



UPPSALA
UNIVERSITET



UPTEC W 16026

Examensarbete 30 hp
Juni 2016

Blys löslighet i två förorenade jordar

Experiment och modellering

Zarah Olivecrona

REFERAT

Blys löslighet i två förorenade jordar – experiment och modellering

Zarah Olivecrona

Det finns många platser som förorenats av den toxiska metallen bly genom industriell verksamhet och annan mänsklig påverkan i Sverige. De förorenade områdena måste utredas och bedömas med avseende på huruvida blyföroeningen medför risker för omgivande natur och människor som vistas på området. Det laborativa arbetet som krävs för att analysera föroeningens toxicitet och mobilitet kan vara tidskrävande och kostsamt. Geokemisk modellering kan vara ett effektiviserande verktyg i arbetet med att undersöka föroeningens speciering och utföra en riskbedömning av området.

Detta examensarbete syftade till att öka förståelsen för blys pH-beroende löslighet i förorenade jordar och undersöka hur väl lösligheten kunde förutsägas med hjälp av en geokemisk multiytmodell. Jordprover från två förorenade områden undersöktes genom extraktioner och skakförsök i intervallet pH 2,8 - 7 för att analysera halten bly som mobiliseras med kolloider och den verkligt lösta halten bly. Kolloider definierades som föreningar med radie mindre än 0,45 μm och molekylvikt större än 10 kDa. Enheten dalton (Da) används för att mäta atommassa och ultrafilters avskiljande förmåga. Verkligt lösta föreningar definierades som mindre än 10 kDa. Kinetiken i processer som kontrollerar blys löslighet undersöktes genom att skakförsök utfördes under 1, 5 och 32 dygn. En programvara för geokemisk modellering, Visual MINTEQ, användes för att undersöka om det var möjligt att korrekt förutsäga blys löslighet som funktion av pH i de två undersökta jordarna. Olika kombinationer av implementerade ytsorptionsmodeller i programvaran undersöktes med målsättningen att uppnå en god passning till empiriska data från skakförsöken. Adsorption till jordmatrisens humusämnen och hydroxider modellerades med Stockholm Humic Model respektive Ferrih-CDM.

Resultaten från skakförsöken var att den verkligt lösta blyhalten är som störst vid lågt pH, når ett minimum kring pH 5 och ökar något vid höjt pH i marklösningen. I jordsuspensioner med pH > 5 observerades en stigande halt bly mobiliserad med kolloider. Skakförsöken med varierad längd påvisade att jämvikt troligtvis har uppnåtts inom fem dygn. Multiytmodellen kunde förutsäga trenden för den verkligt lösta blyhalten relativt väl för samtliga undersökta jordar (RMSE= 0,2 – 0,4, n=6). Hydroxider i fast fas visades kunna adsorbära en stor andel bly, men adsorption till humusämnen visades vara av störst betydelse för lösligheten.

Nyckelord: Geokemisk modellering, löslighet, bly, pH, sorption, skakförsök, förorenade områden

*Institutionen för mark och miljö; markkemi. Sveriges Lantbruksuniversitet
Lennart Hjelmns väg 9, Box 7014, SE-750 07 Uppsala*

ABSTRACT

Solubility of lead in two contaminated Swedish soils – experiments and modelling

Zarah Olivecrona

There are many contaminated sites in Sweden polluted with the toxic heavy metal lead, originating from industrial and other human activities. The contaminated areas must be investigated and assessed as to whether the contamination causes risks to the surrounding ecosystems and to people staying in the area. The laboratory work required to analyze the contaminant toxicity and mobility can be time consuming and costly. Geochemical models can be used to investigate the pollutant speciation, soil chemical reactions and future scenarios. Geochemical modelling can thereby be a valuable tool in risk assessment procedures.

The aim of this master thesis was to increase the understanding of the pH-dependent solubility of lead in contaminated soils and examine if the solubility can be predicted using a multisurface geochemical model. Soil samples from two contaminated Swedish sites were studied. Batch experiments in the range of pH 2.8 - 7 and extractions were performed to analyze the colloidal and the so-called truly dissolved concentrations of lead. Colloids were defined as species with radius smaller than 0.45 μm and molecular weight larger than 10 kDa. Species smaller than 10 kDa were defined as truly dissolved. The kinetics of processes controlling the solubility of lead was examined by batch experiments of varied length; 1, 5 and 32 days. Software for geochemical modeling, Visual MINTEQ, was used to predict the solubility of lead as a function of pH. The modeled solubility was compared to batch experiment results. Adsorption to humic substances and hydroxides in the soil matrix were modeled with the Stockholm Humic Model and Ferrih-CDM, respectively.

Based on the batch experiment results, the concentration of truly dissolved lead is greatest at low pH, reaches a minimum around pH 5 and increases slightly at elevated pH in the soil solution. In soil suspensions with pH > 5, an increase of lead mobilized with colloids was found. Batch experiments of varying length demonstrated that equilibrium is reached within five days. The multi surface model could predict the trend for the truly dissolved lead content in the investigated soils (RMSE = 0.2 to 0.4, n = 6). Hydroxides and humic substances in the solid phase were shown to adsorb an approximately equally large percentage of the total content according to the model. However, adsorption to humic substances was shown to likely be most relevant for lead solubility in the studied soils.

Keywords: Geochemical equilibrium modeling, solubility, lead, pH, sorption, batch experiments, contaminated land areas

*Department of Soil and Environment, Swedish University of Agricultural Sciences
Lennart Hjelm's väg 9, Box 7014, SE-750 07 Uppsala*

ISSN 1401-5765

FÖRORD

Detta examensarbete omfattar 30 hp och har varit det avslutande momentet på civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik vid Uppsala Universitet. Arbetet har genomförts vid Institutionen för mark och miljö vid Sveriges Lantbruksuniversitet (SLU). Doktorand Åsa Löv har varit handledare och postdok Carin Sjöstedt har varit ämnesgranskare, båda vid Institutionen för mark och miljö, SLU. Fritjof Fagerlund vid Institutionen för geovetenskaper på Uppsala Universitet har varit examinator.

Jag vill rikta ett stort tack till min handledare Åsa för många inspirerande samtal och den mycket värdefulla vägledningen under den laborativa delen av detta examensarbete. Jag vill också tacka min ämnesgranskare Carin så mycket för alla råd under projektets gång och outhärlig hjälp under arbetet med modelleringen. Jag vill tacka Jon Petter Gustafsson som tagit sig tid att svara på mina frågor rörande Visual MINTEQ och Dan Berggren Kleja som kommit med uppmuntrande ord längs vägen. Det har varit en ynnest att vara på SLU och ha tillgång till denna expertkunskap. Slutligen vill jag tacka min familj och vänner för ert oupphörliga stöd.

Zarah Olivecrona

Uppsala, juni 2016

Copyright © Zarah Olivecrona och Institutionen för mark och miljö, Sveriges Lantbruksuniversitet

UPTEC W 16026, ISSN 1401-5765

Digitalt publicerad vid Institutionen för geovetenskaper, Uppsala Universitet, Uppsala 2016

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

I dagsläget finns cirka 85 000 förorenade områden i Sverige som har pekats ut genom att det finns eller har funnits miljöfarlig verksamhet på platsen. Det pågår ett omfattande arbete för att utreda vilka områden som utgör en risk för människors hälsa eller omgivande ekosystem. För att kartlägga föroreningarnas spridningsrisk och giftighet utförs riskbedömningar av de förorenade områdena. Riskbedömningarna innefattar bland annat bestämning av den lösta, och därmed mobila, föroreningshalten genom laktester (exempelvis skakförsök). Det fasta materialet och de lösta kemiska föreningarna i lakvattnet separeras sedan vanligtvis genom membranfiltrering (porstorlek 0,45 μm). Förutom verkligt lösta föreningar kan filtratet även innehålla små suspenderade partiklar, så kallade kolloider. Kolloiders fysikaliska egenskaper skiljer sig från löst och fast material och definieras som föreningar med radie mindre än 0,45 μm och molekylvikt större än 10 kDa.

Vissa identifierade områden är förorenade av den toxiska metallen bly. Den förhöjda blyhalten i marken kan ha orsakats av bland annat industriell eller militär verksamhet. Fastläggning av bly i marken styrs av komplexa mekanismer som påverkas av markförhållanden såsom pH och vilka typer av partiklar som finns i marken. Järn- och aluminiumhydroxider samt humusämnen är de markpartiklar som har störst kapacitet att adsorbera bly och kan vara i fast fas eller kolloidfase. Järn- och aluminiumhydroxider bildas från vittrade bergartsbildande mineral och har laddade molekylgrupper på ytan. Humusämnen är en typ av organiskt material som bildas från exempelvis döda växtdelar som bryts ner av mikroorganismer i marken. Precis som hydroxider så har humusämnen ytladdningar som kan adsorbera bly. Bly binds generellt sett hårt i marken genom att blymineral fälls ut eller genom adsorption till markpartiklarnas ytladdningar. Den andel bly som är i löst fas eller adsorberat till kolloider är mest mobil, biotillgänglig och giftig. Lösta blyföreningar och bly adsorberat till kolloider kan transporteras med markvattnet och lakas från de förorenade områdena till den omgivande marken och grundvattnet. Om en geokemisk modell korrekt kan förutsäga löslighet hos bly kan den komma till stor användning vid riskbedömningar i utredningar av blyförorenade områden. Tidigare studier har stött på svårigheter med att modellera blylöslighet och i många fall överskattas halten löst bly. Ökad förståelse för blylöslighet kan förbättra den geokemiska modelleringen och på sikt även riskbedömningar av förorenade marker.

Syftet med denna studie var att undersöka hur lösligheten hos bly varierar beroende på pH i förorenade jordar. Skakförsök och vissa extraktioner genomfördes med jordprover från två förorenade områden. Jordprover var hämtade från Vinterviken i Stockholm som har förorenats av bly bland annat genom tillverkning av sprängämnen som pågick från slutet av 1800-talet till mitten på 1900-talet. Jordprover hade även hämtats från en nedlagd skjutbana i Gyttopp, Västmanland, där en mångårig användning av blyhaltig ammunition har förorenat marken.

Skakförsöken utfördes med prover som tillretts med varierande tillsats av syra eller bas för att skapa ett pH-intervall mellan cirka pH 2,8 till pH 7. Blyhalten som mobiliserats med

kolloider och den verkligt lösta blyhalten mättes i de skakade proverna efter fem dygn. Lösningarna filtrerades först med membranfilter och vissa filtrerades sedan även med ultrafilter (avskiljande förmåga 10 kDa). Reaktionshastigheten i de processer som styr hur lång tid det tar tills den lösta blyhalten uppnår jämvikt undersöktes med hjälp av skakförsök som pågick 1, 5 och 32 dygn.

En programvara för geokemisk modellering, Visual MINTEQ, användes för att undersöka om det är möjligt att förutsäga blys pH-beroende löslighet i de undersökta jordproverna. Olika kombinationer av sorptionsmodeller prövades för att uppnå en bra passning till blys löslighet som hade uppmätts vid skakförsöken. Adsorption till humusämnen och hydroxider simulerades med sorptionsmodellerna Stockholm Humic Model respektive Ferrih-CDM.

Blys löslighet i de två undersökta jordarna var starkt pH-beroende. Lösligheten för bly antogs ha uppnått jämvikt inom fem dygn. Vid jordarnas naturliga eller lägre pH förekom bly främst i fast eller verkligt löst fas, med stigande verkligt löst blyhalt ju lägre pH-värdet blev. Det observerade löslighetsminimumet var vid cirka pH 5 i de undersökta jordarna. Då marklösningens pH höjdes förekom en växande andel bly adsorberat till kolloider. Mobiliseringen av bly med kolloider är troligtvis en viktig transportfas i förorenade områden vid $\text{pH} > 5$ och de markförhållanden som råder i de undersökta jordarna. Halten järn och aluminium ökade i kolloidfraktionen vid samma pH-värden som blyhalten. Detta kan betyda att kolloidala järn- och aluminiumhydroxider binder bly i de undersökta jordproverna vid dessa pH-värden. Även halten lösta humusämnen i storleksordningen som definierades som kolloider ökade från samma pH i tre av fyra jordar. Resultatet tydde på att bly hade bundits både till humusämnen i kolloidstorlek och till humusämnen i den verkligt lösta fraktionen.

Med viss information om ett förorenat områdes jord och marklösning går det att förutsäga den pH-beroende lösligheten hos bly genom geokemisk modellering. Geokemisk modellering med Visual MINTEQ och modellsammansättningen som användes i denna studie är ett användbart verktyg för att förutsäga blys löslighet. Blys löslighet verkar inte styras av något fast blymineral i de undersökta jordarna. Vid jordarnas naturliga pH är bly främst adsorberat till fast organiskt material och fasta hydroxider. Cirka 0,5 % av den totala (geokemiskt aktiva) blyhalten i de undersökta jordarna var mobiliserat med kolloider eller i verkligt löst fas enligt data från experimenten. Den verkligt lösta blyfasen vid naturligt pH visades bestå av oorganiska lösta föreningar, fria hydratiserade blyjoner samt komplexbundet till lösta humusämnen enligt modellen.

Användningen av geokemisk modellering kan minska behovet av laborativt arbete i samband med riskbedömningar. Kunskapsluckor finns ännu i betydelsen av och risken för kolloidtransport av bly i förorenade områden. Framtida forskningsprojekt skulle kunna fokusera på stabiliteten och mobiliteten hos kolloider och hur det kan simuleras vid geokemisk modellering.

ORDLISTA

CDM	Ferrih-CDM, sorptionsmodell för järn(hydr)oxider i Visual MINTEQ
DOC	Löst organiskt bundet kol
Kinetik	Läran om kemiska reaktioners hastighet
Kolloid	Kemiska föreningar av storleksordning 0,45 μm – 10 kDa
OM	Organiskt material
SHM	Stockholm Humic Model, sorptionsmodell för humusämnen i Visual MINTEQ
SOM	Fast organiskt material
Speciering	En kemisk förenings förekomstform
Verkligt lösta föreningar	Kemiska föreningar med molekylvikt mindre än 10 kDa

Innehållsförteckning

1	Inledning.....	1
1.1	Syfte och frågeställning	1
2	Bakgrund	2
2.1	Bly.....	2
2.1.1	Föroreningens farlighet	3
2.1.2	Förekomstformer	4
2.1.3	Partiklar, kolloider och lösta föreningar	6
2.2	Markpartiklarna och deras laddningar	7
2.2.1	Lermineral	7
2.2.2	(Hydr)oxider	8
2.2.3	Humusämnen	9
2.3	Undersökta lokaler	10
2.3.1	Vinterviken	10
2.3.2	Gyttorp.....	12
3	Material och metoder.....	13
3.1	Jordprover	13
3.2	Blys löslighet och reaktionskinetik.....	13
3.3	Extraktioner	15
3.3.1	Geokemiskt aktiv fraktion	15
3.3.2	Extraktion av Al och Fe med oxalatlösning	15
3.3.3	Kolinnehåll och katjonbyteskapacitet.....	16
3.4	Geokemisk modellering	16
3.4.1	Modelluppsättning och indata	17
3.4.2	Modellutvärdering	20
4	Resultat	21
4.1	Reaktionskinetik	21
4.2	pH-beroende löslighet.....	22
4.3	Geokemisk modellering	23
4.3.1	Verkligt löst bly	24
4.3.2	Förekomstform	26
4.3.3	Utfällning av blymineral.....	29

5	Diskussion	31
5.1	Skakförsök	31
5.1.1	Reaktionskinetik.....	31
5.1.2	pH-beroende löslighet	31
5.1.3	Bly bundet till kolloider.....	32
5.2	Modellerad speciering av bly.....	32
5.3	Tertiära komplex med humusämnen och oxider.....	34
5.4	Implikationer och vidare forskning.....	35
6	Slutsats.....	35
7	Referenser.....	37
	Bilaga A – Reaktionskinetik.....	1
	Bilaga B – Övriga resultat från skakförsök	2
	Löst och kolloidalt DOC och löst fosfat.....	2
	Löst och kolloidalt Al och Fe	4
	Bilaga C – Speciering enligt CDM+SHM50.....	6

1 INLEDNING

I dagsläget finns cirka 85 000 konstaterat eller potentiellt förorenade områden i Sverige som har identifierats genom att det finns eller har funnits miljöfarlig verksamhet på platsen (Lundin, 2016). Det pågår ett omfattande arbete för att utreda vilka områden som utgör en risk för människors hälsa eller omgivande ekosystem och som därmed kan kräva saneringsåtgärder. För att kartlägga föroreningarnas spridningsrisk och toxicitet utförs riskbedömningar av de förorenade områdena. Riskbedömningarna innefattar bland annat bestämning av den lösta, och därmed mobila, föroreninghalten genom lakteter (exempelvis skakförsök) och uppdelning mellan fast och löst material genom membranfiltrering (porstorlek 0,45 μm). Förutom verkligt lösta föreningar kan filtratet även innehålla föroreningshalter adsorberade till kolloider, vars fysikaliska egenskaper och mobilitet skiljer sig från löst och fast material (Naturvårdsverket, 2006b).

Vissa identifierade områden är förorenade av den toxiska metallen bly (Pb) som förekommer i förhöjd halt orsakad av bland annat industriell eller militär verksamhet (Naturvårdsverket, 2006b). Blyföreningars fastläggning i mark styrs av komplexa mekanismer som påverkas av markförhållanden som pH, redoxpotential och halt organiskt material samt andra markpartiklar (Cancès *et al.*, 2003; Gustafsson *et al.*, 2010; Eriksson *et al.*, 2011). Lösta blyföreningar och bly adsorberat till kolloider kan transporteras med markvattnet och lakas från de förorenade områdena till intilliggande mark och grundvatten (Lydersen *et al.*, 2002). Om geokemiska modeller korrekt kan förutsäga toxiska metallers, såsom blys, löslighet i mark kan de komma till stor användning vid riskbedömningar i utredningar av förorenade marker (Naturvårdsverket, 2006b). Tidigare forskning har påvisat svårigheter med att modellera blys löslighet och i många fall överskattas halten löst bly (Gustafsson & van Schaik, 2003; Khai *et al.*, 2008). Ökad förståelse för blys löslighet kan förbättra den geokemiska modelleringen och på sikt även riskbedömningen av förorenade marker.

I denna studie utfördes skakförsök och extraktioner på jordprover från två förorenade områden i Sverige för att undersöka blyhalten mobiliserad med kolloider och den verkligt lösta blyhalten som funktion av pH. Kinetiken i processer som kontrollerar blys löslighet undersöktes också. En programvara för geokemisk modellering, Visual MINTEQ, användes för att undersöka om det är möjligt att korrekt förutsäga blys löslighet som funktion av pH i de undersökta jordproverna. Olika kombinationer av de implementerade sorptionsmodellerna i programvaran undersöktes med målsättningen att uppnå en bra passning till empiriska data från skakförsöken.

1.1 SYFTE OCH FRÅGESTÄLLNING

Projektets syfte var att undersöka blys löslighet vid olika pH i jordprover och hur väl lösligheten kan förklaras med hjälp av en geokemisk modell. Skakförsök med varierad tidsåtgång utfördes för att undersöka hur lång tid som krävs för bly att nå jämvikt. Jordprover från två förorenade områden i Sverige analyserades genom skakförsök och modellerades för att se om en generell, icke-platsspecifik modellsammansättning kunde hittas.

För att öka förståelsen för blys löslighet i förorenade områden ämnade projektet besvara frågorna

- Hur påverkar en pH-förändring i jordsuspensionen blyns löslighet och mobilisering med kolloider?
- Efter hur lång tid uppnås jämvikt för blyns löslighet i de undersökta jordarna?
- Kan den geokemiska modellen korrekt förutsäga blyns löslighet i de undersökta jordarna?
- Vilka specier bildar bly i de undersökta jordarna enligt den geokemiska modellen?

2 BAKGRUND

Naturvårdsverket arbetar för att kartlägga förorenade områden i Sverige och har tagit fram generella riktvärden som anger en nivå som ger skydd mot hälso- och miljörisker (Naturvårdsverket, 2009). Generella riktvärden för mindre känslig markanvändning (MKM) kan appliceras på områden som nyttjas mindre intensivt av människor (industrier, vägar) och de för känslig markanvändning (KM) kan appliceras på områden som nyttjas mer intensivt (förskolor, bostäder). De generella riktvärdena för bly i jord visas i tabell 1 och anger föroreningshalter som ger ett visst skydd mot miljö- och hälsoeffekter vid en begränsad markanvändning (Naturvårdsverket, 2009). Förutom totalhaltsbestämning genomförs även laktester i samband med riskbedömningar av förorenade områden för att undersöka den föroreningshalt som kan lakas från det fasta materialet till marklösningen och i förlängningen till grundvatten eller ytvattenrecipienter (Naturvårdsverket & Kemikalieinspektionen, 2006). Blyhalten som kan utlakas beror på de geokemiska förhållanden som råder i marken. Den lösta blyhalten i lakvattnet bestäms generellt genom separering mellan fast och löst fas med mikrofiltrering (Naturvårdsverket & Kemikalieinspektionen, 2006). Den resulterande uppmätta blyhalten kan dock vara missvisande eftersom den även kan innehålla bly adsorberat till så kallade kolloider (Naturvårdsverket, 2006b). Den mest toxiska förekomstformen, den verkligt lösta fasen, kan separeras från bly mobiliserat med kolloider genom en kompletterande ultrafiltrering (Wang & Benoit, 1996).

Tabell 1. Naturvårdsverkets generella riktvärden för bly i förorenad mark (Naturvårdsverket, 2009).

Bly (mg/kg TS)	
KM	50
MKM	400

2.1 BLY

Grundämnet bly är en metall med atommassa 207,2 g/mol som förekommer naturligt i jordskorpan (Atkins & Jones, 2010). Metallen har flera användningsområden inom det moderna samhället på grund av sin beständighet och formbarhet. Utsläpp av bly i naturen från industrier och andra källor har orsakat många förorenade områden i Sverige. Glas-, batteri- och ackumulatorindustrin, vilken upptar 60 % av blyanvändningen i Sverige, har identifierats orsaka blyförorenade områden historiskt och idag (Lokrantz, 2005). Bly i färg, ammunition och fiskesänken har varit betydande källor som nu minskar tack vare utfasning i produkter och förbud mot användning inom vissa naturområden (Naturvårdsverket, 2006b). Vägtrafik har varit en stor spridningskälla på grund av blytillsats i bensin. Bly har använts för att höja oktanhalt

och förbränning av den blyade bensinen gav blyhaltiga avgaser. Atmosfäriskt nedfall av bly har lett till förhöjda blyhalter i stadsmiljö och områden nära bilvägar. Reglering av blytillsats i bensen påbörjades på 1970-talet och år 1995 infördes förbud mot bly i all motorbensen i Sverige (SPBI, 2014). EU:s direktiv 98/70/EC (*EUR-Lex*, 1998) och andra internationella åtgärder har bidragit till en minskning av atmosfäriskt nedfall (Naturvårdsverket & Kemikalieinspektionen, 2006). Luftburna blyföroreningar är dock ett kvarvarande problem på grund av avfallsförbränning enligt Naturvårdsverket (2006b).

Mark-, grund- och ytvatten kan påverkas genom utlakning av bly från deponier, innehållande exempelvis avfall från glasindustrin (Naturvårdsverket, 2006b). Bly lakas även från ammunition som kvarlämnats på militära övningsfält och civila skjutbanor. Dessa områden är potentiellt stora utsläppskällor av bly till omgivande mark och grundvatten (Dermatas *et al.*, 2004). Blyhagel och kulor består huvudsakligen av metalliskt bly, som vid kontakt med luft, vatten eller organiska syror kan omvandlas till mer mobila former. Det kan dock dröja innan en ökad blyhalt kan uppmätas i omgivande vattendrag, eftersom mobiliserade blyjoner fastläggs effektivt av markpartiklar (Naturvårdsverket, 2006b). Korrosions- och transportprocesserna i mark och vatten påverkas av geokemiska och plats specifika egenskaper såsom pH, redox-potential, jordart och halt organiskt material.

2.1.1 Föroreningens farlighet

Bly är inte ett essentiellt mikronäringsämne och det är toxiskt för människor, andra organismer och växter redan i relativt låga koncentrationer (Sternner, 2010). Tolerabelt dagligt intag är 3,5 µg per dag och kg kroppsvikt för barn (WHO, 2006; Naturvårdsverket, 2009). Trots att vuxna tål att få i sig en högre halt har inget annat riktvärde satts, främst baserat på att gravida kvinnor inte bör riskera att utsätta fostret för högre halter (Karlsson, 2014). Människor kan få i sig bly genom inhalering av luftburna partiklar eller oralt intag av kontaminerat damm, jord eller mat. I kroppen kan det tas upp genom lungorna eller mag-tarmkanalen genom att diffundera eller tas upp, delvis i stället för näringsämnet kalcium (Ca^{2+}). Därefter utsöndras det i urin eller lagras i skelettet och organ (Sternner, 2010).

Små barn och foster anses särskilt känsliga eftersom blyexponering kan leda till permanenta skador på hjärna och nervsystem (WHO, 2006). Detta kan innebära försämrad inlärningsförmåga, koncentrationssvårigheter och fördröjd intellektuell utveckling (Naturvårdsverket, 2006b). Blyförgiftning kan ge akuta effekter i mag- och tarmsystemet, såsom kräkningar, medan långvariga effekter kan uppkomma i funktioner i blodet, nervsystemet och njurarna (Sternner, 2010). Blyexponering har även visats orsaka högt blodtryck och ökad risk för hjärt- och kärlsjukdomar (Naturvårdsverket, 2006b).

Personer som äter vilt djur som skjutits med blyhaltig ammunition har identifierats som en riskgrupp (Naturvårdsverket & Kemikalieinspektionen, 2006). Det är även ofördelaktigt att odla ätbara växter i bly-kontaminerad jord eftersom det har visats att vissa växter har god upptagningsförmåga av bly (Roslund, 2015). Halten i grödor som odlats i förorenad jord kan överstiga den enligt Livsmedelsverket högsta tillåtna halten, vilken fastställts i EG-förordning 1881/2006 (EG, 2006).

Markens starka adsorption av bly medför en lång uppehållstid och kan innebära ett kontinuerligt blyläckage och risker för omgivningen (Hui, 2010). Om de geokemiska förhållandena i marken förändras kan mobiliteten öka och blyföroreningen spridas till ett större område (Ingri, 2012). Människor som vistas vid en förorenad plats riskerar även att få i sig damm eller jordpartiklar med föroreningen (Naturvårdsverket, 2010). De viktigaste geokemiska mekanismerna för blyfastläggning i mark är utfällning av blymineral och adsorption till organiskt material eller andra markpartiklar. Bindningen av bly i fast eller löst partikulär form minskar i regel toxiciteten, medan fria, hydratiserade blyjoner är biotillgängliga och toxiska i högre grad (Naturvårdsverket, 2006b).

2.1.2 Förekomstformer

Bly uppträder främst i två oxidationstillstånd, divalent Pb(II) och tetravalent Pb(IV), där Pb(II) är den vanligaste förekomstformen i mark och vatten. Metallen förekommer naturligt i låga halter, omkring 10 mg/kg, i jordskorpan (Naturvårdsverket, 2006b). Blyns förekomstform (speciering) är starkt beroende av halt organiskt material, redoxpotential och pH i marklösningen (Cancès *et al.*, 2003).

2.1.2.1 Fasta faser

Galenit (PbS) är det vanligaste förekommande blymineralet. Bly kan även vara inkorporerat i andra primära mineral såsom kalifältpat, pegmatit och lerskiffer (Eriksson *et al.*, 2011). Bly som frigjorts genom vittring eller tillförts ett område genom antropogen verksamhet kan bilda fasta faser genom utfällning av sekundära blymineral eller adsorption. Adsorption sker genom jonbyte, där lösta metalljoner elektrostatiskt binds till en laddad partikelyta, eller ytkomplexbildning, där komplex bildas specifikt mellan metalljoner och reaktiva ytgrupper på markpartiklar (Eriksson *et al.*, 2011). Adsorption sker både till organiska och oorganiska markpartiklar. Huvudsakligen utbildas specifika ytkomplex mellan bly och vissa ytgrupper, på organiskt material och (hydr)oxider, som bly har hög affinitet för (Cancès *et al.*, 2003). De reaktiva ytgrupperna består av funktionella grupper som hydroxyl-, fenol- och karboxylgrupper. Syreatomen i ytgruppen attraherar generellt lösta katjoner starkast vid högre pH, då de blir deprotonerade och således negativt laddade.

Bly adsorberas starkt till markpartiklarna och omsättningstiden kan därmed vara lång (Naturvårdsverket, 2006b). Studier har visats att markdränerande vattendrag inte får förhöjda blyhalter på kort sikt. Dock kan processen snabbas på och vattendragen förorenas om markens adsorberande ytgrupper är nära mättnad, exempelvis vid skjutbanor som kan innehålla hög blykoncentration som tagits emot under lång tid. Det kan också påskyndas av att marken har grov textur utan organisk horisont eller består av fyllnadsmaterial, och därmed har jämförelsevis låg koncentration av adsorberande ytgrupper (Gustafsson *et al.*, 2010).

Sulfider

Den huvudsakliga blymalmen är den svårslösliga sulfiden galenit (PbS) som kan bildas vid permanent reducerande förhållanden (Atkins & Jones, 2010). Utfällning av sulfider kan vara betydelsefullt för att fastlägga bly vid syrefria förhållanden (Naturvårdsverket, 2006b).

Oxider

Vid kontakt med syrgas kan mineralet galenit oxideras till någon typ av blyoxid, såsom lithargit (α -PbO) eller massicot (β -PbO) (Atkins & Jones, 2010). Blyoxid har även föreslagits vara den första vittringsprodukten av metalliskt bly. Denna vittringsprodukt har identifierats i jord med lågt innehåll av karbonatjoner och organiskt material, samt markvatten med lågt pH (pH 4,8) (Lewis *et al.*, 2010).

Utfällning av blyoxider eller blyhydroxider kan ske vid hög tillgång på hydroxidjoner i marklösningen (Naturvårdsverket, 2006b). Bildandet av blyhydroxid kräver generellt basiska förhållanden, som pH > 8 (Maynard, 2008).

Karbonater

Blykarbonater, såsom cerrusit (PbCO_3) och hydrocerrusit ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), kan fällas ut då marklösningars pH-värde översstiger pH 7 (Dermatas *et al.*, 2004). Vid hög tillgång på oorganiska karbonatjoner är dock bildandet av cerrusit oberoende av pH, vilket kan vara fallet i vattendistributionssystem eller naturliga vattendrag (Maynard, 2008). Sannolikheten att blykarbonater ska bildas är låg i naturligt sura jordar, där karbonatjoner inte förekommer i stor mängd. Cerrusit finns ofta utfälld i marken på skjutbanor där blyhaltig ammunition har använts (Naturvårdsverket, 2006b).

Sulfater

Sulfatmineral kan fällas ut om det finns bly och höga halter sulfatjoner, vilket kan vara fallet i jordar med pågående sulfidvittring (Naturvårdsverket, 2006b). Ett exempel är anglesit (PbSO_4), som även kan vara ett sekundärt blymineral som bildas vid vittring av blyhaltig ammunition (Lin, 1996).

Fosfater

Fosfatutfällningar med bly, såsom klorpyromorfit ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) och hydroxylpyromorfit ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), kan bildas och är svårslösliga vid pH > 7, i oxiderande miljö samt då det finns löst fosfat tillgängligt i marklösningen (Naturvårdsverket, 2006b). Ett annat blymineral med PO_4 -tetraedern som kärna är plumbogummit ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Plumbogummit kan bildas vid neutralt eller högre pH vid tillgång på löst Al och kan transformeras till pyromorfit om fosfat-koncentrationen är hög (Baker *et al.*, 2014).

Adsorption till fasta faser

Blyjoner och -föreningar kan bilda innersfärs- eller yttersfärskomplex på ytorna av fasta partiklar, främst humusämnen och aluminium- och järn(hydr)oxider (avsnitt 2.2). Denna typ av adsorption kan förhindra utfällning av blymineral, eftersom bly binds starkt till dessa partikelytor. Katjoner adsorberas starkast vid basiskt pH i marklösningen (Naturvårdsverket, 2006b). Över pH 4 adsorberas lösta blyjoner i viss utsträckning till (hydr)oxider genom att ytcomplex bildas. Hydroxidens adsorption av blyjoner kan förstärkas av att anjoner, såsom fosfat (Tiberg *et al.*, 2013) eller organiska syror (Liu, 1999), deltar i ytcomplexbildningen.

Humusämnen kan binda blyjoner vid än lägre pH genom att starka komplex bildas mellan dessas funktionella grupper och bly (Eriksson *et al.*, 2011). Adsorptionen av blyjoner är inte proportionerlig mot halten fasta humusämnen på grund av konkurrerande joner och löst organiskt material i marklösningen (Naturvårdsverket, 2006b).

2.1.2.2 Lösta komplex

Lösta blykomplex kan bestå av bly bundet till löst organiskt material eller lösta oorganiska anjoner som karbonat (CO_3^{2-}), flourid (F^-) eller sulfat (SO_4^{2-}) (Naturvårdsverket, 2006b). Blyjoner kan även hydrolyseras från pH 7,5 och bildar då komplexet PbOH^+ efter klyvning av en vattenmolekyl. Lösta komplex är mobila i markvattnet och kan transporteras till grundvatten och ytvattenrecipienter. Förekomsten av dessa utgör därmed en viktig faktor i transporten av bly från ett kontaminerat område till omgivande mark och vatten (Gustafsson *et al.*, 2010).

2.1.2.3 Fria hydratiserade joner

Fria blyjoner hydratiseras - omges av ett ”skal” av vattenmolekyler med svaga bindningar mellan blyjonen och syreatomerna - i marklösningen (Gustafsson *et al.*, 2010). Dess kemiska benämning är då $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_x$ men kallas normalt Pb^{2+} för enkelhetens skull. Fria hydratiserade blyjoner förekommer främst vid lågt pH då adsorption till markpartiklarna inte är lika stark (Naturvårdsverket, 2006b).

2.1.3 Partiklar, kolloider och lösta föreningar

Fasta blymineral och bly som adsorberats till olika fasta faser kan förekomma i partikulär eller kolloidal form. Partiklar kan definieras som material större än 0,45 μm i diameter och mindre föreningar benämns kolloider och lösta komplex (Sjöstedt, 2012). Kolloider har andra fysikaliska och kemiska egenskaper än både partiklar och lösta föreningar. Kolloider, till skillnad från partiklar, sedimenterar inte i lösning och kan därmed transporteras med strömningar i vattendrag och vattenfyllda porer i mark (Naturvårdsverket, 2006b). Kolloider i markvatten består huvudsakligen av oorganiska föreningar, som vittrade skiktsilikater eller (hydr)oxider, eller högmolekylära organiska syror (Eriksson *et al.*, 2011). Kolloider kan binda bly genom samma mekanismer som partiklar och utgör därmed ett viktigt transportmedel för bly i mark-, yt- och grundvatten.

Kolloider definieras i denna studie som föreningar med radie mindre än 0,45 μm och molekylvikt större än 10 kDa. Definitionen för kolloider varierar i litteraturen; rapporterad storleksordning är exempelvis 0,001-10 μm (Ingri, 2012), 0,001-0,2 μm (Eriksson *et al.*, 2011) och 0,001-0,1 μm (Crittenden, 2012). Internationellt och inom riskbedömningar i Sverige gäller membranfiltrering med porstorlek 0,45 μm (mikrofilter) som rutin för att bestämma halten i den lösta fasen, kolloider tas ej hänsyn till (Naturvårdsverket, 2006b; Crittenden, 2012; Ingri, 2012). Jordsuspensioner kan filtreras genom ett ultrafilter för att separera ett permeat där endast den verkligt lösta fasen återstår och vars koncentration kan mätas. Transporten över membran med stor avskiljande förmåga, som ultrafilter eller tätare, sker genom diffusion (Svenskt Vatten, 2010a). Vad som avskiljs beror på membranets porstorlek och på lösningens komponenters kemiska egenskaper, såsom molekylvikt och laddning. Ultrafiltermembrans avskiljande förmåga brukar uttryckas med dess så kallade MWCO (molecular weight cut-off) i enheten dalton (Da).

Dalton är synonymt med atommassenheten (u) och används vid beskrivning av atomers och molekylers massa. Trots att Da inte är en SI-enhet är den erkänd i vetenskapliga sammanhang och används för att beskriva porstorleken på membranfilter enligt branschorganisationen Svenskt Vatten (2010a). Kolloider, partiklar och virus kan inte diffundera genom ultrafilter, utan hamnar istället i retentatet eller på filtermaterialet, medan löst organiskt material och lösta oorganiska joner kan diffundera genom membranet (Crittenden, 2012). Ultrafilter med MWCO 10 kDa anses förhindra genomsläppning av kolloider men kan passeras av lösta humusämnen och ge ett permeat med den verkligt lösta fasen av metalljoner (Pham & Garnier, 1998; Lee *et al.*, 2011).

2.2 MARKPARTIKLARNAS OCH DERAS LADDNINGAR

De reaktiva partiklarna i marken är huvudsakligen lermineral (skiktsilikater), aluminium- och järn(hydr)oxider samt humusämnen (Eriksson *et al.*, 2011). Lermineral och (hydr)oxider är huvudsakligen sekundära mineral som bildas genom kemisk vittring av primärmineral. Humusämnen är en typ av organiskt material som delas in i huminer, fulvo- och humussyror. Markpartiklarnas laddningar neutraliseras av elektrostatiske bindning av joner i marklösningen så att det alltid råder laddningsbalans i marken (Rowell, 1994). Jonerna adsorberas (avsnitt 2.1.2.1) till funktionella grupper på markpartiklarnas ytor, här kallade ytplatser (surface sites), med permanenta eller pH-beroende variabla laddningar. Det pH där en partikel med variabla ytladdningar har lika många negativa som positiva ytladdningar kallas PZNC (point of zero net charge) (Eriksson *et al.*, 2011).

Totala antalet ytladdningar i en jordmatrix anges i mol laddningar per kg material (mol_c/kg) och varierar beroende på jordens sammansättning. Humusämnen har högre antal laddningar per kg än skiktsilikater och oxider, och halten organiskt material får därför stor effekt på jordens förmåga att adsorbera joner (Rowell, 1994). I de flesta jordar är antalet negativa ytladdningar på det fasta materialet mycket större än antalet positiva ytladdningar och utbytbara katjoner i innerlösningen binds elektrostatiske för att neutralisera laddningsdifferensen (Eriksson *et al.*, 2011). Markens förmåga att binda katjoner anges som katjonbyteskapacitet (cation exchange capacity, CEC) (Rowell, 1994; Ingri, 2012).

2.2.1 Lermineral

Lermineral är primära och sekundära mineral i lerfraktionen med radie mindre än 0,002 mm (Larsson, 2008). I viss terminologi sammanförs skiktsilikater, amorfa silikater och (hydr)oxider inom begreppet (Eriksson *et al.*, 2011), men här behandlas främst skiktsilikater. Skiktsilikaternas grundläggande uppbyggnad består av två skikt silikattetraedrar och ett oktaederskikt, så kallad 2:1-typ, eller ett silikattetraeder- och ett oktaederskikt, 1:1-typ. Mellan skikten binds ursprungligen neutraliserande kaliumjoner som frigörs under vittringsprocesser (Eriksson *et al.*, 2011). Lermineral av 2:1-typ har permanent negativ laddning som orsakats av isomorf substitution under bildningen och sedan framträtt genom vittringsprocesser. Lermineral av 1:1-typ har ingen nämnvärd isomorf substitution och en låg, pH-beroende laddning (Eriksson *et al.*, 2011). Den pH-beroende laddningen varierar genom att Si-OH-grupper på lermineralens kanter dissocierar. Lermineralens PZNC är oftast låg och de har därför negativ laddning i många jordar. Ett lermineral av denna typ är kaolinit, som har PZNC vid pH 4,6 (Ingri, 2012).

Lermineral anses inte vara en viktig komponent i adsorptionen av blyjoner i mark (Naturvårdsverket, 2007). De exponerade laddningarna attraherar utbytbara katjoner elektrostatiskt. Katjonerna binds svagt och ersätts lätt av andra joner i marklösningen. De deltagande jonerna är oftast baskatjoner, såsom kalcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), natrium (Na^+) och kalium (K^+) (Eriksson *et al.*, 2011).

2.2.2 (Hydr)oxider

Inom detta begrepp samlas metalliska oxider, oxyhydroxider och hydratiserade oxider (Liu, 1999). De är sekundära mineral som kan bildas när vittringsprodukterna aluminium (Al), järn (Fe) och, till viss del, mangan (Mn) lösgörs från bergartsbilande mineral (Eriksson *et al.*, 2011). Al- och Fe-oxider är viktiga sorberande komponenter i de flesta jordar eftersom deras specifika yta ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) är stor och de har en hög andel reaktiva ytplatser per viktenhet (Parfitt & Childs, 1988). (Hydr)oxider kan adsorbera blyjoner genom den starkare formen av ytkomplex, innersfärskomplex, som bildas mellan blyjoner och yt-laddningar, utan hydrationsvatten mellan (Eriksson *et al.*, 2011).

Järn(hydr)oxider förekommer i störst mängd av oxiderna och påträffas som partiklar eller kolloider (Naturvårdsverket, 2006b). Järn(hydr)oxider bildas till stor del från vittring av Fe(II)-innehållande silikater. Fe(II) oxideras till Fe(III), som sedan hydrolyseras i marklösningen (Schwertmann, 1985; Liu, 1999). Oxidationen av Fe(II), hydrolysen av Fe(III) och kristalliseringens skeende påverkas av i vilken mängd och vilka organiska och oorganiska ligander som finns närvarande (Krishnamurti & Huang, 1991). Fe-hydroxider har delvis hydroxylerade ytor (täckta av OH-grupper) och har därmed variabel laddning, vilket gör att de kan sorbera både katjoner och anjoner beroende på marklösningens pH (Liu, 1999). Vid pH större än PZNC dominerar grupper med FeOH^{2+} över antalet FeO^- så att ytan har en övervägande positiv laddning (Liu, 1999). Några vanliga järn(hydr)oxidens PZNC är vid pH 8,5 för hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) och vid pH 9,3 för götit ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Ingri, 2012). Vid surt eller neutralt pH har (hydr)oxiderna övervägande andel positiva yt-laddningar, men även en mindre andel negativt laddade ytgrupper som kan adsorbera katjoner. Hematit och götit är exempel på kristallina järn(hydr)oxider som är uppbyggda av skikt som hålls samman av vätebindningar (Rowell, 1994). Den minst kristallina och i svenska jordar den vanligaste formen av järnhydroxid är ferrihydrit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$) (Eriksson *et al.*, 2011). Ferrihydrits PZNC är vid pH 8,1 (Naturvårdsverket, 2007).

Det har visats att bly adsorberas till ferrihydrits yta från pH 3-4 och att dess yta har heterogen affinitet för bly. En andel av ytan har mycket hög affinitet som binder bly starkt även vid lågt pH (Gustafsson *et al.*, 2011; Tiberg *et al.*, 2013). Tiberg *et al.* (2013) har visat att tertiära ytkomplex bildas mellan bly, fosfat och ferrihydritytan. De tertiära ytkomplexen börjar bildas vid en pH-enhet lägre än de binära ytkomplexen med bly-ferrihydrit (Tiberg *et al.*, 2013).

Järn(hydr)oxider har låg löslighet i normala jordar med oxiderande förhållanden och marklösningar med $\text{pH} > 3$ (Eriksson *et al.*, 2011). Aluminium(hydr)oxider är mer lösliga föreningar och en vittringsprocess startar vid $\text{pH} < 4,5$ (Eriksson *et al.*, 2011). Då aluminium(hydr)oxider vittrar kan koncentrationen löst bly öka genom att bly som varit komplexbundet till

ytter av vitträd Al(OH)₃ hamnar i lösning. Ökningen kan även orsakas av att löst Al³⁺ kan konkurrera ut blyjoner från bindningsplatser på organiskt material (Tipping *et al.*, 2002). Aluminium(hydr)oxiderna förekommer både som mindre kristallina aluminiumsilikater, som allofan och imogolit (Naturvårdsverket, 2007), och mer kristallin form, såsom gibbsit (Al(OH)₃) (Ingri, 2012). Aluminium(hydr)oxider har PZNC vid pH 5 (Ingri, 2012).

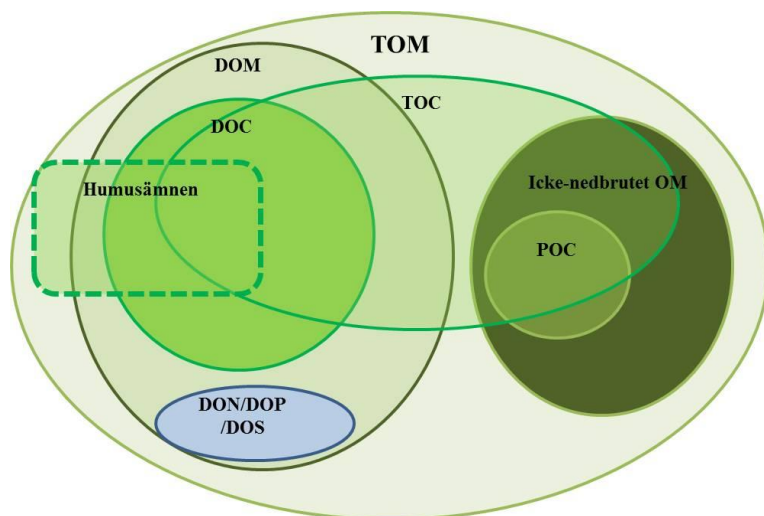
2.2.3 Humusämnen

Totalhalten organiskt material (TOM) i mark är ett heterogent förråd av organiska föreningar som består av helt eller delvis nedbrutet växtmaterial samt material som härstammar från mikroorganismer. Halten organiskt material i en jord är betydande för bland annat dess struktur, vattenhållande förmåga och kapacitet att adsorbera katjoner (Eriksson *et al.*, 2011). Venndiagrammet i figur 1 visar indelningen av organiskt material och organiskt bundet kol (C) i total, partikulärt och löst fas (Eriksson *et al.*, 2011; Pagano *et al.*, 2014). Figur 1 är baserad på data ur Pagano *et al.* (2014) med tillägget att humusämnen kan vara i fast eller löst fas (Eriksson *et al.*, 2011). Organiskt material består av ungefär 50 vikt-% organiskt bundet C (Pagano *et al.*, 2014). Totalt organiskt kol (TOC) kan därför mätas och mängden dubbleras för att få ett mått på en marks innehåll av organiskt material (Svenskt Vatten, 2010b; Sjöstedt, 2012). Huvuddelen av markens totala organiska material består av restprodukter från mikrobiell nedbrytning av förna, så kallat humifierat organiskt material eller humusämnen (Eriksson *et al.*, 2011).

Humusämnen delas in i humussyror, fulvosyror och huminer, som skiljer sig åt genom deras pH-beroende löslighet. Humusämnen är mer eller mindre högmolekylära organiska syror med ett stort antal funktionella grupper med pH-variabel laddning och ett stort antal ytladdningar per kg (Eriksson *et al.*, 2011). Deras PZNC är strax under pH 3 och de är således huvudsakligen negativt laddade i naturliga jordar och vattendrag (Eriksson *et al.*, 2011). De funktionella grupper som anses dominera katjonadsorptionen är karboxyl- och fenolgrupper (-COOH respektive -OH) och ett litet bidrag ges av andra funktionella grupper såsom aminer (-NH₂) (Eriksson *et al.*, 2011). Karboxylsyror är den starkaste syran av de funktionella ytgrupperna på humusämnen och kan dissocieras vid lägre pH än fenoler (Naturvårdsverket, 2007; Eriksson *et al.*, 2011). Antalet karboxyl- i förhållande till fenolgrupper varierar mellan humusämnena. Fulvosyror har större andel karboxylsyror än humussyror (Gustafsson, 2001). Humusämnenas storlek varierar och de kan identifieras i den lösta, kolloidala och fasta storleksfraktionen (Naturvårdsverket, 2006b). Blyjoner kan komplexbindas starkt till de funktionella gruppernas ytladdningar (Naturvårdsverket, 2006b; Kawahigashi *et al.*, 2011). Huminer är mest humifierade och olösliga. Fulvosyror är lösliga vid lägre pH än humussyror och förekommer generellt i större utsträckning i den lösta fasen (Kawahigashi *et al.*, 2011).

DOC definieras som den halt organiskt bunden kol som uppmäts i permeat som har filtrerats med mikrofilter med porstorlek < 0,45 µm (Wang & Benoit, 1996). Av kolhalten i DOC antas den största andelen tillhöra reaktiva humusämnen och resterande mängd tillhör andra föreningar av löst organiskt kol, såsom cellulosa (Naturvårdsverket, 2006b; Sjöstedt, 2012). På motsvarande sätt har det visats att en viss andel av TOM utgörs av reaktiva humusämnen som är aktiva i adsorptionen av joner. Den aktiva fraktionen av TOM är en modellparameter som ofta justeras efter experimentella data vid geokemisk modellering för att hitta en, för de specifika mark- eller

vattenproverna, lämplig andel (Gustafsson & van Schaik, 2003). I geokemiska modeller görs antagandet att allt organiskt material i marklösningen utgörs av reaktiva lösta fulvosyror, och fast organiskt material utgörs av humus- och fulvosyror (Naturvårdsverket, 2007).



Figur 1. Venn diagram över totalhalt organiskt material (TOM), löst organiskt material (DOM), totalhalt organiskt kol (TOC), löst organiskt kol (DOC), partikulärt organiskt kol (POC), humusämnen, löst organiskt kväve (DON), -fosfor (DOP) och -svavel (DOS) samt ej nedbrutet organiskt material (Eriksson *et al.*, 2011; Pagano *et al.*, 2014). Baserad på information ur Pagano *et al* (2014), modifierad av författaren.

2.3 UNDERSÖKTA LOKALER

I denna studie undersöktes jordprover från två blyförorenade lokaler i Sverige. Den ena lokalen var Vinterviken, ett parkområde kring en vik i Mälaren med samma namn, vid Aspudden i södra Stockholm. Jorden vid provtagningsplatsen är finkorning, har måttlig halt organiskt material och förhöjd blyhalt orsakad av industrier som tidigare funnits i området. En fördjupad riskbedömning utfördes av Golder Associates AB (Golder) år 2014 på uppdrag av Exploateringskonteret, Stockholm stad. Jordprover hade även hämtats från Gyttorp, en mindre tätort i Nora Kommun i Västmanland, i vilken det tidigare har legat en hagelskjutbana. Jorden från Gyttorps skjutbana är finkornig med låg halt organiskt material. En detaljerad miljöteknisk undersökning av marken vid hagelskjutbanan utfördes av Golder år 2001.

2.3.1 Vinterviken

Området Vinterviken i Stockholm består av en dalgång som omges av bostäder i söder, Mälaren i väster och blandad industribebyggelse samt naturområde i norr. Den östra delen av området innefattar gräsytor strövområden och koloniträdgårdar. Det aktuella området innefattar 5-6 ha landyta och 3-4 ha vattenyta. Sedan 1860-talet har industriell verksamhet bedrivits inom området. Nitroglycerin Aktiebolaget, senare namnändrat till Nitro Nobel AB, framställde sprängämnen, salpetersyra och svavelsyra mellan år 1865-1920 och sprängämnen lagrades i lokaler i området till 1960-talet. Företaget Atomenergi utförde utvinningsförsök av uran ur blyhaltig skiffer under 1950- och 60-talet. Idag pågår ingen industriverksamhet utan området är istället ett populärt parkområde. Länsstyrelsen har gett området riskklass 1 enligt MIFO fas 1

(Bengtson, 2003). MIFO (Metodik för Inventering av Förorenade Områden) är en modell framtagen av Naturvårdsverket för att riskklassa förorenade områden, där riskklass 1 innebär ”mycket stor risk” för negativa effekter på miljö och människors hälsa (Naturvårdsverket, 1999).

Golder utförde en fördjupad riskbedömning av området år 2012-2014. Enligt utredningen visar jordartskartor att marken består av lera underlagrad av morän och att fyllnadsmaterial överlagrar leran invid viken samt längst i öster av det aktuella området (Golder Associates AB, 2014). I protokoll från jordprovtagningen klassades jordarten som lera eller sand med inslag av sand eller silt i de övre marklagren och morän eller fyllnadsmaterial och sand i de djupare lagren. Fyllnadsmaterialet som har använts inom delar av området har svart färg och består av grusig, sandig jord med inslag av bergartsfragment, metallskrot, tegel samt restprodukter från svavelutvinningen. Fyllnadsjordens mäktighet är 4-5 m utmed strandremsan. Mäktigheten avtar i riktning mot den stora gräsytan i den centrala delen av området, och är ca 1,5 m omkring vissa av byggnaderna som tidigare använts för industriell verksamhet. Det aktuella området, som omges av bergsslutningar, är flackt med en viss lutning mot viken i väst och mot ett annat avrinningsområde i öst. Huvudsaklig recipient bedöms vara Vinterviken, Mälaren.

Den undersökta jordkolonnen var finkornig (sandig silt) och innehöll 5,37 % organiskt kol i det övre jordlagret (0-14 cm) och 3,81 % i det undre jordlagret (14-29 cm), enligt analys utförd på Marklaboratoriet, SLU.

I januari år 2016 utfördes ALS Scandinavia AB, på uppdrag av SLU, en så kallad MIC-analys där metallen i torkade jordprover urlakas genom tryckkokning i salpetersyra (65 vikt-% HNO_3) och analyseras med masspektrometri (ICP-SFMS). Analysen visade att totala blykoncentrationen i jordlagrena 0-14 cm och 14-29 cm var 809 mg/kg TS respektive 974 mg/kg TS. Tidigare undersökningar har främst funnit höga föroreningshalter i området närmast strandremsan. Analysresultat från Golder (2014) och tidigare undersökningar visade att området är förorenat av bly, arsenik, koppar, kvicksilver, zink och polycykliska aromatiska kolväten (PAH). Median- och medelvärde på blyhalten överskred Naturvårdsverkets riktvärde för känslig markanvändning (KM) i samtliga delområden, både gällande jordprover från 0-50 cm och under 50 cm djup. Medelvärde på blyhalten vid fabriksområdet och strandremsan var 617 mg/kg TS i jordlagret 0-50 cm och 1053 mg/kg TS i jordprover tagna djupare än 50 cm. Koncentrationen i detta område överskrider även Naturvårdsverkets riktvärden för mindre känslig markanvändning (MKM) (tabell 1). Förhöjda halter bly uppmättes även i grundvatten, ytvatten och sediment (Golder Associates AB, 2014).

Golder (2014) gjorde bedömningen att blyhalter och vissa andra föroreningar förekommer i sådan grad att det finns en hälsorisk för främst små barn vid långvarig och upprepad exponering för jord i området. Föroreningshalten i ytvatten bedöms så låg att det inte föreligger risk vid bad eller orsaka en försämring av Mälarens vattenkvalitet. Toxiska halter av arsenik anses dock utgöra en risk vid direktkontakt med sediment i delar av Vinterviken. Undersökningen visade att det förekommer förhöjda blyhalter som överstiger EU:s försäljningsgränsvärden i vissa grönsaker odlade på området.

2.3.2 Gyttorp

På civila och militära skjutbanor har stora mängder använda blyhagel koncentrerats inom små områden, både i Sverige och internationellt (Lewis *et al.*, 2010). År 2008 trädde ett förbud i kraft mot bly i ammunition i Sverige (Naturvårdsverket & Kemikalieinspektionen, 2006). Gyttorps skjutbana var i bruk från år 1936 till år 1995. Området ska kunna användas för rekreation och friluftsliv i framtiden. Golder gjorde en detaljerad miljöteknisk undersökning år 2001 av området på uppdrag av Nora kommun och området fanns ha riskklass 2 (Golder Associates AB, 2001).

Gyttorp är beläget knappt 35 km norr om Örebro och ca 5 km väster om Nora. Strax söder om Hagbyån i utkanten av Gyttorp låg tidigare hagelskjutbanan som upptog ca 9 ha (exklusive vattendrag). Skjutbaneområdet är belägen på ett flackt, låglänt område. I norr och öster gränsar skjutbanan mot en damm och naturmark respektive jordbruksmark. Enligt utredningen visar jordartskartor från SGU att mosand och torv dominerar i området (Golder Associates AB, 2001). Området avvattnas av ett äldre täckdikningssystem, nyare dräneringsledning mot en anlagd damm, öppna diken från ett industriområde i väster mynnades i Hagbyån och grundvattenströmningar mot Hagbyån. Enligt jordprovtagningsprotokollen framtagna av Golder (2001) klassificerades jordarten i lagret 0-10 cm huvudsakligen som mulljord med inslag av silt, lera och sand. Jordarten i de djupare jordlagren (10-40 cm) klassificerades främst som silt.

Enligt en extraktionsanalys utförd på Marklaboratoriet, SLU, var den organiska kolhalten 2,25 % i det övre jordlagret (2-16 cm) och 1,47 % i det undre jordlagret (16-30 cm) i jordkolonnen som undersöktes i denna studie. Jordarten var en sandig silt.

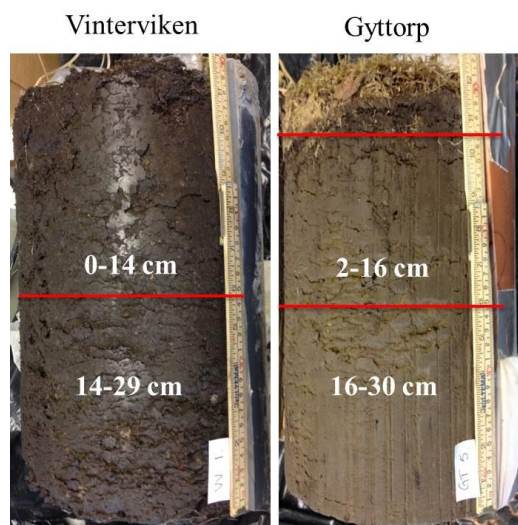
Jordprover från hagelskjutbanan har analyserats med avseende på blyhalt vid ett flertal tillfällen. I januari år 2016 utfördes en MIC-analys av ALS Scandinavia AB på uppdrag av SLU. Analysen visade att blykoncentrationen i jordlagret 2-16 cm var 2590 mg/kg TS och 1160 mg/kg TS i 16-30 cm. Dessa blyhalter överstiger Naturvårdsverkets generella riktvärde för MKM (tabell 1). Enligt Golder (2001) kan det finnas upp till 200 ton blyhagel inom området. Golder undersökte haltvariationen inom området genom att ta stickprover inom delområden som homogeniserades och blandades till samlingsprover. Resultatet påvisade stora variationer (14-126 000 mg/kg TS i jordlagret 0-0,1 m) som antas bero på förekomst av blyhagel. Analyserade blykoncentrationer i jordprover från ytliga jordlager (0-0,1 m) hade aritmetiskt medelvärde 7100 mg/kg TS. Blyhalten analyserades även i siktade jordfraktioner och blyhalten ökade något med ökad kornstorlek, troligtvis orsakat av blyhagel. Prover från djupare jordlager visade att blyhalten minskar gradvis med djupet och generellt sett var blyhalten på 40 cm djup motsvarande referensnivån i området. Blyhagel innehåller ca 0,3 % arsenik och lerduvorna som använts på platsen innehöll PAH, vilket medfört att området även är förorenat av arsenik och PAH. Golder analyserade arsenik och bly i tio stickprover som visade att hög arsenikhalt förekom i prover där också blyhalten var hög. Arsenikhalten översteg Naturvårdsverkets riktvärde för MKM (50 mg/kg TS) i 20 % av proverna. Utredningen ledde till bedömningen att det förekommer hälsorisker för människor som regelbundet vistas på platsen och negativa effekter på djur, växter och mikrober i området. Spridning av bly med grundvatten eller ytavrinning ansågs inte utgöra någon betydande miljörisk för vattenkvaliteten i recipienten Hagbyån. Pågående blyläckage bedömdes dock leda till att den förorenade markvolymen ökar med tiden (Golder Associates AB, 2001).

3 MATERIAL OCH METODER

Lösligheten hos bly i jordprover från de förorenade lokalerna undersöktes genom skakförsök under fem dygn vid olika pH. Jordsuspensioner bereddes i ett ungefärligt intervall -3 och +2 pH-enheter omkring jordarnas naturliga pH. För att undersöka kinetiken i löslighetsreaktionerna för bly utfördes skakförsök under 1, 5 och 32 dygn på jordprover i lösning med naturligt pH och vid ett lågt pH. Ett antal extraktioner utfördes för att kartlägga jordarnas innehåll av vissa aktiva beståndsdelar. Simuleringar av blylöslighet i de aktuella jordarna gjordes med geokemisk modellering i programvaran Visual MINTEQ. Möjliga utfällningar av sekundära blymineral simulerades och olika kombinationer av adsorptionsmodeller undersöktes för att utröna hur lösligheten bäst kunde beskrivas.

3.1 JORDPROVER

Jordkolonner samlades in på de aktuella förorenade platserna under våren och sommaren år 2015. Jorden från Gyttorp överlagrades av ett tunt mårllager som avlägsnades före vidare studier av jordkolonnen. Jordkolonnerna halverades i två skikt och förvarades i kylrum vid 3°C. Jordprover som uttogs för skakförsök och extraktioner homogeniserades och siktades med 2 mm sikt. De fyra jordlagren som undersökts i denna studie - Vintervikens övre (V 0-14) och undre (V 14-29) samt Gyttorps övre (G 2-16) och undre (G 16-30) - illustreras i figur 2.



Figur 2. Foton av jordkolonnerna med måttangivelser för hur jordlagren delades.

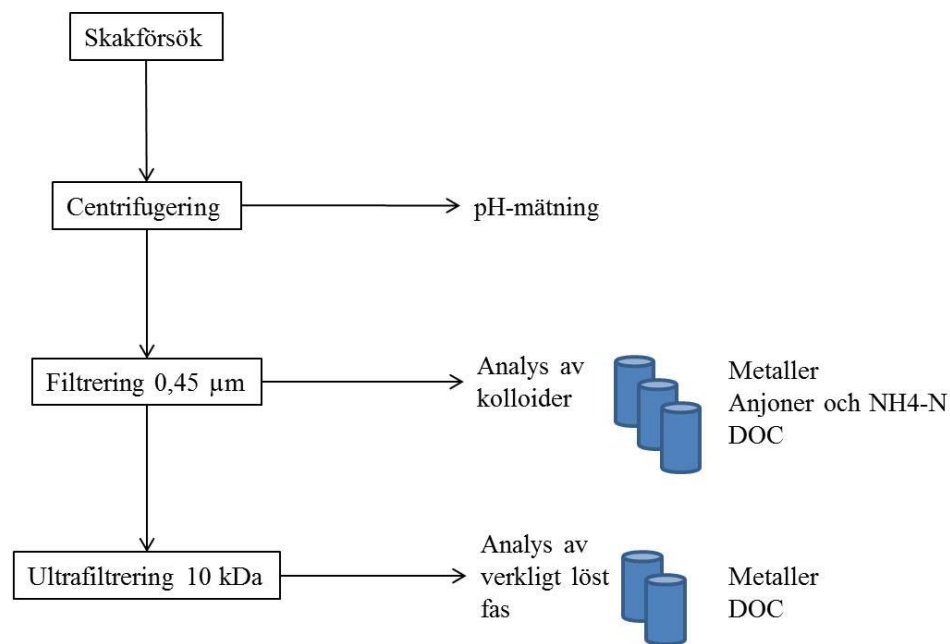
3.2 BLYS LÖSLIGHET OCH REAKTIONSKINETIK

Lösligheten för bly i de undersökta jordproverna och kinetiken i reaktionerna som kontrollerar lösligheten undersöktes genom skakförsök. Skakförsök är en konventionell metod som används för att studera reaktionskinetik och processer inom markkemi (Liu, 1999). Skakförsöken utfördes med fuktig jord vid L/S-kvoten 15 l/kg, vilket motsvarade en L/S-kvot mellan 19 - 22 l/kg TS (lufttorr jord) för de undersökta jordarna. L/S-kvoten (från engelskans "liquid to solid ratio") beskriver förhållandet mellan lösningens volym och jordprovets massa i suspensionerna (Naturvårdsverket, 2006b). Varje jord och jordlager studerades vid sex olika pH. Två replikat

gjordes för varje pH. Provernas pH justerades genom tillsatts av salpetersyra (HNO₃) eller natriumhydroxid (NaOH) för att skapa ett intervall från pH 2,8 till 7. Fuktig jord á 6,667 gram vägdes upp i 120 ml centrifugrör av polypropylen och 79 ml MilliQ-vatten tillsattes. Jonstyrkan justerades genom tillsats av 20 ml 0,05 M NaNO₃, vilket innebar en slutgiltig bakgrundselektrolyt med koncentration 0,01 M NaNO₃. 1 ml syra eller bas med varierande koncentration tillsattes för att justera lösningarnas pH. Lösningarna jämviktades (skakades) i en skakmaskin av typen end-over-end i 1, 5 eller 32 dygn vid 20°C i mörker. Lösningarna som skakades i 32 dagar öppnades en kort stund två gånger per vecka för att undvika att anoxiska förhållanden skulle bildas i centrifugrören och för att lösningarna skulle vara i jämvikt med atmosfärens koldioxidtryck.

Samtliga kärl och provbehållare designades för lösningar som senare skulle analyseras för metallinnehåll diskades i syrabad med 1 % salpetersyra under minst 1 dygn. Behandlingen med syrabad följdes av sköljning med 3 volymer avjonat vatten och lufttorkning i torkskåp, innan användning.

Efter jämviktning förbereddes lösningarna för vidare analys, se schematiskt illustration över tillvägagångssättet i figur 3. Proverna centrifugerades i 2500 rpm under 20 minuter och därefter mättes pH i 2 ml volymprov av varje supernatant. Supernatanten filtrerades sedan med 0,45 µm membranfilter på spruta (PALL Laboratory, Acrodisc® Supor®) och överfördes till behållare för analys av metaller, DOC, fosfat och (vid naturligt pH) flera anjoner samt ammonium-kväve (NH₄-N). I det membranfiltrerade lakvattnet kunde halter kolloider mätas.



Figur 3. Behandlingsschema för lösningar som genomgått skakförsök.

Resterande volym överfördes till centrifugrör med 10 kDa ultrafilter (PALL Laboratory, Macrosep® Advance) och centrifugerades med 2500 rpm i 20 minuter. Den ultrafiltrerade lösningen överfördes sedan till provbehållare för analys av metaller och DOC. I den ultrafiltrerade lösningen uppmättes koncentrationen metaller och DOC i den verkligt lösta fasen.

Cirka 20 ml lösning överfördes till varje provbehållare. Provbehållarna skickades till det externa ackrediterade laboratoriet ALS Scandinavia AB för analys av anjoner och metaller med jonkromatografi (ICP-AES och ICP-SFMS), organiskt kol med IR-spektrofotometer och fosfor med spektrofotometer.

3.3 EXTRAKTIONER

Inför extraktionerna förbereddes jordprover genom att lufttorkas för att avlägsna porvattnet i jordarna. Cirka 50 g fuktig jord från respektive jordlager, med två replikat, vägdes upp i behållare. Jordproverna placerades i ugn och lufttorkades i 40°C under 42 timmar. De torkade jordproverna homogeniserades med mortel och användes i extraktionerna. Samtliga halter som uppmättes i extraktionerna och som skulle användas som indata vid modelleringen omberäknades till den L/S-kvot som användes vid skakförsöken med hjälp av jordarnas respektive torrsubstansfaktor. Torrsubstansfaktorn beräknades enligt

$$f_{ts} = \frac{m_s}{m_s + m_w} \quad (1)$$

Där f_{ts} är torrsubstansfaktorn, m_s är massan fast material efter torkning och m_w är massan fukt som avlägsnats genom torkning.

3.3.1 Geokemiskt aktiv fraktion

Genom denna enstegsextraktion med syra uppskattas den potentiellt geokemiskt tillgängliga mängden metaller som förekommer som katjoner i jorden. Metoden anses ta fram ett representativt värde på mängden metallkatjon som kan lösas i markvattnet eller bli biotillgänglig (Naturvårdsverket, 2006b). Om koncentrationen geokemiskt aktiv fraktion av ett ämne är nära totalkoncentrationen innebär det att större delen av totalhalten borde kunna reagera med marklösningen (Tiberg *et al.*, 2016).

Lufttorkade och homogeniserade jordprover á 1,000 g vägdes upp i syradiskade 40 ml-centrifugrör. Jordproverna blandades med 30 ml 0,1 M HNO₃ och skakades i en end-over-end skakmaskin under 16 timmar vid rumstemperatur i mörker. Därefter centrifugerades lösningen med 2500 rpm i 20 minuter. 20 ml lösning togs upp i spruta och filtrerades genom 0,45 µm membranfilter på spruta (PALL Laboratory, Acrodisc® Supor®). Permeatet överfördes till syradiskade provbehållare. Det externa laboratoriet ALS Scandinavia AB analyserade sedan koncentrationen på de geokemiskt aktiva fraktionerna av katjoner och metaller med jonkromatografi (ICP-AES och ICP-SFMS).

3.3.2 Extraktion av Al och Fe med oxalatlösning

Oxalat-extraktion används för att analysera mängden aluminium (Al) och järn (Fe) som är komplexbundet till markpartiklar (McKeague & Day, 1966). Den mängd järn som extraheras med oxalatlösning kan i många fall helt attribueras till upplöst ferrihydrit (Parfitt & Childs, 1988). Extraktionen ger en uppskattning av mängden reaktiva ytor i jordprover som finns i form av föreningar med aluminium och järn. Oxalatlösningen extraherar ytreaktiv aluminium, såsom aluminium i organiska komplex, mineralen allofan och imogolit (Al₂SiO₃(OH)₄) samt andra icke-kristallina oorganiska faser av aluminium (Gustafsson, 2002).

Tillvägagångssättet följde Gustafssons (2002) metod. Ammoniumoxalat ((NH₄)₂C₂O₄·xH₂O) och oxalisyra (H₂C₂O₄·2H₂O), båda 0,2 M, blandades så att en lösning med pH 3 erhöles. Extraktionen utfördes med jordprover från varje jord och jordlager, med totalt två replikat. 1,00 g lufttorkade jordprover adderades till 100 ml 0,2 M oxalatlösning i 250 ml syradiskade behållare av polyetylen. Behållarna placerades på skakbord och jämviktades i mörker under 4 timmar. Lösningarna hölls i mörker för att förhindra fotokemiskt orsakad upplösning av kristallina Fe-(hydr)oxider, exempelvis magnetit och götit. 30 ml suspension överfördes sedan till ett centrifugrör och centrifugerades med 4000 rpm i 15 minuter. Supernatanten filtrerades med 0,45 µm sprutfiler (PALL Laboratory, Acrodisc® Supor®) och permeatet skickades till det externa laboratoriet ALS Scandinavia AB för analys med jonkromatografi (ICP-AES och ICP-SFMS).

3.3.3 Kolinnehåll och katjonbyteskapacitet

Jordarnas katjonbyteskapacitet (CEC) och innehåll av vissa katjoner (Ca, Na, K, Mg och Mn) analyserades i lufttorkade jordprover vid laboratoriet på Institutionen för Mark och Miljö på SLU. Extraktionen utfördes med ammoniumacetat (NH₄CH₃CO₂). Jordarnas innehåll av total kolhalt, organiskt bundet kol och kolhalt i karbonater analyserades genom Dumas metod för förbränning i en TruMac CN elementaranalysator i lufttorkade jordprover vid Marklaboratoriet, SLU.

3.4 GEOKEMISK MODELLERING

Visual MINTEQ (Gustafsson, 2016) är en geokemisk multiytmodell som används vid beräkningar av exempelvis löslighetsjämvikter, speciering och sorption av ämnen i mark-, yt- och grundvatten. Visual MINTEQ version 3.1 användes i denna studie och programvaran tillhandahålls av Kungliga Tekniska Högskolan för gratis nedladdning. Programvaran användes för att modellera blys löslighet och förekomstform i de aktuella jordlagren vid olika pH-värden i marklösningarna. Den främsta processen som styr metallers beteende i mark är adsorption, som sker genom jonbyte eller ytkomplexbildning. Adsorptionsmodeller, särskilt för ytkomplexbildning till oxider och humusämnen, är därför mycket viktiga verktyg vid geokemisk modellering av ett ämnes löslighet (Naturvårdsverket, 2006b). Ett antal modeller som beskriver ytkomplexbindning till oxidtytor och organiskt material har integrerats i Visual MINTEQ.

Ytkomplexmodellen för komplexbindning till hydroxider som användes i denna studie var den så kallade tre-plansmodellen Ferrih-CDM (Tiberg *et al.*, 2013), som baseras på CD-MUSIC modellen (Hiemstra & Van Riemsdijk, 2009). Modellen är framtagen för att beskriva adsorption till järnhydroxiden ferrihydrit. Eftersom det inte finns någon framtagen modell för adsorption till aluminiumhydroxider användes Ferrih-CDM även för adsorption till dessa. Ferrihydrit har i modellen givits specifika ytarean 650 m² g⁻¹ och laddningsdensiteten 7,8 ytplatser per nm². Det har visats att järn(hydr)oxidytan har heterogen affinitet för att bilda ytkomplex med bly (Gustafsson *et al.*, 2011). Detta modelleras genom att ytan antas bestå av tre typer av möjliga komplexbildande ytplatser med olika adsorptionskonstanter. Majoriteten av ytan, 99 %, ges en generell standardaffinitet (lägst adsorptionskonstant) medan 0,9 % och 0,1 % av ytplatserna ges en högre respektive allra högst affinitet för bly (Tiberg *et al.*, 2013).

Katjonsorption till organiskt material kan beskrivas med exempelvis Model V och VI, WHAM, WinHumicV och NICA-Donnan (Gustafsson & van Schaik, 2003; (Naturvårdsverket, 2006b). I denna studie beskrevs komplexbildning till organiskt material genom Stockholm Humic Model (SHM) (Gustafsson, 2001) som är en utveckling från WHAM och tar hänsyn till både lösta och fasta faser av humusämnen. Det är en diskret-ligand modell (Gustafsson *et al.*, 2003). Den är baserad på en 1-pK Basic Stern-modell och jämviktsuttrycket



för ytkomplexbildning, där K_i är en jämviktskonstant med en elektrostatisk korrektionsterm (Naturvårdsverket, 2007). Humusämnena (R) antas ha åtta typer av bindningsplatser, där hälften representerar karboxylgrupper och hälften fenolgrupper, med olika syrabasegenskaper. Karboxylgrupper är starkare syror än fenolgrupper och storleksfördelningen mellan karboxyl- och fenolgrupper är olika på humus- och fulvosyror (Gustafsson, 2001; Lumsdon, 2004). Metalljonerna kan bindas som monodentat- eller bidentatkomplex (Gustafsson, 2001), vilket innebär att jonen binds till en respektive två ytladdningar på humusämnena, eller elektrostatiskt (Gustafsson *et al.*, 2011). Heterogen affinitet för bly kan beskrivas genom ett tillägg av en extra typ av ytladdningar på de fasta humusämnena (Gustafsson *et al.*, 2011). Dessa ytladdningar på fasta humussyror designeras för specifik ytkomplexbindning till bly, och ytkomplexen som bildas är starkare än andra som bildas mellan bly och humusämnen. Funktionen får särskild stor effekt vid låg totalhalt bly och lågt pH, eftersom den har starkare motståndskraft mot lösgörande mekanismer i den modellerade marklösningen. Mekanismen kan vara ett uttryck för att det finns något organiskt material i jordar med annorlunda egenskaper än humusämnen som adsorberar bly väldigt starkt (Gustafsson *et al.*, 2011).

I modellen antas löst organiskt material (DOM) i markvatten vara 100 % fulvosyror och fast organiskt material (SOM) antas bestå till 50 % av fulvosyror (FA) och 50 % humussyror (HA) (Tiberg *et al.*, 2016). Halten SOM som används i modellen är andelen som antas vara aktivt organiskt material (OM) (Lofts *et al.*, 2001), alltså den andel som antas vara humus- eller fulvosyror och som därmed deltar i adsorptionsreaktioner. Med befintliga extraktionsmetoder uppskattas halten aktivt OM endast approximativt (Gustafsson & van Schaik, 2003) och det är därför brukligt att passa (optimera) modellparametern för mängden aktivt OM till uppmätta data (Lofts *et al.*, 2001). Organiskt material antas innehålla 50 vikt-% kol (C) och totalhalten organiskt material (TOM) beräknas därmed genom att dubblera den uppmätta halten organiskt bundet C. Den aktiva andelen av fast organiskt material väljs därefter till 50 % av TOM eller optimeras utifrån experimentella data, medan det lösta anses vara 100 % aktivt.

3.4.1 Modelluppsättning och indata

I den geokemiska modelleringen användes ett antal varianter av modellsammansättningar i Visual MINTEQ. Modelleringar utfördes med endast en verksam sorptionsmodell, SHM eller Ferri-CDM, och med båda sorptionsmodellerna verksamma samtidigt, för att undersöka modellernas betydelse för blys löslighet.

SHM tar hänsyn till blys adsorption till löst och fast organiskt material, där det fasta organiska materialet kan ha heterogen affinitet för bly. I enlighet med Gustafsson *et al.* (2011), antogs en

mängd motsvarande 0,2 % av de totala ytladdningarna på de fasta fulvo- och humussyrorna ha högre affinitet än resterande mängd. Modellering utan denna funktion gav överskattad löslighet för bly.

Dessutom undersöktes två halter aktivt fast organiskt material, 50 % och 75 %, av totalhalten fast organiskt material. Samtliga varianter modellerades med temperaturen 20 °C, pH fixerat vid de värden som uppmättes i skakförsöken och lufttrycket 1 atm (partialtryck för koldioxid var 0,00038 atm). Ferrihydrit (Ferrihydrite (aged)) samt aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$ (soil)) angavs som möjliga fasta faser (possible solid phase) vilket innebär att dessa mineral fälls ut i den modellerade marklösningen om koncentrationen av de ingående jonerna blir tillräckligt hög (mättnadsindex $\text{SI} > 0$). Koncentrationerna för jonerna Al^{3+} , Fe^{3+} , PO_4^{3-} , Cl^- och SO_4^{3-} som användes i modelleringen hade mätts upp vid skakförsöken (katjonerna från $< 10\text{kDa}$ -fraktionen och anjonerna från $< 0,45 \mu\text{m}$ -fraktionen) och angavs som fixerade lösta halter (total dissolved***).

Genom att observera mättnadsindexet för några vanliga blymineral undersöktes om blylösighet verkar styras av någon fast fas. Mättnadsindexet undersöktes för plumbogummit ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), lithargit ($\alpha\text{-PbO}$), massicot ($\beta\text{-PbO}$), hydrocerrusit ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), cerrusit (PbCO_3), hydroxylpyromorfit ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), kloropyromorfit (soil) ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) och anglesit (PbSO_4). Primärt utfördes modelleringar utan att blymineralen tilläts falla ut och mättnadsindexet kontrollerades i modellresultaten. Det blymineral som sågs få ett mättnadsindex $\text{SI} > 0$ tilläts sedan falla ut i påföljande modelleringar genom att anges som möjlig fast fas.

Järn(hydr)oxidernas bidrag till Ferrih-CDM baserades på analysresultatet för Fe från oxalatextraktionen omräknat till det jord:vätske-förhållande som använts vid skakförsöken och med hjälp av ferrihydrits molvikt 89 g/mol (Tiberg *et al.*, 2013). Järn(hydr)oxider antogs vara stabila vid det undersökta pH-spektrumet, vilket styrktes av att halten löst Fe som uppmättes vid skakförsöken var låg. Jordens innehåll av $\text{Al}(\text{OH})_3$ kan, tillsammans med järn(hydr)oxid, ingå i mängden oxidtytor som utnyttjas i Ferrih-CDM. Komponenter $\text{Al}(\text{OH})_3$ bidrag som adsorbent antas dock variera eftersom dess löslighet ökar vid lågt pH. Mängden $\text{Al}(\text{OH})_3$ i fast fas varierar därmed med pH och suspensionens sammansättning. För att anpassa mängden oxidtytor till detta utfördes en modellkörning med den totala halt Al som uppmätts vid oxalatextraktionen (omräknat till skakförsökens jord:vätske-förhållande), mineralet $\text{Al}(\text{OH})_3$ (soil) som möjlig fast fas och endast järn(hydr)oxidmängden i Ferrih-CDM. Den mängd $\text{Al}(\text{OH})_3$ som fälldes ut vid varje pH enligt Visual MINTEQ omberäknades från mol/l till g/l med hjälp av molekylvikten 87 g/mol. Koncentrationen adderades sedan till mängden oxidtytor i Ferrih-CDM, och den resulterande mängden oxidtytor användes vid påföljande modelleringar.

Den geokemiskt aktiva fraktionen bly som bestämts vid extraktion (avsnitt 3.3.1), omräknat till det jord:vätske-förhållande som rådde under skakförsöken, användes som indata för totalhalten bly. Koncentrationen Na^+ och NO_3^- beräknades utifrån adderade halter NaNO_3 , NaOH och HNO_3 vid skakförsöken. Jordarnas bidrag av Na^+ som bestämts i CEC-extraktionen lades till i koncentrationen Na^+ som användes som indata. Från CEC-extraktionen hämtades även koncentrationen Ca^+ och Mg^{2+} . Den lösta koncentrationen K^+ som uppmättes i de jämviktade jordsuspensionerna med pH 2,8 användes som totalhalt K^+ (Gustafsson *et al.*, 2003).

Koncentrationen löst organiskt kol (DOC) hämtades från den analyserade halten i < 0,45 µm-fraktionen (Wang & Benoit, 1996) från skakförsöken, och varierade därmed med pH och jordlager. Koncentrationen löst Al och Fe angavs i modellen som den halt som uppmätts i < 10 kDa-fraktionen vid skakförsöken. Då suspensionen har filtrerats genom ultrafilter (10 kDa) avskiljs kolloider med Al och Fe. Modellen klassificerar dessa kolloider som utfälld fast fas och koncentrationen i permeatet från ultrafiltreringen ska motsvara den verkligt lösta fasen. En sammanställning av samtliga inkluderade komponenter i modelleringen kan ses i tabell 2.

Lermineralens bindning av bly modellerades inte eftersom de endast adsorberar bly svagt och deras bidrag till bindning av bly har visats vara försumbar (Cancès *et al.*, 2003; Naturvårdsverket, 2007; Khai *et al.*, 2008).

Tabell 2. Sammanställning av indata

Komponent	Enhet	Källa	Modellangivelse
pH	-	Skakförsök, medel av replikat	
Na⁺	mM	Tillsatt NaNO ₃ och NaOH, CEC-extraktion	Total halt
NO³⁻	mM	Tillsatt NaNO ₃ och HNO ₃	Total halt
Ca⁺	mM	CEC-extraktion	Total halt
Mg²⁺	mM	CEC-extraktion	Total halt
K⁺	mM	Skakförsök pH 2,8, 10kDa-fraktion, medel av replikat	Total halt
Fe³⁺	mM	Skakförsök, pH-beroende, 10 kDa-fraktion, medel av replikat	Löst halt
Al³⁺	mM	Skakförsök, pH-beroende, 10 kDa-fraktion, medel av replikat	Löst halt
Cl⁻	mM	Skakförsök, naturligt pH, 0,45 µm-fraktion, medel av replikat	Löst halt
SO₄²⁻	mM	Skakförsök, naturligt pH, 0,45 µm-fraktion, medel av replikat	Löst halt
PO₄³⁻	mM	Skakförsök, pH-beroende, 0,45 µm-fraktion, medel av replikat	Löst halt
Pb²⁺	mM	Extraktion för geokemiskt aktiva fraktionen	Total halt
DOC (FA)	mg/l	Skakförsök, pH-beroende, 0,45 µm-fraktion, medel av replikat	SHM
SOM (FA & HA)	g/l	Extraktion för organiskt kol %	SHM
SOM med hög affinitet	mmol/l	Extraktion för organiskt kol %, motsvarande 0,2 % av laddningarna på SOM	SHM
Ferrihydrit	g/l	Fe från oxalatextraktion, medel av replikat; Al från den modellerade halten	Ferrih-CDM

3.4.2 Modellutvärdering

Den uppmätta logaritmerade halten verkligt löst bly och modellerade halten löst bly jämfördes genom det statistiska värdet RMSE (root-mean square error), även kallad medelkvadrat-differensen. Om $RMSE < 0,1$ anses en mycket bra passning ha uppnåtts (Gustafsson & van Schaik, 2003). Samtliga modellresultat prövades genom utvärdering av RMSE-värdet och visuellt mot de uppmätta blyhalterna från skakförsöken.

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\log c_m - \log c_e)^2 / n} \quad (3)$$

Där c_m är modellerad koncentration, c_e är experimentell koncentration och n är antalet jordprover i serien.

4 RESULTAT

Jordproverna som undersöktes från Vinterviken och Gyttorp hade måttlig respektive låg organisk kolhalt och naturligt pH 5-6 (tabell 3). Jordarnas innehåll av Fe och Al i reaktiva markpartiklar kan ses i tabell 3.

Tabell 3. Jordprovernas organiskt bundna kolhalt och naturliga pH

	Org-C (vikt-%) ^a	Naturligt pH ^b	Fe (mg/g TS) ^c	Al (mg/g TS) ^c
V 0-14	5,37	5,4	3,35	1,87
V 14-29	3,81	5,5	3,07	1,89
G 2-16	2,25	5,2	2,77	1,81
G 16-30	1,47	5,7	2,82	1,83

- Marklaboratoriet, Inst för mark och miljö, SLU.
- Medelvärden från skakförsök.
- Oxalat-extraherbar mängd.

4.1 REAKTIONSKINETIK

Skakförsök med varierande längd – 1, 5 och 32 dygn – utfördes för att undersöka vilken reaktionstid som krävs för att halten verkligt löst bly ska uppnå jämvikt. Även utvecklingen av jordsuspensionernas pH under skakförsöken observerades. I jordsuspensionerna med lågt pH sågs pH-värdet öka med cirka 0,4 respektive 0,2 enheter mellan 1 dygns och 32 dygns-skakförsöken. Lösningarna med naturligt pH uppvisade ingen trend i pH-förändring mot skakförsöks längd (bilaga A).

I tabell 4 visas uppmätta blyhalter från skakförsök med varierande längd som gjordes med två replikat. Resultaten antyder att jämvikt har uppnåtts inom 5 dygn. I suspensioner med jordprover från Vinterviken observerades en svag ökning av blyhalterna då skakförsöken förlängdes. Likartad utveckling observerades i både övre och undre jordlagret. Vid lågt pH var blyhalten cirka 15 % högre i jordsuspensionen som skakats i 32 dygn jämfört med 1 dygn. Vid naturligt pH ungefär dubblerades blyhalten i jordsuspensionen som skakats i 32 dygn jämfört med 1 dygn.

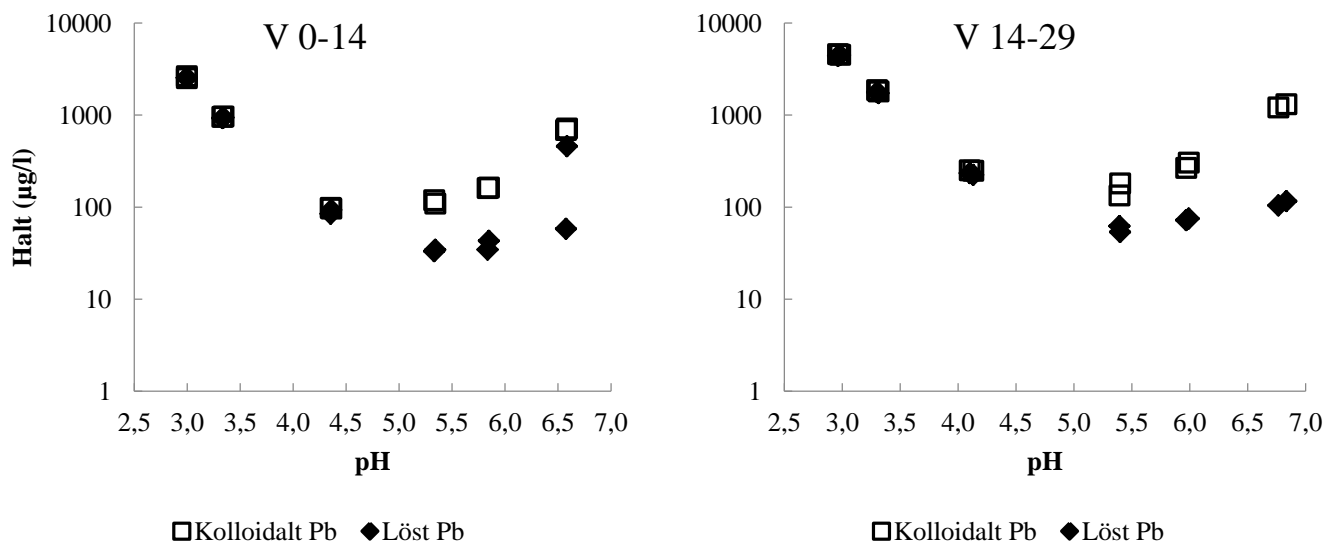
De uppmätta blyhalterna i suspensioner med jordprover från Gyttorp följde ingen tydlig trend. Den lösta blyhalten ökar inte med ökad längd på skakningen. Jordsuspensionerna som skakats i 5 dygn innehöll lägre eller oförändrade halt verkligt löst bly, jämfört med de halter som fastställdes efter 1 dygn. De jordsuspensioner som skakats i 1 och 32 dygn innehöll hög koncentration löst bly.

Tabell 4. Uppmätta halter verkligt lösta blyföreningar (<10 kDa) efter skakförsök med längd 1, 5 och 32 dagar i surgjorda lösningarna med pH 2,8 samt i lösningar med jordarnas naturliga pH.

Tid (Dagar)	V 0-14		V 14-29		G 2-16		G 16-30	
	pH 2,8 (µg/l)	nat pH (µg/l)	pH 2,8 (µg/l)	nat pH (µg/l)	pH 2,8 (µg/l)	nat pH (µg/l)	pH 2,8 (µg/l)	nat pH (µg/l)
1	2 370	24,2	4 280	40,1	68 800	739	31 200	172
1	2 460	25,9	4 410	42,2	69 100	1 000	34 900	241
5	2 540	33,1	4 380	53,5	58 200	612	30 700	184
5	2 540	34,4	4 490	62,0	63 500	739	31 500	185
32	2 740	45,9	4 540	77,0	60 800	1 080	33 300	293
32	2 930	49,5	4 550	82,3	62 700	1 110	39 000	447

4.2 PH-BEROENDE LÖSLIGHET

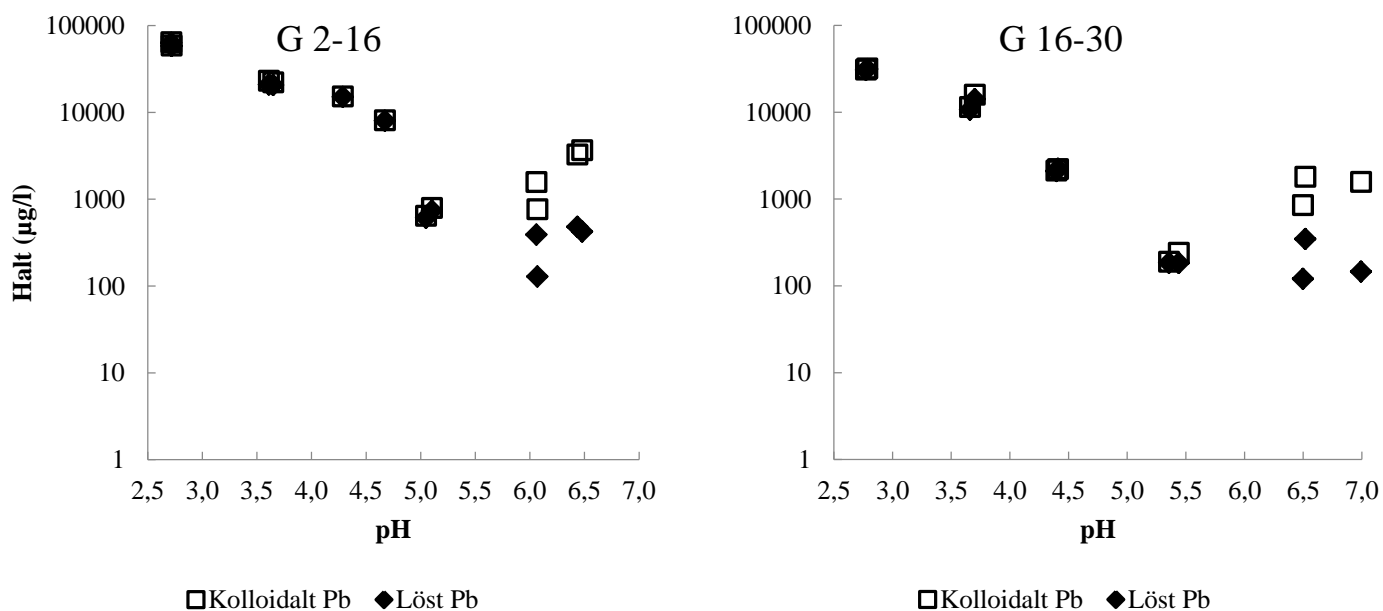
I figur 4 visas resultaten från skakförsök (fem dygn) för jordprover från Vinterviken. Blylöslighet är starkt pH-beroende. Vid låga pH-värden finns en stor koncentration bly i den verkligt lösta fasen, som detekteras i filtratet < 10 kDa. Koncentrationen verkligt löst bly uppmättes till cirka 2500 µg/l i det övre och cirka 4500 µg/l i det undre marklagret vid det lägsta pH-värdet. Vid pH > 4 minskar koncentrationen bly i båda fraktionerna, för att nå ett minimum vid naturligt pH 5,3 och 5,4 för övre respektive undre lagret. Den lägsta halten som uppmättes i det övre jordlagret var 34,40 µg/l och i det undre jordlagret uppmättes som lägst 53,50 µg/l.



Figur 4. Blylöslighet i Vintervikens övre (V 0-14) och undre (V 14-29) lager mot pH.

Resultaten visade att koncentrationen bly bundet till kolloider ökar då pH överstiger det naturliga värdet. Även koncentrationen verkligt löst bly ökar vid stigande pH, men i mindre utsträckning. Skillnaden i blykoncentration mellan de två fraktionerna stödjer tidigare forskning som visat att blykomplex på kolloidtytor bildas vid dessa pH värden.

Resultaten från skakförsök (fem dagar) för jordprover från Gyttorp (figur 5), uppvisade samma trend som de analyserade koncentrationerna i Vintervikens jordprover. De höga koncentrationerna är en reflektion på den höga totala föroreningshalten vid skjutbaneområdet i Gyttorp. Koncentrationen verkligt löst bly var 63 500 µg/l i det övre och 30 700 µg/l i det undre marklagret då pH sänktes till cirka pH 2,8. Vid de naturliga pH-värdena, pH 5 och 5,3 för det övre respektive undre jordlagret, når den lösta koncentrationen sitt minimum. Vid mer basiska pH-värden ses en högre koncentration bly bundet till kolloider än den uppmätta koncentrationen verkligt löst bly. Detta tyder på att en ökande andel bly mobiliseras med kolloider vid dessa pH-värden, även i jordproverna från Gyttorp.



Figur 5. Blys löslighet i Gyttorps övre (G 2-16) och undre (G 16-30) lager mot pH.

I tre av fyra jordar (V 14-29, G 2-16 och G 16-30) ökade även halten DOC i kolloidala storleksfraktionen vid naturligt och högre pH (bilaga B, figur 13 och 14). I samtliga jordar steg även koncentrationerna Fe och Al i kolloida fraktionen vid naturligt och högre pH (bilaga B, figur 15 och 16). Den högre halten bly i kolloidfas som även uppmättes vid dessa pH-värden (figur 4 och 5) kan vara ytkomplexbundet till kolloider bestående av ovan nämnda komponenter.

4.3 GEOKEMISK MODELLERING

Vid den geokemiska modelleringen av blys löslighet i jordsuspensionerna användes ett antal varianter av modellsammansättningar och parametrar i Visual MINTEQ. Sorptionsprocesserna beskrevs antingen med endast en adsorptionsmodell, SHM respektive Ferri-CDM, eller med båda modellerna aktiverade samtidigt. Halten aktivt organiskt material testades med 50 % och 75 % av totalhalten fast organiskt material (OM).

Modellsammansättningarnas sorbentsystem och dess RMSE visas i tabell 5. Mätdata beskrevs bäst med de modeller som använde den högre kvoten aktivt organiskt material, både då endast

SHM och då både SHM och Ferrih-CDM användes. Modellsammansättningarna med både SHM och CDM hade i de flesta fall en något bättre passning än singelsorbentsystemen. För V 0-14 beräknades två RMSE. Ett RMSE inkluderade samtliga replikat medan det andra beräknades utan det avvikande analysresultatet 458 µg/l som uppmättes vid pH 6,58 i det övre lagret då replikatet innehöll blyhalten 58 µg/l. Det RMSE som erhöles ifall det avvikande replikatets värde vid pH 6,8 uteslöts, visas inom parentes i tabell 5. Bäst passning uppnåddes med CDM+SHM75 om replikatet uteslöts, medan SHM75 gav bäst RMSE om det inkluderades.

Tabell 5. Sammanfattning av modellsammansättningar och jämförelse av modellernas RMSE för de undersökta jordproverna. Bäst RMSE har markerats med fet stil. n=6 för samtliga jordlager. Om ett avvikande replikat utesluts erhålls de RMSE som visas i parentes.

Sorbentmodell	Aktivt OM	V 0-14	V 14-29	G 2-16	G 16-30
CDM	0 %	0,956	1,037	0,715	1,084
SHM	50 %	0,456 (0,457)	0,555	0,415	0,482
SHM	75 %	0,346 (0,237)	0,346	0,273	0,310
CDM+SHM	50 %	0,418 (0,293)	0,371	0,252	0,203
CDM+SHM	75 %	0,423 (0,221)	0,281	0,236	0,210

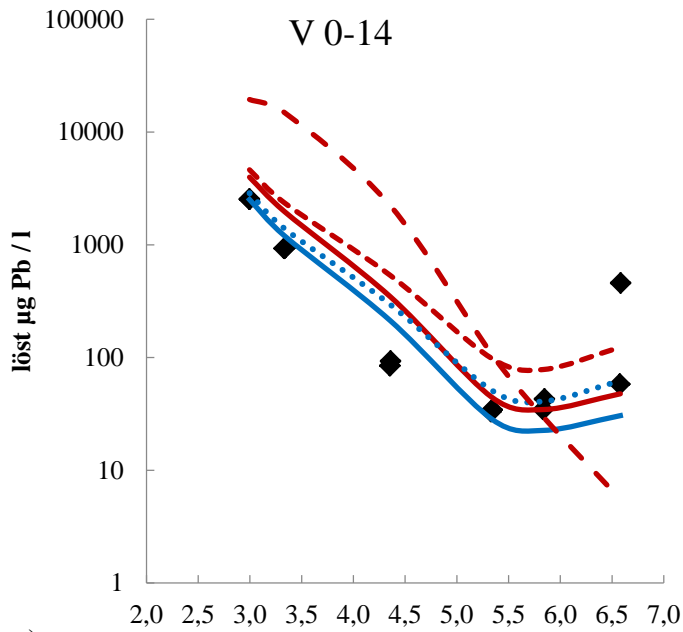
4.3.1 Verkligt löst bly

I figur 6 ses resultaten av simulerade och uppmätta blyhalter för Vintervikens övre och undre lager samt Gyttorps övre och undre lager. De erhållna modellresultaten jämförs med motsvarande halter som uppmättes vid skakförsöken.

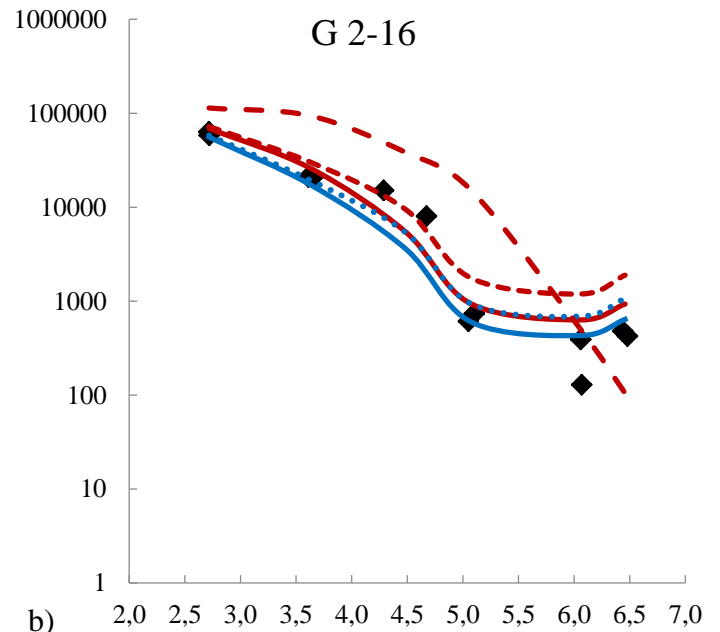
Modelleringen med endast ytkomplexmodellen för adsorption till hydroxider (CDM) kunde inte förutsäga utseendet på blylösighetskurva. Vid lågt pH överskattas lösligheten och vid pH över naturligt pH underskattas lösligheten i samtliga jordar. Modellen med endast den organiska komplexmodellen med 50 % aktivt OM (SHM50) överskattade blylösighet för samtliga modellerade fall. Av de varianter där endast en sorptionsmodell används uppnås den bästa passningen med SHM och 75 % aktivt OM (SHM75), vilket även RMSE-värdena visade (tabell 5), lösligheten överskattas dock vid vissa pH-värden.

Då båda sorptionsmodellerna används i modelleringen kan blylösighet förutsägas väl. Modellsammansättningen med CDM och SHM med 75 % aktivt SOM (CDM+SHM75) ger generellt en bra passning av lösligheten vid lågt pH. Modellen underskattar lösligheten vid pH över jordarnas naturliga pH i Vinterviken och till viss del i Gyttorp. Sammansättningen med CDM och SHM med 50 % aktivt SOM (CDM+SHM50) överskattar lösligheten något vid lågt pH för Vinterviken, men ger en bra passning för Gyttorp. Vid jordarnas naturliga och mer basiska pH ger CDM+SHM50 generellt en bra passning.

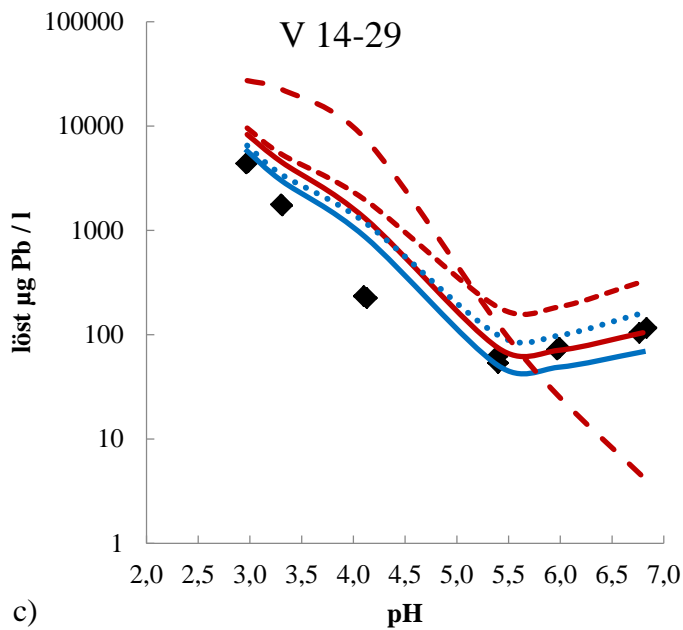
Ingen modellsammansättning följer blylösighet kring pH 4,2 i jordproverna från Vinterviken, utan lösligheten överskattas av modellerna vid detta pH. Modellresultaten kring pH 4 - 4,5 stämde bättre för jordproverna från Gyttorp. Vid skakförsöken med jordprover från Gyttorp uppmättes en relativt hög löslighet vid detta pH, vilket även modellerna förutsäger.



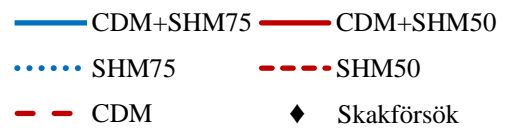
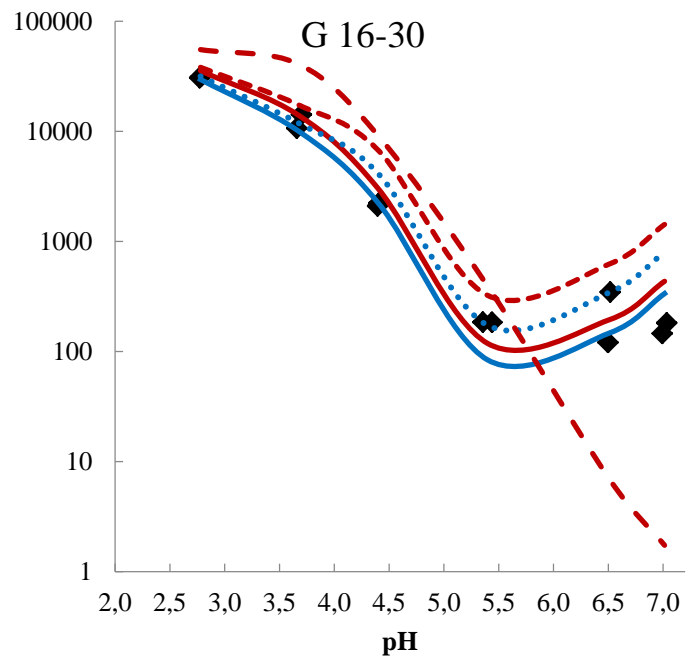
a)



b)



c)



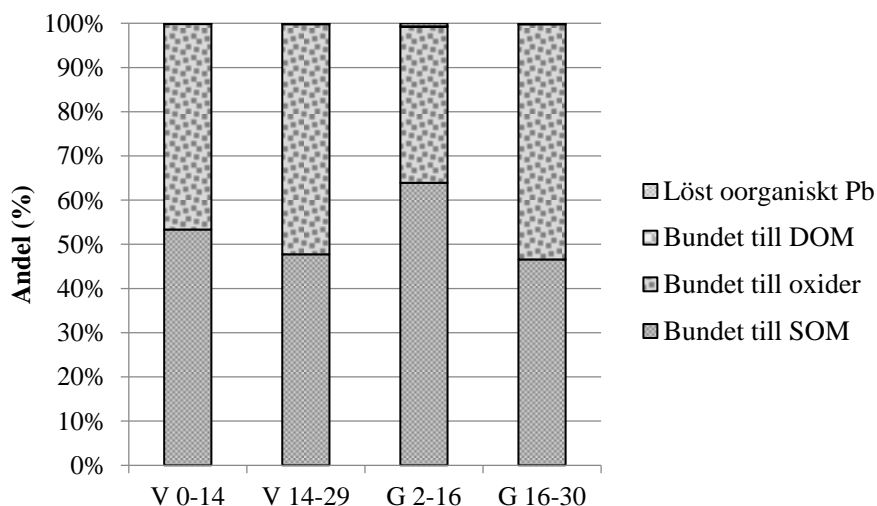
Figur 6. Modellerade lösta blyhalter (linjer) jämförs med uppmätta halter vid 5 dygns-skakförsök med replikat (svarta symboler). Lodrät axel visar logaritmen av löst blykoncentration ($\mu\text{g/l}$) och vertikala axeln visar jordsuspensionens pH. a) Vintervikens övre lager; b) Gyttorps övre lager; c) Vintervikens undre lager; d) Gyttorps undre lager.

4.3.2 Förekomstform

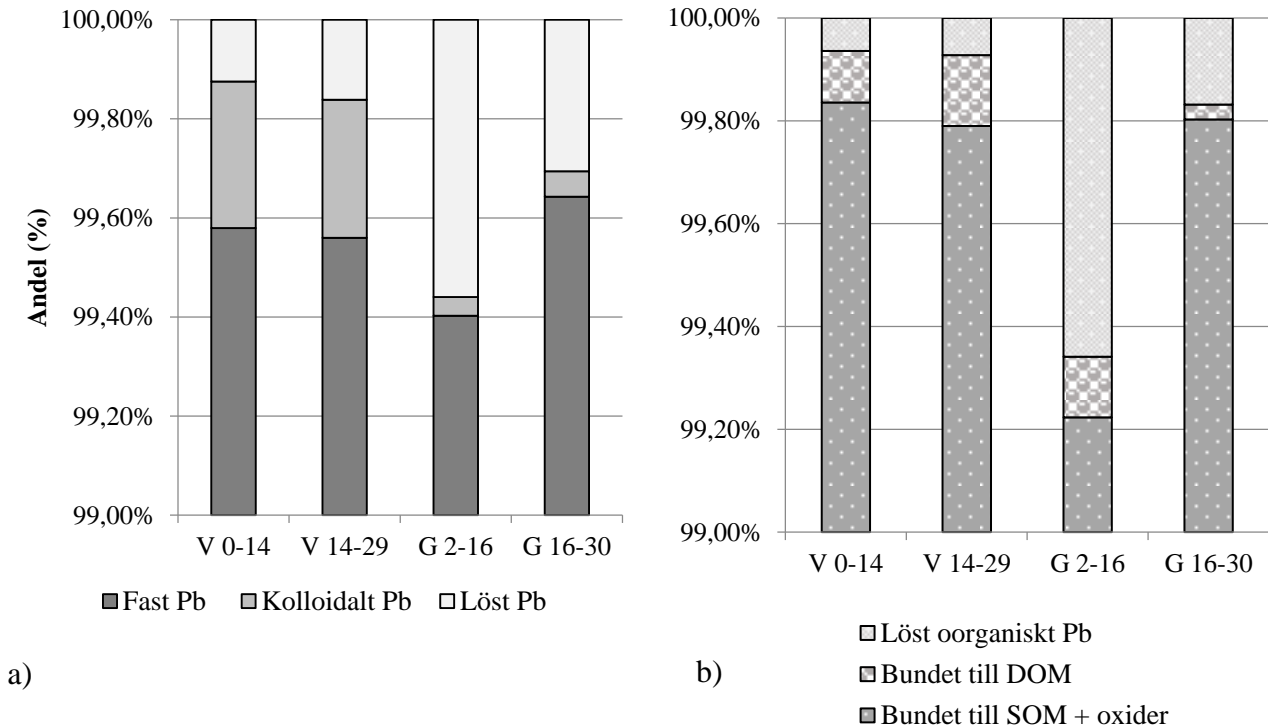
Den geokemiskt aktiva blymängdens förekomstform undersöktes genom modellering med CDM+SHM75 vid naturligt, ett lågt och ett högt pH. Bindning av den geokemiskt aktiva blymängden skedde i ungefär lika stor utsträckning till fast organiskt material (SOM) och oxider, vid jordprovernas naturliga pH (figur 7). Enligt modellresultatet för de övre jordlagren, V 0-14 och G 2-16, var drygt 50 % respektive 60 % av blymängden bundet till SOM, och resterande mängd bundet till främst oxider och en mindre andel i löst fas. I de undre jordlagren, V 14-29 och G 16-30, var drygt 50 % bundet till oxider. Mindre än 1 % var i löst oorganisk fas eller bundet till löst organiskt material (DOM), vilket kan ses närmare i figur 8b.

I figur 8a visas de blyhalter som uppmättes i verkligt löst fas och kolloidfraktionen efter 5 dygns skakförsök vid jordlagrenas respektive naturliga pH. Bly adsorberat till fasta partiklar beräknades som skillnaden mellan den geokemiskt aktiva blymängden i jordproverna och de kolloidala samt verkligt lösta blyhalterna som uppmättes vid skakförsöken. I lösningarna med jordprover från Vinterviken var cirka 0,4 % av blymängden i filtratet < 0,45 µm, alltså mobiliserat med kolloider och i verkligt lösta fasen. Den övervägande andelen var mobiliserad med kolloider. De uppmätta halterna var cirka 115 µg/l i V 0-14 och 160 µg/l i V 14-29. I jordsuspensioner med G 2-16 var cirka 0,6 %, motsvarande cirka 720 µg/l, i kolloidfraktion och verkligt löst fas. I jordsuspensioner med G 16-30 var cirka 0,4 %, motsvarande cirka 215 µg/l, i kolloidfraktion och verkligt löst fas. Övervägande mängd i verkligt löst fas i båda fallen.

I figur 8b visas den modellerade blyfördelningen vid naturligt pH. Löst oorganiskt bly och bly bundet till DOM, ska tillsammans motsvara den från skakförsöken uppmätta koncentrationen verkligt löst bly. För V 0-14, V 14-29 och G 16-30 stämmer den modellerade lösta halten bly relativt väl överens med den uppmätta verkligt lösta blyhalten vid naturligt pH. För G 2-16 överskattas den verkligt lösta blyhalten med cirka 0,2 %. Bly adsorberat till den fasta fasen modelleras som bundet till oxider eller SOM.

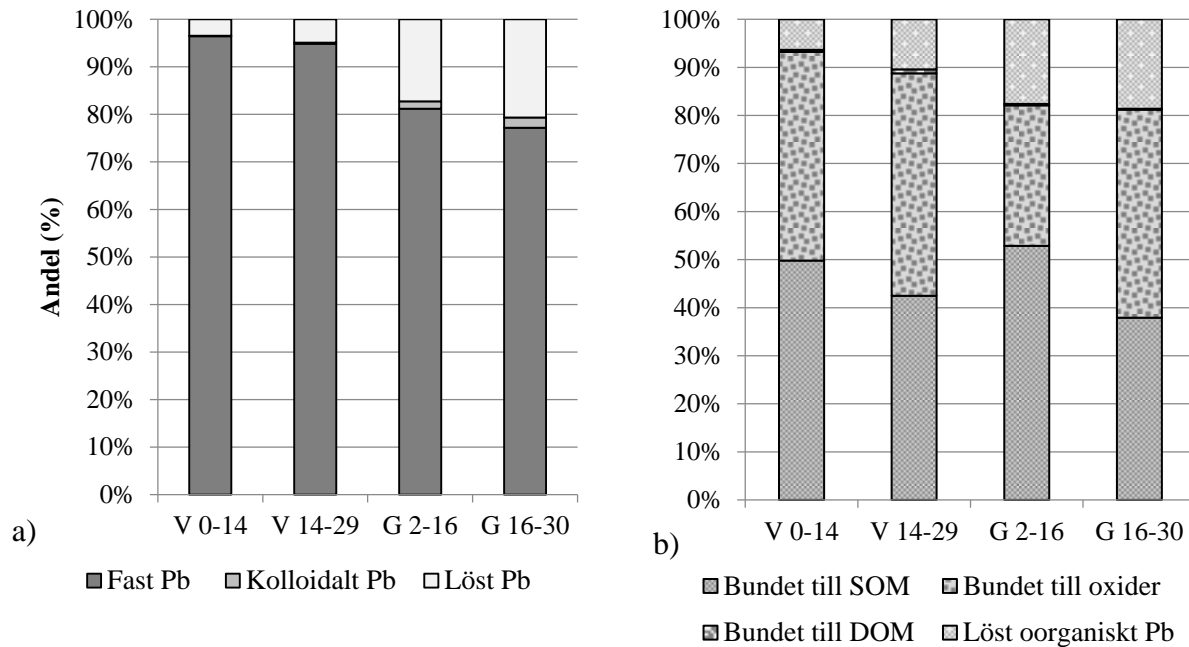


Figur 7. Fördelningen av bly mellan löst oorganisk fas och bundet till DOM, SOM och oxider enligt modellresultaten från CDM+SHM50 vid jordprovernas (V 0-14, V 14-29, G 2-16 och G 16-30) naturliga pH. Cirka 99 % är bundet till SOM eller oxider. Kolloider modelleras som fast fas.



Figur 8. Blyfördelningen i procent (99-100%) enligt a) analyserade halter från 5 dygns-skakförsök vid naturligt pH, samt b) modellresultat med CDM+SHM50 vid naturligt pH. Kolloider modelleras som fast fas.

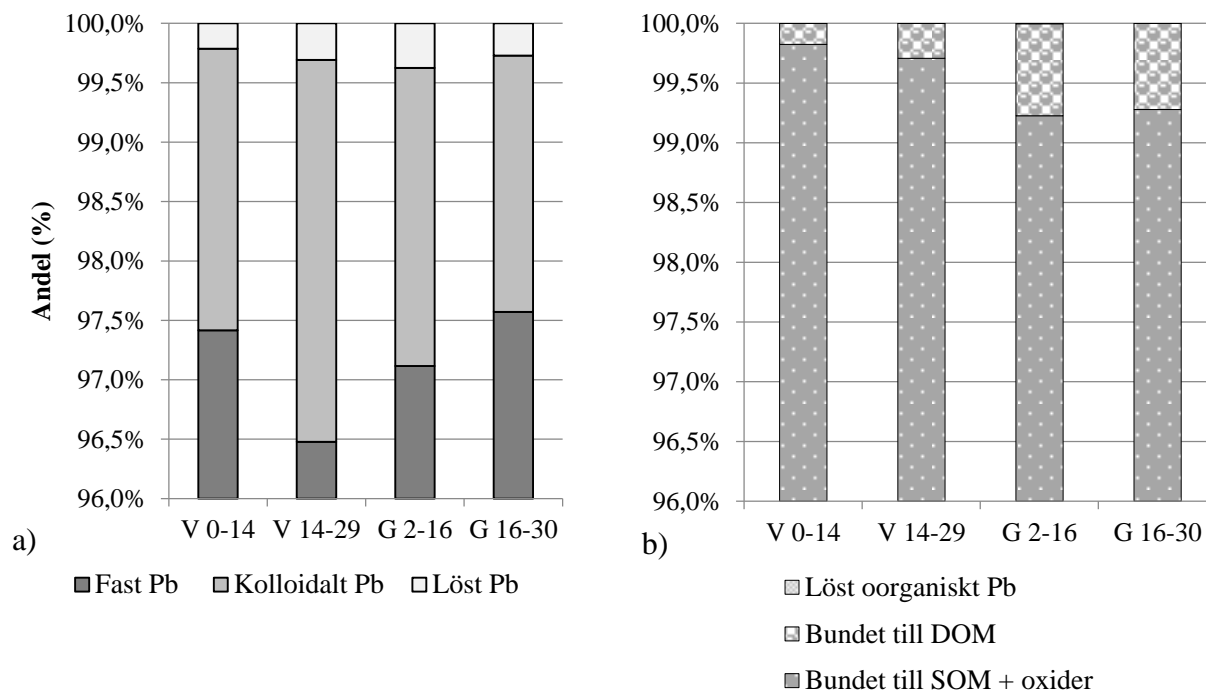
Vid lägre pH ökar blys löslighet. Specieringen av bly vid cirka pH 3,6 enligt uppmätta halter vid skakförsöken visas i figur 9a och enligt modellering med CDM+SHM50 i figur 9b. I jordprover från Gyttoorp uppmättes en mycket liten andel bly i kolloidfasen vid detta pH (figur 5 och figur 9a). Modellen klarade att förutsäga den verkligt lösta halten bly väl vid detta pH för jordprover från Gyttoorp. Den modellerade lösta halten överskattades något jämfört med uppmätta halter verkligt löst bly för jordprover från Vinterviken.



Figur 9. Blyfördelningen i procent (0-100%) vid cirka pH 3,6 i samtliga jordar enligt a) skakförsök och b) CDM+SHM50. Kolloider modelleras som fast fas.

Vid pH-värden som översteg jordarnas naturliga pH ökade mobiliseringen med kolloider enligt resultaten från skakförsöken. Specieringen av bly vid cirka pH 6,8 enligt uppmätta halter vid skakförsöken visas i figur 10a och enligt modelleringen med CDM+SHM50 i figur 10b. De uppmätta halterna verkligt löst bly var knappt 0,5 % och bly bundet till kolloider var 2-3 % i samtliga jordar enligt resultaten från skakförsöken. För Vinterviken kunde modellen förutsäga den lösta blyhalten, medan modellresultatet stämde sämre överens med uppmätt halt för Gytterp. Modellresultaten angav att löst bly var helt adsorberat till DOM och inga lösta oorganiska blyformer förekom vid detta pH.

Vid pH 6,8 adsorberade bly till SOM respektive oxider på liknande sätt som blyfördelningen till fast material vid naturligt pH (figur 7).



Figur 10. Blyfördelningen i procent (notera att 96-100% visas, resterande var fast respektive bundet till SOM+oxider) vid cirka pH 6,8 i samtliga jordar enligt a) skakförsök och b) CDM+SHM50. Ett avvikande replikat har uteslutits från V 0-14.

I bilaga C visas den exakta blyspecieringen enligt modellsammansättningen CDM+SHM50. Modellresultaten visade att löst bly huvudsakligen var i form av lösta oorganiska föreningar, såsom Pb^{2+} , $PbSO_4$ och $PbNO_3^+$, samt en mindre halt bundet till DOM, vid ett lågt pH i marklösningen. Med stigande pH i marklösningen så minskade halten lösta oorganiska föreningar. Vid stigande pH adsorberades bly även till fasta faser i större utsträckning eller mobiliserades istället med DOM. Detta pH-beroende skifte gällde för alla undersökta jordar.

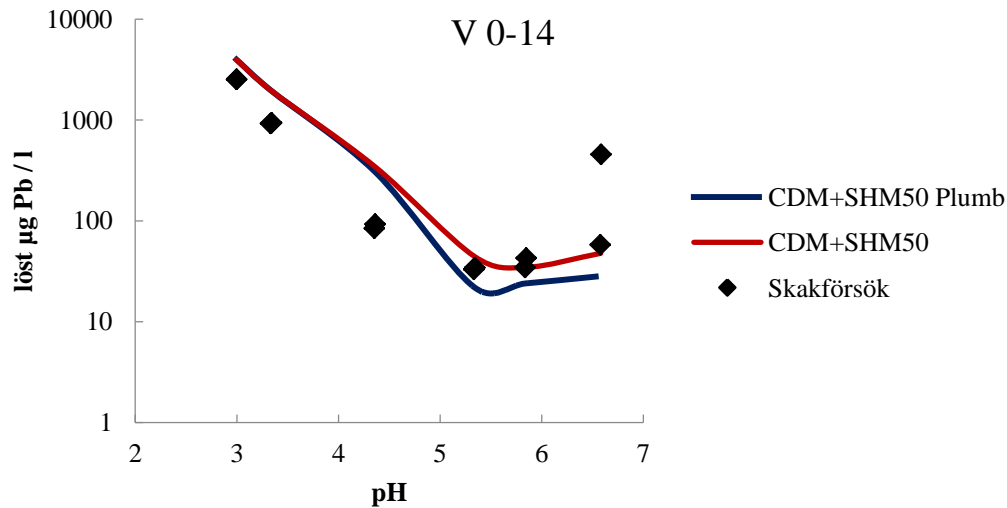
4.3.3 Utfällning av blymineral

Enligt modellresultaten var lösningarna vid jämvikt mättade med avseende på blymineralet plumbogummit ($PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$) vid vissa pH-värden (tabell 6), vilket antyder att plumbogummit kan fällas ut. Ingen av de övriga undersökta blymineralen hade ett mättnadsindex (SI) som indikerade övermättnad i de modellerade lösningarna.

Tabell 6. Vid angivna pH var lösningarna övermättade med avseende på plumbogummit (SI > 0)

	V 0-14	V 14-29	G 2-16	G 16-30
SHM50	pH 4,3-6,6	pH 4,1-6,8	pH 5,1-6,1	-
SHM75	pH 4,3-6,6	pH 4,1-6,8	naturligt pH 5,1	-
CDM+SHM50	pH 4,3-6,6	pH 4,1-6,8	naturligt pH 5,1	-
CDM+SHM75	pH 4,3-6,6	pH 4,1-6,0	-	-

Den lösta blyhalten skulle kunna styras av utfällning av det fasta blymineralet vid dessa pH-värden i marklösningen. Då modelleringar gjordes med plumbogummit som möjlig fast fas uppnåddes inte en bättre passning till data från skakförsöken. Vid de berörda pH-värdena sågs istället att blys löslighet underskattades av modellerna, se exempel med modellvarianten CDM+SHM50 för jordprover från V 0-14 i figur 11. Detta tyder på att den lösta fasen inte styrs av utfällning av plumbogummit eller något annat fast blymineral i de undersökta jordarna.



Figur 11. Blys löslighet i V 0-14 modellerad med utfällning av plumbogummit (CDM+SHM50 Plumb) och utan utfällning (CDM+SHM50), vilket jämförs med motsvarande skakförsökresultat (svarta punkter).

5 DISKUSSION

5.1 SKAKFÖRSÖK

5.1.1 Reaktionskinetik

Resultaten från skakförsöken utförda under 1, 5 och 32 dygn, vid lågt och naturligt pH, gav en bild av kinetiken i reaktionerna som kontrollerar blys löslighet i jordprover från Vinterviken och Gyttoorp. I prover från Vinterviken sågs en mindre ökning i den verkligt lösta blyhalten mot tid. Lösligheten ökade snabbast de första dagarna under skakförsöken och en jämvikt har troligtvis uppnåtts inom 5 dygn. I prover från Gyttoorp ökade inte halten verkligt löst bly med längden på skakförsökens utförandetid. Den lösta blyhalten var i några observationer lägre efter 5 dygns skakning än i ett prov som genomgått 1 dygns skakning. Variationerna berodde troligtvis på heterogenitet i jordprovernas totalhalt bly. Även vid riskbedömningen utförd av Golder (2001) uppmättes stora variationer som kopplades till varierad förekomst av spår av blyhagel i jordproverna (kapitel 2.3.2). Resultaten från Gyttoorps jordprover antyder att reaktionerna som kontrollerar blys löslighet sker inom 5 dygn eller eventuellt inom 1 dygn. Vid undersökningar av förorenad mark eller avfall utförs ibland tvåstegs-skakförsök (SS-EN 12457-3) med total längd 1 dygn, som anses kunna ge en bild av den tillgängliga mängden av oorganiska föroreningar (Naturvårdsverket, 2006b). Vid studier av lösligheten hos bly bör skakförsök utföras på ett konsekvent sätt för att resultaten ska vara jämförbara.

5.1.2 pH-beroende löslighet

Skakförsöken som utfördes under 5 dygn med pH-intervallet 2,8-7 visade att lösligheten är högst vid lågt pH, lägst kring pH 5 och ökar något vid höjt pH. Resultatet tyder på att lösligheten och mobiliteten skulle öka på de förorenade platserna Vinterviken och Gyttoorp om marklösningarna skulle bli försurade. Den verkligt lösta blyhalten var ungefär 70 och 73 gånger högre vid pH 2,8 än vid naturligt pH för Vintervikens övre respektive undre jordlager. Den verkligt lösta blyhalten var 100 och 150 gånger högre vid pH 2,8 än vid naturligt pH för Gyttoorps övre respektive undre lager. Vinterviken innehåller mer organiskt material och mer järn(hydr)oxider än Gyttoorp (tabell 3) och den större mängden adsorberande ytor kan bidra till att den verkligt lösta blyhalten ändras mindre vid sjunkande pH. Khai *et al.* (2008) påvisade samma pH-beroende löslighetskurva för bly i skakförsök utförda under 7 dygn. Den lösta blyhalten var cirka 300 gånger högre vid pH 3 än halten vid deras uppmätta löslighetsminimum (pH 6,5). Den rapporterade blyhalten uppmättes dock i filtratet < 0,2 µm (Khai *et al.*, 2008) vilket innebär att de inkluderade en del av de föreningar som här har klassificerats som kolloider. Resultatet stämmer generellt sett överens med tidigare forskningsresultat som visat att adsorptionen av bly i mark minskar med sjunkande pH (Cancès *et al.*, 2003; Gustafsson *et al.*, 2011).

Blys löslighetsminimum i denna studie visades vara vid cirka pH 5. Klitzke *et al.* (2008) påvisade ett löslighetsminimum vid pH 4 och vid höjt pH ökad lösligheten genom bildning av organiska komplex. Att löslighetsminimumet inträffade vid ett lägre pH berodde troligtvis på att de undersökta jordproverna i studien av Klitzke *et al.* (2008), tagna från ytskiktet av en nedlagd hagelskjutbana på skogsjord, innehöll betydligt högre halt organiskt material. Jordproverna innehöll 20,9 – 24,5 vikt-% Org-C jämfört med 1,47 – 5,37 vikt-% Org-C i denna studie. Fast

organiskt material blir löst i ökande utsträckning vid höjt pH, eftersom fler laddade funktionella grupperna på det fasta organiska materialet blir negativa genom deprotonering och repellerar andra delar av det fasta materialet. De exponerade negativa ytladdningarna kan sedan komplexbinda blyjoner.

5.1.3 Bly bundet till kolloider

De uppmätta blyhalterna i kolloidfraktionen ökade mer än den verkligt lösta blyhalten vid höjt pH, i samtliga jordar. I suspensioner med jordprover från Vinterviken observerades detta vid naturligt pH och högre. I prover från Gytterp blev blyhalten i kolloidfraktionen större först vid höjt pH (pH 6-7). Detta tyder på att bly kan mobiliseras med kolloider från naturligt och högre pH. Vid pH 6,8 var huvuddelen, cirka 80 %, av det lösta blyet mobiliserat med kolloider (figur 10a). Vid pH 7 observerade Klitzke *et al.* (2008) att 70 % av allt löst bly var i kolloidfas. Den ökande andelen bly mobiliserad med kolloider kan härröras till att kolloider bildas i större utsträckning vid höjt pH genom att fasta partiklar dispergeras (Klitzke *et al.*, 2008). Bly kan adsorberas starkt till humusämnen och oxider i både fast och kolloidal fas (Eriksson *et al.*, 2011).

Även koncentrationen DOC, Al och Fe ökade i den kolloidala fraktionen (bilaga B). Detta sågs även i studien av Klitzke *et al.* (2008), som drog slutsatsen att bly är bundet till kolloider bestående av dessa komponenter. Författarna konstaterar att organiska kolloider kan börja bildas från pH 4 och kolloider av hydroxider bildas vid högre pH, samt att kolloidstorleken ökar med höjt pH. Vid marklösningars vanliga pH-värden kan dessutom negativt laddade humusämnen och, övervägande positivt laddade, oxider interagera och bilda kolloidala komplex (Eriksson *et al.*, 2011), vilket eventuellt kan ha skett i skakförsöken vid pH över jordarnas naturliga.

Kolloider är mindre toxiska än den verkligt lösta fasen men förekomsten ökar blyns mobilitet och därmed spridningsrisken från ett förorenat område (Wang & Benoit, 1996). Om kolloiderna transporteras i jordmatrisen till ett område med andra geokemiska förhållanden kan eventuellt ytkomplexen mellan bly och kolloiden brytas och verkligt lösta blyjoner frigöras, vilket innebär ökad toxicitet. Riskbedömningar bör ta hänsyn till bly både i verkligt lösta och i kolloidfasen om riskbedömningen görs för en mark med naturligt pH > 5. Det kan även vara viktigt i ett område som har fått höjt pH genom kalkning eller om det finns mycket hög halt organiskt material (Klitzke *et al.*, 2008).

5.2 MODELLERAD SPECIERING AV BLY

Ett antal modellsammansättningar prövades i Visual MINTEQ för att undersöka hur bäst passning till experimentella data från skakförsöken kunde uppnås. Då det i nuläget inte finns enkla mätmetoder för att bestämma halten OM som deltar i sorption och kemiska reaktioner kan den parametern justeras vid geokemisk modellering mot empiriska data (Lofts *et al.*, 2001; Gustafsson & van Schaik, 2003). Utifrån modellresultaten kunde det observeras att blyns löslighet påverkades i hög grad av närvaron av humusämnen, vilka simulerades med sorptionsmodellen SHM. När endast SHM var aktiverad och den höga halten (75 %) aktivt OM användes, kunde blyns löslighetskurva förutsägas relativt väl (figur 6). Resultaten från oxalat-extraktionen av Fe och Al visade dock att det finns reaktiva Fe- och Al(hydr)oxider ytor i båda jordarna (tabell 3) (Parfitt & Childs, 1988; Gustafsson, 2002). Så är även fallet i de flesta naturliga jordar och

(hydr)oxider är generellt sett en viktig reaktiv markpartikel som påverkar speciering och mobilitet hos metalljoner (Naturvårdsverket, 2006b). Av dessa anledningar kan det antas att mest realistiska modellresultat uppnås då modelleringen utförs med både SHM och Ferrih-CDM aktiverade.

Modellering med Ferrih-CDM och SHM med 0,2 % extra ytplatser för bly, resulterade generellt sett i bra passning till data från skakförsöken. RMSE-värdena var inom intervallet 0,2 – 0,4 (n=6) för de undersökta jordarna (tabell 5), vilket kan anses vara en någorlunda god passning. Tidigare modelleringsstudier av blys löslighet i mark har ofta lyckats sämre. Khai *et al* (2008) utförde skakförsök och använde sedan en modellsammansättning med SHM, ytkomplexbildning till ferrihydrit genom modellen DLM (diffuse layer model) (Dzombak & Morel, 1990) och jonbyte genom Gaines-Thomas-ekvation, i Visual MINTEQ. Modellsammansättningen resulterade i överskattning av blys löslighet och RMSE 0,69. Författarna konstaterade att adsorptionen till organiskt material och oxider troligtvis underskattades.

Cancès *et al.* (2003) utförde EXAFS-analyser på jordprover och modellerade adsorptionen av bly till organiskt material med NICA-Donnan och adsorption till oxider med CD-MUSIC. Modellen underskattade blyadsorption till oxider vid låg blykoncentration. Skillnaden mellan erhållna EXAFS- och modellresultat kunde delvis härröras till heterogenitet i jordproverna, enligt författarna. Heterogenitet i jordproverna från Vinterviken kan ha varit den bakomliggande orsaken till den mycket höga halten verkligt löst bly som uppmättes i ett av replikaten vid pH 6,8. Den totala blymängden som användes som indata till modelleringen uppmättes i extraktionen av den geokemiskt aktiva fraktionen i ett jordprov som kan ha skiljt sig något från innehållet i vissa jordprover som användes vid skakförsöken. Då det aktuella mätvärdet uteslöts erhöles RMSE 0,29, istället för RMSE 0,42, med CDM+SHM50.

Blys löslighet modellerad med SHM och DLM resulterade i överskattad löslighet jämfört med resultat från laktester i en studie utförd av Linde *et al.* (2007). Skillnaden mellan observerade och modellerade halter antogs bero på underskattad adsorption till organiskt material eller till ferrihydrit i kombination med fosfat (Linde *et al.*, 2007). Den utvecklade sorptionsmekanismen i form av tertiära ytkomplex mellan ferrihydrit-fosfat-bly som har implementerats i Ferrih-CDM (Tiberg *et al.*, 2013) har troligtvis bidragit till en mer korrekt modellerad blyadsorption till ferrihydrit i denna studie. Den modellerade specieringen för bly i denna studie (bilaga B) visade att fasta ytkomplex med bly-fosfat-ferrihydrit bildades vid pH 2,8 och att andelen bly bundet på detta sätt var som störst vid cirka pH 4,1 – 5,4, för att sedan avta vid höjt pH. Andelen bly bundet i denna typ av komplex var betydligt större i modellerade jordprover från Vinterviken än från Gyttopp. Detta var en följd av att jorden från Vinterviken troligtvis innehåller mer fosfat än jorden från Gyttopp. Den lösta fosfathalten som uppmättes vid skakförsöken var högre i jordprover från Vinterviken än Gyttopp. De uppmätta halterna användes som indata för löst fosfathalt vid modelleringen.

I studien utförd av Linde *et al.* (2007) modellerades de aktiva halterna fast organiskt material som 20 % och 55 % för de två undersökta jordarna och inga organiska ytplatser modellerades med högre affinitet för bly. Detta låg eventuellt bakom den överskattade lösligheten. Det har visats att jordens innehåll av organiskt material är mycket viktigt för bindningen av bly

(Gustafsson, 2003). Den aktiva, fasta fraktionen organiskt material som bör användas som indata vid modellering är dock svårbestämd. Fraktionen aktivt organiskt material anges som fasta humusämnen i SHM och avgör därför hur mycket fasta organiska ytplatser som finns tillgängliga för adsorption. Specifik blyadsorption kontrolleras även genom tillägget av de extra ytplatserna med särskilt hög affinitet för bly, som sattes till en mängd motsvarande 0,2 % av mängden humusämnen (aktivt OM). Valet av aktivt OM får alltså stor påverkan på mängden reaktiva organiska ytplatser. Cances *et al.* (2003) fick god passning vid höga blykoncentrationer med 50 % aktivt OM vid modelleringar med NICA-Donnan. Bly visades vara adsorberat huvudsakligen till organiskt material och lösgjordes tillsammans med DOC från det fasta organiska materialet vid ökande pH-värden, vilket delvis styrde blyfördelningen mellan löst och fast fas.

Vid pH 4,2 överskattade modellen CDM+SHM50, och även de andra undersökta modell-sammansättningarna, blys löslighet i suspensionerna med jordprover från Vinterviken (figur 6). Den verkligt lösta blyhalten från jordprover från Gyttrorp vid pH 4 - 4,5 stämde bättre överens med modellresultaten. Vinterviken innehåller något högre totalhalt organiskt material än Gyttrorp, vilket eventuellt bidrar till någon okänd adsorptionsmekanism vid detta pH.

Modellresultaten i denna studie tyder på att adsorption till fast organiskt material är viktigast, men att oxider utgör ett närapå lika stort bidrag till blyadsorptionen till fast material (figur 7 och 9b). Det är dock osäkert i hur stor utsträckning bly binds till ferrihydrit och andra oxider i mark enligt litteraturen. Khai *et al.* (2008) fann att oxider är den viktigaste sortens markpartikel för att binda bly. Linde *et al.* (2007) fann att 35 – 50 % av totalhalten bly var ytkomplexbundet till ferrihydrit och resterande bly bundet till huvudsakligen organiskt material. I båda studierna uppnåddes endast mindre bra passning till empiriska data.

I riskbedömningarna som utförts för Vinterviken och Gyttrorp drogs slutsatsen att de största riskerna för blyexponering för människor som vistas inom områdena var genom intag av jordpartiklar eller bär och svamp som växt i områdena (Golder Associates AB, 2001, 2014). Resultaten från skakförsöken och extraktionen av den geokemiskt aktiva blyhalten var att cirka 99,5 % av den totala blyhalten befinner sig i fast fas vid naturligt pH för de undersökta jordarna. Det tyder på att bly är hårt bundet i jordproverna från de förorenade områdena som undersökts. Mängden som lakas orsakar dock varierande blykoncentration i jordsuspensionerna enligt resultaten från skakförsöken och således troligtvis även i marklösningarna i fält. Högst blykoncentration mobiliserad med kolloider och i verkligt löst fas (filtratet < 0,45 µm) vid naturligt pH uppmättes i suspensioner med prover från Gyttorps övre jordlager (sektion 4.3.2). Under de nuvarande markförhållandena finns troligtvis störst spridningsrisk från Gyttrorp.

5.3 TERTIÄRA KOMPLEX MED HUMUSÄMNEN OCH OXIDER

Det har visats att humusämnena, speciellt fulvosyror och humussyror, och metal(hydr)oxider kan bilda komplex (Tipping *et al.*, 2002; Eriksson *et al.*, 2011; Xiong *et al.*, 2015). Detta kan göra att antalet bindningsplatser på markpartiklarna tillgängliga för blyadsorption minskar i antal om deras ytladdningar neutraliseras genom denna komplexbildning, eller att bly adsorberas som en tredje part till ytkomplexen (Cruz-Guzmán *et al.*, 2003; Xiong *et al.*, 2015). Sorptionsmodellerna i Visual MINTEQ tar endast hänsyn till detta fenomen genom att löst Al och Fe kan adsorberas

till humusämnen i SHM. De lösta halterna Al och Fe samt DOC interagerar inte med mängden tillgängliga ytplatser på de fasta faserna i Ferrih-CDM och SHM. Om dessa komponenter var knutna till samma geokemiskt aktiva totalhalt och förekomstfasen bestämdes av pH och andra modellparametrar skulle eventuellt modelleringen underlättas.

5.4 IMPLIKATIONER OCH VIDARE FORSKNING

Ökad förståelse för bly löslighet i förorenade jordar kan bidra till säkrare riskbedömningar. Det kan också bidra till att geokemisk modellering med multiytmodeller förbättras baserat på identifierade skillnader mellan empiriska och modellerade resultat.

I den här studien bekräftades bildandet av kolloider från pH 5 och högre samt att bly kan mobiliseras med organiskt material och oxider i kolloidfas. Kolloider är troligen ett betydande transportmedel för bly i mark och bör tas i beaktning vid riskbedömningar för att ge en korrekt analys av föroreningsens toxicitet och beteende. Den verkligt lösta blyfasen är mest biotillgänglig och studien visade att denna koncentration kunde förutsägas väl med hjälp av multiytmodellen. För att förutsäga mobiliteten och specieringen av bly ytterligare vore det värdefullt att även kunna modellera formation av kolloider, vilket skulle kunna utvecklas i Visual MINTEQ. Då organiskt material och oxider kan interagera inbördes och detta kan påverka adsorptionen av bly till dessa ytor, vore det även lämpligt att utveckla interaktionen mellan sorptionsmodellerna SHM och Ferrih-CDM. Eventuellt kan sådana utvecklingar innebära att ännu bättre passning uppnås till den lösta blyhalten från de undersökta jordarna i den här studien och att geokemisk modellering blir ett ännu bättre hjälpmedel vid undersökningar av förorenade jordar.

6 SLUTSATS

I enlighet med tidigare forskning visade skakförsök som utfördes under fem dygn att bly löslighet i två förorenade svenska jordar är starkt pH-beroende. Lösligheten för bly antogs ha uppnått jämvikt inom fem dygn. Vid naturligt och lägre pH förekommer bly främst i fast eller verkligt löst fas, med stigande verkligt löst blyhalt vid surare pH. Det observerade löslighetsminimumet var vid cirka pH 5 i de undersökta jordarna. Då marklösningens pH höjs förekommer en viss andel bly ytkomplexbundet till kolloider. Mobiliseringen av bly med kolloider är troligtvis en betydande transportfas i förorenade områden vid $\text{pH} > 5$ och de markförhållanden som råder i de undersökta jordarna. Halten Fe och Al ökade i kolloidfraktionen vid samma pH-värden som blyhalten. Detta kan betyda att kolloidala Fe- och Al-(hydr)oxider komplexbinder bly i de undersökta jordproverna vid dessa pH-värden. Även halten DOC i storleksordningen som definierades som kolloider ökade från samma pH i tre av fyra jordar. Resultaten antyder att bly har komplexbundits både till DOC i kolloidstorlek och, baserat på specieringen enligt modellresultaten, till DOC i den verkligt lösta fraktionen.

Med viss information om det förorenade områdets jord och marklösning går det att förutsäga den pH-beroende lösligheten hos bly genom geokemisk modellering. Geokemisk modellering med Visual MINTEQ och modellsammansättningen som användes i CDM+SHM50 är ett användbart verktyg för att förutsäga bly löslighet. Modellen kan förutsäga trenden för verkligt löst bly i de undersökta jordarna ($\text{RMSE}=0,2 - 0,4$; $n=6$). Bly löslighet verkar inte styras av något fast

blymineral i dessa jordar. Vid jordarnas naturliga pH förekommer bly främst adsorberat till fast organiskt material och fasta (hydr)oxider. Cirka 0,5 % av den totala blyhalten i de undersökta jordarna var i kolloidal eller verkligt löst fas enligt data från skakförsök och extraktion. Den verkligt lösta blyfasen vid naturligt pH visades bestå av oorganiska lösta föreningar, fria hydratiserade blyjoner samt komplexbundet till lösta humusämnen enligt modellen.

Användningen av geokemisk modellering kan minska behovet av laborativt arbete i samband med riskbedömningar. Kunskapsluckor finns ännu i betydelsen av och risken för kolloidtransport av bly i förorenade områden. Framtida forskningsprojekt skulle kunna fokusera på stabilitet samt mobilit hos kolloider och hur kolloidtransport bör implementeras vid geokemisk modellering.

7 REFERENSER

- Atkins, P. W. & Jones, L. (2010). *Chemical principles: the quest for insight*. 5th ed. New York: W.H. Freeman. ISBN 978-1-4292-1955-6.
- Baker, L. R., Pierzynski, G. M., Hettiarachchi, G. M., Scheckel, K. G. & Newville, M. (2014). Micro-X-Ray Fluorescence, Micro-X-Ray Absorption Spectroscopy, and Micro-X-Ray Diffraction Investigation of Lead Speciation after the Addition of Different Phosphorus Amendments to a Smelter-Contaminated Soil. *Journal of Environment Quality*, 43(2), p 488.
- Bengtson, L. & Länsstyrelsen i Stockholms län (2003). *Förorenade områden: bekämpningsmedelstillverkare och sprängämnestillverkare : en inventering av potentiellt förorenade områden i Stockholms län*. Stockholm: Länsstyrelsen i Stockholms län. ISBN 978-91-7281-083-9.
- Cancès, B., Ponthieu, M., Castrec-Rouelle, M., Aubry, E. & Benedetti, M. . (2003). Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. *Geoderma*, 113(3–4), pp 341–355.
- Crittenden, J. C. (Ed) (2012). *MWH's water treatment: principles and design*. 3rd ed. Hoboken, N.J: John Wiley & Sons. ISBN 978-0-470-40539-0.
- Cruz-Guzmán, M., Celis, R., Hermosín, M. C., Leone, P., Nègre, M. & Cornejo, J. (2003). Sorption-Desorption of Lead (II) and Mercury (II) by Model Associations of Soil Colloids. *Soil Science Society of America Journal*, 67(5), p 1378.
- Dermatas, D., Dadachov, M., Dutko, P., Menounou, N. & Shen, G. (2004). Weathering of lead in Fort Irwin firing range soils. *Global Nest: the Int. J.*, 6(2), pp 167–175 (Processings of the 8th Conference of Environmental Science and Technology).
- Dzombak, D. A. & Morel, F. M. M. (1990). *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. New York: Wiley. ISBN 978-0-471-63731-8.
- EG (2006). EG förordning nr 1881/2006, gränsvärden för vissa främmande ämnen i livsmedel. EG. Available from: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R1881&rid=1>.
- Eriksson, J., Dahlin, S., Nilsson, I. & Simonsson, M. (2011). *Marklära*. Lund: Studentlitteratur. ISBN 978-91-44-06920-3.
- EUR-Lex*. [online] (1998) (Directive 98/70/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC). Available from: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31998L0070>. [Accessed 2016-05-25].
- Golder Associates AB (2001). Miljöteknisk undersökning av mark, ytvatten och sediment inom och invid fd hagelskjutbanan i Gytterp.
- Golder Associates AB (2014). *Huvudstudie Vinterviken - Resultatredovisning och fördjupad riskbedömning*.
- Gustafsson, J. P. (2001). Modeling the Acid–Base Properties and Metal Complexation of Humic Substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(1), pp 102–112.
- Gustafsson, J. P. (2016). *Visual MINTEQ* [online]. Version: 3.1. Stockholm. Available from: <http://vminteq.lwr.kth.se/>.
- Gustafsson, J. P. Oxalate-extractable Fe, Al, Si, Ti; Method description.
- Gustafsson, J. P., Jacks, G., Simonsson, M. & Nilsson, I. (2010). *Mark- och vattenkemi - Teori*. Stockholm: Institutionen för mark- och vattenteknik, Kungliga Tekniska Högskolan.

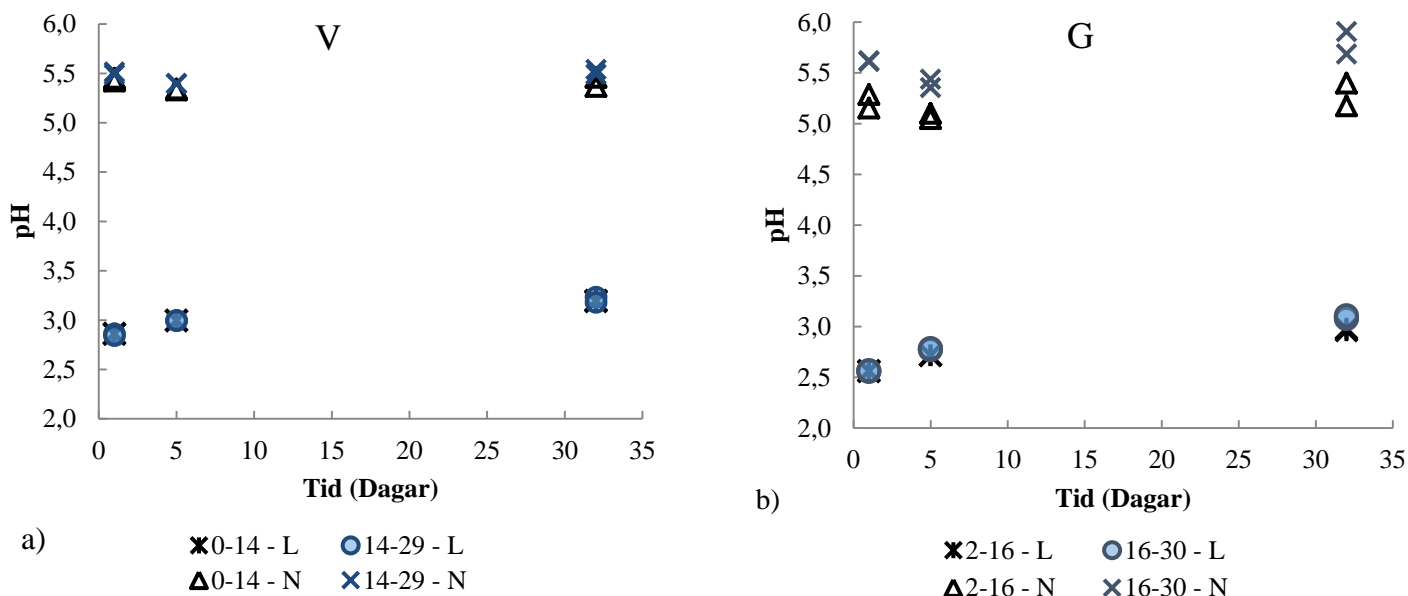
- Gustafsson, J. P., Pechová, P. & Berggren, D. (2003). Modeling Metal Binding to Soils: The Role of Natural Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 37(12), pp 2767–2774.
- Gustafsson, J. P. & van Schaik, J. (2003). Cation binding in a mor layer: batch experiments and modelling. *European Journal of Soil Science*, June(54), pp 295–310.
- Gustafsson, J. P., Tiberg, C., Edkymish, A. & Kleja, D. B. (2011). Modelling lead(II) sorption to ferrihydrite and soil organic matter. *Environmental Chemistry*, 8(5), p 485.
- Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W. H. (2009). A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(15), pp 4423–4436.
- Hui, N. (2010). *Microbial communities in Pb contaminated boreal forest soil*. Diss. Helsingfors: Department of Environmental Sciences, Faculty of Biological and Environmental Sciences, University of Helsinki.
- Ingri, J. (2012). *Från berg till hav - En introduktion i miljögeokemi*. Lund: Studentlitteratur. ISBN 978-91-44-07222-7.
- Karlsson, N. (2014). *Hälsobaserade riktvärden för arsenik, bly och kadmium på förorenad mark - En undersökning av riktvärdenas känslighet för val av toxikologiska gränsvärden*. Diss. Växjö: Linnéuniversitet. Available from: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:761468/FULLTEXT01.pdf>.
- Kawahigashi, M., Fujitake, N., Yajima, H. & Sumida, H. (2011). Particle sizes of standard humic substances calculated as radii of gyration, maximum diameter and hydrodynamic radii. *Humic Substances Research*, Volume 8, pp 13–18.
- Khai, N. M., Öborn, I., Hillier, S. & Gustafsson, J. P. (2008). Modeling of metal binding in tropical Fluvisols and Acrisols treated with biosolids and wastewater. *Chemosphere*, 70(8), pp 1338–1346.
- Klitzke, S., Lang, F. & Kaupenjohann, M. (2008). Increasing pH releases colloidal lead in a highly contaminated forest soil. *European Journal of Soil Science*, 59(2), pp 265–273.
- Krishnamurti, G. S. R. & Huang, P. M. (1991). Influence of citrate on the kinetics of Fe(II) oxidation and the formation of iron oxyhydroxides. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 39(1), pp 28–34.
- Larsson, R. (2008). *Jords egenskaper - Information 1*. Linköping: Statens Geotekniska Institut. (SGI 13359).
- Lee, S., Han, S. & Gill, G. A. (2011). Estuarine mixing behavior of colloidal organic carbon and colloidal mercury in Galveston Bay, Texas. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(6), p 1703.
- Lewis, J., Sjöström, J., Skyllberg, U. & Hägglund, L. (2010). Distribution, Chemical Speciation, and Mobility of Lead and Antimony Originating from Small Arms Ammunition in a Coarse-Grained Unsaturated Surface Sand. *Journal of Environment Quality*, 39(3), p 863.
- Lin, Z. (1996). Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Örebro County, Sweden. *Environmental Geology*, 27(4), pp 370–375.
- Linde, M., Öborn, I. & Gustafsson, J. P. (2007). Effects of Changed Soil Conditions on the Mobility of Trace Metals in Moderately Contaminated Urban Soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 183(1–4), pp 69–83.
- Liu, C. (1999). *Surface chemistry of iron oxide minerals formed in different ionic environments*. Diss. Ottawa: National Library of Canada = Bibliothèque nationale du Canada.

- Lofts, S., Simon, B. M., Tipping, E. & Woof, C. (2001). Modelling the solid-solution partitioning of organic matter in European forest soils. *European Journal of Soil Science*, 52(2), pp 215–226.
- Lokrantz, D. (2005). *Förorenade områden - inventering av gasverk, flygplatser, bilfragmentering, glasindustri och ackumulatorindustri i Stockholms län*. Stockholm: Länsstyrelsen i Stockholms län. ISBN 91-7281-163-3.
- Lumsdon, D. G. (2004). Partitioning of organic carbon, aluminium and cadmium between solid and solution in soils: application of a mineral-humic particle additivity model. *European Journal of Soil Science*, 55(2), pp 271–285.
- Lundin, C. *De flesta förorenade områdena är kända*. [online] (2016-03-22) (Naturvårdsverket). Available from: <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Mark/Fororenade-omraden/>.
- Lydersen, E., Löfgren, S. & Arnesen, R. T. (2002). Metals in Scandinavian Surface Waters: Effects of Acidification, Liming, and Potential Reacidification. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32(2–3), pp 73–295.
- Maynard, J. B. (2008). Overview of Lead Scale Formation and Solubility. University of Cincinnati.
- McKeague, J. A. & Day, J. H. (1966). Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 46(1), pp 13–22.
- Naturvårdsverket (1999). *Metodik för inventering av förorenade områden: bedömningsgrunder för miljö kvaliteten : vägledning för insamling av underlagsdata*. Stockholm: Naturvårdsverket. ISBN 978-91-620-4918-8.
- Naturvårdsverket (2006a). *Lakteter för riskbedömning av förorenade områden underlagsrapport 3: sammanställning av underlagsdata och användning av modeller för tolkning av lakteter*. Stockholm: Naturvårdsverket. ISBN 91-620-5558-5.
- Naturvårdsverket (2006b). *Metallers mobilitet i mark*. Stockholm: Naturvårdsverket. ISBN 978-91-620-5536-3.
- Naturvårdsverket (2007). *Modeller för spridning av metaller från mark till vatten* [online]. Stockholm: Naturvårdsverket. Available from: <http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5741-3.pdf>. [Accessed 2016-05-29].
- Naturvårdsverket (2009). *Riktvärden för förorenad mark: modellbeskrivning och vägledning*. Stockholm: Naturvårdsverket. ISBN 978-91-620-5976-7.
- Naturvårdsverket (2010). *Riskbedömning av förorenade områden: en vägledning från förenklad till fördjupad riskbedömning*. Stockholm: Naturvårdsverket. ISBN 978-91-620-5977-4.
- Naturvårdsverket & Kemikalieinspektionen (2006). *Konsekvenser av förbud mot bly i ammunition: ett regeringsuppdrag rapporterat av Naturvårdsverket och Kemikalieinspektionen*. Stockholm: Naturvårdsverket. ISBN 978-91-620-5627-8.
- Pagano, T., Bida, M. & Kenny, J. (2014). Trends in Levels of Allochthonous Dissolved Organic Carbon in Natural Water: A Review of Potential Mechanisms under a Changing Climate. *Water*, 6(10), pp 2862–2897.
- Parfitt, R. & Childs, C. (1988). Estimation of forms of Fe and Al - a review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mossbauer methods. *Australian Journal of Soil Research*, 26(1), p 121.

- Pham, M. K. & Garnier, J.-M. (1998). Distribution of Trace Elements Associated with Dissolved Compounds (<0.45 μm –1 nm) in Freshwater Using Coupled (Frontal Cascade) Ultrafiltration and Chromatographic Separations. *Environmental Science & Technology*, 32(4), pp 440–449.
- Roslund, F. (2015). *Bly i jord och växter: Tillväxt och blyupptag*. Diss. Lund: Biologiska Institutionen, Lunds Universitet. Available from: <http://lup.lub.lu.se/luur/download?func=downloadFile&recordOid=7870444&fileOid=7870445>.
- Rowell, D. L. (1994). *Soil science: methods and applications*. Harlow, Essex : New York: Longman Scientific & Technical ; Wiley. ISBN 978-0-470-22141-9.
- Schwertmann, U. (1985). The Effect of Pedogenic Environments on Iron Oxide Minerals. In: Stewart, B. A. (Ed) *Advances in Soil Science*. pp 171–200. New York, NY: Springer New York. ISBN 978-1-4612-9539-6.
- Sjöstedt, C. (2012). *Iron and aluminium speciation in Swedish freshwaters implications for geochemical modelling* [online]. Stockholm: Land and Water Resources Engineering, KTH Royal Institute of Technology. Available from: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-94528> urn:nbn:se:kth:diva-94528. [Accessed 2016-05-30].
- SPBI. [online] (2014-06-25) (Svenska petroleum & biodrivmedel institutet). Available from: <http://spbi.se/blog/faktadatabas/artiklar/bensin/?format=pdf>. [Accessed 2016-05-25].
- Sterner, O. (2010). *Förgiftningar och miljöhot*. Lund: Studentlitteratur. ISBN 978-91-44-04749-2.
- Svenskt Vatten (2010a). *Dricksvattenteknik 2 - Grundvatten*. (Publikation U7).
- Svenskt Vatten (2010b). *Dricksvattenteknik 3 - Ytvatten*. (Publikation U8).
- Tiberg, C., Kumpiene, J., Gustafsson, J. P., Marsz, A., Persson, I., Mench, M. & Kleja, D. B. (2016). Immobilization of Cu and As in two contaminated soils with zero-valent iron – Long-term performance and mechanisms. *Applied Geochemistry*, 67, pp 144–152.
- Tiberg, C., Sjöstedt, C., Persson, I. & Gustafsson, J. P. (2013). Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120, pp 140–157.
- Tipping, E., Rey-Castro, C., Bryan, S. E. & Hamilton-Taylor, J. (2002). Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(18), pp 3211–3224.
- Wang, E. X. & Benoit, G. (1996). Mechanisms Controlling the Mobility of Lead in the Spodosols of a Northern Hardwood Forest Ecosystem. *Environmental Science & Technology*, 30(7), pp 2211–2219.
- WHO (2006). *Guidelines for Drinking-Water Quality*. 3. ed Geneve: World Health Organization. (1).
- Xiong, J., Koopal, L. K., Weng, L., Wang, M. & Tan, W. (2015). Effect of soil fulvic and humic acid on binding of Pb to goethite–water interface: Linear additivity and volume fractions of HS in the Stern layer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 457, pp 121–130.

BILAGA A – REAKTIONSKINETIK

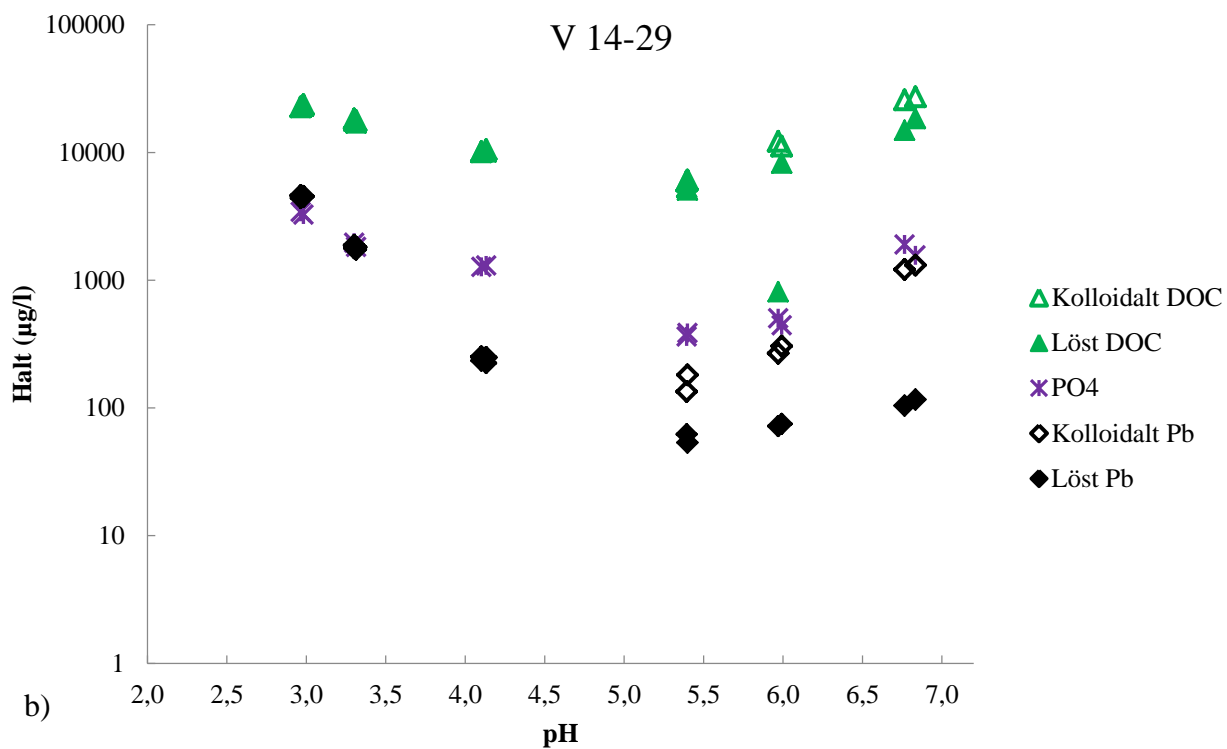
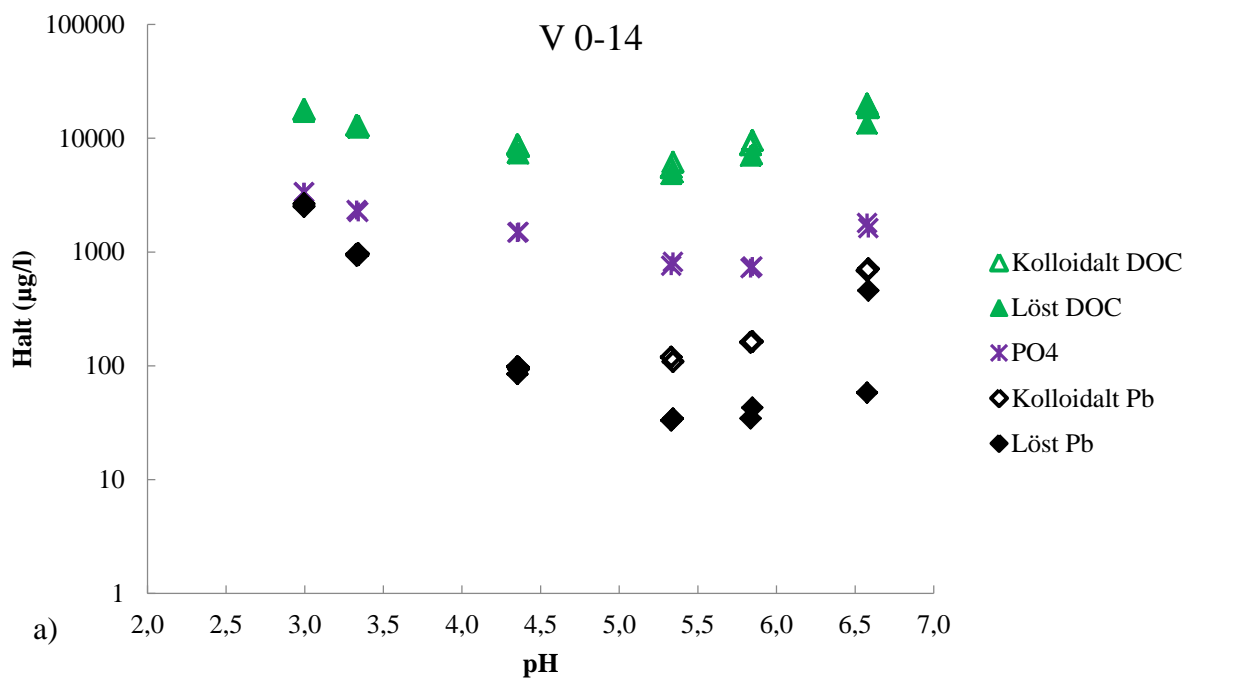
I figur 12 redovisas hur jordsuspensionernas pH-värden varierade med längden på skakförsöken. I jordproverna från Vinterviken (V) och Gyttorp (G) ökade pH svagt med skakförsökens längd. Vid de naturliga pH-värdena var pH i jordsuspensionerna stabilare.



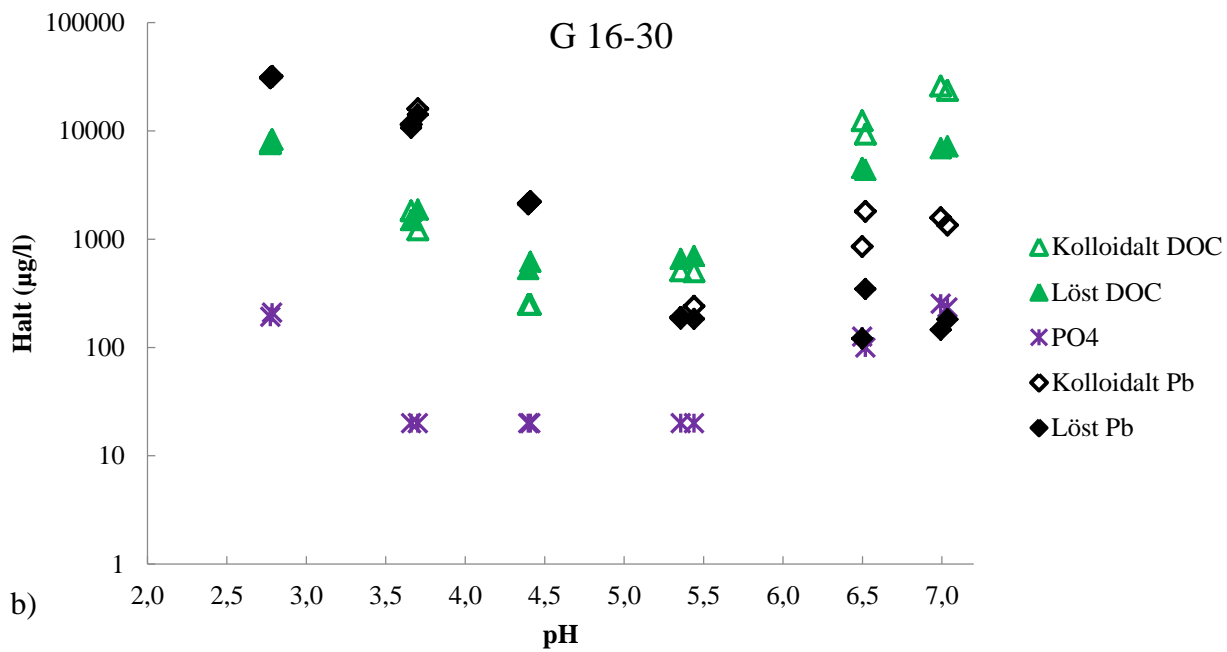
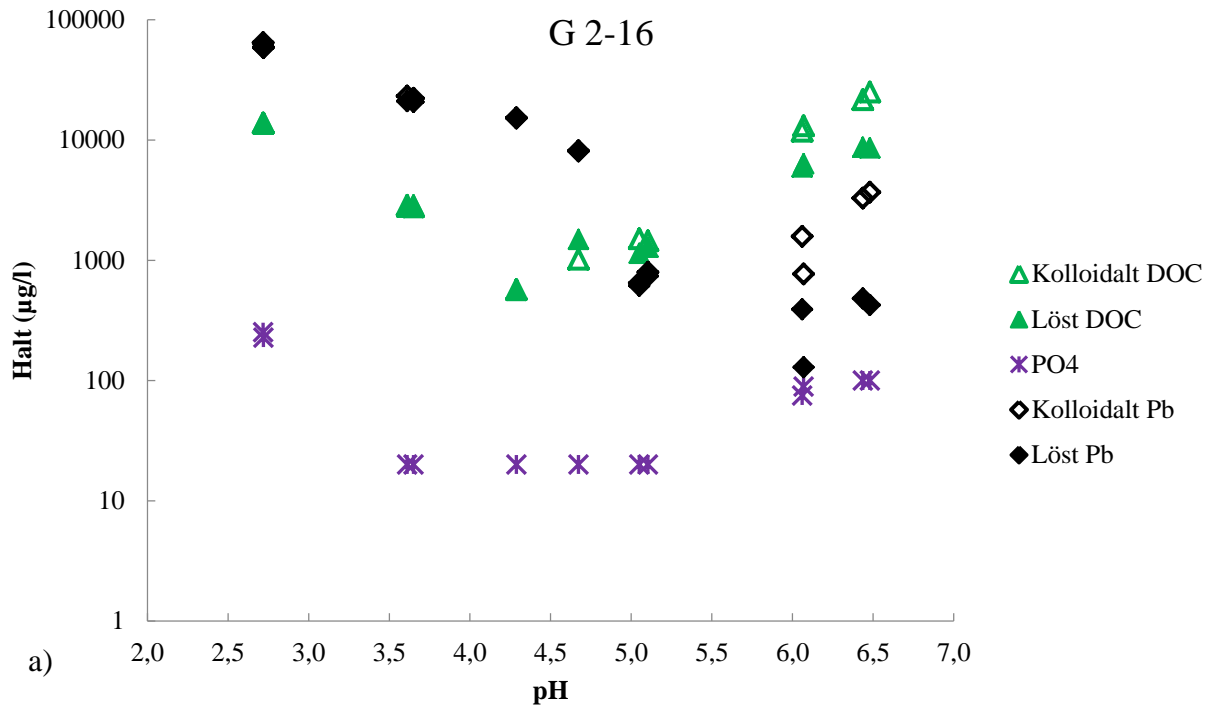
Figur 12. Utvecklingen av pH i jordsuspensionerna vid skakförsöken. a) Jordprover från V 0-14 och V 14-29 med lågt (L) och naturligt (N) pH. b) Jordprover från G 2-16 och G 16-30 med lågt (L) och naturligt (N) pH.

BILAGA B - ÖVRIGA RESULTAT FRÅN SKAKFÖRSÖK

LÖST OCH KOLLOIDALT DOC OCH LÖST FOSFAT

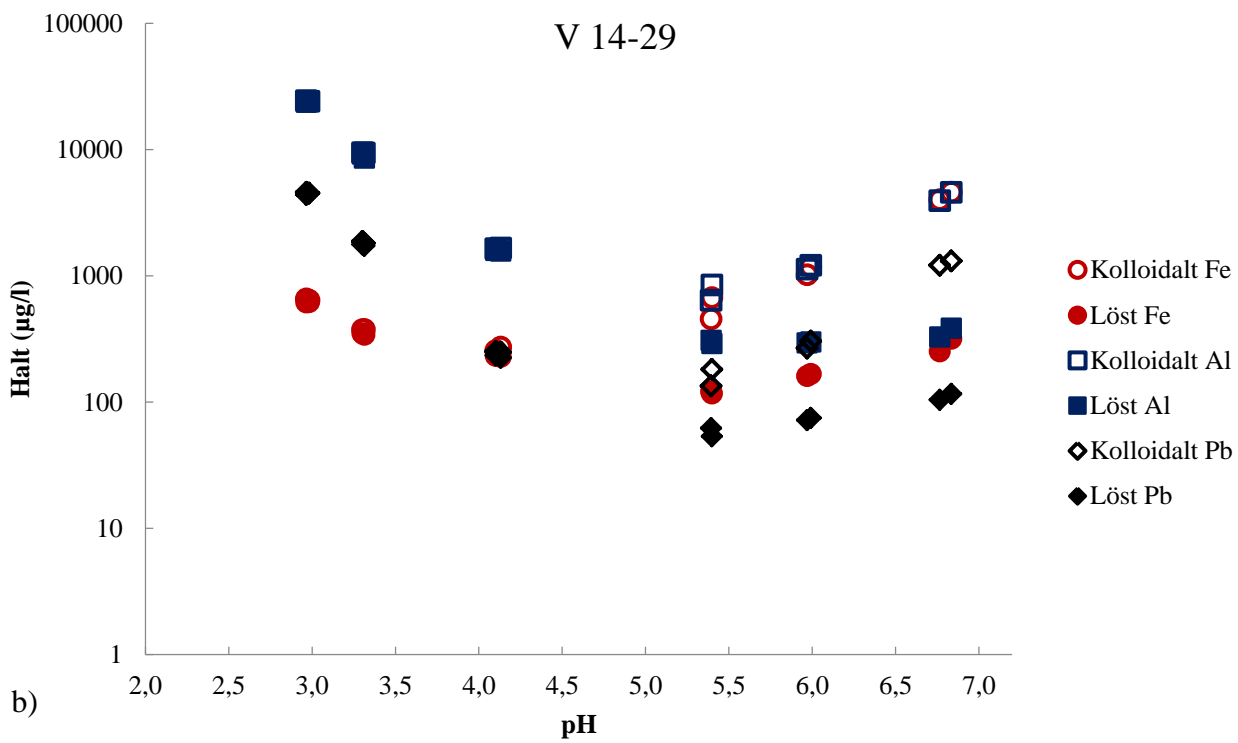
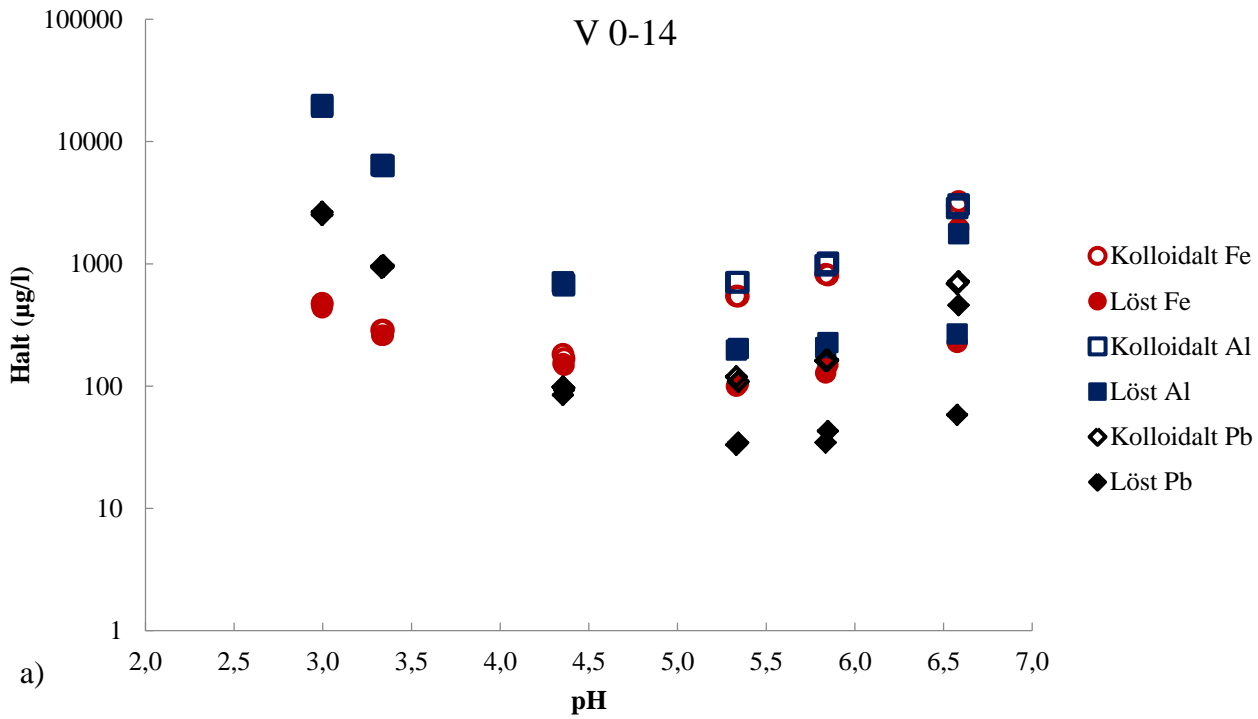


Figur 13. Uppmätta halter DOC, fosfat (PO₄) och bly (Pb) i a) V 0-14 och b) V 14-29.

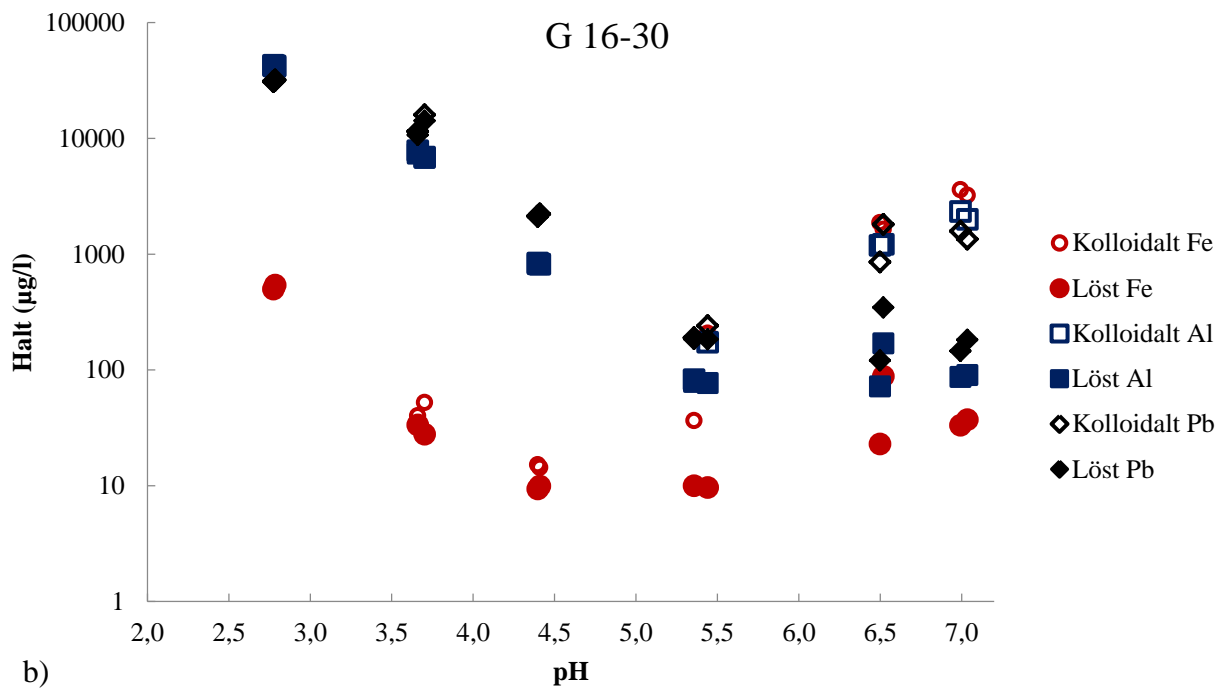
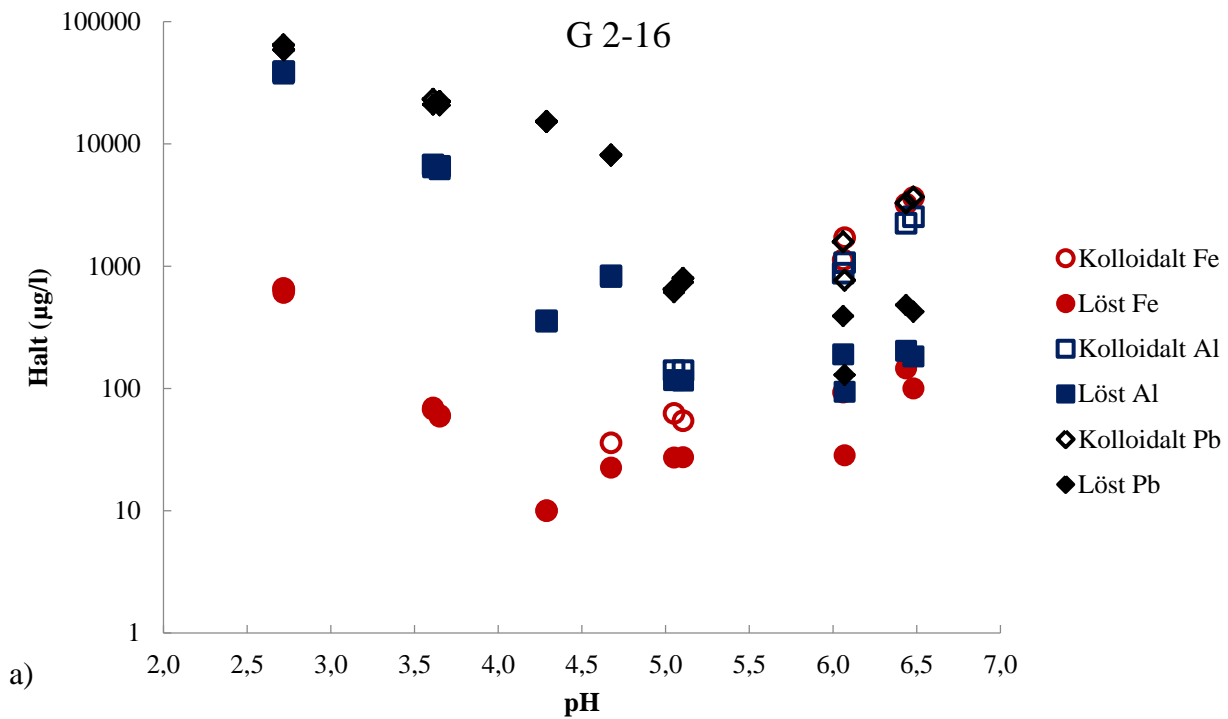


Figur 14. Uppmätta halter DOC, fosfat (PO₄) och bly (Pb) i a) G 2-16 och b) G 16-30.

LÖST OCH KOLLOIDALT AL OCH FE



Figur 15. Uppmätta halter järn (Fe), aluminium (Al) och bly (Pb) i a) V 0-14 och b) V 14-29.

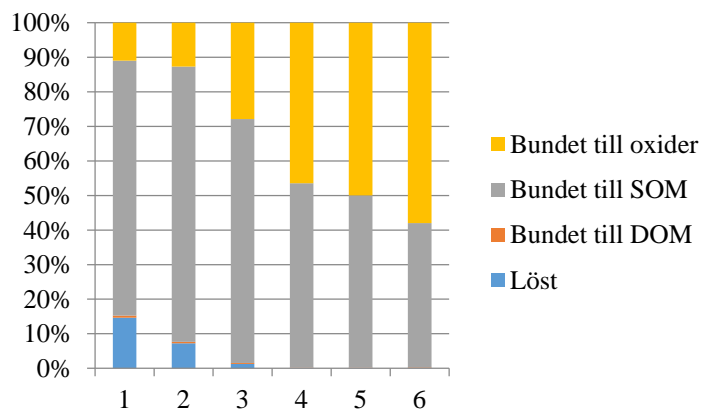


Figur 16. Uppmätta halter järn (Fe), aluminium (Al) och bly (Pb) i a) G 2-16 och b) G 16-30.

BILAGA C – SPECIERING ENLIGT CDM+SHM50

Tabell 7. Modelleringsresultat över blyspecieringen i Vinterviken 0-14 cm modellerad vid sex pH-värden. Resultaten redovisas i % av totala koncentrationen bly och i µg/l.

V 0-14	1 pH 2,996	2 pH 3,336	3 pH 4,357	4 pH 5,337	5 pH 5,841	6 pH 6,58			
12,043	Pb+2	5,927	Pb+2	0,91	Pb+2	0,057	/HA-Pb+2G(s)	0,011	/HA-Pb+2G(s)
0,013	(6)PbNO3+D	0,018	PbSO4 (aq)	0,106	PbNO3+	0,098	/HA-Pb+2G(s)	0,097	(6)Pb+2D
0,024	PbSO4 (aq)	0,843	PbNO3+	0,231	/HA-Pb+2G(s)	0,114	(6)Pb+2D	27,158	(=SOH)2Pb+(1)
1,972	PbNO3+	0,018	Pb(NO3)2 (aq)	0,223	(6)Pb+2D	17,916	(=SOH)2Pb+(1)	1,617	(=SOH)2Pb+(h)(1)
0,05	Pb(NO3)2 (aq)	0,451	/HA-Pb+2G(s)	3,279	(=SOH)2Pb+(1)	0,72	(=SOH)2Pb+(h)(1)	0,91	(=SOH)2Pb+(hh)(1)
0,459	/HA-Pb+2G(s)	0,401	(6)Pb+2D	0,113	(=SOH)2Pb+(h)(1)	0,757	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	13,842	(=SO)2HPbPO3H(1)
0,014	/FA-Pb+2G(aq)	0,33	(=SOH)2Pb+(1)	0,403	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	20,573	(=SO)2HPbPO3H(1)	6,399	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)
0,395	(6)Pb+2D	0,031	(=SOH)2Pb+(h)(1)	18,857	(=SO)2HPbPO3H(1)	6,415	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	0,037	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)
0,169	(=SOH)2Pb+(1)	0,213	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	5,061	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	0,069	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)	26,832	/HAPb+(s)
0,02	(=SOH)2Pb+(h)(1)	6,831	(=SO)2HPbPO3H(1)	0,184	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)	31,743	/HAPb+(s)	11,309	/HA2Pb(s)
0,156	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	4,938	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	48,479	/HAPb+(s)	6,078	/HA2Pb(s)	11,613	/HAhaf-Pb+(s)
5,4	(=SO)2HPbPO3H(1)	0,35	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)	2,36	/HA2Pb(s)	15,351	/HAhaf-Pb+(s)	0,064	/FAPb+(aq)
4,86	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	57,906	/HAPb+(s)	19,529	/HAhaf-Pb+(s)	0,076	/FAPb+(aq)	0,053	/FA2Pb(aq)
0,396	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)	0,807	/HA2Pb(s)	0,237	/FAPb+(aq)	0,023	/FA2Pb(aq)		
52,616	/HAPb+(s)	20,49	/HAhaf-Pb+(s)	0,014	/FA2Pb(aq)				
0,49	/HA2Pb(s)	0,419	/FAPb+(aq)						
20,347	/HAhaf-Pb+(s)								
0,567	/FAPb+(aq)								
Tot aq %	14,67	7,225	1,267	0,156	0,117	0,175			
Konc µg/l	3978,65	1963,57	346,19	44,49	34,602	47,67			



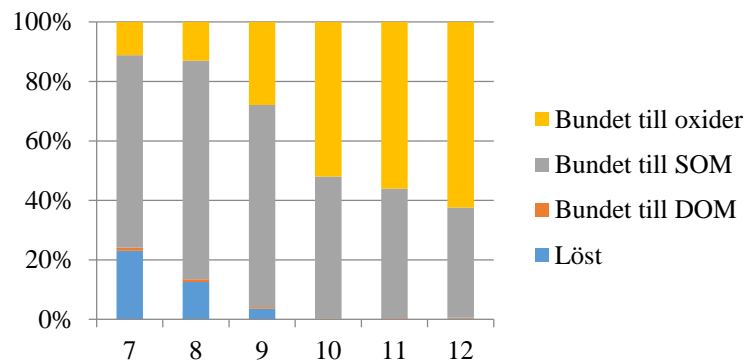
Blåmarkerade specier är i löst fas. Pb+2, PbSO4 (aq), PbNO3+ och Pb(NO3)2 (aq) är lösta oorganiska föreningar.

/HA representerar fast organiskt material (SOM) och /FA representerar löst organiskt material (DOM). /HA-Pb+2G(s) och /FA-Pb+2G(aq) representerar elektrostatiskt bundet bly till fast respektive löst organiskt material. /FAPb+(aq) och /FA2Pb(aq) representerar monodendatkomplex respektive bidendatkomplex mellan DOM och bly. /HAhaf-Pb+(s) representerar bly bundet till det fasta materialets ytplatser som har extra hög affinitet för bly.

(=SOH) representerar fasta hydroxydytor. De olika tilläggen av (h) representerar de tre ytplatsgrupperna. (=SOH)2HPbPO3H(h)(1) representerar tertiära yt komplex med ferrihydrit, bly och fosfat.

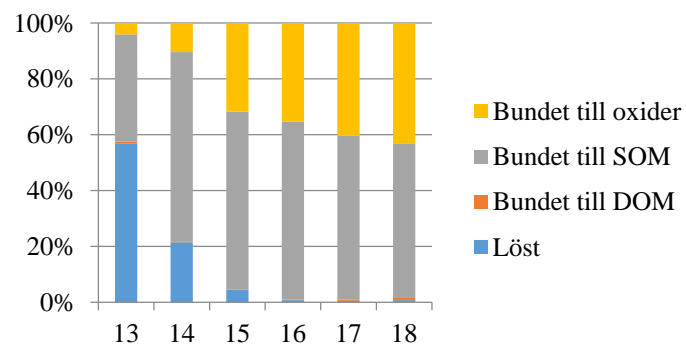
Tabell 8. Modelleringsresultat över blyspecieringen i Vinterviken 14-29 cm modellerad vid sex pH-värden. Resultaten redovisas i % av totala koncentrationen bly och i µg/l.

V 14-29	7 pH 2,973	8 pH 3,307	9 pH 4,116	10 pH 5,396	11 pH 5,980	12 pH 6,799					
18,914	Pb+2	10,169	Pb+2	2,768	Pb+2	0,065	Pb+2	0,041	/HA-Pb+2G(s)	0,015	(6)Pb+2D
0,013	(6)PbNO3+D	0,029	PbSO4 (aq)	0,012	PbSO4 (aq)	0,093	/HA-Pb+2G(s)	0,074	(6)Pb+2D	46,057	(=SOH)2Pb+(1)
0,035	PbSO4 (aq)	1,447	PbNO3+	0,321	PbNO3+	0,109	(6)Pb+2D	37,108	(=SOH)2Pb+(1)	3,061	(=SOH)2Pb+(h)(1)
3,092	PbNO3+	0,031	Pb(NO3)2 (aq)	0,298	/HA-Pb+2G(s)	27,383	(=SOH)2Pb+(1)	1,986	(=SOH)2Pb+(h)(1)	0,865	(=SOH)2Pb+(hh)(1)
0,078	Pb(NO3)2 (aq)	0,457	/HA-Pb+2G(s)	0,282	(6)Pb+2D	1,03	(=SOH)2Pb+(h)(1)	0,778	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	8,323	(=SO)2HPbPO3H(1)
0,456	/HA-Pb+2G(s)	0,02	/FA-Pb+2G(aq)	3,153	(=SOH)2Pb+(1)	0,685	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	11,456	(=SO)2HPbPO3H(1)	4,293	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)
0,025	/FA-Pb+2G(aq)	0,397	(6)Pb+2D	0,073	(=SOH)2Pb+(h)(1)	17,694	(=SO)2HPbPO3H(1)	4,76	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	0,012	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)
0,387	(6)Pb+2D	0,457	(=SOH)2Pb+(1)	0,282	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	5,164	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	0,019	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)	8,666	/HAPb+(s)
0,217	(=SOH)2Pb+(1)	0,025	(=SOH)2Pb+(h)(1)	20,59	(=SO)2HPbPO3H(1)	0,035	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)	22,92	/HAPb+(s)	26,578	/HA2Pb(s)
0,015	(=SOH)2Pb+(h)(1)	0,168	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	3,716	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	31,097	/HAPb+(s)	13,435	/HA2Pb(s)	1,832	/HAhaf-Pb+(s)
0,115	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	8,519	(=SO)2HPbPO3H(1)	0,146	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)	6,694	/HA2Pb(s)	7,226	/HAhaf-Pb+(s)	0,038	/FAPb+(aq)
6,973	(=SO)2HPbPO3H(1)	3,662	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	54,357	/HAPb+(s)	9,806	/HAhaf-Pb+(s)	0,089	/FAPb+(aq)	0,254	/FA2Pb(aq)
3,626	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	0,248	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)	1,661	/HA2Pb(s)	0,101	/FAPb+(aq)	0,1	/FA2Pb(aq)		
0,294	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)	60,684	/HAPb+(s)	11,817	/HAhaf-Pb+(s)	0,035	/FA2Pb(aq)				
52,386	/HAPb+(s)	0,821	/HA2Pb(s)	0,49	/FAPb+(aq)						
0,442	/HA2Pb(s)	11,939	/HAhaf-Pb+(s)	0,016	/FA2Pb(aq)						
11,867	/HAhaf-Pb+(s)	0,901	/FAPb+(aq)								
1,046	/FAPb+(aq)	0,01	/FA2Pb(aq)								
Tot aq %	23,19	12,607	3,607	0,201	0,189	0,292					
Konc µg/l	8307,27	4513,23	1296,26	75,05	70,82	104,59					



Tabell 9. Modelleringsresultat över blyspecieringen i Gytterp 2-16 cm modellerad vid sex pH-värden. Resultaten redovisas i % av totala koncentrationen bly och i µg/l.

G 2-16	13 pH 2,718	14 pH 3,630	15 pH 4,481	16 pH 5,077	17 pH 6,065	18 pH 6,458					
48,635	Pb+2	18,909	Pb+2	4,033	Pb+2	0,591	Pb+2	0,012	Pb+2	0,024	/HA-Pb+2G(s)
0,011	(6)PbNO3+D	0,066	PbSO4 (aq)	0,02	PbSO4 (aq)	0,059	PbNO3+	0,067	/HA-Pb+2G(s)	0,117	(6)Pb+2D
0,013	PbCl+	2,143	PbNO3+	0,421	PbNO3+	0,364	/HA-Pb+2G(s)	0,281	(6)Pb+2D	38,914	(=SOH)2Pb+(1)
0,07	PbSO4 (aq)	0,036	Pb(NO3)2 (aq)	0,345	/HA-Pb+2G(s)	0,639	(6)Pb+2D	34,927	(=SOH)2Pb+(1)	1,514	(=SOH)2Pb+(h)(1)
7,329	PbNO3+	0,355	/HA-Pb+2G(s)	0,432	(6)Pb+2D	28,592	(=SOH)2Pb+(1)	1,209	(=SOH)2Pb+(h)(1)	0,25	(=SOH)2Pb+(hh)(1)
0,171	Pb(NO3)2 (aq)	0,336	(6)Pb+2D	23,361	(=SOH)2Pb+(1)	0,856	(=SOH)2Pb+(h)(1)	3,209	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	2,082	(=SO)2HPbPO3H(1)
0,34	/HA-Pb+2G(s)	5,943	(=SOH)2Pb+(1)	0,571	(=SOH)2Pb+(h)(1)	0,215	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	0,24	(=SO)2HPbPO3H(1)	0,629	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)
0,023	/FA-Pb+2G(aq)	0,19	(=SOH)2Pb+(h)(1)	0,2	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	4,398	(=SO)2HPbPO3H(1)	0,862	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	26,431	/HAPb+(s)
0,314	(6)Pb+2D	0,115	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	6,292	(=SO)2HPbPO3H(1)	1,022	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	36,435	/HAPb+(s)	27,397	/HA2Pb(s)
0,297	(=SOH)2Pb+(1)	3,351	(=SO)2HPbPO3H(1)	1,193	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	54,698	/HAPb+(s)	20,17	/HA2Pb(s)	1,868	/HAhaf-Pb+(s)
0,015	(=SOH)2Pb+(h)(1)	0,834	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	57,482	/HAPb+(s)	6,229	/HA2Pb(s)	2,074	/HAhaf-Pb+(s)	0,182	/FAPb+(aq)
0,068	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	63,796	/HAPb+(s)	3,322	/HA2Pb(s)	2,211	/HAhaf-Pb+(s)	0,205	/FAPb+(aq)	0,587	/FA2Pb(aq)
2,637	(=SO)2HPbPO3H(1)	1,332	/HA2Pb(s)	2,226	/HAhaf-Pb+(s)	0,099	/FAPb+(aq)	0,304	/FA2Pb(aq)		
1,009	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	2,233	/HAhaf-Pb+(s)	0,08	/FAPb+(aq)	0,016	/FA2Pb(aq)				
0,048	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)	0,331	/FAPb+(aq)								
35,769	/HAPb+(s)										
0,2	/HA2Pb(s)										
2,222	/HAhaf-Pb+(s)										
0,826	/FAPb+(aq)										
Tot aq %	57,067	21,485	4,554	0,765	0,521	0,769					
Konc µg/l	68844,27	25947,66	5511,52	931,51	632,04	932,92					



Tabell 10. Modelleringsresultat över blyspecieringen i Gyttrorp 16-30 cm modellerad vid sex pH-värden. Resultaten redovisas i % av totala koncentrationen bly och i µg/l.

G 16-30	19 pH 2,779	20 pH 3,680	21 pH 4,403	22 pH 5,398	23 pH 6,508	24 pH 7,013		
50,554	Pb+2	20,379	Pb+2	4,446	Pb+2	0,011 /HA-Pb+2G(s)	55,163 (=SOH)2Pb+(1)	
0,014	PbCl+	0,069	PbSO4 (aq)	0,022	PbSO4 (aq)	0,015 PbNO3+	0,042 (6)Pb+2D	3,865 (=SOH)2Pb+(h)(1)
0,069	PbSO4 (aq)	2,306	PbNO3+	0,462	PbNO3+	0,161 /HA-Pb+2G(s)	53,307 (=SOH)2Pb+(1)	0,568 (=SOH)2Pb+(hh)(1)
7,601	PbNO3+	0,038	Pb(NO3)2 (aq)	0,234	/HA-Pb+2G(s)	0,294 (6)Pb+2D	3,407 (=SOH)2Pb+(h)(1)	1,573 (=SO)2HPbPO3H(1)
0,178	Pb(NO3)2 (aq)	0,272	/HA-Pb+2G(s)	0,268	(6)Pb+2D	44,204 (=SOH)2Pb+(1)	0,557 (=SOH)2Pb+(hh)(1)	0,856 (=SO)2HPbPO3H(h)(1)
0,295	/HA-Pb+2G(s)	0,247	(6)Pb+2D	33,292	(=SOH)2Pb+(1)	2,577 (=SOH)2Pb+(h)(1)	2,534 (=SO)2HPbPO3H(1)	6,331 /HAPb+(s)
0,014	/FA-Pb+2G(aq)	9,331	(=SOH)2Pb+(1)	1,354	(=SOH)2Pb+(h)(1)	0,518 (=SOH)2Pb+(hh)(1)	1,257 (=SO)2HPbPO3H(h)(1)	30,156 /HA2Pb(s)
0,254	(6)Pb+2D	0,467	(=SOH)2Pb+(h)(1)	0,471	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	3,962 (=SO)2HPbPO3H(1)	14,308 /HAPb+(s)	0,755 /HAhaf-Pb+(s)
0,476	(=SOH)2Pb+(1)	0,252	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	8,619	(=SO)2HPbPO3H(1)	1,792 (=SO)2HPbPO3H(h)(1)	22,315 /HA2Pb(s)	0,037 /FAPb+(aq)
0,039	(=SOH)2Pb+(h)(1)	4,463	(=SO)2HPbPO3H(1)	2,721	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	36,951 /HAPb+(s)	1,938 /HAhaf-Pb+(s)	0,683 /FA2Pb(aq)
0,162	(=SOH)2Pb+(hh)(1)	1,734	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	42,876	/HAPb+(s)	6,277 /HA2Pb(s)	0,062 /FAPb+(aq)	
3,374	(=SO)2HPbPO3H(1)	55,755	/HAPb+(s)	2,027	/HA2Pb(s)	3,065 /HAhaf-Pb+(s)	0,258 /FA2Pb(aq)	
2,154	(=SO)2HPbPO3H(h)(1)	1,257	/HA2Pb(s)	3,161	/HAhaf-Pb+(s)	0,022 /FAPb+(aq)		
0,091	(=SO)2HPbPO3H(hh)(1)	3,186	/HAhaf-Pb+(s)	0,025	/FAPb+(aq)			
30,851	/HAPb+(s)	0,215	/FAPb+(aq)					
0,152	/HA2Pb(s)							
3,161	/HAhaf-Pb+(s)							
0,551	/FAPb+(aq)							
Tot aq %	58,981	23,007	4,955	0,188	0,32	0,72		
Konc µg/l	35572,10	13888,62	2996,11	118,63	194,29	434,93		

