,257	59,7
K32 15L	73,9	90,5	<0,05	0,534	<0,5	4,23	13	4,28	1,53	2,46	<0,2	0,214	11,1
K32 25L	57,9	66,3	<0,05	0,27	<0,5	4,24	13	2,4	1,7	1,94	<0,2	0,214	6,89
K32 35L	47,9	57,2	<0,05	0,252	<0,5	4,68	13	2,54	2,12	1,66	<0,2	0,244	4,02
K32 45L	33	63,3	<0,05	0,365	<0,5	5,84	17	3,56	2,07	1,77	<0,2	0,223	3,75
K11 omg 1	0,878	na	1,34	0,132	0,528	3,64	14	11,3	1,34	4,04	0,325	0,108	17,2
K12 omg 1	1,54	na	0,563	<0,05	<0,5	3,72	57	2,95	2,66	1,06	0,274	0,081	<1
K21 omg 1	4,68	na	1,43	0,0698	<0,5	1,49	<4	3,99	1,78	1,24	<0,2	0,158	2,59
K22 omg 1	5,92	na	0,493	0,0572	<0,5	2,55	<4	0,761	3,23	1,51	<0,2	0,148	2,06
K31 omg 1	9,56	na	3,18	0,156	<0,5	4,57	13	42,6	1,67	2,58	<0,2	0,459	3,73
K32 omg 1	8,45	na	0,616	0,197	<0,5	4,65	6	103	2,6	1,16	0,49	0,198	2,92
K11 omg 2	0,28	na	0,659	0,147	5,09	3,17	54	16,2	1,3	2,69	0,285	0,078	17,1
K12 omg 2	1,25	na	0,253	<0,05	<0,5	3,3	13	1,19	1,83	0,578	<0,2	0,085	<1
K21 omg 2	4,72	na	0,42	<0,05	<0,5	1,3	<4	2,82	1,48	0,603	<0,2	0,097	<1
K22 omg 2	5,81	na	0,231	<0,05	<0,5	1,49	5	8,67	2,92	0,838	<0,2	0,081	<1
K31 omg 2	9,86	na	0,373	0,283	<0,5	5,27	10	110	1,37	1,28	0,523	0,446	2,4
K32 omg 2	8,05	na	0,196	0,168	<0,5	3,89	<4	195	2,48	0,692	<0,2	0,164	2,56
K11 omg 3	0,45	42200	<0,5	<0,5	<5	<10	40	8,04	<5	<5	<2	0,0485	15,4
K12 omg 3	1,18	133	0,825	<0,05	<0,5	3,22	22	1,77	1,57	2,32	0,232	0,0563	3,84
K21 omg 3	4,72	59,3	0,595	<0,05	<0,5	1,37	6	0,363	1,46	0,607	<0,2	0,104	3,77
K22 omg 3	5,47	155	0,969	<0,05	<0,5	1,58	<4	<0,2	3,03	1,39	<0,2	0,109	3,59
K31 omg 3	10,1	87	0,296	0,6	<0,5	5,97	20	403	1,46	1,08	<0,2	0,54	3
K32 omg 3	6,21	110	0,262	0,126	<0,5	2,9	<4	170	2,77	0,844	<0,2	0,127	4,94

Notervärt är att bariumhalten var mycket hög i K11. Lakvattnet från denna tunna hade halter av barium kring 60 mg/l. I samma tunna var halterna av sulfat i vatten under eller nära detektionsgränsen 1 mg/l. Det tyder på att vattnet är löslighetsbegränsat av bariumsulfat, eftersom produkten av koncentrationerna av sulfat och barium stämmer överens med löslighetsprodukten. De övriga tunnorna hade halter av barium < 1 mg/l, medan sulfathalterna är betydligt högre än i K11.

Halterna av PCE i vattnet som användes för lakningarna innehöll förhållandevis låga halter av klorerade alifater; PCE-halten var 580 µg/l vilket kan jämföras med halter > 100 000 på ett flertal provpunkter se EKA 2002:10 eller EKA 2002:2.

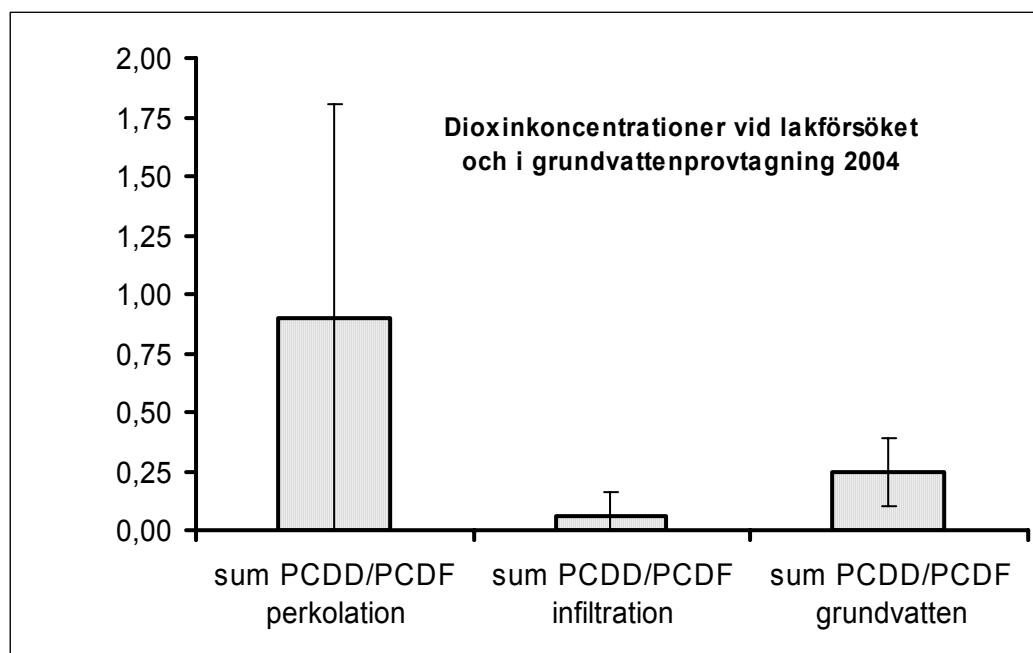
3.2.2 Analys av kvicksilver

Halterna av kvicksilver var varierande. För ofiltrerade prover var den högsta halten 190 µg/l i K11: 5L. Proverna K12 och K31 hade för ofiltrerade prover halter som låg mellan 1 och 10 µg/l. För de filtrerade proverna överskreds 1 µg/l för alla K11 prover utom K11: 45 L, K11: omg 2 och K11: omg 3. Övriga filtrerade prover hade alla halter av kvicksilver lägre än 1 µg/l. Halterna av metylkvicksilver var också högst i prov K11 ofiltrerat med 45 ng/l som maximalt värde. För

proverna K12 och K31 var halterna något lägre (upp till maximalt 5 ng/l) medan övriga prover alla hade halter under 1 ng/l.

3.2.2 Analys av dioxin

Dioxin och furan koncentrationerna i vatten var oftast betydligt lägre än den teoretiska vattenkoncentrationen (baserat på jämviktsekvationer). Dioxinkoncentrationerna var däremot betydligt högre i den inledande aeroba lakningen än i det senare anaeroba steget (se figur 1 nedan).



Figur 1. Halter av dioxinliknande ämnen (ng/l) i tunn försöken och grundvattenprovtagningar under 2004 på EKA-området.

3.3 ANALYS AV GASPROVER

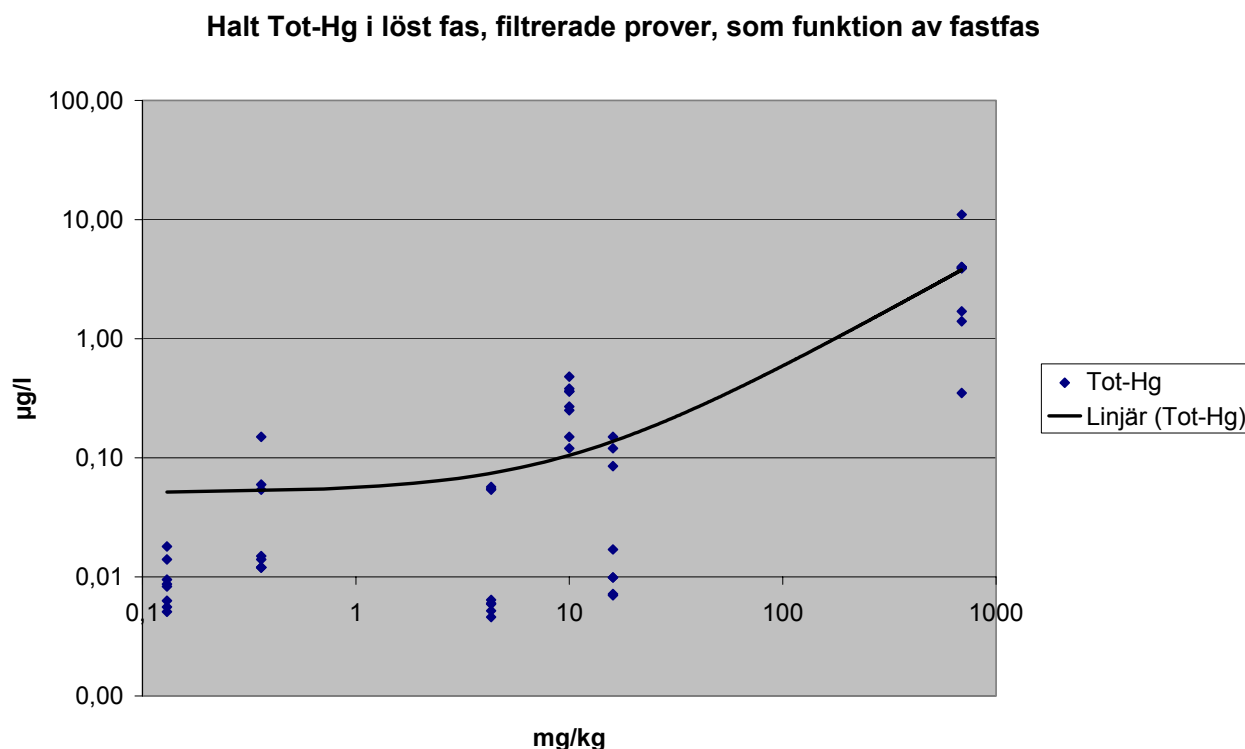
Analys av gasprover gjordes för att undersöka uppkomsten av anaeroba förhållanden under den syrefria inkubationen. Halterna av koldioxid var som högst efter omg 1. I tunnorna K11, K31 och K32 var halterna av koldioxid 19980 ppm, 18137 ppm, 17725 ppm respektive. De flesta av tunnorna visade en avtagande trend under omgång 2 och omgång 3. Metanhalterna låg mellan 10 och 50 ppm i tunnorna. Ingen ökad produktion av metan noterades under de syrefria förhållandena. Inga gasmätningar utfördes under TSB-försöket.

4 DISKUSSION

4.1 KVICKSILVER

Försöken visar ett positivt samband mellan halter av kvicksilver i den lösta fasen och totalt kvicksilverinnehåll i den fasta fasen. Nedan i figur 2, visas sambandet för alla filtrerade laktlösningar under försöket. Oavsett vilka mekanismer som verkar vid utlakningen är detta

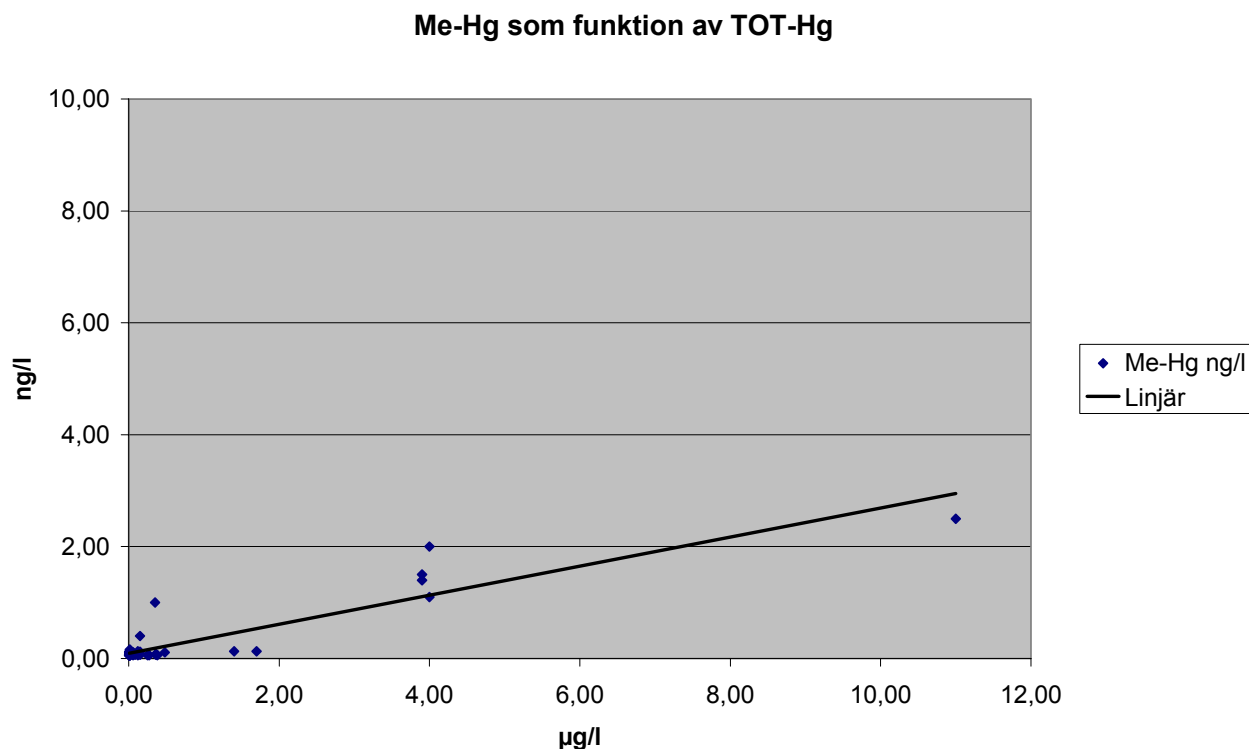
samband en indikation på att en minskning av andelen kraftigt kvicksilverförorenade områden kommer att innebära en likartad procentuell minskning av utlakningen av kvicksilver.



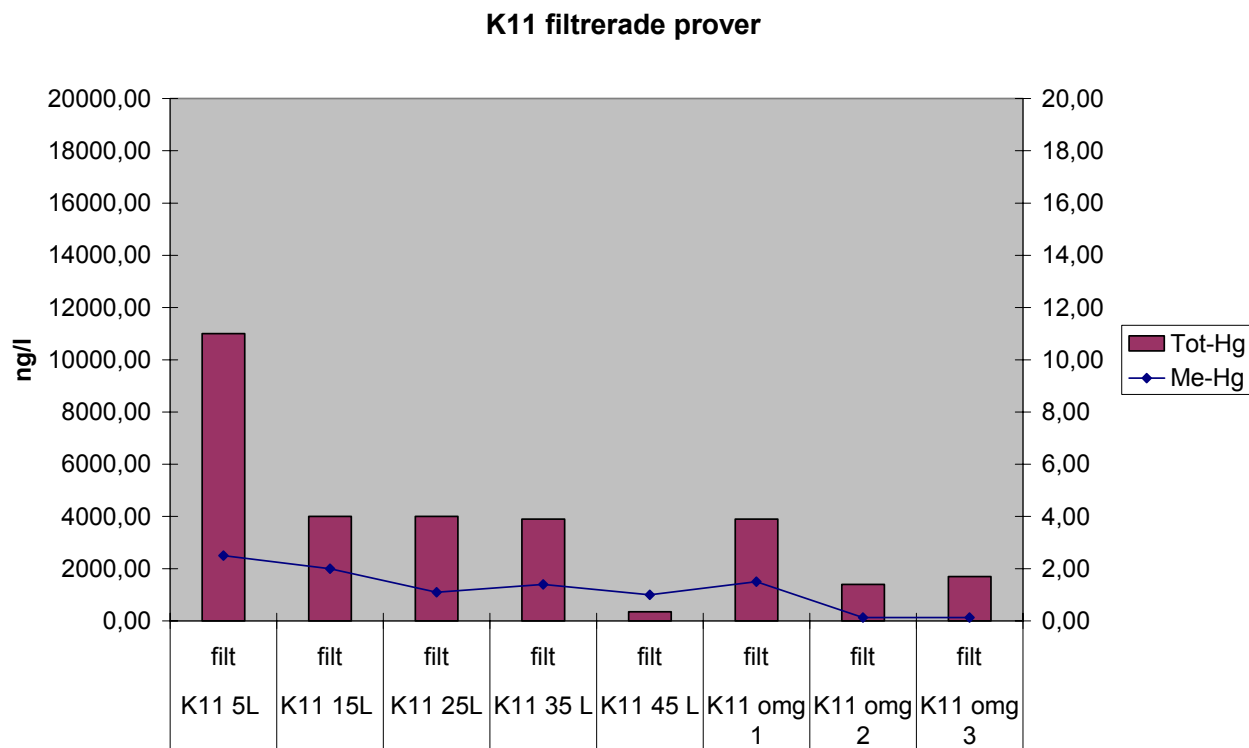
Figur 2. Halter av Tot-Hg i filtrerade vattenprov i alla laklösningar som funktion av halten kvicksilver i den fasta fasen.

Lakningen från tunnorna påvisade dessutom ett starkt samband mellan total utlakad mängd Hg och utlakad mängd MeHg (figur 3). Detta är en indikation på att de höga Hg-halterna på EKA-området är en viktig orsak till MeHg-bildningen på området. Hg-metylering kan således äga rum i kraftigt Hg kontaminerad miljö även om sulfatreduktion ej äger rum eller om den äger rum i ytterst begränsad omfattning. Möjligen spelar förekomsten av elementärt Hg en roll vid Hg-metylering i kraftigt kontaminerade miljöer. Detta skulle kunna förklara att Hg-metylering ej sker under aeroba förhållanden i andra miljöer med mer normal Hg-förekomst. Det kan emellertid också vara frågan om att substratkoncentrationen (oorganiskt Hg) i kontaminerade miljöer är så hög att detta kompenserar för en låg metyleringshastighet.

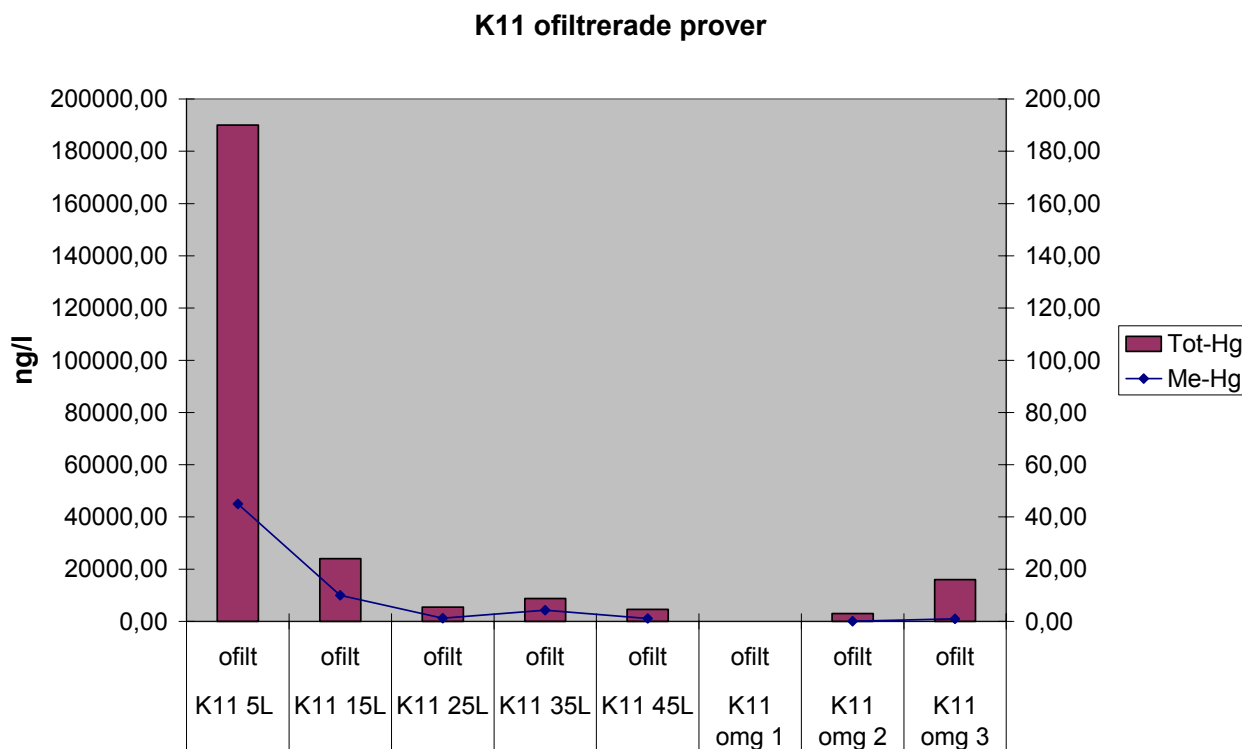
Skillnaden mellan filtrerade prover och ofiltrerade prover var stor. Vid försökens början var andelen Tot-Hg som fanns i de filtrerade proverna i medeltal 6 % av halten i ofiltrerade prover, medan andelen filtrerat/ofiltrerat efter omgång 3 av den anaeroba lakningen utgjorde i medeltal 44 %. Till stor del är denna ökning av andelen löst kvicksilver att hänföra till tidigare utlakning av främst partikulärt kvicksilver som utgjorde huvuddelen av det utlakade kvicksilvret. Även absoluthalterna i de filtrerade proverna minskade under försökets gång, men inte lika mycket. I figurerna 4 och 5 visas hela utvecklingen under försöken. Notera de skilda skalorna.



Figur 3. Halter av Me-Hg i filtrerade vattenprov i alla laktlösningar som funktion av halten Tot-Hg i filtrerade vattenprov.



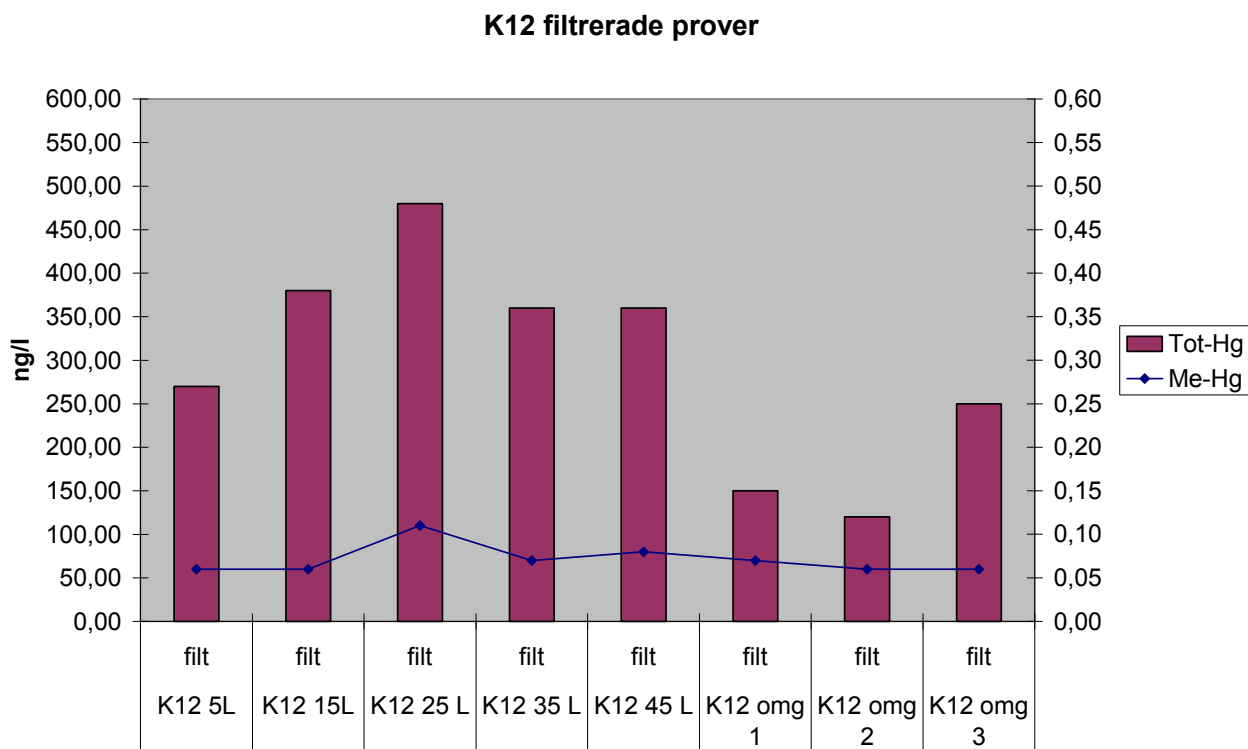
Figur 4. Halter av Me-Hg och Tot-Hg i filt. vattenprov från K11, Me-Hg till höger (ng/l).



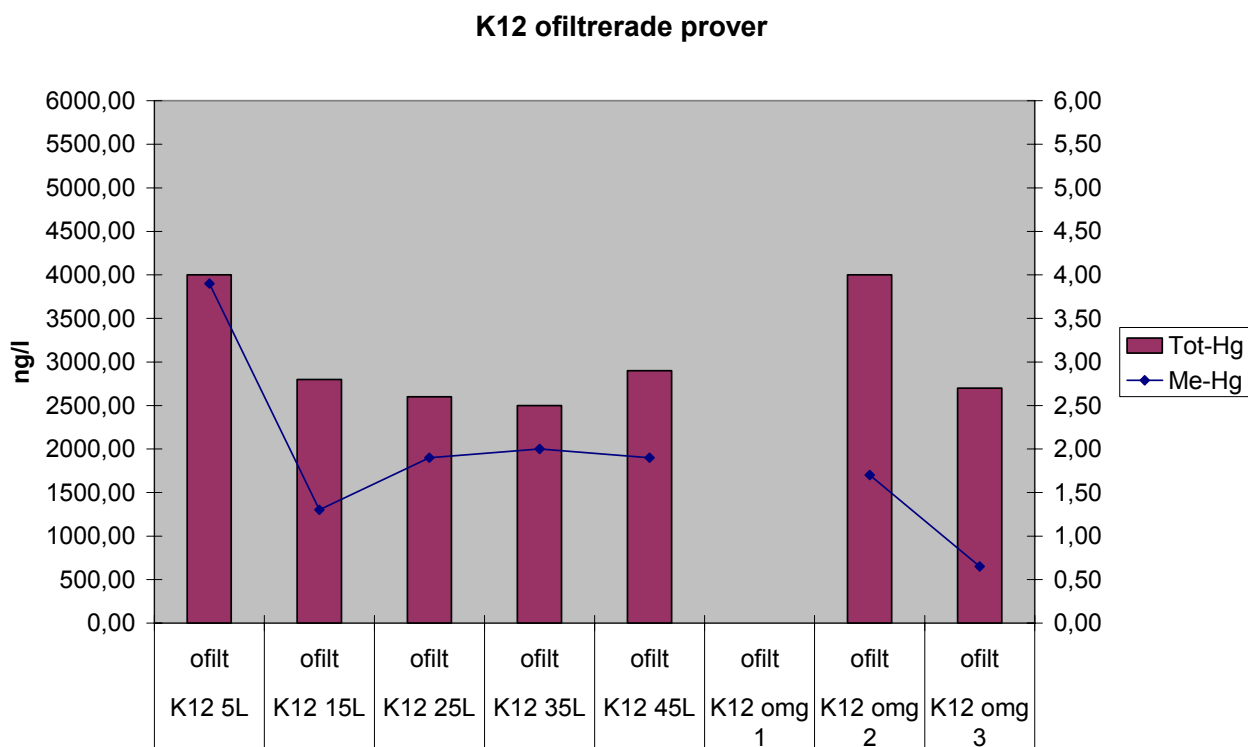
Figur 5. Halter av Me-Hg och Tot-Hg i ofilt. vattenprov från K11. Me-Hg till höger (ng/l).

Motsvarande resultat för de några av de övriga tunnorna visas i figurerna 6, 7, 8 och 9. För K11 sjönk halterna av såväl kvicksilver som metylkviksilver under försökens gång. För K12 var halterna varierande utan någon klar trend.

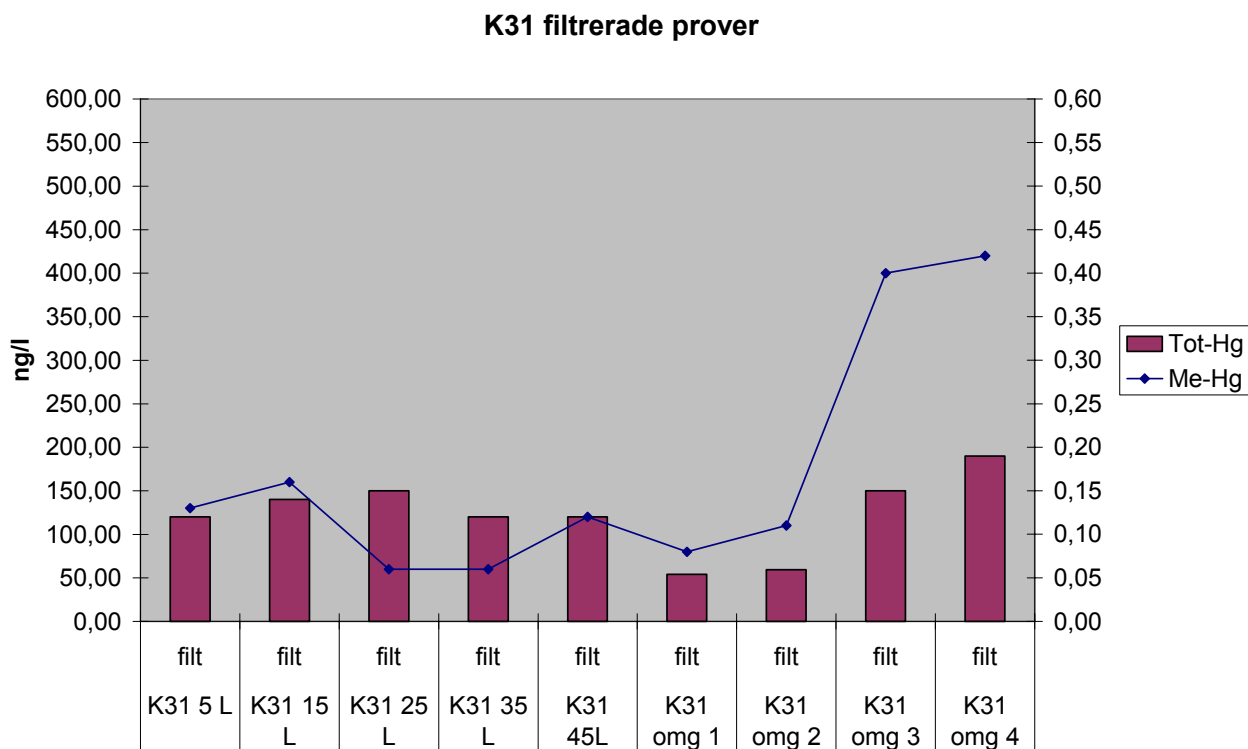
Tunnorna K21 och K22 hade låga halter och det var svårt att utläsa några trender. I fallet "K31 filtrerade prover" finns en tydlig tendens till ökande halter av metylkviksilver under omgång 3 och omgång 4, men från en relativt låg nivå. Av tabell 4 framgår att även manganhalterna ökade under den syrefria inkubationen av K31 vilket indikerar att anaeroba förhållanden uppstod i tunnan. Den ökande mängden löst MeHg kan ha varit orsakad dels av att MeHg avgavs från manganoxider som reduktivt upplöstes eller av att MeHg producerades i samband med anaerob mikrobiell aktivitet. Tillsatsen av TSB som skedde efter omgång 3 förefaller ej ha gett någon dramatisk effekt på MeHg-halterna. Användningen av TSB skedde från och med omgång 4. Halterna i K32 var överlag sjunkande för ofiltrerade prover och konstanta eller något sjunkande för filtrerade prover.



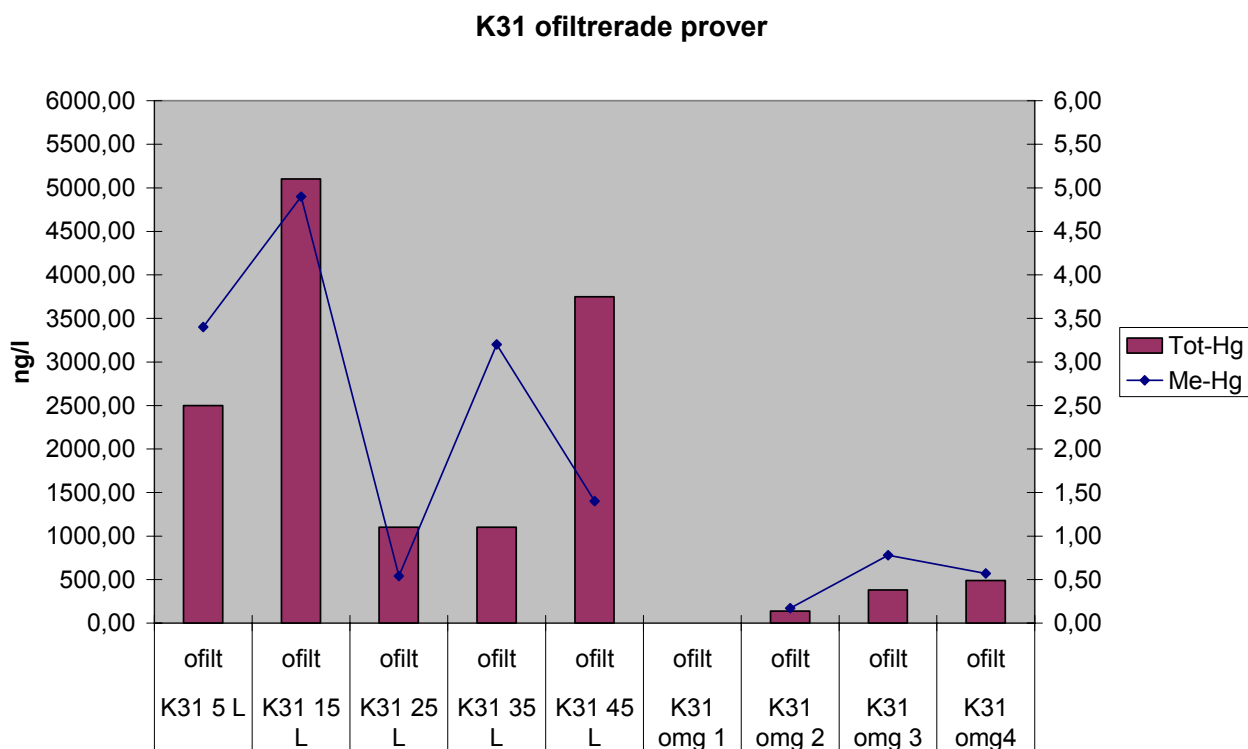
Figur 6. Halter av Me-Hg och Tot-Hg i filt. vattenprov från K12. Me-Hg till höger (ng/l).



Figur 7. Halter av Me-Hg och Tot-Hg i ofilt. vattenprov från K12. Me-Hg till höger (ng/l).



Figur 8. Halter av Me-Hg och Tot-Hg i filt. vattenprov från K31. Me-Hg till höger (ng/l).



Figur 9. Halter av Me-Hg och Tot-Hg i ofilt. vattenprov från K31. Me-Hg till höger (ng/l).

Försöken genomfördes så långt möjligt med kontroll av atmosfären. Direkta mätningar av syrehalten gjordes emellertid inte. Genom att analysera ämnen vars förekomst kan förändras under syrefria förhållanden kan man få en indikation på om sådana förhållanden uppstått. Till sådana ämnen hör järn, kväveföreningar, och mangan. Vid de (neutrala) pH-förhållanden som råder i tunnorna bör man, då redoxpotentialen sänks till följd av anaerob mikrobiell aktivitet, förvänta en ökad löslighet av järn, en ökad bildning av nitrit och en ökad löslighet av mangan. Av dessa ämnen är det bara manganhalterna i K31 och K32 som har ökat under den anaeroba delen av försöken (grönmarkerat i tabell 4). Detta stämmer med att just dessa tunnor hade de högsta halterna av DOC och de bör därmed reagera snabbast på en minskning i syrgastillförseln. En syrefri miljö är inte tillräcklig för att etablera anaerob mikrobiell aktivitet som t.ex. sulfatreduktion som leder till kvicksilvermetylering. Det måste även finnas en lämplig kolkälla samt lämpliga elektronacceptorer (t.ex. sulfat). Eftersom de genomförda försöken utfördes under den varma delen av året då den mikrobiella aktiviteten är som högst, indikerar resultaten att dramatiska sänkningar i redoxpotentialen som skulle leda till en avsevärt höge metyleringshastighet inte är att förvänta, förutom på vissa platser där den organiska halten är hög. Möjligen är det även så att mycket höga kvicksilverhalter ger upphov till metylkvicksilver oberoende av anaerob mikrobiell aktivitet. Således kan man tänka sig att platser med relativt sett låga kvicksilverhalter och höga halter av organiskt material är redoxkänsliga beträffande metylering men ej övriga platser.

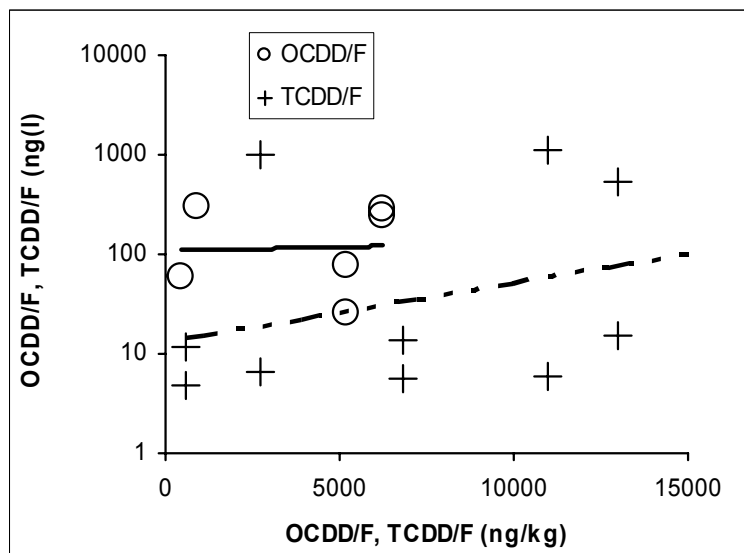
Kombinationen av höga bariumhalter och låga sulfathalter i K11 gjorde att en analys utfördes för att se om de oväntat låga sulfathalterna i K11 skulle kunna förklaras med att halterna var löslighetsbegränsade av barit (bariumsulfat). Detta är av intresse, eftersom sulfat kan vara begränsande för bakterier som orsakar kvicksilvermetylering (sulfatreducerande bakterier). En geokemisk modellering med MINTEQ ver 2.30 utfördes därför på alla prover som lakat 5 L aerobt för att undersöka i vad mån lösligheten begränsades av denna fasta fas eller andra fasta faser. För flera av proverna (alla utom K12) verkade lösligheten av barium och sulfat kontrolleras av barit. Halterna av barium i den fasta fasen har sammantaget undersökts i endast tre prover från EKA-området. Den högsta halten återfanns i prov 7128, belägen i närheten av K11. Halten i detta prov var 1200 mg/kg. Detta kan jämföras med halter från svenska åkerjordar med medelhalter på 683 mg/kg (Naturvårdsverket Rapport 5148). De höga bariumhalterna kan bero på deponering av avfall från pappersindustri. Halterna av barium i det utlakade vattnet från K11 ligger över gränsen för farligt avfall, jämfört med Naturvårdsverkets föreskrifter för deponering (NFS 2004:10). Maximal uppmätt halt från K11 var 67,7 mg/l medan gränsen för vad som får deponeras på deponi för farligt avfall är 60 mg/l (uppmätt vid L/S 0,1).

Löslighetsbegränsande fasta faser var också kalciumkarbonat för K11, K22 och möjligen också K21 och bariumkarbonat för K11. Löslighetsbegränsningen av karbonater tyder på att området eller vissa delar av området är tämligen väl buffrat, vilket innebär att risken för försurning bör vara låg. Det innebär att risken för ökat läckage av de flesta metaller är låg.

4.2 DIOXIN

I figur 10 presenteras sambandet mellan halter av dioxiner och furaner i lakförsöken och halterna i den fasta fasen. Generellt sett verkar inte koncentrationerna i vatten att vara relaterade till fastfaskoncentrationerna. Det kan bero på att lösligheten av dessa ämnen är låg och endast små mängder krävs för att uppnå maximal koncentration i vattenfasen. Emellertid sjunker dioxinkoncentrationerna under försökets gång vilket i vart fall innebär att en eventuell inställning av jämvikt inte sker snabbt. De sjunkande koncentrationerna kan bero på att en inledande

desorption/utlakning av dioxin skedde eftersom materialet inte varit i kontakt med grundvatten tidigare. En annan möjlig förklaring är att det är en utspädningseffekt vilket i så fall skulle kunna innebära att halterna i vatten av dessa ämnen ökar vid längre uppehållstid.

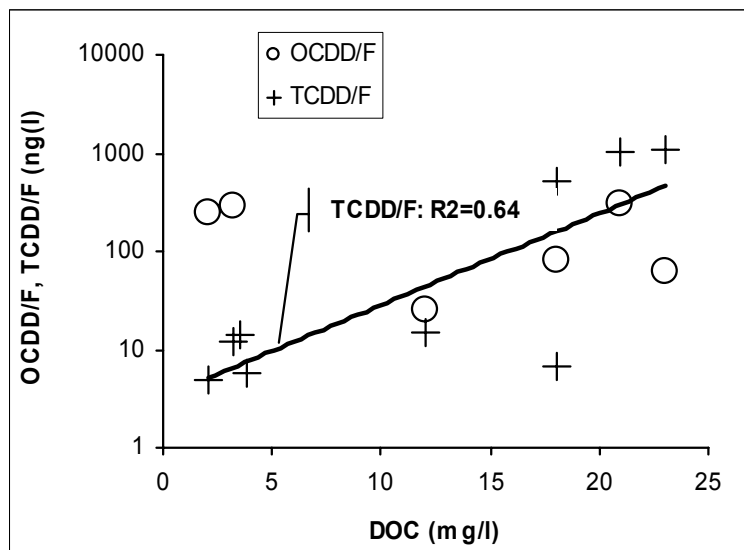


Figur 10. Halten av dioxinliknande ämnen i vattenfasen (centrifugerade prover) vid utförda tunn försök som funktion av halten i den fasta fasen.

En analys utfördes av samband mellan de biogeokemiska parametrar som tidigare identifierats, Back m.fl. 2004; PM "Biogeokemiska risker – Riskidentifiering och riskanalys av åtgärder som påverkar hydrogeologin", och som kan påverka dioxinets löslighet. Dessa parametrar är DOC, pH, PCE, Cl⁻, redoxförhållanden och TOC.

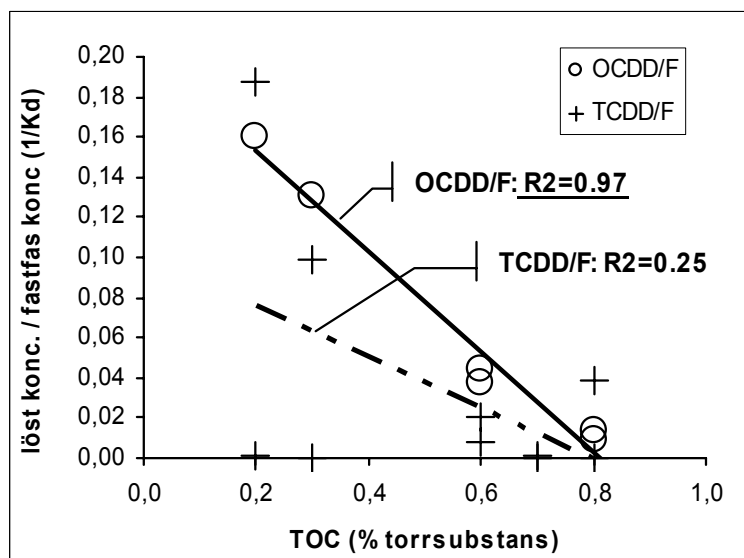
I nedanstående figurer redovisas de statistiskt signifikanta ($p < 0.05$) samband som kan anses vara relevanta. Endast de individuella sambanden/regressionerna har behandlats. Eftersom det skiljer en faktor 1000 i vattenlöslighet mellan de mest och minst vattenlösliga dioxin/furan kongenerna så behandlades de mest (TCDD+TCDF) och minst (OCDD+OCDF) vattenlösliga kongenerna var för sig för att undersöka om deras biogeokemiska beteende skilde sig åt.

Alla data från både infiltration och perkolför försök är inkluderade i regressionsanalysen. I figur 11 syns ett tydligt positivt samband mellan koncentrationerna i vattnet och lösligheten av TCDD/F, och DOC koncentrationen. Något sådant samband tycks inte finnas för OCDD/F.



Figur 11. Halten av dioxinliknande ämnen i vattenfasen (centrifugerade prover) som funktion av halten DOC i vattenfasen.

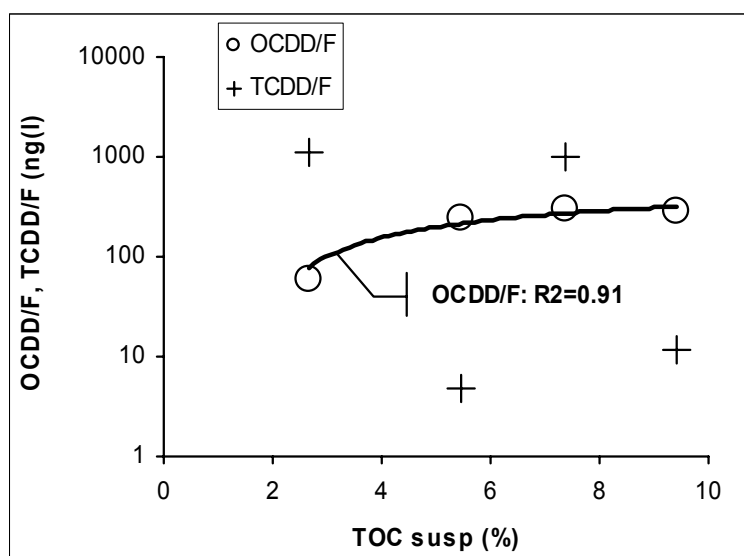
I figur 12 visas ett mycket starkt negativt samband mellan lösligheten av OCDD/F och TOC i fast fas. Det är högst sannolikt att dessa mycket vattenskyende substanser är hårt bundna till det organiska materialet i marken och således är partikeltransport den viktigaste processen för deras mobilitet. Detta samband är nästan helt oväsentligt för TCDD/F.



Figur 12. Andel av halter av dioxinliknande ämnen i vattenfasen (centrifugerade prover) gentemot den fasta fasen, som funktion av TOC-halter i den fasta fasen.

Lösligheten av både OCDD/F och TCDD/F är positivt beroende av mängden suspenderat material. Det är möjligt att det finns två separata förklaringar till detta. Som nämnts ovan tyder data på att OCDD är hårt bundet till den fasta fasen. Man kan då misstänka att suspenderat material analyserats vilket skulle förklara sambandet mellan OCDD/F och suspenderat material. Sambandet mellan

TCDD/F och suspenderat material kan möjligtvis förklaras av att desorptionen av både DOC, dioxin och dioxin-DOC komplex sker från suspenderade partiklar och inte direkt från den fasta fasen. Om detta är fallet så är suspenderad substans en viktig parameter att kontrollera. Detta tyder på att de relativt höga koncentrationerna av högklorinerade dioxiner/furaner som observerats i lakförsöken och i grundvattnet troligtvis beror på att även suspenderade partiklar analyserats. Eftersom centrifugeringsmetoden är förhållandevis väl utprövad kan man anta att dessa partiklar har låg densitet och därmed är transportbenägna. Det finns också ett starkt positivt samband (se figur 13 nedan) mellan TOC halten i det suspenderade materialet och OCDD/F koncentrationerna i vattnet vilket stödjer ovanstående resonemang.



Figur 13. Halten av dioxinliknande ämnen i vattenfasen (centrifugerade prover) som funktion av TOC-halten i suspenderat material (centrifugerade prover).

5 SLUTSATSER

- Partikeltransport eller transport i suspenderad fas står för en stor del av transporten av både dioxiner och kvicksilver från området.
- Borttagning av de mest kvicksilverkontaminerade massorna minskar transporten av både partikelbundet och löst kvicksilver från området.
- Halten av metylkviksilver är låg i förhållande till totalhaltererna av kvicksilver. Den sammanlagda metyleringspotentialen på området räcker därför troligen ej till att omvandla mer än en mycket liten del (<0,1 %) av den totala kvicksilvermängden. Risker med kvicksilvret ligger därför främst i att det kan förorena Bengtsbrohöljen och nedan belägna sjösystem och där omvandlas till metylkviksilver.
- Sambandet mellan totalkviksilver och metylkviksilver tyder på att transporterad mängd metylkviksilver kommer att minska om de mest förorenade massorna tas bort.
- Snabba sänkningar i redoxförhållanden är osannolika men kan ej uteslutas i de fall den

organiska halten är hög samtidigt som vattenmättnad råder. En sänkning av redoxpotentialen skulle annars kunna leda till förändrad lakningsbenägenhet hos dioxin och kvicksilver. Det förefaller dock som att kvicksilvermetyleringen på EKA-området i huvudsak är oberoende av anaerob mikrobiell aktivitet. Troligen beror bildningen av metylkvicksilver på de mycket höga kvicksilverhalterna som kan medföra betydande metylkvicksilverbildning även när metyleringsreaktionen är långsam.

- Sambandet mellan halten av DOC och transport av dioxiner står i samklang med tidigare arbeten och har styrkts.
- Med troligen olika mekanismer sprids OCDD/F och TCDD/F med hjälp av suspenderat material. Mängden av organiskt kol i den suspenderade fasen är i båda fallen en viktig faktor som påverkar transporten och omfördelningen av dessa ämnen.
- Halten av barium vid en av provpunkterna var hög.

Linköping dag som ovan

Karsten Håkansson



Geo Innova AB

Bo Carlsson



Envipro Miljöteknik