



UPPSALA
UNIVERSITET



UPTEC W 23 008

Examensarbete 30 hp

Maj 2023

Fastläggning av arsenik i en anoxisk akvifär med nollvärt järn i nanostorlek

Uppföljning av ett pilotskaleförsök

Niclas Holmgren



UPPSALA
UNIVERSITET



Referat

Förorenad mark är ett problem som kan hota ekologiska värden samt skada människors hälsa. Det finns flera åtgärder för föroreningar både ex-situ och in-situ. På senare tid har användningen av nollvärt järn som in-situ åtgärd studerats, men har inte använts tidigare i Sverige. Denna studie innefattar ett pilotförsök i fält där en in-situ injektering av nollvärt järn i nanostorlek (nZVI) i Hjärtevad, Eksjö kommun. Där bedrev dåvarande Televerket en impregneringsanläggning för telefonstolpar där de använde koppar, krom och arsenik (CCA) som efter ett läckage i en lagringstank förorenade grundvattnet på platsen.

Innan denna studie visade skak och kolonnförsök att tillsats av nZVI till jordprover från Hjärtevad minskade koncentrationen av både total arsenik och arsenit med över 90 %. Syftet med pilotförsöket var att undersöka hur långt nZVI skulle spridas i akvifären och om arsenikhalt och grundvattenkemin påverkades på samma sätt av nZVI injekteringen som i labbförsöken.

Dynamiska grundvattenprovtagningar utfördes innan behandlingen för att kunna karakterisera grundvattnet i försöksytan. I ett inledande försök uppskattades spridningen av en 5 g/L nZVI slurry med tillsatt 0,75 g/L polyakrylsyra som injekterades med direct push teknologi. Spridningen av en nZVI injektering undersöktes genom mätning av elektrisk konduktivitet samt genom att observera färgen på grundvattnet. En spridning av nZVI mellan 0,6 och 1,5 m observerades och influensradien ökade med djupet i försöksytan samt visar på större vertikal utbredning vid grundare djup. Preferentiellt flöde kunde ses och överlappande injekteringspunkter behövs för en heltäckande utbredning.

Pilotförsöket omfattade fem injekteringspunkter som borrades med 2 m avstånd vid källtermen. Sex nya grundvattenrör installerades uppströms och nedströms injektionspunkterna. Vattenprover togs under 4 månader där grundvattenkemiska parametrar som pH, EH, total As, trevärd As, och Fe koncentrationer mättes. Arsenikhalt låg runt 1700 µg/L innan behandlingen och har inte minskat 4 månader efter injektering av nZVI. I grundvattenrören närmast injekteringspunkterna fanns en tendens till ökad totalhalt och andel arsenit. Möjliga orsaker diskuteras och en hypotes är att lägre temperatur i akvifären jämfört med labbförsök förklarar lägre reaktivitet för nZVI.

Nyckelord: förorenad mark, arsenik, nollvärt järn, nanopartiklar, pilotförsök

Institutionen för mark och miljö, Sveriges Lantbruksuniversitet

Lennart Hjelms väg 9, SE-750 07 Uppsala

ISSN 1401-5765



UPPSALA
UNIVERSITET



Abstract

Soil contamination poses ecological risks and enhances risks for human exposure to chemical in many areas of the world. Various ex-situ and in-situ soil remediation strategies have therefore been developed. The in-situ use of zero-valent iron sorbents is a relatively new strategy that has not yet been used in the field in Sweden. The current study involves a pilot study of an in-situ injection of nano-scale zerovalent iron (nZVI) in a contaminated site in Hjärtevad, Eksjö municipality. The former Swedish State-owned telephone company operated a plant where telegraph poles were impregnated with chromated copper arsenate (CCA) that leaked into the groundwater following a tank rupture.

Batch and column tests done prior to the current study in the lab showed that addition of nZVI to sediment sampled from the aquifer reduced the dissolved concentrations of total arsenic as well as arsenite with more than 90 %. The aim of this pilot test was therefore firstly to investigate to investigate whether the same reduction could be obtained in the field.

Dynamic groundwater sampling was carried out before the pilot test to characterize hydrology and chemistry of the aquifer. A 5 g/L nZVI slurry was injected using direct push technology initially in one injection well to investigate spread of nZVI by measuring electrical conductivity and observing the color of the groundwater. The measured electrical conductivity and color observation showed a spread of nZVI between 0.6 and 1.5 m. The radius of influence increased with depth in the test zone and shows greater vertical spread at shallower depths. Preferential flow could be seen and overlapping injection points are thus needed for a complete coverage of the source zone.

Five injection wells were then drilled into the source zone at a distance of 2 m. New groundwater wells were installed downstream from the source zone where samples were taken over a period of 4 months in which chemical parameters such as pH, EH, total As, trivalent As, and Fe concentrations were measured. Arsenic concentrations were 1700 µg/L before the treatment and this concentration as well as other measured groundwater parameters did not decrease significantly during the 4 months monitoring period. In the groundwater wells closest to the injection points, the concentration of total and trivalent arsenic increased significantly. Possibly reasons are discussed and it is hypothesized that the lower aquifer temperature in the field compared to the lab experiments may explain the lower nZVI reactivity.

Keywords: contaminated soil, arsenic, zero valent iron, nanoparticles, pilot study.

Department of Soil and Environment, Swedish Agricultural University
Lennart Hjelms väg 9, SE-750 07 Uppsala

ISSN 1401-5765

Teknisk-naturvetenskapliga fakulteten

Uppsala universitet, Utgivningsort Uppsala

FÖRORD

Det här är ett examensarbete inom Civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik på Uppsala universitet och Sveriges Lantbruksuniversitet.Handledare var Geert Cornelis vid Institutionen för mark och miljö på Sveriges Lantbruksuniversitet. Ämnesgranskare var Dan Berggren Kleja vid Institutionen för mark och miljö på Sveriges Lantbruksuniversitet.

Jag vill tacka min handledare Geert Cornelis och min ämnesgranskare Dan Berggren Kleja för den feedback och råd som jag har fått och som har bidragit till förverkligandet av min rapport. Jag vill även tacka Dan Berggren Kleja som har gjort det möjligt för mig att delta i Hjaltevadprojektet. Hjaltevadprojektet är ett samarbete mellan SLU, SGI, Sweco AB, NIRAS A/S och NANOIRON s.r.o., och finansieras av Telia Company AB och SGI genom TUFFO-programmet. Ett speciellt tack till Pär Hallgren på Sweco AB som ansvarat för fältarbete och datasammanställningar .

Copyright © Niclas Holmgren och Institutionen för Mark och Miljö, Sveriges Lantbruksuniversitet.

UPTEC W 23 008, ISSN 1401-5765.

Publicerad digitalt i DiVA, 2023, genom Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet. (<http://www.diva-portal.org/>)

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Förorenad mark är ett stort problem som kan lämna marken oanvändbar på grund av föroreningar som kan skada miljön och människors hälsa. För att undvika detta kan man åtgärda marken på flera olika sätt. Det finns tre sätt att åtgärda föroreningar, antingen genom att ta bort föroreningen från marken, bryta ned föroreningen till ett mindre farligt ämne, eller genom att binda fast den i marken så den inte kommer i kontakt med människor eller miljön. Alla föroreningar kan inte åtgärdas på samma sätt, exempelvis kan metaller inte brytas ned utan måste grävas bort eller bindas fast. Ett sätt att binda fast föroreningar är med metalliskt järn. Behandling av föroreningar med metalliskt järn anses vara en miljövänlig metod jämfört med andra metoder som exempelvis kräver mycket energi eller tung utrustning.

En förorenad plats är Hjaltevad i Eksjö kommun där dåvarande Televerket bedrev en anläggning för impregnering av telefonstolpar. Impregneringsmedlet som användes bestod huvudsakligen av metallerna krom, koppar och arsenik. Arsenik är ett grundämne som förekommer naturligt på jorden, oftast i formerna arsenit som är mer rörlig och arsenat som är mindre rörlig.

Världshälsoorganisationen WHO bedömer arsenik som ett mycket hälsofarligt ämne eftersom det ger en ökad risk för cancer. Arsenik har hälsoskadliga effekter på mikroorganismer, växter och djur, människor kommer oftast i kontakt med arsenik via dricksvattnet.

Impregneringsmedlet förvarades i en ståltank på anläggningen i Hjaltevad. Tanken började rosta tills ett hål i tanken orsakade ett stort läckage 1968, och förorenade grundvattnet på platsen. Ett saneringsarbete påbörjades genom att pumpa upp det förorenade grundvattnet genom lagringstanken. Det uppumpade vattnet tillfördes i en annan tank där speciella ämnen tillsattes för att fastlägga metallerna för att senare deponeras. Stora mängder av den förorenade jorden grävdes upp 1997, tvättades och lades på deponi. Precis efter saneringen verkade halten arsenik ha sjunkit och åtgärden verkade vara framgångsrik. Men vid långtidsuppföljningen konstaterades det att halten arsenik i grundvattnet år 2014 hade blivit mycket hög i ett av grundvattenrören.

För att minska arsenikexponering hos människor undersöker forskare hur problemet kan lösas. Forskning har visat att metalliskt järn kan användas som för att åtgärda arsenikföroreningar. När järnet tillsätts i marken börjar det rosta då det reagerar med syre eller vatten. På rosten kan arsenik bindas fast. Metalliskt järn kan även reagera med arsenik och bilda olösliga ämnen och på så sätt göra arseniken otillgänglig.

Eftersom arsenik hade så höga halter i grundvattnet bedömdes en ytterligare åtgärder behövas. Därför har ett försök med metalliskt järn gjorts för att undersöka om det går att binda fast arsenik i de förållanden som råder i Hjaltevad. Syftet var att undersöka hur arsenikhalten och grundvattenkemin påverkades av nZVI och hur långt nZVI sprids i grundvattnet.

Grundvattenprovtagningar gjordes i försöksytan innan behandlingen för att kunna beskriva hydrologi och kemin i grundvattnet. En slurry av metalliskt järnpulver bereddes i fält. Slurryn injicerades med hjälp av en borrhög. Spridningen av nZVI undersöktes genom mätning av elektrisk konduktivitet samt genom att observera färgen på grundvattnet. Försöksupplägget

omfattade fem injekteringspunkter som valdes intill platsen där lagringstanken låg. Nya grundvattenrör installerades där provtagningar gjordes för att skapa tidsserier av grundvattenkemiska parametrar.

Spridningen av nZVI var mellan 0,6 och 1,5 m, vilket var mindre än förväntat. Spridningen ökar med djupet i försöksytan samt visar på större vertikal utbredning vid grundare djup. Arsenikhalten var mycket hög innan behandlingen och har inte påverkats på något tydligt sätt av nZVI behandling efter 4 månader. I grundvattenrören närmast injekteringspunkterna kan en ökad total arsenikhalt ses och den mer mobila varianten arsenit. Det kan vara en effekt av nZVI då det kan reducera arsenik till arsenit. Grundvattenkemin tycks annars inte ha påverkats. Arsenikhalten visar på en motsatt effekt än förväntat. En möjlig förklaring till detta är att temperaturen var för låg och att nZVI inte har rostet och därmed inte bildat några ytor som arseniken kan bindas fast på. Om temperaturen är den begränsande faktorn kan det innebära att användningen av nZVI direkt i marken som behandlingsåtgärd för As förorenad mark i Sverige inte är en lämplig teknik.

INNEHÅLL

Referat.....	I
Abstract.....	II
Förord.....	III
Populärvetenskaplig sammanfattning.....	IV
Ordlista.....	VIII
1 Inledning.....	1
1.1 Syfte och frågeställningar.....	2
2 Bakgrund.....	3
2.1 Historik och platsen i Hjärtevad.....	3
2.1.1 Geokemiska förhållanden.....	4
2.1.2 Föroreningssituation.....	4
2.2 Reduktion och oxidation.....	5
2.3 Arsenik.....	5
2.3.1 Bindning av As i marken.....	5
2.3.2 Speciering av As.....	6
2.4 Behandling av As med nZVI.....	6
2.4.1 Effekter av nZVI på grundvattenkemin.....	6
2.4.2 Mobilitet för nZVI.....	7
2.4.3 Mekanismer vid nZVI-behandling.....	8
2.4.4 Geokemiska parametrar som påverkar effektiviteten.....	9
3 Material och metoder.....	11
3.1 Tillverkning av nZVI-Slurry.....	11
3.2 Geoteknisk utrustning.....	11
3.3 Karakterisering av grundvatten i försöksytan.....	12
3.4 Försöksupplägg.....	13
3.4.1 Undersökning av spridningsförmåga för nZVI.....	13
3.4.2 Injektningar i försöksytan.....	14
3.4.3 Installation av grundvattenrör i försöksytan.....	15
3.5 Termodynamiska Beräkningar.....	16
4 Resultat.....	18
4.1 Beskrivning av grundvattenkemin innan behandlingen.....	18

4.2	Influensradie för nZVI	19
4.3	Grundvattenkemin efter behandling	20
5	Diskussion.....	23
5.1	Spridning av nZVI.....	23
5.2	Behandlings effekt av nZVI.....	23
6	Slutsats	27
7	Referenser	28
8	Bilagor.....	32
	Bilaga A: Bestämning av Influensradie	32

ORDLISTA

Innersfärkomplex: Ett typ av ytkomplex mellan en metall och ligand utan omkringliggande vattenmolekyler.

Ligand: En jon eller funktionell grupp som kan bilda komplex med en metallatom.

Nollvärt järn (ZVI): Järn med oxidationstalet 0. Kan användas som åtgärdsmetod för flera föroreningar.

OIHPT: *Optical image hydraulic profiling tool*, ett mätverktyg till Geoprobes borrhöggar.

Oxyanjon: en anjon av den generella formen $A_xO_y^{n-}$, där A är ett grundämne, O motsvarar syre, x och y stökiometrin inom jonen och n är laddningen.

Polyakrylsyra (PAA): En polymer som kan användas för att minska aggregering av nZVI partiklar.

1 INLEDNING

Arsenik, As, är ett halvmetalliskt grundämne som förekommer naturligt på jorden (Smedley & Kinniburgh 2002; WHO 2017). I grundvatten förekommer As oftast som den trevärda arsenit, As(III), eller den femvärda arsenat, As(V). Arsenik är klassad som cancerframkallande och världshälsoorganisationen (WHO) har satt ett gränsvärde i dricksvatten på 10 µg/L (WHO 2017). Globalt sett är arsenik ett stort hot för dricksvattenkvaliteten, framför allt i Bangladesh i södra Asien där ett tiotal miljoner människor är drabbade (Smedley & Kinniburgh 2002). Många av de platser som är drabbade av naturligt höga As-halter har anaeroba förhållanden i grundvattnet. Då förekommer As främst som As(III) som är mer mobil och toxisk än As(V) (WHO 2017).

I Sverige har 27 000 förorenade områden kartlagts och riskklassats (Naturvårdverket u.å. a). De flesta av områdena är från äldre industrier, exempelvis träimpregnering, glasbruk och gruvhantering (Naturvårdverket u.å. b). Generellt är halterna för naturlig As i Sverige låga. Inom industrin har As tidigare använts som bland annat träskyddsmedel, bekämpningsmedel, metall i legering eller i glasvaror (Naturvårdsverket u.å. c).

I Hjärtevad, Eksjö kommun, bedrev dåvarande Televerket en impregneringsanläggning mellan åren 1949 och 1985 (Englöv & Hallgren 2019). Ett läckage i en lagringstank orsakade att mark och grundvatten förorenades med träskyddsmedel som till huvudsak innehöll koppar, krom och arsenik (CCA). Efter flera åtgärder påbörjades ett övervakningsprogram där grundvattnet kontrollerades i 4 grundvattenrör. I ett av dem började As-halterna att stiga efter ett par år från ett tiotal µg/l till uppemot 500 µg/l (Englöv & Hallgren 2019).

På grund av de stigande arsenikhalterna upprättades en handlingsplan av Sweco AB tillsammans med Statens Geotekniska Institut (SGI), Kungliga Tekniska Högskolan (KTH), och Institutionen för Naturgeografi vid Stockholms universitet (SU) (Berggren Kleja et al. 2021). Handlingsplanen bestod av tre etapper. I de två första etapperna karakteriserades det förorenade området och kartläggningen av källzonen samt plymen, vilka nu är avklarade (Berggren Kleja et al. 2021). Under miljöutredningen i etapp 2 uteslöts flera behandlingsmetoder då behandlingen inte önskas behöva upprepas samt inte kräver större ingrepp som schaktning (Englöv & Hallgren 2019). De åtgärder som bedömdes ha högst potential var *in-situ* metoder som inte kräver stora ingrepp i jorden. (Englöv & Hallgren 2019).

Den tredje etappen bestod av labb- och pilotförsök samt behandling och uppföljning. Från labbförsöken hade två reagens valts ut som mest lämpliga, nollvärt järn i mikrometer- (mZVI) samt nanometerskala (nZVI), som går ut på att arseniken binder fast till reaktionsprodukterna från järnet (Leicht 2021; Nyström 2022). Planen är nu att göra pilottester i fält med de två reagensen mZVI och nZVI (Englöv & Hallgren 2019). Under höjdryggen ska nZVI injiceras medan mZVI används längre nedströms för att behandla plymen. I Sverige har inga fältförsök på behandling av As med nZVI gjorts innan detta försök.

1.1 SYFTE OCH FRÅGESTÄLLNINGAR

Syftet med det här examensarbetet är att studera hur nZVI sprids i mark och grundvattenzon samt att ta reda på fastläggningseffekten för arsenik i fält i Hjärtevad.

Frågorna som examensarbetet ska besvara är:

- (1) Vilken influensradie kan uppnås vid injekteringen av nZVI?
- (2) Hur påverkas halten arsenik och grundvattenkemin i fält av nZVI?

2 BAKGRUND

2.1 HISTORIK OCH PLATSEN I HJÄLTEVAD

I Hjärtevad, Eksjö kommun, Jönköpings län, låg en impregneringsanläggning som drevs av dåvarande televerket och var aktiv mellan 1949 och 1985 (Englöv & Hallgren 2019). Området täcker en yta som är ungefär 5,3 ha stor och är omgiven av en fotbollsplan till söder, skogsmark till öster och till stor del av villatomter. Efter en åtgärd 1997 konstruerades en höjdrygg av schaktmassorna, detta med en max höjd 5 till 7 m över den tidigare ytan. I dagsläget är norra halvan av området täckt av ungskog och södra delen används som idrottsplats (Englöv & Hallgren 2019).

Den verksamhet som utövades på området var huvudsakligen impregnering av telefonstolpar (Englöv & Hallgren 2019). Detta gjordes med ett träskyddsmedel som till huvudsak innehöll koppar, krom och arsenik (CCA). Träskyddsmedlet lagrades i en ståltank som var centralt belägen i området, där nuvarande höjdrygg är placerad. De träskyddsmedel som användes var från början Bolidensalt BIS och Boliden S25, båda dessa innehåller zink, krom och arsenik, det senare innehåller även koppar. Ett nytt träskyddsmedel började användas 1952. Detta medel, Boliden K33, användes fram till slutet av verksamheten och bestod av arsenik, krom och koppar men inte zink. På grund av att tanken korroderade uppstod ett större läckage som upptäcktes i augusti 1968, då uppskattningsvis mellan 15 och 18 m³ impregneringsvätska läckte ut i grundvattnet (Englöv & Hallgren 2019).

En saneringspumpning utfördes mellan 1985 och 1995 (Englöv & Hallgren 2019). Fram till 1991 pumpades vattnet direkt från lagringstanken, därefter installerades ett tiotal rörbrunnar i syfte att öka kapaciteten på pumpningen. Saneringen pågick fram till 1995. En större sanering skedde 1997 då ytjorden grävdes upp och behandlades i en mobil jordtvätt. Runt platsen där lagringstanken låg schaktades även jorden under grundvattenytan. Den grova fraktionen, som urskildes från den förorenade fina fraktionen, användes därefter för att skapa en höjdrygg på den plats där lagringstanken tidigare låg. Den fina fraktionen togs hand om av en deponi (Englöv & Hallgren 2019).

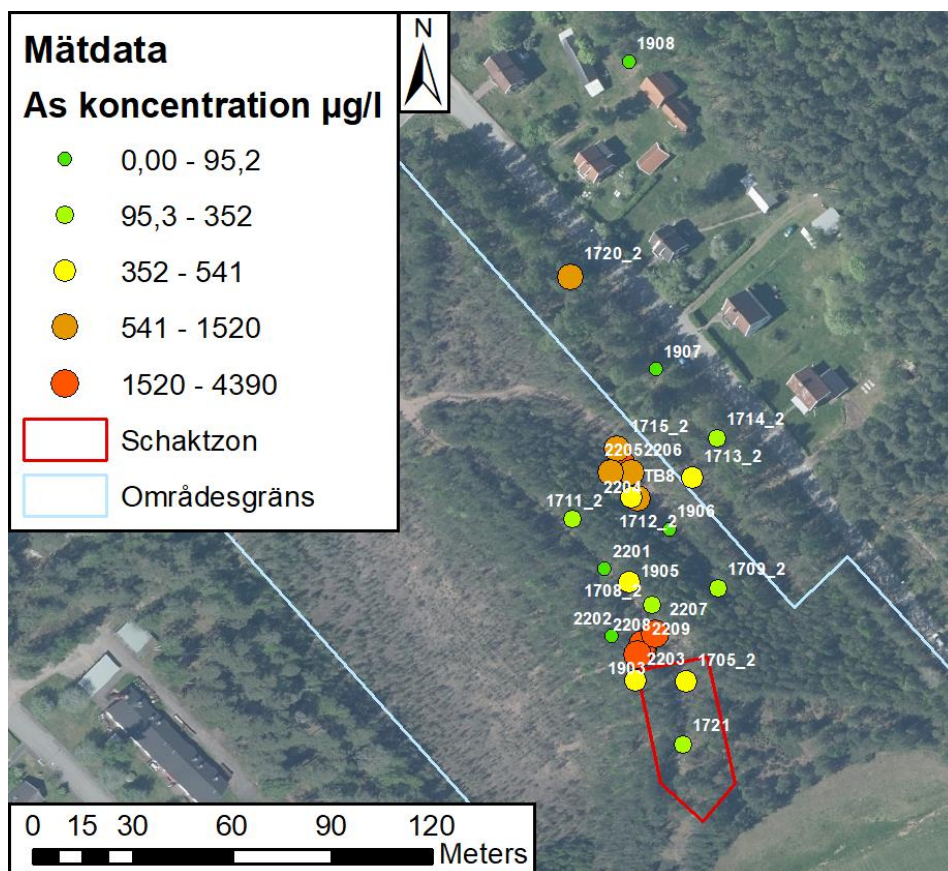
Under saneringen konstaterades det att även flera mindre läckage har skett då större mängder arsenik än förväntat upptäcktes både i jorden intill och nedströms tanken (Englöv & Hallgren 2019). Utöver mängden arsenik upptäcktes även saltutfällningar på tankens utsida vilket tyder på att tanken blivit överfylld. Även zink har påvisats i grundvattnet vilket tyder på läckaget kan ha börjat innan 1953 då både medlen BIS och S25 slutat användas. Efter saneringen skapades ett kontrollprogram där tre nya grundvattenrör installerades nedströms källzonen för regelbunden provtagning. Även ett äldre rör från saneringspumpningen, TB8, användes då det fanns mätserier från detta. Kontrollprogrammet pågick mellan 1997 fram till 2018 där halter för koppar, krom, och arsenik analyserades tillsammans med halter för bland annat järn, kalcium, pH och alkalinitet. Arsenikhalten ökade i TB8 från 40 µg/l med cirka 30 µg/l per år upp till över 500 µg/l mot slutet av kontrollperioden. I övriga grundvattenrör har halten legat stabilt runt några enstaka µg/l, bortsett från ett som 2014 ökat till mellan 20 och 40 µg/l (Englöv & Hallgren 2019).

2.1.1 Geokemiska förhållanden

Jordarten inom området består av isälvsediment, huvudsakligen sand och med djupet minskar andelen grovsand medan andelen finsand och silt ökar (Englöv & Hallgren 2019). Markytan var i genomsnitt 168 m över havet. Redoxpotentialen varierar mycket både i djupled och horisontellt, men är naturligt låg. Generellt är potentialen högre närmare markytan jämfört med längre ner. På de grunda nivåerna varierar redoxpotentialen från upp till +100 mV till under -200 mV medan på djupare nivåer är värdena under -150 mV. Provtagningar från 2016 till 2018 mätte pH inom området till mellan 5,2 – 8,3 med ett medianvärde på 6,9. Variationen av pH i djupled visar lägre värden, runt 5 – 7, närmare markytan och högre värden längre ner, runt 7 – 8 (Englöv & Hallgren 2019).

2.1.2 Föroreningssituation

Utbredningen av As i Hjärtevad består av en avlång plym vars källterm ligger vid djupschaktets norra kant (Englöv & Hallgren 2019). I början av september 2022 gjordes mätningar i grundvattnet både med dynamisk provtagning, utan permanenta grundvattenrör, i djupled samt i permanenta grundvattenrör (Figur 1).



Figur 1 Karta över området med uppmätta arsenikhalter i grundvattnet tagna mellan 6 och 15 september 2022. Punkterna 2201 – 2209 avser dynamiska provtagningar som gjorts på flera djup där de högsta koncentrationerna presenteras. Ortofoto © Lantmäteriet. Mätdata från Sweco.

De högsta As koncentrationerna fanns närmast djupschaktet där halter uppemot 4000 µg/l uppmätts. Höga halter fanns även utanför området nedströms i grundvattnets flödesriktning, NNV, ca 120 m från kanten på schaktzonen.

2.2 REDUKTION OCH OXIDATION

Redoxreaktioner innebär en transport av elektroner från ett ämne till ett annat (Eriksson et al. 2011). Ett ämne som reduceras tar emot elektroner och ett ämne som oxideras avger elektroner (Eriksson et al. 2011). Redoxpotential, E_H , är ett mått på elektrisk spänning och anges ofta i millivolt (Eriksson et al. 2011). Relativt höga värden innebär oxiderande förhållanden och högre relativ förekomst av oxiderade joner och ämnen, medan låga värden innebär reducerande förhållanden och högre relativ förekomst av reducerade joner och ämnen (Eriksson et al. 2011).

2.3 ARSENIK

Arsenik, As, är ett halvmetalliskt grundämne som förekommer naturligt på jorden (WHO 2017). Oxidationstalen för arsenik i naturen är -3 , 0 , $+3$ och $+5$, men i naturligt vatten är de vanligaste formerna trevärd arsenit, As(III), och femvärdig arsenat, As(V) (Smedley & Kinniburgh 2002; WHO 2017), vilka båda är oorganiska oxyanjoner. Även organiska former kan förekomma men är sällan i betydande mängder (Smedley & Kinniburgh 2002). Oxyanjoner är på formen $A_xO_y^{n-}$ där A är ett grundämne, O motsvarar syre, x och y stökiometrin inom jonen och n är laddningen (Wang et al. 2021). Enligt WHO (2017) är arsenik en av föroreningarna med störst hälsorisk på många platser. Exponering för arsenik via dricksvatten innebär en ökad risk för flera typer av cancer. Gränsvärdet för arsenik i dricksvatten är satt till 10 µg/l (WHO 2017).

2.3.1 Bindning av As i marken

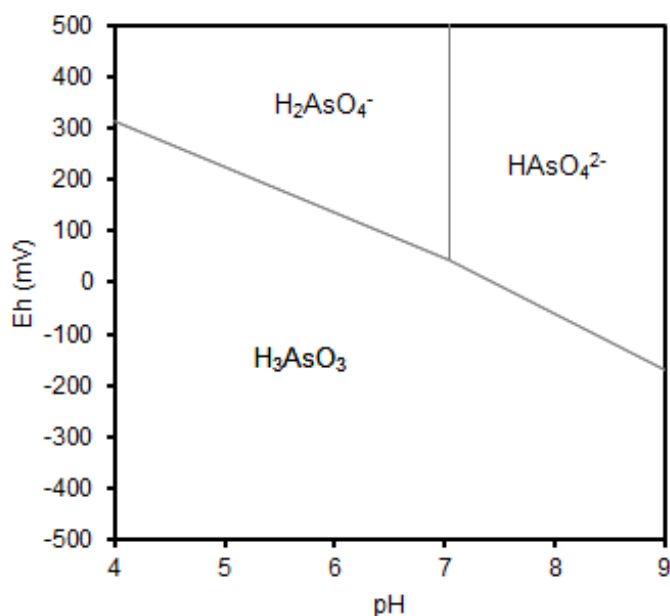
Mobiliteten för As är relativt hög vid de pH-värden som normalt förekommer i grundvatten (pH 6,5 – 8,5) vid både reducerande och oxiderande förhållanden (Smedley & Kinniburgh 2002). I marken kontrolleras vanligtvis As koncentration genom adsorption till järnoxider. Adsorptionen till järnoxidytor för As(V) är starkare än för As(III), As(V) binder starkast under pH 8,5. Medan As(III) binder svagare till järnoxider och binder starkast över pH 7 (Smedley & Kinniburgh 2002). Ett sätt att kvantifiera adsorption är med fördelningsfaktorn K_d (Essington 2005). Definitionen för K_d är kvoten mellan massan av adsorberat ämne vid jämvikt per enhetsmassa adsorbent genom massan av löst ämne vid jämvikt per enhetsvolym lösningsmedel (Essington 2005). Från ett tiotal studier om arseniks adsorption har Smedley och Kinniburgh (2002) funnit att K_d -värden har stor variation och att K_d -värdena minskar med ökad As koncentration. K_d -värdet varierar kraftigt beroende på vilka och hur mycket oxider som finns tillgängligt. I jordar med hög As koncentration i grundvattnet ligger K_d -värdet vanligen under 100 l/kg och K_d -värden så låga som 1 – 6 l/kg är inte ovanliga. Under liknande förhållanden är K_d -värden ofta högre för As(V) än As(III), K_d -värden för As(V) är ungefär dubbelt så högt som för As(III) (Smedley & Kinniburgh 2002).

I sitt examensarbete undersökte Fastlund (2018) As löslighet i grundvattnet i Hjärtevad. Bland annat undersöktes K_d -värden för As i jordprover både från fältmätningar av grundvattnet och från laktester gjorda under oxiderande förhållanden. K_d -värdena beräknades i sju punkter till

mellan 1,7 och 73 l/kg från grundvattenprover och mellan 168 och 5026 l/kg från lakttesterna. Skillnaden berodde på olika redoxförhållanden, grundvattnet hade reducerande förhållanden medan lakttesterna hade oxiderande (Fastlund 2018).

2.3.2 Speciering av As

De faktorer som påverkar specieringen av arsenik mest är pH och redoxpotential (E_H) (Smedley & Kinniburgh 2002). Vid oxiderande förhållanden är As(V) den vanligaste formen, som $H_2AsO_4^-$ vid låga pH och $HAsO_4^{2-}$ vid höga pH (figur 2). Även H_3AsO_4 och AsO_4^{3-} förekommer i mindre mängder vid pH-värden lägre respektive högre än i Figur 2. Under reducerande förhållanden är As(III) vanligare, vid pH under 9,2 som $H_3AsO_3^0$ (Figur 2; Smedley & Kinniburgh 2002).



Figur 2 E_H -pH diagram för As i systemet As- O_2 - H_2O vid 6 °C, beräknat med data från Visual MINTEQ 3.2.

2.4 BEHANDLING AV AS MED NZVI

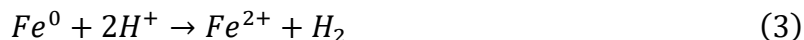
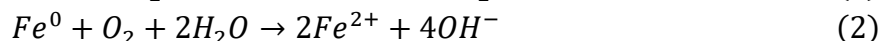
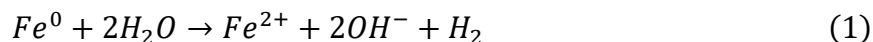
2.4.1 Effekter av nZVI på grundvattenkemin

Behandling med ZVI har visats i labbförsök vara en effektiv metod för flera (halv)metalliska oxyanjoner, där ibland As (Wang et al. 2021). På grund av att nZVI-partiklar har liten storlek får de större yta och högre bindningskapacitet per massenhet (Yan et al. 2012).

Försök i labbskala har visat på en minskning av As koncentrationen i vattenlösning upp till 99,9 % (Kanel et al. 2005; Kanel et al. 2006; Klimkova et al. 2011; Yan et al. 2012; Nyström 2022). Även fältförsök i pilotskala har visat på minskning av As koncentrationen i grundvatten på kort sikt men begränsad effekt på lång sikt (Otaegi & Cagigal 2017).

Yan et al. (2012) undersökte förmågan för nZVI att fastlägga arsenik under en längre period, då de lät reaktionerna pågå i 146 dagar. Fe(0) kärnan saknades delvis eller helt från vissa av nZVI partiklarna medan oxidlagret förblev intakt. Trots att Fe(0) kärnorna hade korroderat bort hade ingen arsenik lakat ut i lösningen (Yan et al. 2012).

Flera grundvattenkemiska parametrar påverkas av nZVI. När nZVI kommer i kontakt med vatten börjar det korrodera, även under syrefria förhållanden (Mackenzie & Georgi 2019). Wang et al. (2021) summerar korrosion av nollvärt järn vid kontakt med vatten (ekv. 1 – 3):



När Fe(0) korroderar bildas Fe²⁺ vilket ökar Fe-halten i vattnet (Shi et al. 2015; Li et al. 2017; Nunez Garcia et al. 2020). Syre förbrukas vid korrosionen vilket kan ses som en indikator på reaktionen (Shi et al. 2015). En annan effekt är att redoxpotentialen sänks (Klimkova et al. 2011). Eftersom det antingen bildas OH⁻ eller förbrukas H⁺ vid korrosion av Fe(0) leder det till en pH-ökning (Shi et al. 2015; ekv. 1 – 3). Klimkova et al. (2011) har visat på en ökning av pH i surt gruvvatten med ca 2 – 4 pH-enheter beroende på buffertkapaciteten. I de flesta jordar är grundvattnet en hög buffertkapacitet vilket gör att pH förändringar blir små vid nZVI behandling (Phenrat et al. 2019c). Reaktionen är starkt pH beroende då OH⁻ bildas, och är självreglerande i ett slutet system då pH-ökningen sänker reaktionshastigheten (Mackenzie & Georgi 2019). Med syre närvarande korroderar Fe(0) snabbare än i syrefri miljö (Mackenzie & Georgi 2019). Ratputki et al. (2021) undersökte hur nZVI påverkar löst organiskt kol, DOC, i vatten. De kom fram till att DOC adsorberar på nZVI och därmed minskar (Ratputki et al. 2021).

På ytan av nZVI-partiklarna bildas ett (hydr)oxidlager när de korroderar vid kontakt med vatten, men har en kärna av metalliskt järn, Fe(0) (Yan et al. 2012; Ling & Zhang 2014; Wang et al. 2021). (Hydr)oxidlagret har en amorf struktur och består av oxider, hydroxider och oxidhydroxider (Ramos et al. 2009; Wang et al. 2021). Ytan har en pH beroende laddning och har en *point of zero charge* runt pH 8,2. Vid neutral pH är lagret av Fe (hydr)oxider mestadels svårlösligt (Mackenzie & Georgi 2019).

2.4.2 Mobilitet av nZVI

Nollvärt järn i nanoskala (nZVI) möjliggör *in-situ* behandling av källtermer. Då dess storlek är liten har nZVI potential att injekteras direkt i källzonen, men även i teorin god spridning vilket minskar behovet av injekteringsrör jämfört med exempelvis nollvärt järn i mikroskala (Yan et al. 2012; Phenrat et al. 2019a). Tidiga fältförsök på nZVI mobilitet visade dock på liten spridning, i storleksordningen enstaka cm till dm (Phenrat et al. 2019b; Kocur et al. 2019). Aggregering av nanopartiklar orsakas huvudsakligt av van der Waals krafter som attraktiv kraft och balanseras av repulsiva krafter som uppstår från det elektrostatiske dubbelskiktet (Phenrat et al. 2019b). Dessutom har nZVI magnetiska egenskaper som verkar attraktivt mellan partiklarna. Aggregering försvårar spridning av nZVI i porösa medier (Ling & Zhang 2014, Mackenzie &

Georgi 2019). Något som ytterligare försvårar spridningen av nZVI är att aggregeringen ökar med koncentrationen av nZVI, då sannolikheten ökar att partiklarna kolliderar och därmed aggregerar (Phenrat et al. 2019b).

Ytmodifiering av nZVI med polymerer, exempelvis polyakrylsyra (PAA), är en vanlig strategi för att förbättra spridningsegenskaperna hos nZVI (Mackenzie & Georgi 2019).

Polymermodifiering kan minska aggregering och förbättra spridningsegenskaperna för nZVI genom att öka repulsionen mellan partiklarna (Phenrat et al. 2019b). Repulsionen uppstår på två sätt, dels som osmotiskt tryck när polymerer från två partiklar överlappar samma utrymme, och som elastisk repulsion som uppstår när polymerlagret komprimeras (Phenrat et al. 2019b). Vissa syntetiska polymerer kan vara giftiga och därmed oönskade i marken (Mackenzie & Georgi 2019). Vissa polymerer, exempelvis PAA, är biologiskt nedbrytbara och försvinner därmed från marken (Kotchaplai et al. 2019). Ytmodifiering minskar dock tillgången till ytan av nollvärt järn vilket ger lägre reaktivitet, där en hög beläggningsgrad av stora molekyler sänker reaktiviteten mest (Mackenzie & Georgi 2019).

Yang et al. (2007) studerade hur tillsats av PAA påverkar sedimentation och transportförmågan i vertikala kolonner för en 2,5 g/L nZVI-slurry. De fann att sedimentationshastigheten drastiskt minskade när de tillsatte 0,5 till 1 volym-% PAA till slurryn, samtidigt minskade den specifika ytan och därmed reaktiviteten. Omodifierad nZVI filtrerades ut och endast genomskinligt vatten rann genom sandkolonnen, men med tillsatt PAA kunde nZVI partiklar passera genom kolonnen. I en kolonn av siltig sand med genomsnittlig kornstorlek runt 153 μm var transportförmågan betydligt lägre jämfört med sandkolonnen som hade en genomsnittlig kornstorlek på 300 μm (Yang et al. 2007).

Försök på akvifärer i fält har visat på en spridningsförmåga för nZVI mellan 0,9 och 3 m (Otaegi & Cagigal 2017; Nunez Garcia et al. 2020). I fält har dock nZVI påvisats kunna följa preferentiella flöden på grund av heterogenitet i jorden (Nunez Garcia et al. 2020). Detta betyder att nZVI sprids heterogent i akvifären

2.4.3 Mekanismer vid nZVI-behandling

De huvudsakliga mekanismerna för immobilisering av As med nZVI är reduktion, adsorption (bildning av ytkomplex), oxidation, och samutfällning och ofta sker flera mekanismer samtidigt (Filip et al. 2019; Wang et al. 2021). Med elektronmikroskopi har Ling och Zhang (2014) undersökt interaktion mellan As och nZVI i vattenlösning och funnit att As till stor del ackumulerar i gränsskiktet mellan (hydr)oxidlagret och Fe(0) kärnan. Det tyder på att Fe-As interaktionerna huvudsakligen sker vid detta gränsskikt på nZVI-partikeln (Ling & Zhang 2014).

Adsorption

Både arsenat och arsenit kan adsorbera elektrostatiskt till ytan på nZVI-partiklar eller genom att bilda innersfärkomplex (Kanel et al. 2005; Ling & Zhang 2014). Kanel et al. (2005) har visat i vattenlösning att As(III) kan adsorbera på nZVI inom ett spann med pH 4 – 10, utanför spannet minskar adsorptionen drastiskt. Med elektronmikroskopi har Ling och Zhang (2014) analyserat

intensiteten av As, Fe och O längs med (hydr)oxidlagret på nZVI-partiklar. De fann att As ackumulerade på ytan partiklarna och menar att det är på grund av ytkomplexbildning (Ling & Zhang 2014).

Redox-processer

Elektron donationsförmågan hos nZVI kan reducera föroreningar med E_H^0 högre än $-0,447$ V (Li et al. 2017; Phenrat et al. 2019a). Detta gör det möjligt att reducera As med nZVI, då E_H^0 är högre för både As(V) och As(III) (O'Carroll et al. 2013; Tabell 1). Redoxprocesserna kan ske efter att As adsorberat till nZVI-partikeln och ger upphov till en transport mot Fe(0) kärnan (Ling & Zhang 2014).

Tabell 1 Halvreaktioner och standardpotentialer för As och Fe (Blackman & Gahan 2014).

Grundämne	Halvreaktion	E_H^0 (V)
Järn	$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe^0$	-0,44
	$Fe^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Fe^0$	-0,04
	$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	0,77
Arsenik	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_3AsO_3 + H_2O$	0,57
	$H_3AsO_3 + 2H^+ + 3e^- \leftrightarrow As^0 + 3H_2O$	0,25

Ramos et al. (2009) undersökte redoxreaktioner mellan nZVI och As under syrefattiga förhållanden. De visade att i en lösning som bestod av endast As(V) hade fördelningen av As som sorberat på nZVI ändrats. Efter 24 timmar hade 11 % reducerats till As(III) och 13% till As(0) medan 76 % av As(V) kvarstod. I en lösning av endast As(III) visade de att både oxidation och reduktion hade skett. Fördelningen på nZVI hade ändrats till 14 % As(V), 51 % As(III) och 35 % As(0) (Ramos et al. 2009).

Samutfällning

När Fe(II) frigörs vid korrosion av nZVI kan de tillsammans med arsenat samutfälla genom att bilda svårlösliga mineral (Li et al. 2017). Li et al. (2017) menar att en samutfällning drastiskt skulle öka nZVI förmåga att binda As jämfört med andra sorbenter. Ling och Zhang (2014) fann att As inte bara bildade ytkomplex utan även ackumulerade vid gränsskiktet mellan Fe(0) kärnan och (hydr)oxidlagret på nZVI partiklarna. De förklarar ackumuleringen vid kärnan som en effekt av reduktion av As(V) till As(0) och att det kan vara ett exempel av samutfällning (Ling & Zhang 2014).

2.4.4 Geokemiska parametrar som påverkar effektiviteten

Initialkoncentrationen av As i vattenlösning påverkar effektiviteten av As behandling med nZVI (Ramos et al. 2009; Klimkova et al. 2011). Vid låga koncentrationer kan en större andel av As(III) reduceras till As(0), medan det motsatta gäller vid höga koncentrationer (Ramos et al. 2009). Däremot är oxidation av As(III) till As(V) mindre känsligt för koncentrationen av As (Ramos et al. 2009). Klimkova et al. (2011) visade att As hade minskat mer i relativkoncentration i utspädda prover än i outspädda prover.

Närvaro av vanliga anjoner, exempelvis PO_4^{3-} , SO_4^{2-} och CO_3^{2-} , tros påverka adsorptionen av As negativt genom konkurrens om bindningsställen (Wang et al. 2021). Kanel et al. (2006) visade i vattenlösningar att SO_4^{2-} och CO_3^{2-} hade mycket liten påverkan på nZVI förmåga att adsorbera As. Däremot hade PO_4^{3-} en stor påverkan på adsorptionen av As (Kanel et al. 2006). Wang et al. (2021) tar upp att en ökad dos av nZVI kan användas för att motverka effekten av konkurrerande anjoner.

Temperatur har flera effekter på både nZVI och dess interaktioner med As. Mackenzie och Georgi (2019) tar upp att låga temperaturer kan minska "aging" effekten på nZVI vid förvaring och därmed förlänga tiden för dess reaktivitet. Filip et al. (2014) undersökte reaktioner mellan nZVI och vatten under anaeroba förhållanden och fann att reaktionshastigheten ökade med nästan en faktor 10 när temperaturen höjdes från 25 till 80 °C. Kanel et al. (2005) visade inom temperaturspannet 20 – 45 °C adsorberade mest As vid 20 °C och minskade med ökad temperatur. Tyrovola et al. (2006) undersökte hur temperatur påverkade reaktionshastigheten mellan As och nZVI. De fann att ökad temperatur ger högre reaktionshastighet i spannet 20 – 40 °C (Tyrovola et al. 2006).

3 MATERIAL OCH METODER

Fokus i detta examensarbete ligger på hantering och tolkning av data. Sweco AB och Niras A/S ansvarade för genomförandet i fält samt för grundvattenprovtagning.

3.1 TILLVERKNING AV nZVI-SLURRY

Leveransen av nZVI var i pulverform i lufttäta metallbehållare om 5 kg och tillverkades av NANO IRON s.r.o. i Tjeckien. Med hjälp av en dispersionsenhet blandades 20 kg pulver med 80 L vatten, varefter den bildade suspensionen hälldes ner i 25 L plastdunkar som fick stå i 24 timmar för att reagera med vattnet (Figur 3). Efter mognadsprocessen tillsattes 750 g PAA som blandades in för hand i 25 L plastdunkarna. Detta för att förbättra spridningsegenskaper och minska aggregering av nZVI-partiklarna. Vid injektering användes 2 m³ behållare till vilken två dunkar om 25 L med nZVI-lösning tillsattes per m³ vatten, för att nå en slutlig koncentration i slurryn på 5 g/l nZVI med 0,75 g/l PAA.



Figur 3 Foto av dispersionsenhet i plåt med blå tratt, samt 25 L plastdunkar med koncentrerad nZVI-slurry.

3.2 GEOTEKNISK UTRUSTNING

Borrhjulen som användes vid injekteringen var 7822DT från Geoprobe. Den utrustades med en skruvborr för borrhjulen av injekteringshål genom den omättade zonen vid installation av grundvattenrör. För injektering av nZVI användes ett 2,21 tum injekteringsmunstycke (Figur 4).

Vid undersökningen av spridningen av nZVI användes en *Optical Image Hydraulic Profiling Tool* (OIHPT). Utöver det installerades sex nya grundvattenrör, 2216 – 2221, vid försöksplatsen. Materialet på rören var av PEH plast och hade en innerdiameter på 25 mm och en yterdiameter på 32 mm (Hallgren 2022).



Figur 4 Injekteringsmunstycket som användes vid injektering av nZVI-slurry.

3.3 KARAKTERISERING AV GRUNDVATTEN I FÖRSÖKSYTAN

För att få en bättre bild av utbredningen av As i grundvattnet i försöksytan gjordes dynamiska grundvattenprovtagningar, vilket inte kräver några permanenta grundvattenrör, i tre punkter med Geoprobe (Figur 7; Hallgren 2022). Provtagningarna gjordes mellan 12 och 19 m djup på sju nivåer, det vill säga inom djupintervallet där tidigare mätningar visat högst As-koncentrationer. Provtagningarna gjordes för att kunna bedöma grundvattenförhållanden innan försöket.

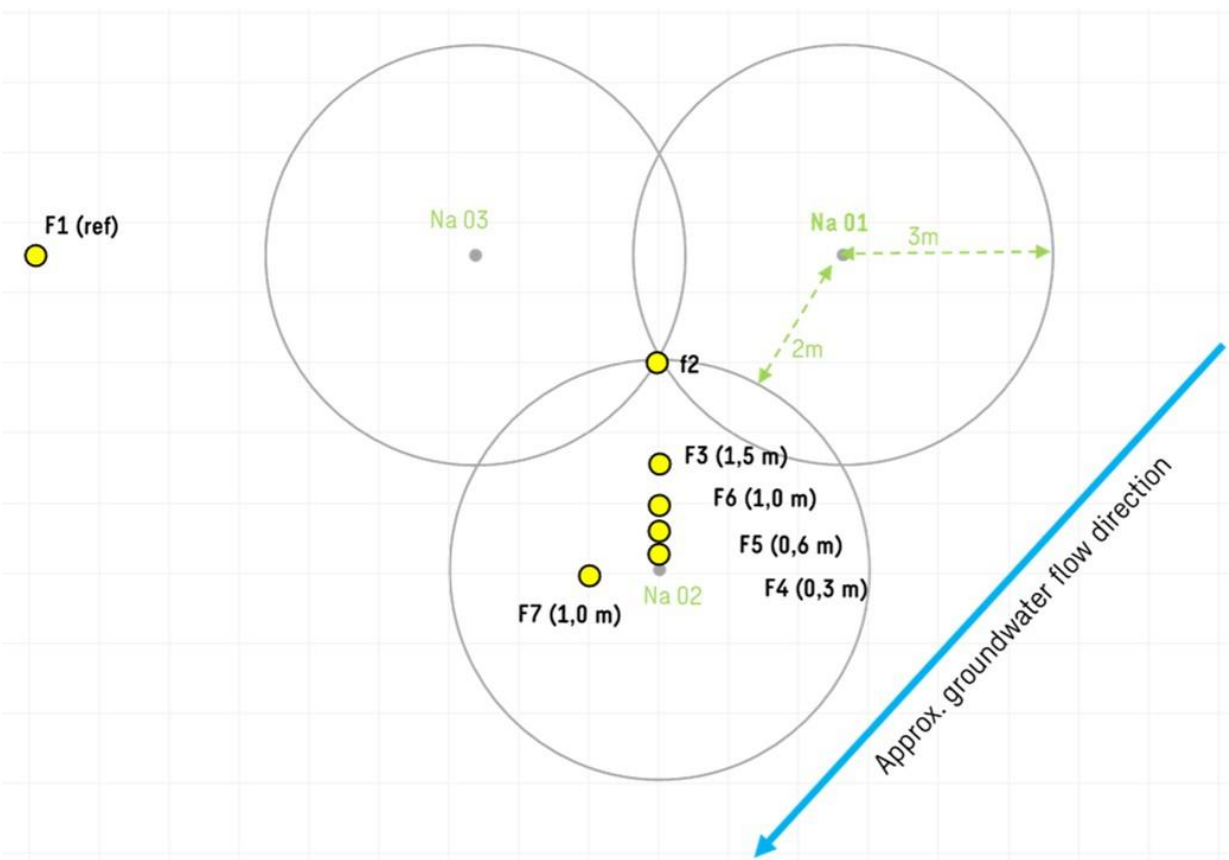
Vid grundvattenprovtagningen gjordes mätningar i fält av bland annat pH, temperatur, redoxpotential och syrehalt (Hallgren 2022). Vattenproverna filtrerades i fält med ett 0,45 µm filter. Därefter skickades vattenproverna till ALS Scandinavia AB för analys. Proverna analyserades med masspektroskopi, atomemissionsspektroskopi och IR-spektroskopi som gav halter på bland annat As, Fe respektive DOC. Även kornstorleken undersöktes och mättes med ljusspridning i genomsnitt till 160 µm.

3.4 FÖRSÖKSUPPLÄGG

Innan slurryn injekterades testades injekteringsmunstycket på markytan för att säkerställa att inga läckor fanns, vilket först gjordes med rent vatten. Därefter testades även munstycket med nZVI-slurryn för att säkerställa att det inte satte igen (Hallgren 2022). Vid injekteringarna i grundvattenzonen användes *direct push injection* (DPI). DPI går ut på att ihåliga rör trycks ned med en borrhög till önskat djup, där slurryn kan injiceras med injekteringsmunstycket (Geosyntec 2022).

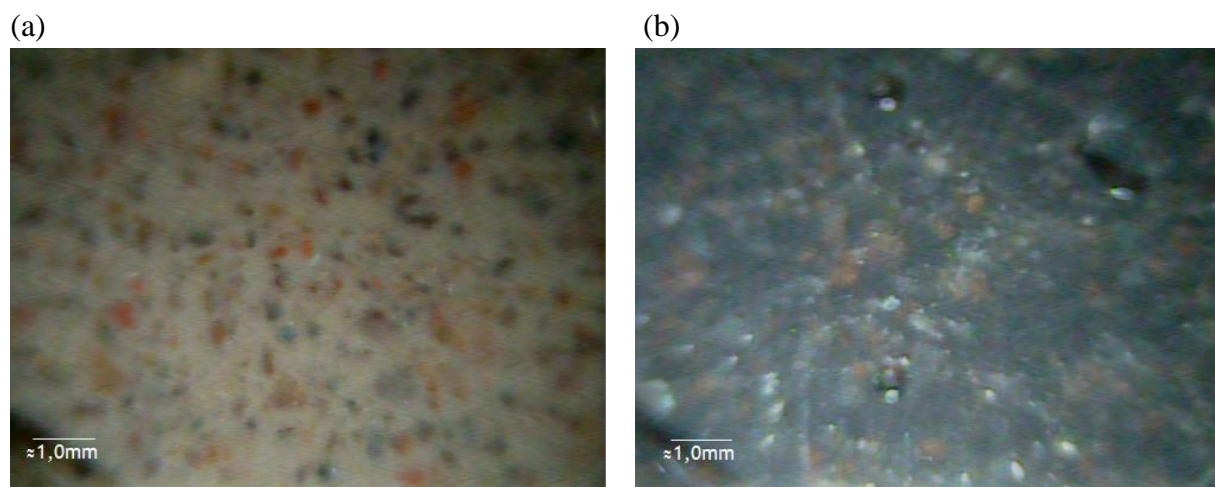
3.4.1 Undersökning av spridningsförmåga för nZVI

Spridningsförmågan undersöktes genom att injektera nZVI i tre punkter på 6, 9 samt 12 meters djup. Denna undersökning gjordes utanför höjdryggen av praktiska skäl. Injekteringspunkterna formade hörnen av en liksidig triangel med 5 m sidor. Efter injekteringarna undersöktes spridningen av nZVI-slurryn med en OIHPT i sju punkter (Figur 5). En OIHPT är ett mätverktyg som kan användas med en borrhög från Geoprobe. En OIHPT är utrustad med en kamera, LED med synligt och UV ljus, elektriskkonduktivitetsmätare samt en hydraulisk tryckmätare (Kejr 2022).



Figur 5 Schematisk bild sett ovanifrån över spridningsförsöket. Punkter som undersökts med OIHPT är markerat i gult. Grundvattenflödet sker i ungefär NNV riktning. Omtryckt med tillstånd av NIRAS (opublicerad)

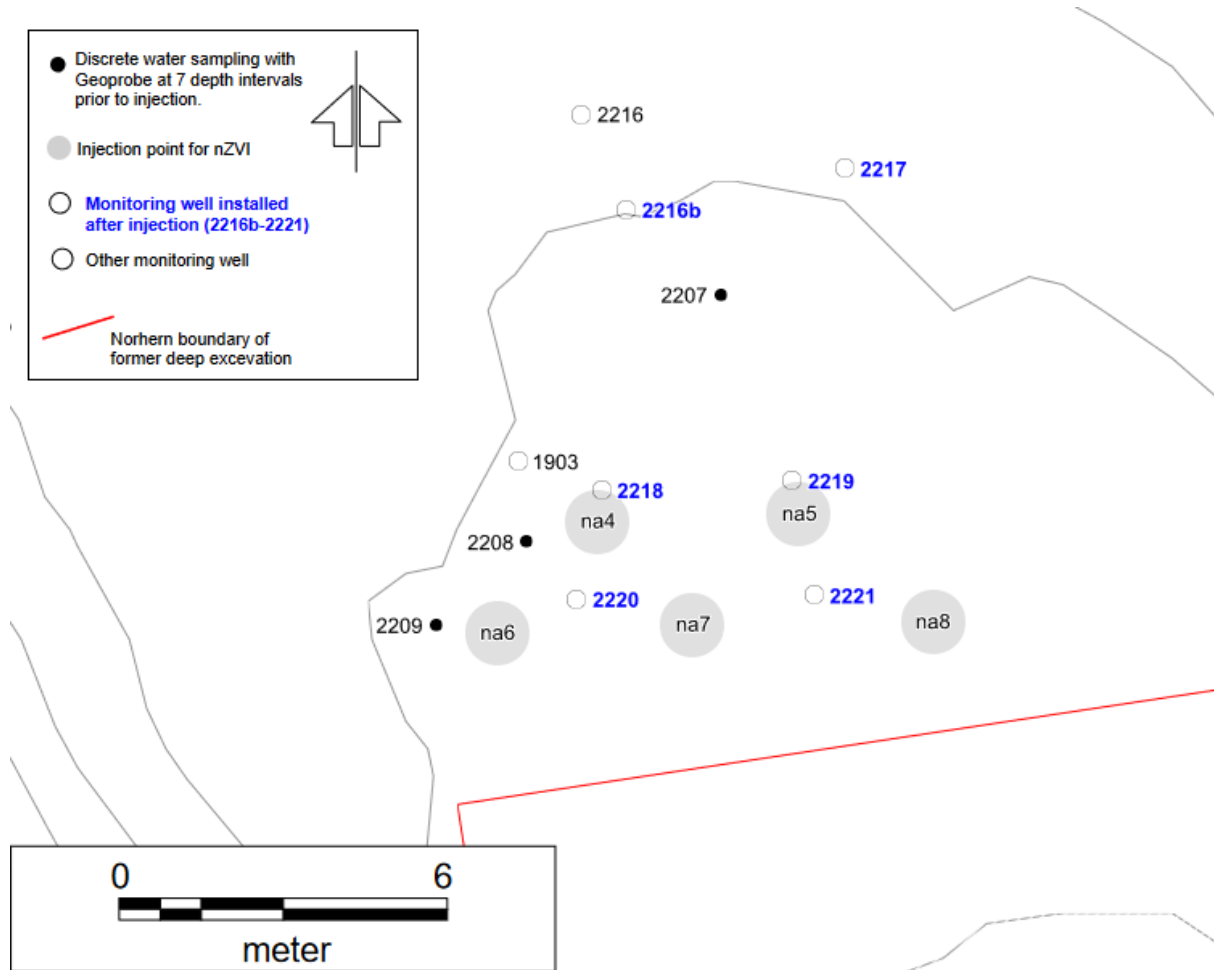
Med borrhjulen trycktes OIHPT-sonden ned direkt i marken och loggade data med ungefär 1,5 cm avstånd i djupled. Kameran användes för att bestämma färgen på grundvattnet som vid förekomst av nZVI blev mörkgrå (Figur 6). Bilder analyserades visuellt med programvaran DI Viewer från Geoprobe. Utöver bilder mättes även elektrisk konduktivitet som tillsammans var de två kriterier som användes för att bekräfta förekomst av nZVI. OIHPT sonderingen gav även information om hydrauliskt mottryck.



Figur 6 Foton tagna med OIHPT (a) 6,16 m under markytan i punkt F1 visar grundvatten utan förekomst av nZVI och (b) 6,01 m under markytan i punkt F4 visar förekomst av nZVI.

3.4.2 Injekteringar i försöksytan

Fem injekteringspunkter valdes precis nedströms källtermen i under höjdryggen (Figur 7). Avståndet mellan injekteringspunkterna var ungefär 3 m och var baserade på resultatet av försöket beskrivet under 3.4.1. I varje punkt injicerades slurryn på 11 nivåer med 0,5 m avstånd, nivåerna var mellan 12 och 18 m djup. Detta gjordes mellan den 6 och 12 oktober 2022 (Hallgren 2022). På varje nivå injekterades 2 m³ slurry, vilket motsvarade 10 kg nZVI partiklar. Detta ger en målkoncentration på 0,04 vikt-% i jorden, med en antagen spridning på 3 m.



Figur 7 Kartvy över placeringen av injekteringspunkter (grå cirkel), grundvattenrör (vit cirkel med blå text) samt punkter för dynamiskprovtagning (svart cirkel och text), omtryckt och redigerad med tillstånd av Pär Hallgren (opublicerad).

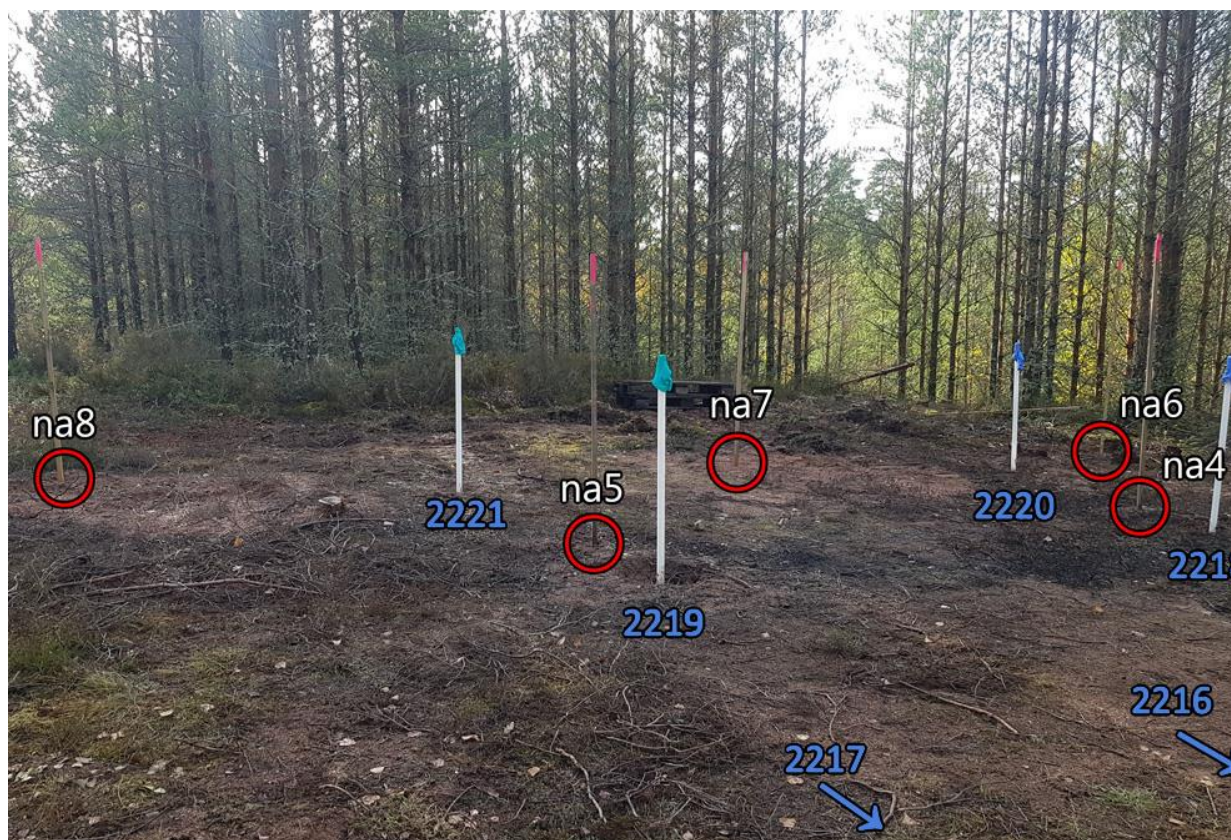
3.4.3 Installation av grundvattenrör i försöksyta

Efter injekteringarna installerades sex nya grundvattenrör i två rader med tre rör i varje rad, den 13 oktober 2022 (Figur 7 och 8). Fyra av grundvattenrören var placerade inom den behandlade ytan på två olika avstånd, ungefär 0,5 m nedströms för 2218 och 2219 samt ungefär 1,5 m uppströms för 2220 och 2221. Grundvattenrören 2216b och 2217 var placerade ungefär 6 m nedströms den behandlade ytan. Filtren på grundvattenrören var 2 m långa och placerades mellan 14 och 16 m djup. Provtagning av grundvatten kommer att ske vid 8 tillfällen under ett år, med avslut i oktober 2023, men endast resultat från 4 provtagningstillfällen fanns tillgängliga för detta arbete (tabell 2). Diametern på grundvattenrören var små, innerdiameter 25 mm, eftersom de behövde installeras genom skruvborren. Detta tillsammans med höjden begränsade val av pump för provtagning. Därför valdes en skakpump som klarar av att lyfta vatten relativt högt och bygger på att en backventil släpper in vatten när slangen skakas (SGF 2022).

Effekten av nZVI behandling undersöktes genom att analysera tidsserier på totalhalter av As och As(III) i grundvattenrören. Andra geokemiska parametrar som analyserades var pH, redoxpotential och alkalinitet som mättes i fält samt Fe-, PO_4^{3-} -koncentration och DOC som tillsammans med As analyserades av ALS Scandinavia AB. Halter på bland annat As, Fe och DOC analyserades med masspektroskopi, atomemissionsspektroskopi respektive IR-spektroskopi. Bestämning av As(III)-halt gjordes genom att filtrera vattenproverna genom ett specieringsfilter från MetalSoft Center och filtraten skickades till ALS för analys.

Tabell 2 Tidpunkter för provtagning av grundvattenrör 2216b – 2221. Provtagningen 14 oktober 2022 avser endast grundvattenrör 2216b och 2217 och genomfördes innan behandlingen.

Provtagning	1	2	3	4
Tid	14-okt-22	19-okt-22	17-nov-22	10-jan-23



Figur 8 Foto över försöksytan sett från marken. Injektionspunkter för nZVI är markerade med röda cirklar och vit text. Grundvattenrören är markerade med blå text.

3.5 TERMODYNAMISKA BERÄKNINGAR

Utöver tidsserier med koncentrationer i grundvattnen konstruerades stabilitetsdiagram för As och Fe baserade på termodynamiska data. Jämviktskonstanterna togs från databasen i det geokemiska beräkningsprogrammet Visual MINTEQ (Tabell 3).

Tabell 3 Reaktioner och termodynamiska jämviktskonstanter (T= 25 °C) vilka användes för beräkning av stabilitetslinjer för As och Fe.

Reaktion	log K _{25 °C}	ΔH (kJ/mol)	log K _{6 °C}	Stabilitetslinje (mV)
$\frac{1}{2}H_2AsO_4^- + e^- + \frac{3}{2}H^+ \leftrightarrow \frac{1}{2}H_3AsO_3 + \frac{1}{2}H_2O$	10,599	-58,815	11,300	$E_H = 668 - 88,8pH$
$\frac{1}{2}HAsO_4^{2-} + e^- + 2H^+ \leftrightarrow \frac{1}{2}H_3AsO_3 + \frac{1}{2}H_2O$	14,094	-60,325	14,813	$E_H = 876 - 118pH$
$HAsO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow H_2AsO_4^-$	6,99	-3,02	7,026	$pH = 7,02$
$Fe(OH)_3 + e^- + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	15,722	-143,1	17,428	$E_H = 1250 - 177pH$
$FeOOH + e^- + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	13,523	-103,28	14,754	$E_H = 1090 - 177pH$

För att ta fram stabilitetslinjerna vid temperaturen $T = 6 \text{ °C}$ beräknades först jämviktskonstanten, K , om med hjälp av vant Hoff's ekvation (4)

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \ln K_2 = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln K_1 \quad (4)$$

där K_1 och K_2 är jämviktskonstanterna vid temperaturerna T_1 respektive T_2 . ΔH är reaktionsentalpin och R den allmänna gaskonstanten. Med insättning av värden för $Fe(OH)_3$ till Fe^{2+} från Tabell 3 som exempel blir (5)

$$\log K_{6 \text{ °C}} = \frac{1}{2,303} \frac{-143,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{0,008314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \left(\frac{1}{293,15 \text{ K}} - \frac{1}{279,15 \text{ K}} \right) + 15,722 = 17,428 \quad (5)$$

där 2,303 är en konverteringsfaktor från ln till log. Med den temperaturkorrigerade jämviktskonstanten för löslighet kan stabilitetslinjen beräknas utifrån jämviktsekvationen (6)

$$\frac{\{Fe^{2+}\} \{H_2O\}^3}{\{e^-\} \{H^+\}^3} = K_{6 \text{ °C}} \Rightarrow \frac{1}{\{e^-\}} = K_{6 \text{ °C}} \frac{\{H^+\}^3}{\{Fe^{2+}\} \{H_2O\}^3} \quad (6)$$

där aktiviteten för H_2O är lika med 1 på grund av att det är ett lösningsmedel. Koncentrationen för Fe^{2+} antas vara 10 mg/l vilket motsvarar en aktivitet på $10^{-3,75}$. Vid logaritmering av (6) och insättning av aktiviteter blir ekvationen (7)

$$pe = \log K_{6 \text{ °C}} + \log Fe(OH)_3 - 3pH - \log Fe^{2+} - 3\log H_2O = 17,428 + 3,75 - 3pH. \quad (7)$$

För konvertering från pe till E_H , i mV, multipliceras (7) med en faktor 59,16 (Essington 2005). Stabilitetslinjen blir slutligen (8)

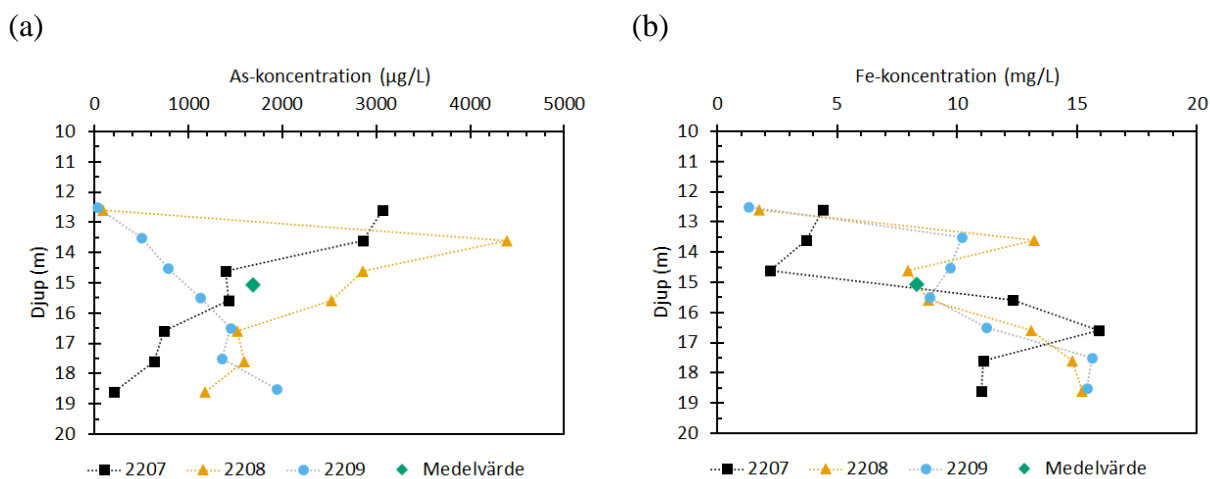
$$E_H = 1250 - 177pH \quad (8)$$

vilket är stabilitetslinjen för $Fe(OH)_3$ till Fe^{2+} (Tabell 3). Stabilitetslinjen för $FeOOH$ beräknades på samma sätt. För As gjordes beräkningarna på ett liknande sätt men med antagandet i ekvation (6) att aktiviteten för As(III) och As(V) är lika med varandra.

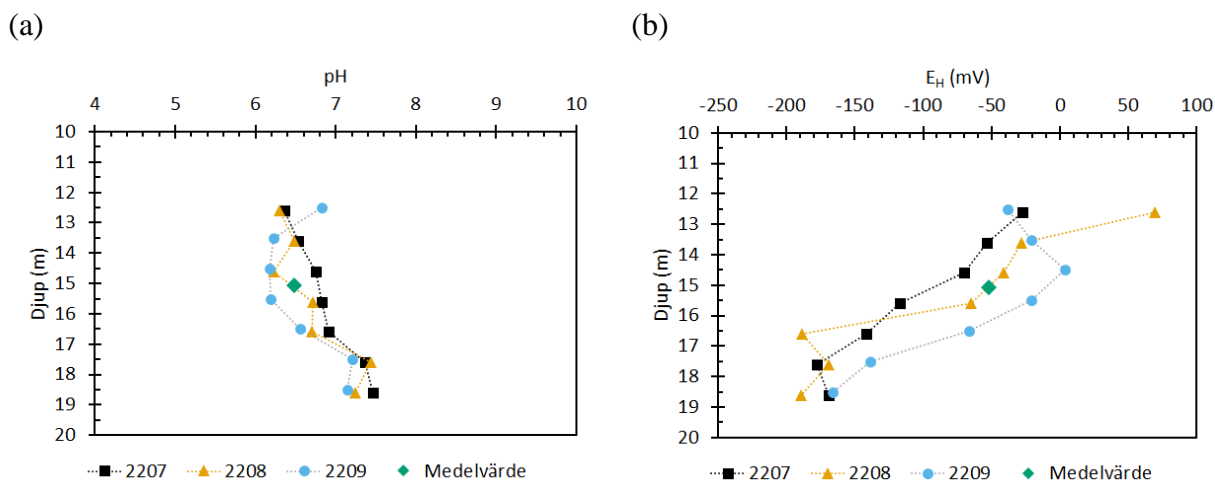
4 RESULTAT

4.1 BESKRIVNING AV GRUNDVATTENKEMIN INNAN BEHANDLINGEN

Den dynamiska provtagningen visar på stor variation av As i grundvattnet (Figur 9a). Halterna var som lägst 25 µg/L i rör 2209 och som högst 4400 µg/L i rör 2208. Halterna minskar generellt med djupet från 13 m förutom i rör 2207 som i stället ökar med djupet. För djupet som filtren till grundvattenrör 2216b – 2221 var belägna, 14 till 16 m, beräknades ett medelvärde för As på 1700 µg/L (n = 6). Halten Fe låg mellan 1,3 och 16 mg/L (Figur 9b). Halterna i var relativt lika i rören förutom 2207, som har lägre koncentration än de andra rören runt 14 m djup. Generellt ökade halterna med markdjupet. Medel Fe-koncentrationen låg på 8,3 mg/L mellan 14 och 16 m.



Figur 9 Djupprofiler från dynamiskprovtagning, i september 2022, för total As (a) och löst Fe (b) i punkterna 2207 – 2209. Medelvärde avser ett aritmetiskt medelvärde av punkterna 2207 – 2209 på djup 14 till 16 m.

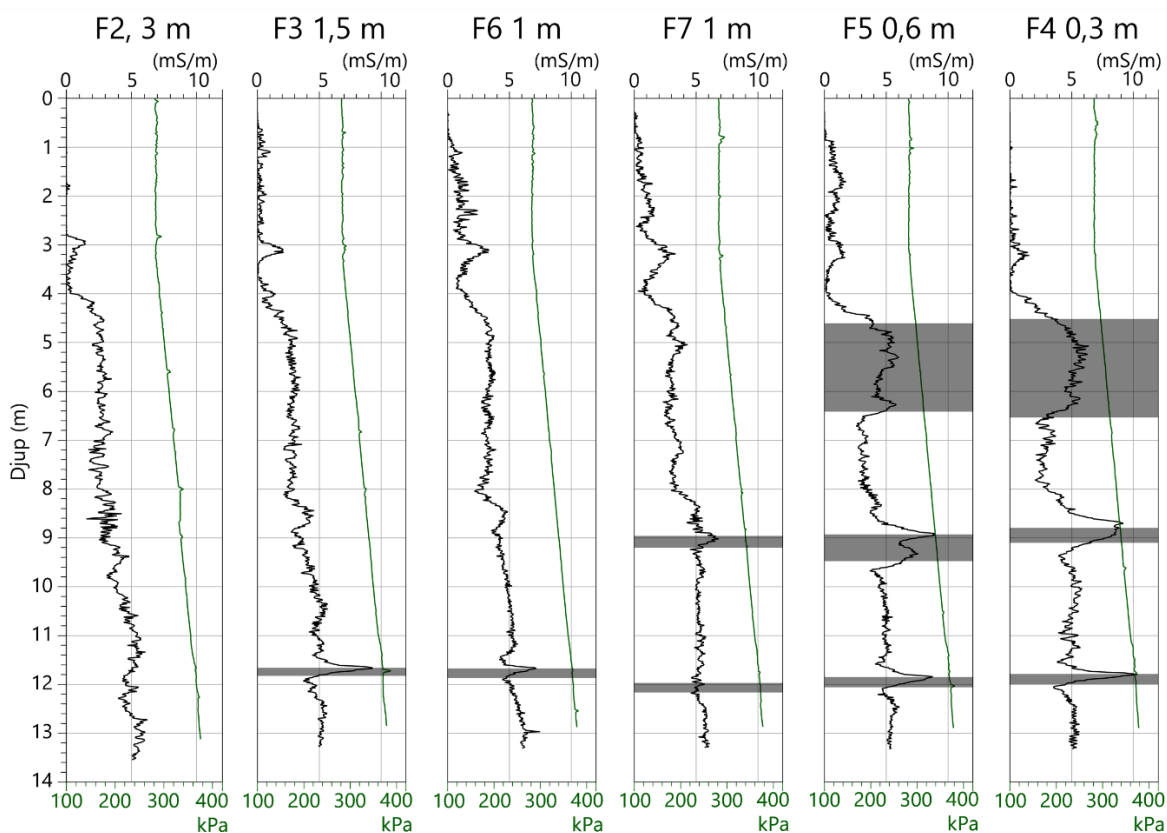


Figur 10 Djupprofiler från dynamiskprovtagning, i september 2022, för pH (a) och E_H (b) i punkterna 2207 – 2209. Medelvärde avser ett aritmetiskt medelvärde av punkterna 2207 – 2209 på djup 14 till 16 m.

Den dynamiska provtagningen visar för pH en svagt ökande trend med djupet i alla punkter (Figur 10a). Spannet för pH låg mellan 6,0 och 7,6 med ett medelvärde på 6,5 mellan 14 och 16 m. Mätningen av E_H visar en minskning med djupet (Figur 10b). Vid 13 m djup varierade E_H mellan -40 och $+70$ mV, medan på 19 m djup var E_H mellan -190 och -160 . E_H hade ett medelvärde på -52 mV mellan 14 och 16 m.

4.2 INFLUENSRADIE FÖR NZVI

Från OIHPT sonderingen kan en ökning av elektrisk konduktivitet (EC) ses på de tre injekteringsnivåerna, i de flesta punkterna (Figur 11). Loggar från sondering i alla punkter kan ses i Bilaga A. Ökningar i EC runt 6 m under markytan kan ses i punkterna F4 och F5. På 9 m djup kan ökningar i EC ses i punkterna F3, F6, F7, F5 och F4. Det hydrauliska mottrycket ökar linjärt efter 3 m djup i alla punkter utan större avvikelser runt injekteringsnivåerna.

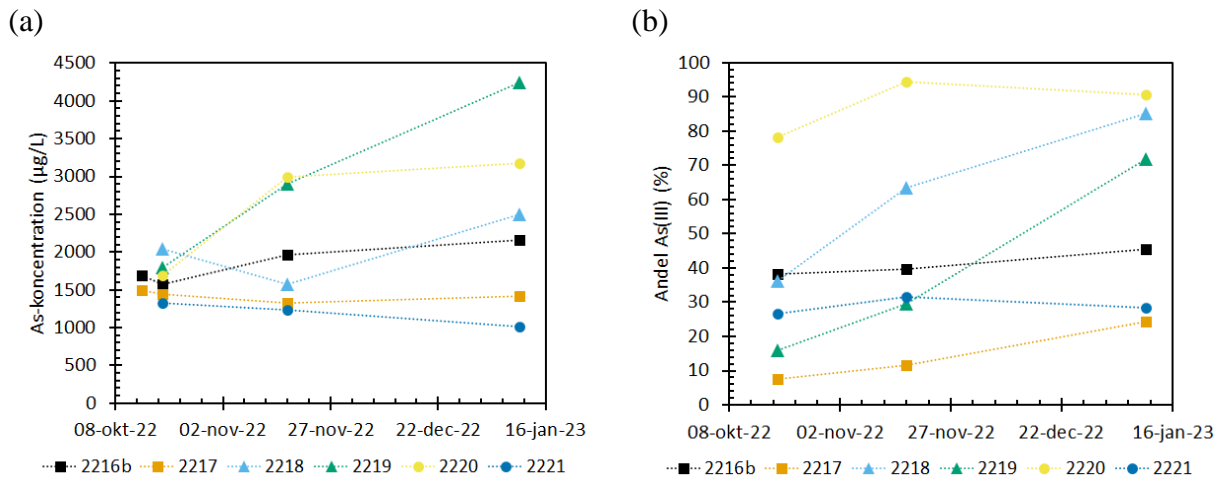


Figur 11 Grafer över elektrisk konduktivitet (svart) samt hydrauliskt mottryck (grönt) för sex OIHPT sonderingar. Förekomst av mörkgrå färg på OIP-foton markerat i grått. Injektioner skedde på nivåerna 6, 9 och 12 m under markytan.

Från observation av färgen på OIP-fotona kunde mörkt grundvatten ses i F4 och F5 runt 6 m djup (Figur 11). På 9 m djup kunde mörk färg observeras i punkterna F4, F5, och F7. På 12 m djup kunde mörk färg observeras i alla punkter utom F2.

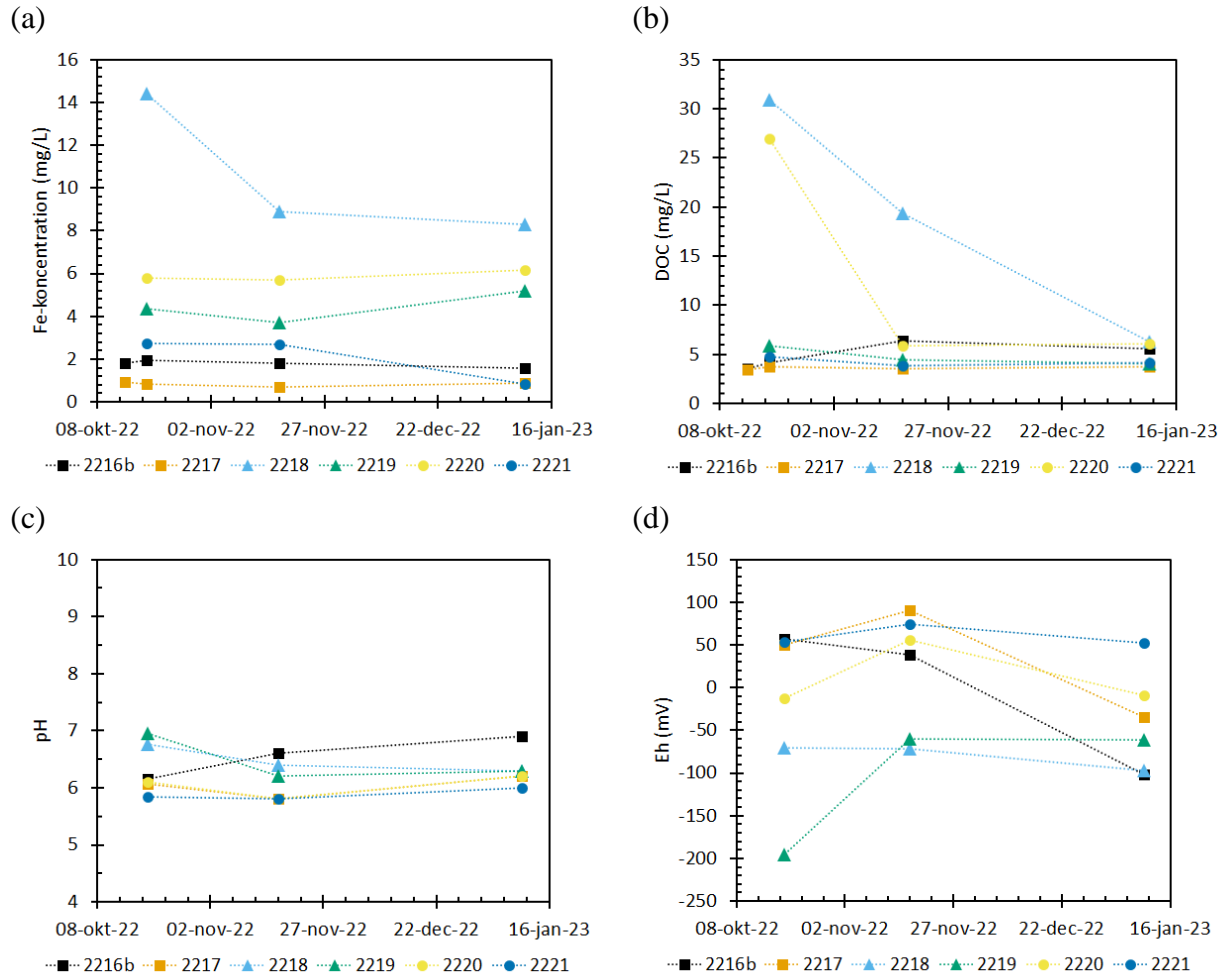
4.3 GRUNDVATTENKEMIN EFTER BEHANDLING

Beteckningen för grundvattenrören är samma i alla tidserier, där trianglar visar mätvärden från grundvattenrören 0,5 m nedströms, cirklar 1,5 m uppströms och kvadrater 6 m nedströms. Den totala As-halten i grundvattenrören låg mellan 1020 och 4240 µg/l (Figur 12a). Inom den behandlade ytan ökade As-halten med tiden i grundvattenrören 2218, 2219 och 2220, medan övriga grundvattenrör saknade någon tydlig trend. Variationen i As-halterna ökar tydligt med tiden, både det högsta och lägsta värdet mättes i januari 2023. Andelen As(III) varierar kraftigt från 8 till 90 % av totalhalten (Figur 12b). I vissa grundvattenrör sker en ökning med tiden, främst i rör inom den behandlade ytan. Som mest ökade andelen i rör 2219 med nästan 56 %-enheter.



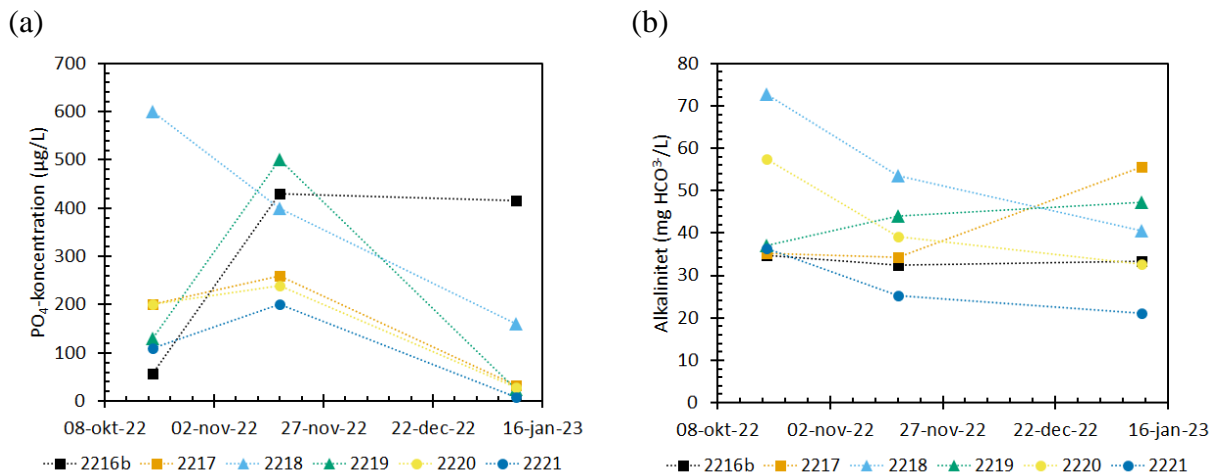
Figur 12 Tidserie över total As-koncentration (a) och andel As(III) av total-koncentrationen (b) i grundvattenrör 2216b – 2221 från 14 oktober 2022 till 10 januari 2023. Data från 14 oktober avser endast labbanalyser i från grundvattenrör 2216b och 2217.

Fe-halterna var mellan 1 och 14 mg/l och var stabila under mätperioden i alla rör förutom 2218 som minskade kraftigt vid novembermätningen (Figur 13a). Vid provtagningen i oktober var färgen på vattenprovet från rör 2218 svartfärgat. I rör 2221 minskade Fe-halten mellan november och januari. Halterna är generellt högre inom den behandlade ytan och är lägst i rören nedströms. DOC varierade mellan 31 och 3,5 mg/L i grundvattenrören, det lägsta mättes i rör 2216b och det högsta i rör 2218 (Figur 13b). De största förändringarna i DOC skedde i rör 2218 och 2220 där DOC minskade från 31 mg/L respektive 27 mg/L den 19 oktober till 19 mg/L respektive 5,9 mg/L den 17 november. I januari var DOC i alla rör under 6,3 mg/L och var fortfarande högst i rör 2218. Fältmätningarna visade på pH i grundvattnet strax under 6 upp till pH 7 vid alla mätillfällena utan några stora förändringar över tid (Figur 13c). E_H-mätningarna visar på stor variation, från -200 mV till +90 mV (Figur 13d). Någon tydlig trend kan inte ses över tid, förutom i rör 2216b där E_H minskar med tiden.



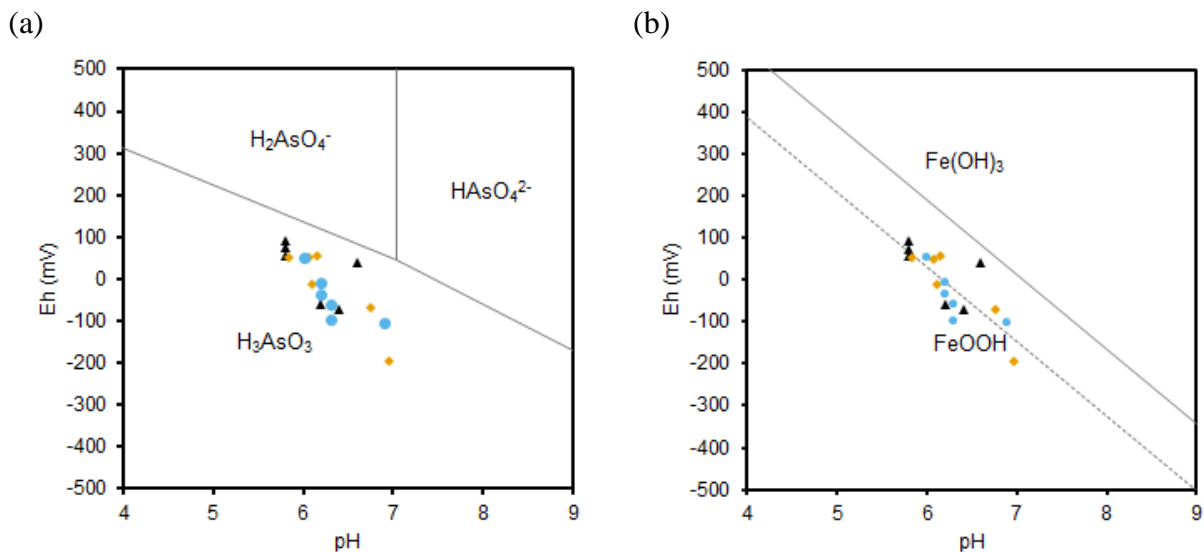
Figur 13 Tidserie över Fe-koncentration (a), DOC (b), pH (c) och E_H (d) i grundvattenrör 2216b – 2221 från 14 oktober 2022 till 10 januari 2023. Data från 14 oktober avser endast labbanalyser i från grundvattenrör 2216b och 2217.

PO_4 -koncentration låg mellan 8,2 och 600 $\mu\text{g/L}$ (Figur 14a). Koncentrationen för PO_4 varierar kraftigt med tiden och visar generellt lägre halter den 10 januari. Ingen tydlig skillnad mellan grundvattenrören inom respektive utanför den behandlade ytan kan ses. I grundvattenrör 2218 hade PO_4 -koncentration minskat från 600 $\mu\text{g/L}$ till 161 $\mu\text{g/L}$. Alkaliniteten var mellan 21 och 73 $\text{mg HCO}_3^-/\text{L}$ (Figur 14b). I alla rör utom 2219 och 2217 minskade alkaliniteten, dock endast några enstaka $\text{mg HCO}_3^-/\text{L}$ i rör 2216b. Alkaliniteten minskade som mest inom den behandlade ytan i rör 2218, 2220 och 2221. Där minskade den nästan med 20 $\text{mg HCO}_3^-/\text{L}$ i varje rör från 73, 58 respektive 36 $\text{mg HCO}_3^-/\text{L}$ till 54, 39 och 21 $\text{mg HCO}_3^-/\text{L}$.



Figur 14 Tidserie över PO_4 -koncentration (a) och alkalinitet (b) i grundvattenrör 2216b – 2221 från 19 oktober 2022 till 10 januari 2023.

I stabilitetsdiagrammet för As ligger alla punkter inom As(III) området för alla tre mätningarna (Figur 15a). I stabilitetsdiagrammet för järn ligger punkterna samlade runt stabilitetslinjen för FeOOH (Figur 15b). Punkterna har inte förflyttats märkvärt mellan mättillfällena.



Figur 15 Stabilitetsdiagram för As (a) och Fe (b) beräknat med Visual MINTEQ vid 6 °C, där orangea romber visar mätdata från 19 oktober, svarta trianglar visar mätdata från 17 november 2022 och blå cirkelar visar mätdata från 10 januari 2023.

Temperaturen mättes i grundvattnet den 17 oktober, 19 november 2022 samt 10 januari 2023 och hade ett medelvärde på 8,6; 7,8 samt 7,4 °C för respektive datum.

5 DISKUSSION

Det finns endast ett fåtal studier av in situ behandling av As-förorenat grundvatten med nZVI. Endast ett pilotförsök på As i fält har hittats (Otaegi och Cagigal 2017). Nunez Garcia et al. (2020) studerade transport av nZVI i fält på en plats utan As. Däremot finns flertalet labbstudier med nZVI men dessa är dock utförda ofta på enkla vattensystem där isolerade variabler har studerats.

5.1 SPRIDNING AV NZVI

Från OIHPT sonderingen framgår det att nZVI har en förmåga att spridas upp till 1,5 m i markförhållanden i Hjärtevad (Figur 11 och Bilaga A). Spridningen var kortare än förväntat. Detta är något kortare än andra försök i fält där både löst järn och spårämne kunde ses över två meter från injekteringspunkterna (Otaegi & Cagigal 2017; Nunez Garcia et al. 2020), vilket sannolikt förklaras av att geologin i försöket av Otaegi och Cagigal skiljer sig från den i Hjärtevad. I Hjärtevad är jordmaterialet huvudsakligen sand, medan i Otaegi och Cagigals studie mestadels består av grus med inslag av sten och sand. En grövre kornstorlek gynnar spridningen av nZVI (Yang et al. 2007). En annan skillnad är att Otaegi och Cagigal (2017) injekterade totalt 25 m³ 10 g/L nZVI-slurry medan totalt 18 m³ 5 g/L nZVI slurry fördelat på tre djup injekterades i vårt försök. Då både mängden nZVI-slurry och jordens genomsläpplighet var högre i studien av Otaegi och Cagigal (2017) än i Hjärtevad kan detta förklara varför nZVI spreds längre i deras försök.

Nunez Garcia et al. (2020) studerade spridning av nZVI i en syrefattig akvifär som huvudsakligen bestod av lerlager med ett mellanskikt av sand inom vilket både injektion och provtagning skedde. Det är mer likt akvifären i Hjärtevad, men trots likheten var spridningen längre än i Hjärtevad. En möjlig förklaring till det är att Nunez Garcia (2020) utnyttjade två brunnar för cirkulering av grundvattnet, vilket ökade den hydrauliska gradienten med en faktor 10. Flödet genom försöksytan var därmed förstärkt, vilket förbättrade mobiliteten för nZVI i akvifären (Nunez Garcia et al. 2020).

Spridningen av nZVI var olika vid punkterna F6 och F7 som båda var 1 m från närmsta injekteringspunkt men vinkelräta mot varandra (Figur 5 och 11). Detta kan bero på preferentiellt flöde på grund av heterogenitet i akvifären, något som även observerades av Nunez Garcia et al. (2020). Den horisontella spridningen av nZVI ökade med markdjupet, med nästan 1 m längre spridning på 12 m djup jämfört med 6 m. Den vertikala spridningen visade minskade däremot med markdjupet. Av kontinuitets skäl är detta rimligt då volymen injekterad slurry var samma på de tre injektionsnivåerna. En möjlig förklaring till att den vertikala spridningen var större på grundare djup kan vara att injekteringen skedde relativt nära grundvattenytan och därmed kan ha lyft grundvattenytan i stället för att spridas horisontellt.

5.2 BEHANDLINGSEFFEKT AV NZVI

Innan behandlingen var medelvärdena i försöksytan, mellan 14 och 16 m under markytan, 1700 µg/L As; 8,3 mg/L Fe; 6,5 pH och E_H -52 mV (Figur 9 och 10), medelvärdena är jämförbara

med de initiala mätvärdena i tidserierna (Figur 11 och 13). Sammantaget från alla tidserier framgår ingen tydlig effekt av nZVI 4 månader efter behandlingen. Varken pH eller E_H har ändrats när nZVI tillsatts, jämfört med innan tillsatsen (Figur 10, 13c och d). Detta var inte förväntat eftersom reaktionen mellan ZVI och vatten (ekvation 1 – 3) ger en ökning i pH och en sänkning i E_H . Skillnaderna i pH som kan ses är små beror de troligen på slumpmässighet i mätningen eller naturlig variation. Ökningen i pH som förväntas vid korrosion av nZVI kan i verkliga jordar vara svår att se på grund av hög buffertkapacitet (Phenrat et al. 2019c). Nunez Garcia et al. (2020) såg inte heller ingen signifikant ökning av pH efter tillsats av nZVI. Sänkt E_H som följd av nZVI korrosion har inte heller observerats i detta försök, varken inom det behandlade området eller nedströms. Det skiljer sig från litteraturen då även låga nZVI doser som 1 g/L sänker E_H i labb (Klimkova et al. 2011), men även i fält (Nunez Garcia et al. 2020).

Halten löst Fe är högre i grundvattenrör 2218 vid första mättillfället jämfört med senare mätningar. I övriga grundvattenrör var Fe-halten jämn under mätperioden och var något lägre i flera rör jämfört med mätningarna innan behandlingen (Figur 9b och 13a). Vid den första provtagningen av 2218 var vattenprovet färgat svart och även på 0,45 μ m-filtret syntes svart färg. Detta visar att nZVI har nått ut till 2218 som var beläget ungefär en halvmeter från närmsta injekteringspunkt, vilket är inom spridningsförsökets transport av nZVI på minst 0,6 m. Tidserierna för DOC visar också på förhöjda halter i 2218 vid första mättillfället men även i rör 2220. Eftersom nZVI-slurryn innehöll PAA kan DOC ses som ett spårämne. Då både Fe och DOC har högre halter i 2218 har troligen nZVI nått ut det grundvattenröret. I grundvattenrör 2219 som också ligger en halvmeter från närmsta injekteringspunkt kan inte någon förändring i vare sig DOC eller Fe-halt, vilket troligen beror på heterogenitet i akvifären som orsakat ojämn spridning av nZVI.

Tidserierna för As låg på liknande nivåer som mätningarna innan behandlingen i de flesta rör, och ingen fastläggningseffekt kan ses (Figur 9a och 12a). Däremot ökar både andelen As(III) och totalhalten i både rör 2218 och 2219 (Figur 12b), vilka båda ligger 0,5 m nedströms närmsta injekteringspunkt. Detta kan visa på att As(V) har reducerats till As(III) av nZVI. Eftersom As(III) binder svagare än As(V) (Smedley & Kinniburgh 2002), skulle det kunna förklara att totalhalten As ökar. Nyström (2022) har visat på en mobiliseringsfas i början av nZVI behandling, med en immobiliseringsfas som efterföljer. Det kan även vara denna mobilisering som har setts i detta försök när As halterna ökade. Från stabilitetsdiagrammet framgår det att As(III) borde vara den dominerande formen av As vid jämvikt (Figur 15a). Däremot visar tidserierna att andelen As(III) varierar mellan 8 och 90 % (Figur 12b). Osäkerhet i E_H mätningar kan sannolikt förklara att det skiljer så pass mycket mellan stabilitetsdiagrammet och tidserien.

I två tidigare labbförsök i Hjaltevadprojektet, vilka gjordes av Leicht (2021) och Nyström (2022), undersöktes fyra olika ZVI, däribland nZVI, under kontrollerade anoxiska förhållanden i en glovebox. Både Leicht (2021) och Nyström (2022) använde sig av jordprover från Hjaltevad och artificiellt grundvatten utifrån mätdata. I skakförsök var fastläggningseffekten 95 % (Leicht 2021). Nyström (2022) kunde i kolonnförsök med nZVI se ökad Fe-halt, höjt pH, sänkt E_H och

en fastläggningsseffekt av As på 73 %. Behandling av As med nZVI fungerade således i de återskapade förhållanden som efterliknade de i Hjärtevad, då effekter på både redox, pH och fastläggning av As kunde observeras redan efter någon dag. Däremot fanns det några skillnader i de förhållanden som rådde i labbförsöken av Leicht (2021) och Nyström (2022) jämfört med de förhållanden som gällde i detta försök. En skillnad var att den uppmätta temperaturen i grundvattnet under mätperioden, 7,4 – 8,6 °C, var betydligt lägre än i labbförsöken som var gjorda inomhus, 21 °C. En annan skillnad var att det artificiella grundvattnet i labbförsöken var det samma under försökens gång och tog därför inte hänsyn till den naturliga variationen som sker i fält. Eventuella konkurrenseffekter med PO₄ som Tyrovola et al. (2006) visade på i vattenlösningar visade på en minskad fastläggningsseffekt av As under oxiderande förhållanden med knappt 50 % vid As/PO₄ = 1,05. Förhållandet As/PO₄ i grundvattenrör 2218 var som lägst drygt 3, därmed borde PO₄ rimligtvis ha haft en relativt liten påverkan på fastläggningsseffekten av As i detta försök.

Dosering av nZVI i pilotskaleförsöket var 5 g/L i den injekterade slurryn, men är troligtvis lägre i försöksytan på grund av utspädning och blandning med grundvattnet. Det är lägre än kolonnförsöket av Nyström (2022) där motsvarande dos var 9 g/L utan tillsats av PAA. Det kan därför vara en möjlig förklaring till varför ingen effekt kunde påvisas i fält då doseringen var lägre men även reaktiviteten kan ha påverkats negativt av PAA. I andra labbförsök under reducerande förhållanden har dock liknande eller ännu lägre doser givit god behandlingseffekt (Yan et al. 2012; Tuček et al. 2017). Yan et al. (2012) kunde efter 10 minuter se en fastläggningsseffekt upp till 99,9% på As med 5 g/L nZVI med ett förhållande Fe/As = 50:1. Fastläggning av As över 90 % har visats av Tuček et al. (2017) med doseringen 0,1 g/L nZVI och där Fe/As = 10:1. I fält har Nunez Garcia et al. (2020) sett effekter på grundvattenkemin vid nZVI dosering på 1 g/L med ytmodifiering av 0,77 vikt-% karboxylmetyl cellulosa. Då doseringen i detta fältförsök i Hjärtevad var högre än tidigare nämnda studier, där en effekt av nZVI kunde ses, är doseringen troligen inte en förklaring till varför ingen effekt kunnat påvisas i Hjärtevad.

Försök i labb har visat på tydlig effekt på fastläggningen av As redan efter några minuters reaktionstid med nZVI (Kanel et al. 2005; Kanel et al. 2006; Klimkova et al. 2011; Yan et al. 2012), eller några timmar (Tuček et al. 2017). Litteraturen tyder på snabbare kinetik för nZVI reaktion med As och vatten vid högre temperaturer (Kanel et al. 2005; Tyrovola et al. 2006; Filip et al. 2014; Mackenzie & Georgi 2019). Dock är alla labbstudier som undersöker kinetiken utförda på temperaturer vid 20 °C och uppåt, vilket aldrig uppstår i svenska grundvatten. När tidigare publicerade arbeten tar upp effekter av låga temperaturer på reaktionskinetiken för nZVI är det i sammanhang att förhindra oxidation vid lagring av nZVI-reagens (Filip et al. 2014; Mackenzie & Georgi 2019). Den låga medeltemperaturen under mätperioden, 7,4 – 8,6 °C, kan vara en tänkbar förklaring till att ingen tydlig behandlingseffekt på varken As-koncentration eller på någon av stödvariablerna pH och E_H har observerats under 4 månader.

En intressant frågeställning för framtida studier är att undersöka hur låga temperaturer påverkar reaktiviteten av nZVI under fältlika, men kontrollerade, förhållanden exempelvis jordsuspensioner i laboratoriemiljö. Fler fältförsök i pilot- eller fullskala är också nödvändiga för att bättre kunna utvärdera metoden under realistiska grundvattenförhållanden. Mätningar av grundvattenkemin i försöket kommer att fortsätta under ytterligare 8 månader, vilket betyder att hypotesen om att den uteblivna immobiliseringen av As beror på en långsam reaktionskinetik kan testas.

6 SLUTSATS

(1) Vilken influensradie kan uppnås vid injekteringen av nZVI?

Spridningen för nZVI var mellan 0,6 och 1,5 m. Den ökar med djupet i försöksytan samtidigt som den smalnar av i vertikalled. Effekten av preferentiellt flöde observerades då punkter på samma avstånd men olika riktning visar på både förekomst och avsaknad av nZVI. Överlappande injekteringspunkter behövs i sådana fall för en heltäckande utbredning.

Spridningen som kunde uppnås med *direct push* injektering var lägre än förväntat. Det kan bero på att jordmaterialet i Hjärtevad var för finkornigt. Mätning med OIHPT var en bra metod för att undersöka spridningen av nZVI i akvifären. Både elektrisk konduktivitet och färg skiljde sig i slurryn jämfört med jorden och kan därför användas som indikatorer för förekomst av nZVI.

(2) Hur påverkas halten arsenik och grundvattenkemin i fält av nZVI?

Halten As har inte påverkats på något tydligt sätt av nZVI behandling efter 4 månader. I grundvattenrören närmast injekteringspunkterna fanns en tendens till ökad totalhalt och andel As(III), vilket kan vara en initial effekt av nZVI. Förutom att nZVI i form av höga Fe-halter och visuellt har setts i rör 2218 tycks grundvattenkemin annars inte ha påverkats.

Låg temperatur som orsakar långsam kinetik kan vara en möjlig orsak till att ingen tydlig effekt setts av nZVI behandlingen. Behandling med nZVI är således inte en lämplig åtgärd i Hjärtevad på kort sikt. Denna hypotes kan testas med de mätningar som kommer ske följande 8 månader.

7 REFERENSER

- Berggren Kleja, D., Formentini, T., Cornelis, G. (2021). Lägesrapport avseende arbete inom Etapp 3A. [Internt Material]
- Blackman, A. G., Gahan, L. R. (2014). *Aylward and Finlay's SI Chemical Data*. 7 uppl., Milton: John Wiley & Sons.
- Englöv, P., Hallgren, P. (2019). *Miljöutredning Etapp 2 - Utredning rörande föroreningsförhållandena vid den f.d. impregnerings-anläggningen i Hjärtevad, Eksjö kommun*. Stockholm: Sweco Environment AB.
- Eriksson, J., Dahlin, S., Nilsson, I., Simonsson, M. (2011). *Marklära*. 1 uppl., Lund: Studentlitteratur.
- Essington, M. E. (2005). *Soil and water chemistry: an integrative approach*. Boca Raton: CRC Press LCC.
- Fastlund, M. (2018). *Arseniks löslighet i grundvattenakviferen i Hjärtevad: Utvärdering med geokemisk modellering*. (UPTEC: 18 007). Uppsala universitet. Civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik. <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:uu:diva-343032>
- Filip, J., Karlický, F., Marušák, Z., Lazar, P., Černík, M., Otyepka, M., Zbořil, R. (2014). Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water: Mechanism and Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C*. 118(25), 13817 – 13825. <https://doi.org/10.1021/jp501846f>
- Filip, J., Kolařík, J., Petala, E., Petr, M., Šráček, O., Zbořil, R. (2019). Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Treatment of Metalloids. I: Phenrat, T., Lowry, G. V. (red.) *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. 1 uppl., Cham: Springer International Publishing AG. 157–199 <https://doi.org/10.1007/978-3-319-95340-3>
- Geosyntec (2022). *Direct Push Technology Injection of Solid Amendments - Practitioners' Guide*. MR1651A. Columbia: Geosyntec Consultants, Inc.
- Hallgren, P. (2022). Pilotproject Hjärtevad – preliminary sampling plan. [Internt material]
- Kanel, S. R., Greneche, J.-M., Choi, H. (2006). Arsenic(V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material. *Environmental Science & Technology*. 40, 2045 – 2050. <https://doi.org/10.1021/es0520924>
- Kanel, S. R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H. (2005). Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*. 39(5), 1291 – 1298. <https://doi.org/10.1021/es048991u>
- Kejr Inc. (2022). *OIP Optical Image Profiler*. <https://geoprobe.com/direct-image/oip-optical-image-profiler> [2022-10-19]

Klimkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., Filip, J., Jancik, D., Zbořil, R. (2011). Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from uranium leaching. *Chemosphere*. 82(8), 1178-1184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.075>

Kocur, C. M., Sleep, B. E., O'Carroll, D. M. (2019). Moving into the Third Decade of Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) Development: Best Practices for Field Implementation. I: Phenrat, T., Lowry, G. V. (red.) *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. 1 uppl., Cham: Springer International Publishing AG. 157–199
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-95340-3>

Kotchaplai, P., Khan, E., Vangnai, A. S. (2019). Microbial Perspective of NZVI Applications. I: Phenrat, T., Lowry, G. V. (red.) *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. 1 uppl., Cham: Springer International Publishing AG. 157–199
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-95340-3>

Li, S., Wang, W., Liang, F., Zhang, W.-x. (2017). Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (NZVI): Theory and application. *Journal of Hazardous Materials*. 322, 163 – 171.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.032>

Ling, L., Zhang, W.-x. (2014). Sequestration of Arsenate in Zero-Valent Iron Nanoparticles: Visualization of Intraparticle Reactions at Angstrom Resolution. *Environmental Science & Technology Letters*. 1(7), 305 – 309. <https://doi.org/10.1021/ez5001512>

Leicht, K. (2021). *Remediation of an Arsenic-Contaminated Anoxic Aquifer in Hjärtevad with Zerovalent Iron*. (Examensarbete / Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för markvetenskap, Avdelningen för växtnäringlära 2021:11). Sveriges lantbruksuniversitet. NM025 EnvEuro - European Master in Environmental Science 120 hp.
<http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:slu:epsilon-s-17362>

Mackenzie, K., Georgi, A. (2019). NZVI Synthesis and Characterization. I: Phenrat, T., Lowry, G. V. (red.) *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. 1 uppl., Cham: Springer International Publishing AG. 1–43 <https://doi.org/10.1007/978-3-319-95340-3>

Naturvårdsverket (u.å. a). *Förorenade områden*.
<https://www.naturvardsverket.se/amnesomraden/forenadede-omraden/> [2023-02-20]

Naturvårdsverket (u.å. b). *27 000 förorenade områden kartlagda och riskklassade*.
<https://www.naturvardsverket.se/amnesomraden/forenadede-omraden/utredning-och-efterbehandling-av-forenadede-omraden-ger-resultat/27-000-forenadede-omraden-kartlagda-och-riskklassade/> [2023-02-21]

Naturvårdsverket (u.å. c). *Fakta om arsenik och arsenikföreningar*.
<https://www.naturvardsverket.se/amnesomraden/miljoforeningar/metaller/fakta-om-arsenik-och-arsenikforeningar> [2023-02-21]

Nunez Garcia, A., Boparai, H. K., de Boer, C. V., Chowdhury, A. I. A., Kocur, C. M. D., Austrins, L. M., Herrera, J., O'Carroll, D. M. (2020). Fate and transport of sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI): A field study. *Water Research*. 170, 115319.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115319>

Nyström, S. (2022). *Long-term Effect of Metallic Iron Sorbents on Arsenic Mobility in an Anoxic Aquifer*. (Examensarbeten / Institutionen för mark och miljö, SLU: 2022:14). Sveriges lantbruksuniversitet. NM010 Uthållig mark- och vattenanvändning - masterprogram 120 hp.

<http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:slu:epsilon-s-18307>

Otaegi, N., Cagigal, E. (2017). *NanoRem Pilot Site – Nitrastur, Spain: Remediation of Arsenic in Groundwater Using Nanoscale Zero-valent Iron*. NanoRem Bulletin 12. Stuttgart: Cl:aire & NanoRem.

Phenrat, T., Lowry, G. V., Babakhani, P. (2019a). Nanoscale Zerovalent Iron (NZVI) for Environmental Decontamination: A Brief History of 20 Years of Research and Field-Scale Application. I: Phenrat, T., Lowry, G. V. (red.) *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. 1 uppl., Cham: Springer International Publishing AG. 1–43

<https://doi.org/10.1007/978-3-319-95340-3>

Phenrat, T., Lowry, G. V., Babakhani, P. (2019b). Colloidal and Surface Science and Engineering for Bare and Polymer-Modified NZVI Applications: Dispersion Stability, Mobility in Porous Media, and Contaminant Specificity. I: Phenrat, T., Lowry, G. V. (red.) *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. 1 uppl., Cham: Springer International Publishing AG. 1–43

<https://doi.org/10.1007/978-3-319-95340-3>

Phenrat, T., Le, T. S. T., Naknakorn, B., Lowry, G. V. (2019c). Chemical Reduction and Oxidation of Organic Contaminants by Nanoscale Zerovalent Iron. I: Phenrat, T., Lowry, G. V. (red.) *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. 1 uppl., Cham:

Springer International Publishing AG. 1–43 <https://doi.org/10.1007/978-3-319-95340-3>

Ramos, M. A. V., Yan, W., Li, X., Koel, B. E., Zhang, W. (2009). Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core–Shell Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*. 113(33), 14591–14594.

<https://doi.org/10.1021/jp9051837>

Ratpukdi, T., Intarasuwan, K., Jutaporn, P., Khan, E. (2021). Interactions between natural organic matter fractions and nanoscale zero-valent iron. *Science of the Total Environment*. 796.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148954>

SGF (2022). *Skakpumpar*.

<https://www.fororenadeomraden.se/index.php/provtagningsmetoder/grundvatten/provtagning-grundvatten/val-av-pump/skakpump> [2022-11-01]

Shi, Z., Fan, D., Johnson, R. L., Tratnyek, P. G., Nurmi, J. T., Wu, Y., Williams, K. H. (2015). Methods for characterizing the fate and effects of nano zerovalent iron during groundwater remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*. 181, 17 – 35.

<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.03.004>

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.

[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)

Tuček, J., Pucek, R., Kolařík, J., Zopellarro, G., Petr, M., Filip, J., Sharma, V. K., Zbořil, R. (2017). Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core–Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 5(4), 3027–3038.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02698>

Tyrovola, K., Nikolaidis, N. P., Veranis, N., Kallithrakas-Kontos, N., Koulouridakis, P. E. (2006). Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron—Effect of temperature, phosphate and nitrate. *Water Research*. 40(12), 2375 – 2386.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.006>

Wang, X., Zhang, Y., Wang, Z., Xu, C., Tratnyek, P.G. (2021). Advances in metal(loid) oxyanion removal by zerovalent iron: Kinetics, pathways, and mechanisms. *Chemosphere*. 280, 130766. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130766>

WHO (2017). *Guidelines for drinking-water quality*. 4 uppl., Genève: WHO.

Yan, W., Ramos, M. A. V., Koel, B. E., Zhang, W.-x. (2012). As(III) Sequestration by Iron Nanoparticles: Study of Solid-Phase Redox Transformations with X-ray Photoelectron Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 116(9), 5303 – 5311.

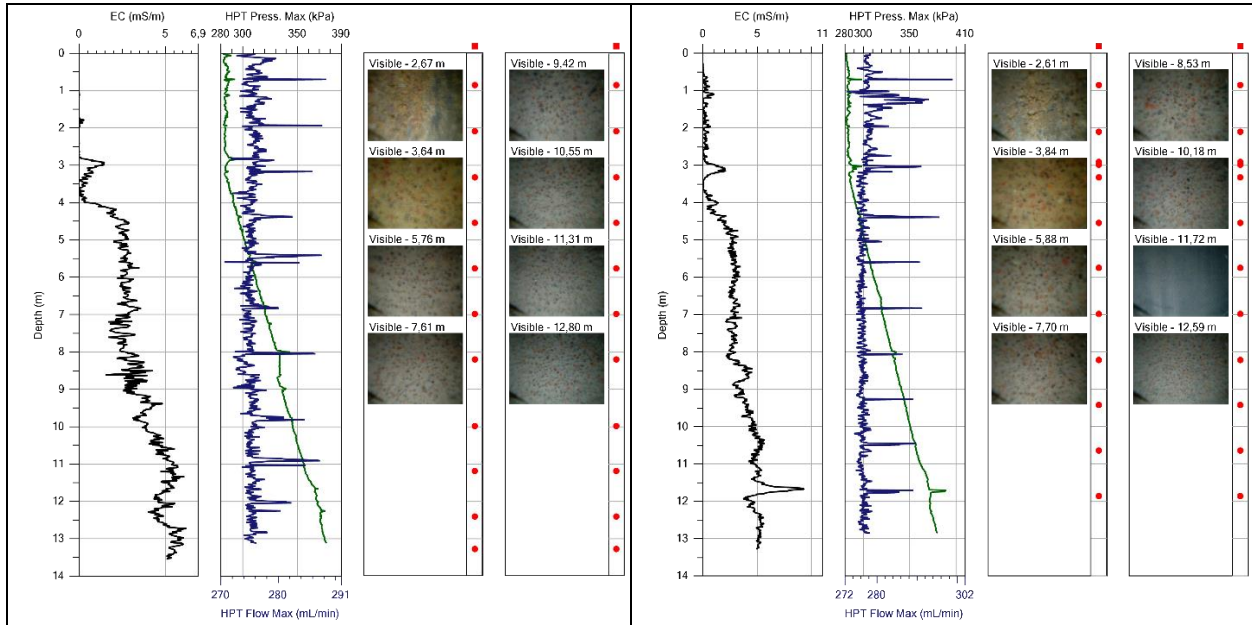
<https://doi.org/10.1021/jp208600n>

Yang, G. C. C., Tu, H.-C., Hung, C.-H. (2007). Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment. *Separation and Purification Technology*. 58(1), 166 – 172.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.018>

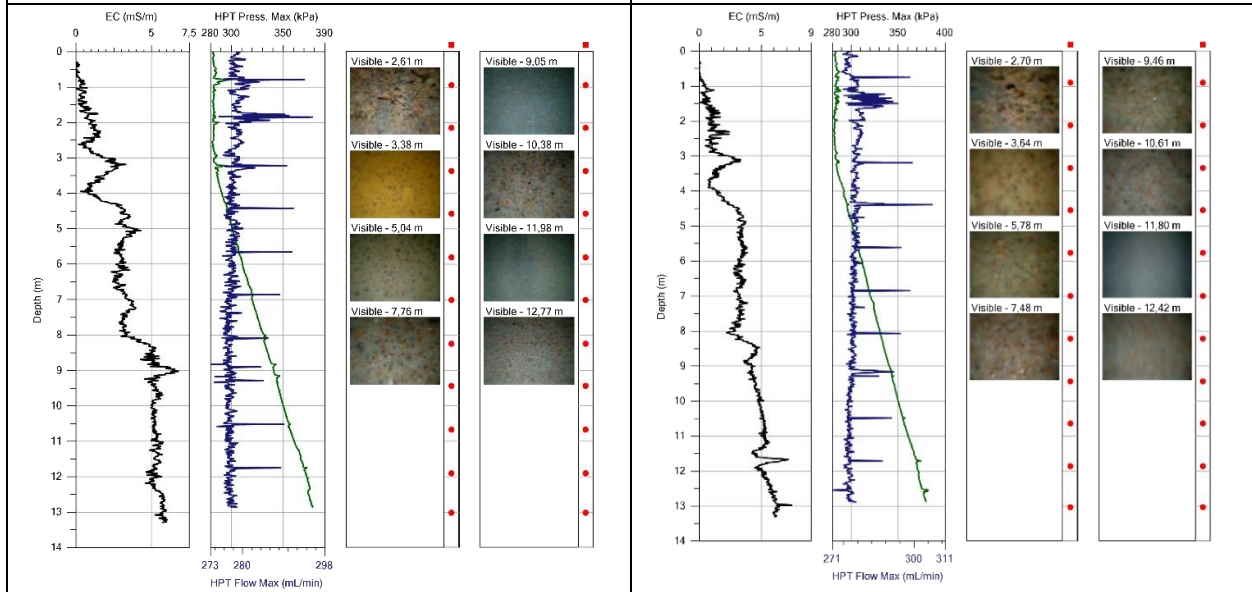
8 BILAGOR

BILAGA A: BESTÄMNING AV INFLUENSRADIE



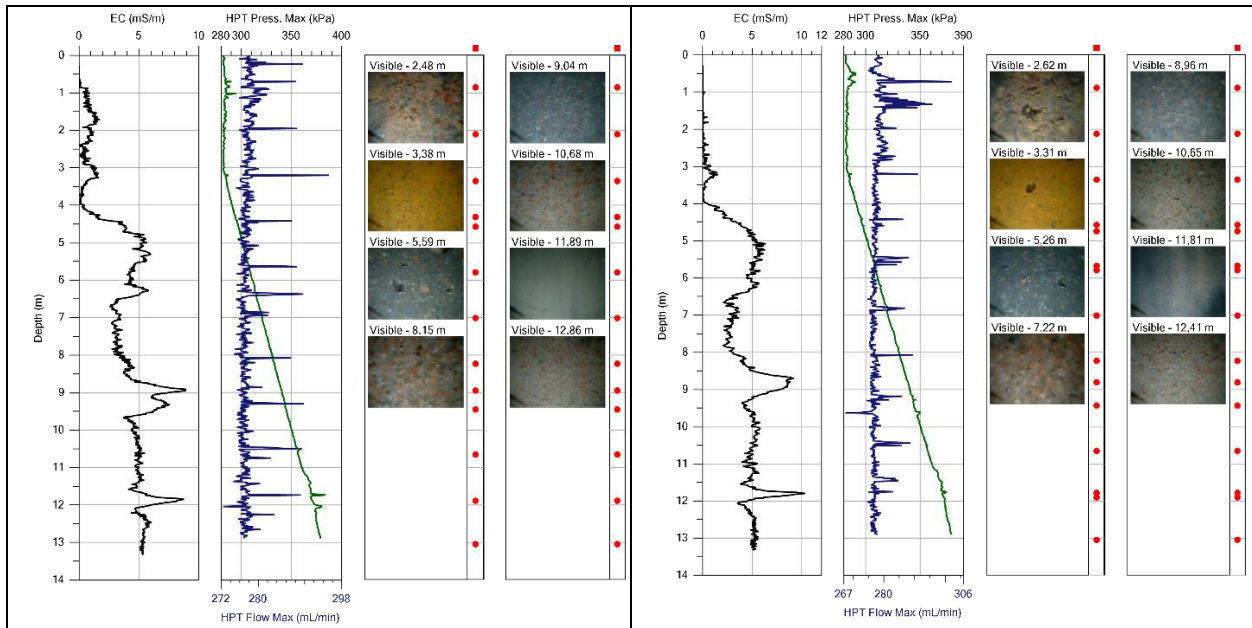
Figur A1 OIHPT sondering i punkt F2 (3 m) som visar elektrisk konduktivitet (EC), hydrauliskt mottryck (HPT Press), flöde (HPT Flow) samt foton på Jorden vid olika djup.

Figur A2 OIHPT sondering i punkt F3 (1,5 m) som visar elektrisk konduktivitet (EC), hydrauliskt mottryck (HPT Press), flöde (HPT Flow) samt foton på Jorden vid olika djup.



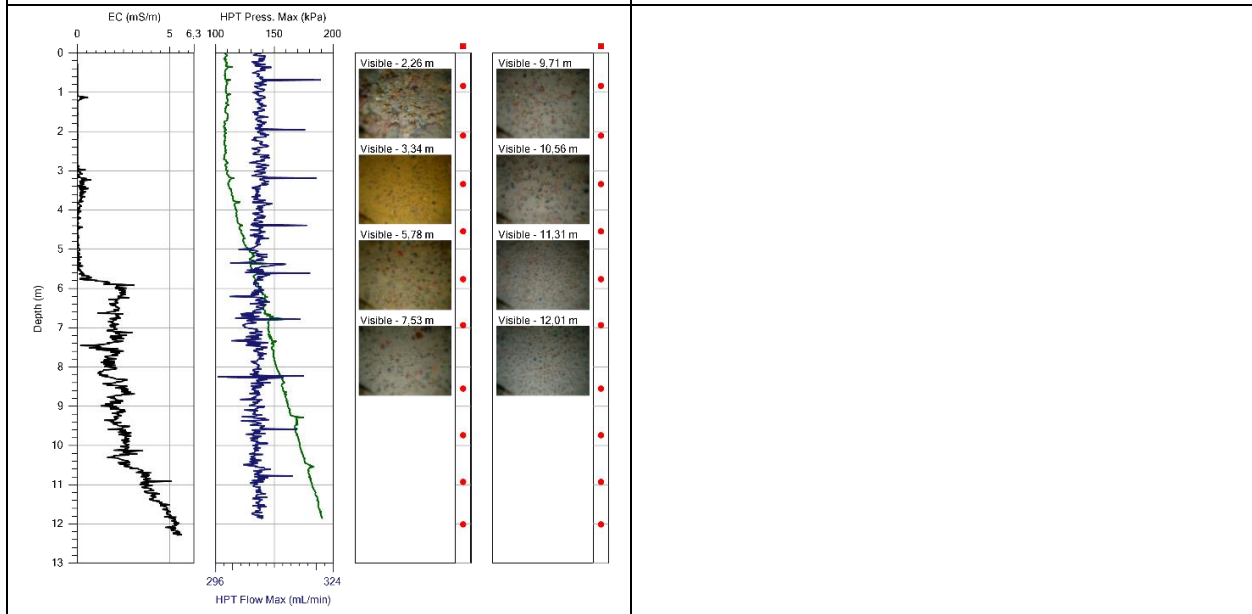
Figur A3 OIHPT sondering i punkt F7 (1 m vinkelrät) som visar elektrisk konduktivitet (EC), hydrauliskt mottryck (HPT Press), flöde (HPT Flow) samt foton på Jorden vid olika djup.

Figur A4 OIHPT sondering i punkt F6 (1 m) som visar elektrisk konduktivitet (EC), hydrauliskt mottryck (HPT Press), flöde (HPT Flow) samt foton på Jorden vid olika djup.



Figur A5 OIHPT sondering i punkt F5 (0,6 m) som visar elektrisk konduktivitet (EC), hydrauliskt mottryck (HPT Press), flöde (HPT Flow) samt foton på Jorden vid olika djup.

Figur A6 OIHPT sondering i punkt F4 (0,3 m) som visar elektrisk konduktivitet (EC), hydrauliskt mottryck (HPT Press), flöde (HPT Flow) samt foton på Jorden vid olika djup.



Figur A7 OIHPT sondering i punkt F1 (referens) som visar elektrisk konduktivitet (EC), hydrauliskt mottryck (HPT Press), flöde (HPT Flow) samt foton på Jorden vid olika djup.