



Mineraliska material som reaktiva filter för avskiljning av tungmetaller från dagvatten

Anna Lindquist

Referat

Mineraliska material som reaktiva filter för avskiljning av tungmetaller från dagvatten

Anna Lindquist

Starkt förorenat dagvatten som rinner av från exempelvis motorvägar, kan innehålla betydliga mängder tungmetaller som kan orsaka skada om de kommer ut i omgivande vattendrag. En billig metod för tungmetallavskiljning, som inte kräver så mycket underhåll, skulle kunna vara att använda reaktiva filtermaterial bestående av restprodukter eller andra mineraliska lågkostnadsmaterial. Reaktiva filter fungerar som metallavskiljare genom att de lösta metalljonerna binder till ytgrupper på filtermaterialen eller att svårslösliga utfällningar bildas.

Förmågan att avskilja sju tungmetaller (Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, Pb och Hg) ur dagvatten har undersökts för fyra mineraliska filtermaterial, kalciumoxiddopad masugnsslagg, järnoxidsand, olivin och nefelin. Studien inleddes med skakförsök där adsorptionens pH-beroende undersöktes. Försöken gjordes dels med dagvatten, dels med en referenslösning (10 mM NaNO₃) med samma tungmetallkoncentration (ca 1 μM). Detta gjordes för att studera effekter av löst organiskt material och andra ligander på adsorptionen. Därefter testades de material som uppvisat bäst resultat i skakförsöket i kolonnförsök, ett försök som mer efterliknar en praktisk tillämpning och där filtrets kapacitet kan studeras. Genom kemiska jämviktsberäkningar med programmet Visual MINTEQ var det möjligt att undersöka om bildningen av svårslösliga metallutfällningar bidrog till metallavskiljningen.

Resultaten visar att slaggen var det effektivaste filtermaterialet och att detta har stor potential att användas för avskiljning av tungmetaller. Även järnoxidsanden fungerade tillfredsställande. De metaller som avskiljdes bäst var bly, kadmium och nickel, för vilka avskiljningen var > 90 % i kolonnförsöket efter en belastning motsvarande 300 gånger vattenmängden i kolonnerna. För vissa metaller, främst koppar, krom och kvicksilver, försämrades avskiljningen betydligt när löst organiskt material fanns närvarande. Mekanismerna som står för avskiljningen är till störst del adsorption till grupper på filtermaterialens ytor, men bildning av svårslösliga metallsulfider är också tänkbar för slaggen.

Nyckelord: Reaktiva filter, sorption, avskiljningsmekanismer, dagvatten, tungmetaller, kolonnförsök, skakförsök, masugnsslagg, järnoxid, olivin, nefelin

Abstract

Mineral based materials as reactive filters for removal of heavy metals from urban storm water

Anna Lindquist

Highly polluted urban storm water from e.g. highways can contain large amounts of heavy metals that may cause harm if they are discharged into recipients. To remove the heavy metals a possible low-cost method that does not require much maintenance, could be the use of reactive filters with filter materials consisting of industrial residues or other cheap mineral based materials. Dissolved metal ions are removed by reactive filters through the processes of ions binding to active sites on the surface of the filter materials, or by formation of insoluble precipitates.

The ability of CaO-treated granulated blast-furnace slag, iron oxide coated sand, olivine and nepheline to remove seven heavy metals (Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Hg) from urban storm water was studied. Initially batch experiments were performed where the effect of pH, dissolved organic carbon (DOC) and dissolved ions on the adsorption efficiency was studied. The experiments were conducted with urban storm water and with a reference solution (10 mM NaNO₃), both containing the same concentration of heavy metals (approx. 1 µM). The two materials with the best results were further investigated in a column study, where the capacity of the filter was tested. Chemical equilibrium calculations using the program Visual MINTEQ were performed in order to assess the role of precipitation as a mechanism for removal.

The results show that the blast-furnace slag was the most effective filter material and that it has great potential to be used as a heavy metal remover. Also the iron oxide coated sand worked satisfactory. The highest degree of removal was obtained for lead, cadmium and nickel, for which the removal efficiency exceeded 90% after a load of 300 times the water volume in the columns. For some metals, mainly copper, chromium and mercury the dissolved organic matter affected the removal negatively. The chemical mechanisms causing the removal are specific adsorption to the surfaces of the materials, and for the blast-furnace slag probably precipitation of insoluble metal sulfides.

Key words: Reactive filters, adsorption, mechanisms for removal, urban storm water, heavy metals, column studies, batch experiments, blast-furnace slag, iron oxide, olivine, nepheline.

SLU, Department of soil science, Box 7014, SE-750 07 Uppsala, Sweden

ISSN 1401-5765

Förord

Handledare för detta examensarbete har varit Dan Berggren Kleja (Inst. för markvetenskap, SLU). Magnus Simonsson (Inst. för markvetenskap, SLU) har varit ämnesgranskare. Dessutom har Jon Petter Gustafsson (Inst. för mark- och vattenteknik, KTH) också medverkat som biträdande handledare och bidragit med värdefull hjälp. Arbetet har utförts på Institutionen för markvetenskap, SLU Uppsala. Där har också samtliga analyser utom röntgendiffraktionsspektroskopin utförts. Denna gjordes av Per-Arne Melkerud på institutionen för skoglig marklära, SLU Uppsala.

Arbetet ingår som en del av projektet "Filtermaterial för vattenbehandling" inom Minbas-projektet. MinBaS står för Mineral Ballast Sten och är ett utvecklingsprogram för den mineralbaserade industrin (industrimaterial, bergmaterial och natursten). Programmet startades våren 2003 och är tänkt att pågå till juni 2005. Det finansieras av industrin och SGU. Inom programmet finns flera områden varav ett är "Nya användningsområden för material från MinBaS-branscherna", och där kommer detta arbete in. Branschrepresentanter forskare, konsulter och myndigheter genomför tillsammans projektet. (Internet, MinBaS, 2004).

Tack till Dan Berggren Kleja, Jon Petter Gustafsson och Magnus Simonsson för hjälp och värdefulla kommentarer under arbetets gång. Jag vill också tacka Mattias för ditt stöd och uppmuntran under de tidvis jobbiga perioderna.

Innehåll

1. INLEDNING	1
1.2 SYFTE OCH METOD	2
2. BAKGRUND OCH TEORI	2
2.1 DAGVATTEN	2
2.2 TUNGMETALLER	3
2.2.1 Rörlighet och adsorptionsbenägenhet	3
2.2.2 Koppar (Cu).....	4
2.2.3 Zink (Zn)	4
2.2.4 Nickel (Ni).....	4
2.2.5 Kviksilver (Hg).....	4
2.2.6 Kadmium (Cd).....	5
2.2.7 Krom (Cr).....	5
2.2.8 Bly (Pb).....	5
2.3 FILTERMATERIAL	6
2.3.1 Olivin	6
2.3.2 Nefelin.....	6
2.3.3 Järnoxidsand (FeO-sand)	7
2.3.4 Masugnsslagg	7
2.4 SORPTIONSMEKANISMER	8
2.4.1 Uppkomst av ytladdning	8
2.4.2 Jonbyte – elektrostatisk bindning.....	9
2.4.3 Ytkomplexbildning	9
2.4.4 Utfällningsreaktioner.....	10
2.4.5 Absorption.....	11
2.4.6 Metaller sorptionsbenägenhet.....	11
2.4.7 Faktorer som påverkar avskiljningen av metaller i ett filter.....	12
2.5 TIDIGARE STUDIER	14
3. MATERIAL OCH METODER	14
3.1 DAGVATTEN	15
3.1.1 Vattenanalyser	15
3.2 KARAKTERISERING AV FILTERMATERIALEN	15
3.2.1 Extraktioner och röntgendiffraktionsspektroskopi.....	16
3.2.2 Buffertkurvor och pH	16
3.3 SKAKFÖRSÖK	17
3.4 KOLONNFÖRSÖK.....	18
3.5 KEMISK JÄMVIKTSMODELLERING.....	20
4. RESULTAT	21
4.1 DAGVATTENANALYSER.....	21
4.2 KARAKTÄRISERINGEN AV FILTERMATERIALEN.....	21
4.2.1 Buffertkurvor och pH	21
4.2.2 Extraktioner och röntgendiffraktionsspektroskopi.....	22
4.3 SKAKFÖRSÖK	23
4.3.1 Filtermaterialens effektivitet	23
4.3.2 Tungmetallerna.....	24
4.3.3 Avskiljning av organiskt material	27
4.4 KOLONNFÖRSÖK	27
4.5 KEMISK JÄMVIKTSMODELLERING.....	29
4.5.1 Löslighetsdiagram	30
4.5.2 Speciering av lösta joner	30

5. DISKUSSION	33
5.1 TÄNKBARA MEKANISMER FÖR AVSKILJNING HOS DE OLIKA FILTERMATERIALEN	33
5.2 METALLERNAS ADSORPTIONSBENÄGENHET	35
5.2.1 <i>Inverkan av pH, organiskt material och andra ligander</i>	35
5.2.2 <i>Skillnader metallerna emellan</i>	36
5.3 KOLONNFÖRSÖKET	38
5.4 PRAKTISK TILLÄMPNING AV REAKTIVA FILTER	39
5.4.1 <i>Filtrets belastning</i>	40
5.5 FÖRSLAG TILL KOMMANDE UNDERSÖKNINGAR	40
6. SLUTSATSER	41
7. REFERENSER	42
8. BILAGOR	46
BILAGA 1 ANALYSMETODER, INSTRUMENT OCH MATERIAL	46
BILAGA 2 FELKÄLLOR	47
<i>Adsorption till försökskärlens väggar</i>	47
<i>Underskattning/överskattning av resultaten på grund av pH-effekter</i>	47
<i>Mätosäkerheter</i>	48
BILAGA 3 MÄTOSÄKERHETER	49
BILAGA 4. LÖSLIGHETSDIAGRAM	51
BILAGA 5 RÅDATA FRÅN FÖRSÖKEN	54

1. INLEDNING

Dagvatten är regn- och smältvatten som rinner av från hårdgjorda ytor såsom vägar, gator, torg, parkeringsplatser och tak. På naturlig mark infiltrerar vattnet i marken och tas upp av växter eller fortsätter ned till grundvattnet och renas på vägen. Så är inte fallet i städer där en stor del av arealen är asfalterad, plattbelagd, består av betong eller hustak. Istället tar vattnet med sig föroreningar inte bara ur luften utan även från gator, vägar, industriområden och tak. Dessutom återförs inte vattnet till marken på den plats där det regnat ner när det samlas upp och leds bort. Vattnet bidrar då inte till att fylla på lokala sjöar och vattendrag och då rubbas vattenbalansen. Små vattendrag förlorar därmed en stor del av sitt tilloppsvatten.

Dagvattnet leds bort, antingen direkt ut i recipienten eller till avloppsreningsverk. Båda dessa metoder orsakar problem. Naturligtvis är det inte bra att släppa ut förorenat vatten i sjöar och vattendrag, men det är heller inte bra att få in dagvatten i avloppsreningsverken eftersom dagvattnet har en annan sammansättning än det vatten anläggningen är byggd för. Det går inte heller att använda slammet från reningsverken som jordförbättringsmedel om innehållet av tungmetaller blir stort.

Det har blivit allt vanligare att ta hand om och rena dagvattnet lokalt. På så vis försöker man inte bara skapa bättre kvalitet på vattnet i recipienten utan också återställa vattenbalansen. En rubbad vattenbalans kan leda till sänkt grundvattenyta och därmed en ökad risk för sättningar i byggnader och vägar. Genom att låta vattnet passera genom dammar eller bassänger sedimenterar och avskiljs en stor del av de partikelbundna föroreningarna i dagvattnet (Internet, Stockholms Miljöport, 2004). I starkt förorenat dagvatten kan metaller finnas lösta i höga koncentrationer och behöver därför renas ytterligare med andra metoder än sedimentation innan det släpps ut i recipienten. I Stockholm prövas på flera platser olika tekniker att rena dagvatten t.ex. perkolationsbrunnar och lamelloljeavskiljare (Internet, Stockholms Miljöport, 2004).

Det är angeläget att hitta bra och billiga sätt att lokalt rena dagvatten från tungmetaller. Det är dessutom önskvärt med metoder som kräver ringa underhåll och har lång livslängd så att stora volymer kan renas till låg kostnad. Reaktiva filter som fastlägger metallerna genom att de binder till filtermaterialens ytor eller bildar svårösliga fasta föreningar skulle kunna vara en sådan metod. Som filtermaterial är restprodukter och andra billiga mineraliska material möjliga.

Att ett filter betecknas som reaktivt innebär att det förutom att avskilja partiklar, vilket normalt är ett filters uppgift, också kan avskilja lösta ämnen genom att de binds kemiskt till materialets yta. Det finns flera sätt på vilka metalljoner kan avskiljas. Sorption är ett samlingsnamn för alla de processer som medverkar till att ett ämne, i detta fall tungmetaller, går från att vara i lösning till att bli i fast fas antingen som en del av ytan på adsorbenten eller som t.ex. ett salt i fast form. Det finns en mängd faktorer som påverkar avskiljningens effektivitet. Några sådana är pH, temperatur, förekomst av organiskt material och konkurrerande joner samt koncentrationen av de förekommande tungmetallerna.

1.2 SYFTE OCH METOD

Detta examensarbete syftar till att undersöka förmågan hos fyra olika mineraliska filtermaterial att avskilja tungmetaller ur dagvatten. Genom skakförsök undersöktes avskiljningens pH-beroende samt skillnaderna mellan adsorption från ett äkta dagvatten och en referenslösning som inte innehöll organiskt material och andra joner. Referenslösningen bestod av en NaNO_3 -lösning med samma tungmetallkoncentration som dagvattnet. Syftet med skakförsöket var, förutom att ta reda på vilka material som kan ha en förutsättning att fungera som reaktiva filter, också att fastställa vilka mekanismer som medverkat till avskiljningen. Som hjälp för att avgöra metallernas förekomstformer och förstå mekanismerna bakom avskiljningen användes det kemiska jämviktsprogrammet Visual MINTEQ. De två bästa materialen undersöktes vidare i kolonnförsök. Där undersöktes filtermaterialet på ett sätt som mer liknar en praktisk tillämpning, det vill säga hur filtrets avskiljningsförmåga ändrades då en ökande volym vatten passerat genom filtret. Kolonnförsöken utfördes utan att pH korrigerades och endast med det äkta dagvattnet. Alla försök har utförts vid $+8^\circ\text{C}$ för att efterlikna en genomsnittlig marktemperatur i Sverige.

2. BAKGRUND OCH TEORI

2.1 DAGVATTEN

De föroreningar som dagvatten innehåller är tungmetaller, organiska miljögifter (t.ex. PAH), oljor och bakterier, men även kväve och fosfor. Föroreningarna kommer från många olika källor som t.ex. luftnedfall, trafik, korrosion och lokala aktiviteter. En del av de luftburna föroreningarna tvättas ur luften av nederbörden och hamnar därmed i dagvattnet. Dagvattnets innehåll av föroreningar ökar när ämnen som torr- och våtdeponerats på hårdgjorda ytor spolats bort med det avrinnande dagvattnet. Ur luften kommer främst föroreningar som svavel och en del metaller. Svavel bidrar till korrosion av bl. a. tak och ökar på så sätt halten koppar och zink i vattnet. Den största källan till koppar och zink är just korrosion av de metallytor som finns överallt i vår utomhusmiljö. Många äldre hus har kopparkärl och zink är vanligt i fasader, räcken och utomhusfärg. Även kadmium förekommer ofta i förzinkade ytor (Internet, Stockholms Miljöport, 2004).

Av de metaller som totalt deponeras via luftföroreningar i Sverige kommer en stor del från utlandet, t.ex. kommer mycket kadmium från de koleldade kraftverken ute i Europa. För vissa metaller är dock de inhemska utsläppen av störst betydelse. Det gäller för koppar, nickel och krom. Bly i luften härrör till störst del från trafiken, och en tydlig minskning har skett sedan införandet av blyfri bensin (Miljöförvaltningen m.fl., 1999).

I en studie visade Davis, m.fl. (2001) att dagvatten från motorvägar har speciellt höga metallhalter. De identifierade även vilka källor som är av störst betydelse för utsläpp av koppar, zink, kadmium och bly. Viktiga källor till koppar var slitage av bromsar på bilar. För alla fyra metallerna var fasader en källa. Atmosfärisk deposition orsakade spridning av alla ovan nämnda metaller utom zink, för vilken däckslitage var en stor källa.

Sörme och Lagerkvist (2004) har undersökt källor till tungmetaller i avloppsvatten och konstaterat att en del tungmetaller härrör från inläckande dagvatten. Tak är en stor källa

för koppar, och för zink är galvaniserat material och biltvättar en betydande källa. Biltvättar bidrog också till en stor del av det bly, krom och kadmium som fanns i avloppsvattnet. När bilar tvättas utanför bilvårdsanläggningar (som renar tvättvattnet) rinner vattnet med sitt innehåll av tungmetaller, fosfor, och andra ämnen direkt ut i dagvattennätet, som sedan rinner ut i någon recipient. Kvicksilver hamnar i dagvattnet genom sopförbränning, koleldning och förbränning i krematorier, (Miljöförvaltningen m.fl., 1999).

Innehållet av tungmetaller varierar mycket beroende på markanvändningen i det aktuella området och på nederbördssituationen. De största föroreningshalterna förekommer i det vatten som rinner av i början av ett kraftigt regn (Lundström, 2002). Vidare torde halterna vara ännu högre efter en lång torrperiod eftersom mycket stoft deponerats. Halten föroreningar är i de flesta dagvatten inte så hög, men på grund av de stora volymerna kan mängderna bli skadliga.

2.2 TUNGMETALLER

Koppar, zink, nickel och krom tillhör egentligen övergångsmetallerna, medan kadmium bly och kvicksilver räknas till de ”äka tungmetallerna” (Essington, 2004). Här kommer dock alla dessa metaller benämnas som tungmetaller. I en opåverkad miljö förekommer de i mycket låga koncentrationer. Kvicksilver, kadmium och bly har ingen känd positiv inverkan på vare sig växter eller djur (Miljöförvaltningen m.fl., 1999). Spårämnen såsom koppar, zink och krom är däremot alla nödvändiga för växter, djur och människor, men blir toxiska i för höga koncentrationer. Då tungmetaller sprids i miljön finns förutom risken att de skadar ekosystem och slår ut vissa organismer, risken att människor får i sig de via både spannmål och fisk. Till de giftigaste tungmetallerna räknas kadmium, bly och kvicksilver (Internet, Naturvårdsverket, 1, 2004).

Den giftiga effekten av tungmetaller avgörs mer av i vilken form de förekommer än av koncentrationen (Alloway, 1995). Redoxförhållandena och pH-värdet, tillsammans med koncentration och typ av olika ligander, avgör i vilken form metalljonerna förekommer och därmed också affiniteten till olika sorbenter, lösligheten och rörligheten.

2.2.1 Rörlighet och adsorptionsbenägenhet

Metallerna har olika rörlighet i mark och vatten. Kadmium är den metall som har högst rörlighet och lakar därmed lättast ut och når sjöar och vattendrag (Internet, Miljöförvaltningen m.fl., 1999). Rörligheten ökar då pH sjunker, vilket gör att markförurning kan leda till större läckage av kadmium. Kvicksilver och bly finns på grund av sin låga rörlighet länge kvar i mark och sediment och koncentrationerna förblir höga även en lång tid efter att utsläppen minskat eller upphört (Internet, Naturvårdsverket, 1, 2004). Metallernas rörlighet kan ordnas enligt följande (Larm, 1997):

Minst rörlig Hg<Pb<Cr<Cu<Ni<Zn<Cd Mest rörlig

Tungmetallerna har olika benägenhet att bindas till oxidtytor, att bilda komplex osv. De som betraktas som minst rörliga, nämligen Hg, Pb och Cu är starkt adsorberande metalljoner som genom ytkomplexbildning starkt binder till organiskt material, Fe- och Al-oxider samt lermineral. Transport av dessa joner sker främst med löst organiskt

material som de är bundna till. Kadmium, nickel och zink binder något svagare och kan bindas genom ytcomplexbildning, men även genom jonbyte. Om det råder reducerande förhållanden kan sulfider bildas (Johansson, 2004). I tidigare försök med filtermaterial har zink uppvisat sämre fastläggning jämfört med andra metaller (Åberg, 2001; Gustafsson, 2001). Krom(III) kan räknas till gruppen hydroxidbildande metaller (Johansson, 2004). Dessa bildar som namnet antyder lätt hydroxokomplex och även starka komplex med organiskt material. För dessa metaller (dit även Al, Fe och Mn räknas) regleras lösligheten främst av utfällning då pH överstiger 5. Adsorption till humus och lermineraler kan ske vid lägre pH.

2.2.2 Koppar (Cu)

Koppar är ett mycket viktigt ämne för många enzymssystem i både växter och djur (Tapiero m.fl., 2003). Koppars löslighet kontrolleras i störst utsträckning av adsorption, och utfällning är inte trolig (Alloway, 1995). Koppar förekommer mest i formen Cu^{2+} och vid pH högre än 7 som $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$. I naturvatten förekommer koppar mest som organiska komplex. Koppar binder starkt till organiskt material och till järn- och manganoxider. Bindningen till organiskt material verkar starkast (Baker & Senft, 1995), men enligt Bradl (2004) är bindningen starkast till manganoxider, därefter till organiskt material och sedan till järnoxider. Koppar är den av metallerna som binder starkast till organiskt material (Bradl, 2004).

2.2.3 Zink (Zn)

Zink är viktig för den biologiska funktionen hos både växter och djur där det ingår i flera enzymssystem (Kiekens, 1995). För zink kontrolleras lösligheten främst av adsorption, inte av fasta mineral. Vid neutrala pH-värden binder zink till oxidtyper och organiskt material, och rörligheten blir låg. Men i svagt alkaliska miljöer kan lösliga organiska komplex bildas som ökar lösligheten. Vid låga pH är den en av de mest lösliga spårmetallerna. (McBride, 1994).

2.2.4 Nickel (Ni)

Nickel kan vara viktig för både växters och djurs metabolism, men den precisa funktionen är oklar (McGrath, 1995). Vid $\text{pH} > 8$ finns nickel främst i formerna Ni^{2+} och $\text{Ni}(\text{OH})^+$. Vid surare förhållanden är Ni^{2+} , NiSO_4 och NiHPO_4 vanliga, men beror naturligtvis på förekomsten av SO_4^{2-} och PO_4^{3-} . Eventuellt förekommer nickel som NiHCO_3^+ och bundet till organiskt material, samt vid höga pH som NiCO_3 . Nickel är tillsammans med zink en av de mest lösliga metallerna. (McGrath, 1995).

2.2.5 Kvicksilver (Hg)

Kvicksilver finns inte i några stora mängder i naturen, men på några platser finns så höga halter att det går att bryta den. I luften förekommer kvicksilver i huvudsak i gasform (Hg^0) och kan därför spridas långa sträckor (Internet, Naturvårdsverket, 1, 2004). Kvicksilver förekommer med tre olika oxidationstal, 0, +1 och +2. I naturliga, syresatta vatten är formen Hg(II) mest stabil. De flesta studier kring kvicksilver i vatten fokuserar därför på denna förekomstform. Den giftigaste formen av kvicksilver är metylkvicksilver (CH_3Hg), som bildas från oorganiskt kvicksilver av bakterier i olika naturliga miljöer (Steinnes, 1995). Halveringstiden är lång och metylkvicksilver ansamlas därför i framför allt rovfisk (Internet, Institutet för miljömedicin, 2005). Benägenheten för Hg att bilda komplex är mycket stor, vilket innebär att fria Hg^{2+} joner

sällan förekommer. Olika komplex bildas i olika pH-intervall och dessa har olika stor kapacitet att binda till aktiva grupper på filtermaterialets yta. Över pH 7 är $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ett stabilt komplex. Metallen bildar starka komplex med humus, men deras egenskaper är relativt okända (Steinnes, 1995). Förutom pH är kloridkoncentrationen av stor betydelse för i vilken form Hg förekommer (Steinnes, 1995). Kvicksilver(II) bildar komplex med kloridjoner (främst vid låga pH), HgCl^+ och HgCl_2 , och dessa har lägre affinitet än fria Hg^{2+} -joner till ytorna hos Al-oxiden gibbsit, vilket medför att förekomsten av Cl^- försämrar möjligheten att Hg ska fastläggas till gibbsit (Essington, 2004). I form av kloridkomplex binder Hg till organiskt material i större utsträckning än till oxid- och mineralytor (Steinnes, 1995). Nitrat däremot, påverkar inte bindningskapaciteten eftersom inga starka komplex bildas och jonen själv inte heller binder till oxidytan. Kvicksilver kan också bilda HgS och Hg_2S under reducerande förhållanden (Alloway, 1995).

2.2.6 Kadmium (Cd)

Kadmium har ingen känd biologisk funktion utan är giftig för både djur och växter. Hos människor är det först och främst njurarna som tar skada (Alloway, 1995). I närvaro av höga koncentrationer klorid bildar kadmium oladdade och negativt laddade komplex såsom CdCl_2^0 , CdCl_3 , CdCl_4^{2-} etc. Dessa kloridkomplex adsorberas sämre än Cd^{2+} . Kadmium kan falla ut som $\text{CdCO}_3(\text{s})$ i karbonathaltiga jordar. Kadmiumsorptionen påverkas starkt av Ca^{2+} och Zn^{2+} . De konkurrerar om bindningsplatser och kan vid höga koncentrationer till och med desorbera kadmium. Närvaro av löst organiskt kol kan förhindra utfällning av CdCO_3 eller minimera adsorptionen till fasta faser, (Bradl, 2004). Under reducerande förhållanden kan CdS bildas. I alkalisk miljö förekommer Cd mest som Cd^{2+} , CdCl^+ , CdSO_4 och CdHCO_3^+ . Kadmium är inte bundet till organiskt material i så stor utsträckning som Cu och Pb.

2.2.7 Krom (Cr)

Krom är ett spårämne som deltar i kroppens omsättning av glukos och samverkar med insulin (McGrath, 1995). Avskiljningen av krom är beroende av i vilken redoxform som jonen förekommer. Cr(III) är positivt laddad, men den andra redoxformen Cr(VI) är en anjon, kromatjonen CrO_4^{2-} . Cr(III) adsorberas starkt till oxider och organiskt material vid normala pH och därför sker transport i huvudsak genom bindning till löst organiskt material. Cr(VI) är däremot stabil vid höga pH och oxiderande förhållanden och är därför mer lätttrörlig. Cr(VI) kan adsorberas till oxidtytor och karbonater. (Johansson, 2003). Eftersom Cr(VI) är en anjon avtar adsorptionen med ökande pH. Adsorption av Cr(III) ökar med ökande pH, men minskar i närvaro av konkurrerande anjoner och löst organiskt material (Bradl, 2004). Cr(VI) är den giftigare av de två formerna och den reduceras lätt till Cr(III), mest i sura miljöer, medan Cr(VI) är vanligare i alkaliska miljöer (McGrath, 1995). Oxidationen från Cr(III) till Cr(VI) gynnas i närvaro av manganoxider.

2.2.8 Bly (Pb)

Bly bildar lösliga hydroxokomplex av typen PbOH^+ och $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ vid $\text{pH} > 5,5-9$ då det finns tillräckligt med OH^- (Stumm, 1967). Enligt Bradl (2004) är $\text{Pb}(\text{OH})_2$ den dominantaste fasen vid $\text{pH} > 9$, medan PbOH^+ är det mellan pH 6 och 10. Dimitrova och Mehandgiev (1998) kom i sin undersökning fram till att adsorption var den dominantaste processen vid lägre pH-värden medan utfällning stod för största delen av avskiljningen

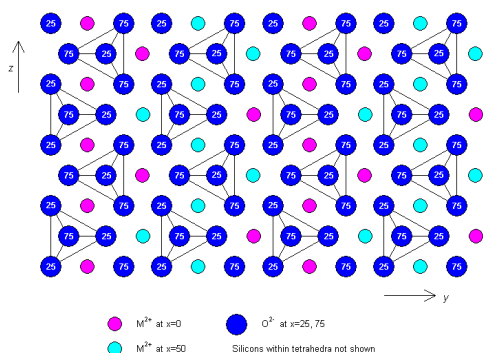
vid högre pH-värden. Bly binder starkt till oxidtytor och till organiskt material (Lofts & Tipping, 1998) och har stor affinitet för manganoxider (McBride, 1994). Bradl (2004) anger dessutom att anledningen, förutom stark specifik adsorption, kan vara bildning av ett Pb-Mn mineral (såsom coronadite). Vid högt pH kan lösligheten se ut att öka beroende på att lösligheten av det organiska materialet och därtill bundna joner ökar (McBride, 1994).

2.3 FILTERMATERIAL

Fyra olika filtermaterial har testats. De består av olivin, nefelin, naturligt järn- och manganoxidtäckt sand (kallad järnoxidsand) och kalciumoxiddopad masugnsslagg. Slaggen är relativt välundersökt och har studerats av bland andra Dimitrova (1996), Bockgård (1999), Lundström (2002), Åberg (2001) och Gustafsson (2001). Olika mangan- och järnoxider är också undersökta (Tiffreau & Trocellier, 1998; Davis & Bhatnagar, 1995 & Jeon, 2003). Däremot har inga eller få studier gjorts om olivin och nefelin som adsorbenter för tungmetaller.

2.3.1 Olivin

I strikt mening är olivin inget mineral, utan en grupp av mineraler där de rena mineralerna forsteritit (Mg_2SiO_4) och fayalit (Fe_2SiO_4) är vanligast förekommande. Dessa bygger upp olivinerna som innehåller olika stora mängder Fe respektive Mg (figur 1). Järn och magnesium kan ersätta varandra i mineralstrukturen eftersom de har samma laddning och jonradier som är nästan lika stora. Olivin tillhör ösilikaterna där Fe och Mg koordineras oktaedriskt av syreatomer (Huang, 1982). Andra oliviner innehåller kalcium, magnesium och mangan. Olivin har i tidigare studier (Jonsson, 2003) visat sig släppa ifrån sig Ni vid låga pH. Det innehåller spårkoncentrationer av Ni, Zn och Cu och är ett förhållandevis lättvittrat mineral (Alloway, 1995).



Figur 1. Mineralstrukturen hos olivin (Internet, University of Cambridge, 2005-01-17).

2.3.2 Nefelin

Nefelin hör till gruppen fackverkssilikater (tectosilicates), dit även kvarts och fältspat hör, och har den kemiska formeln $(Na, K) AlSi_3O_8$ (Schulze, 1989). Dam som uppkommer vid brytningen av bergarten nefelinsyenit har studerats av Kleiv och Sandvick (2002) och innehållet har analyserats. Dammet har troligen liknande sammansättning (tabell 1 och 2) som nefelinet i denna studie eftersom det kommer från samma leverantör.

Tabell 1. Mineralogisk sammansättning hos nefelinsyenitdamm (Kleiv och Sandvick, 2002)

Mineralogisk sammansättning	%
K-fältspat	75
Nefelin	20
Biotit	<5
Kalcit	<5
Magnetit	<5

Tabell 2. Kemisk sammansättning hos nefelinsyenitdamm (Kleiv och Sandvick, 2002)

Kemisk sammansättning	%
SiO ₂	51,3
Al ₂ O ₃	22,3
K ₂ O	7,7
Na ₂ O	7,3
CaO	4,2
Fe ₂ O ₃	2,3
TiO ₂	0,5
MgO	0,5
P ₂ O ₅	0,2
MnO	0,1

2.3.3 Järnoxidsand (FeO-sand)

Den vanligast förekommande järnoxiden i svenska jordar är goethit (FeOOH). Hematit (Fe₂O₃) är inte lika vanlig, men förekommer ofta tillsammans med goethit. Järnoxider adsorberar tungmetaller och även organiskt material (Schwertmann & Taylor, 1989). Mangandioxider förekommer också ofta tillsammans med järnoxider (Schulze, 1989). Det är känt att manganoxid har en förmåga att starkt binda bland annat Fe, Cu, Ni och Zn (Brown m fl, 1978), och har även stor affinitet för Pb (McBride, 1994).

2.3.4 Masugnsslagg

Masugnsslagg bildas som restprodukt vid ståltillverkning. Slaggen består främst av kiseldioxid, kalk och magnesiumoxid (tabell 3). Det vanligaste mineralet i slaggen är åkermanit, Ca₂MgSi₂O₇ och monticellit CaMgSiO₄ (Lundström, 2002). Det finns två typer av slagg som kallas hyttsand och hyttsten. Hyttsanden bildas då slaggen snabbkyls i vatten. Den får då en glasig (amorf) struktur. Då slaggen får kallna i luften bildas den kristallina formen hyttsten (Internet, SSAB Merox AB, 1, 2004).

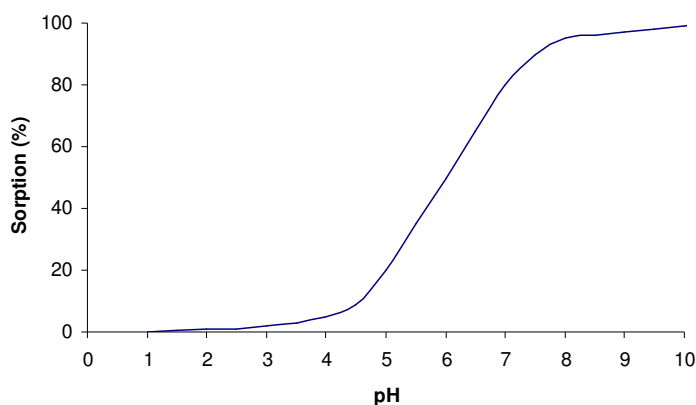
Tabell 3. Beståndsdelar i masugnsslagg (Internet, SSAB Merox AB, 2, 2004)

Ämne	Kemisk beteckning	Andel (%)
Kiseldioxid	SiO ₂	34
Kalk	CaO	32
Magnesiumdioxid	MgO ₂	18
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	12
Svavel	S	1,5
Järnoxid	FeO	0,5
Manganoxid	MnO	0,5

Slaggen används som vägbyggnadsmaterial och råvara för cementindustrin (Internet, SSAB Merox AB, 1, 2004).

2.4 SORPTIONSMEKANISMER

Sorption används här som ett samlingsnamn för alla de avskiljande processerna som beskrivs här (jonbyte, ytkomplexbildning, utfällning och absorption). Sorption av tungmetaller till oorganiska sorbenter, i förhållande till pH, beskrivs typiskt av en s-formad kurva (Rodda m.fl., 1993) vilket visas i figur 2. Inom ett ganska smalt pH-intervall går sorptionen från att nästan vara noll till att bli nära maximum (Benjamin & Leckie, 1981).



Figur 2. Exempel på s-kurvan typisk för sorptionen av tungmetaller till oorganiska sorbenter.

Metalljonerna är positivt laddade och attraheras därför till negativt laddade partiklar och ytor. För en effektiv avskiljning gäller det att förhållandena ska vara sådana att det finns många reaktiva ytgrupper för jonerna att binda till. Bindningsplatserna får heller inte ockuperas av konkurrerande joner som binder starkt till ytan. Om de konkurrerande jonerna binder svagare än de som ska avskiljas har det inte samma betydelse eftersom de starkast bindande jonerna kan ersätta de svagt bundna. Många negativt laddade platser på ytorna ökar den del av sorptionen som sker genom jonbyte (se avsnitt 2.4.2). Sorption av metalljoner på oorganiska material (t.ex. oxider och silikater) är pH-beroende och ökar med ökande pH. Vid pH under ca 5 finns så mycket vätejoner att dessa konkurrerar med metalljonerna och sorptionen blir därmed låg för många metalljoner (James & MacNoughton, 1977; Benjamin & Leckie, 1981; Huang & Rhoads, 1989).

2.4.1 Uppkomst av ytladdning

Mineralpartiklarnas ytor kan vara laddade av olika anledningar. Dels finns en icke pH-beroende laddning som orsakas av isomorf substitution. Denna laddning kan vara både positiv och negativ beroende på vilka joner i strukturen som bytts ut och vilka de ersatts av (Essington, 2004). Vanligtvis är laddningen negativ och kommer av att Si^{4+} ersätts av Al^{3+} , eller att Al^{3+} ersätts av tvåvärdade katjoner. Substitutionerna är mycket vanliga i lermineral. Dels ger grupper på ytan, till exempel silanolgrupper (Si-OH), hydroxylgrupper på Fe-, Mn-, eller Al-oxider, eller organiska funktionella grupper,

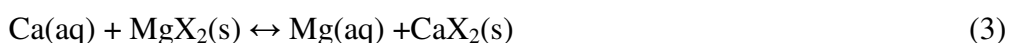
upphov till en pH-beroende laddning (Bradl, 2004). Eftersom grupperna kan ta upp eller avge H^+ vid olika pH förändras ytornas laddning. I fortsättningen används hydroxylgrupper som exempel på hur reaktioner och bindningar sker, men samma princip gäller för övriga funktionella ytgrupper. I reaktionsformel 1 och 2 nedan betecknar >S en del av en mineralyta. Vid lågt pH protoneras dessa grupper (1) och vid höga pH deprotoneras (2) (dissocierar) de (McBride, 1994):



Förutom att dessa reaktioner skapar en laddning som attraherar/repellerar joner deltar dessa laddade grupper i ytreaktioner (se avsnittet om ytkomplexbindning 2.4.3). Oxidytornas laddning beror alltså av pH-värdet. Vid högt pH är den övervägande delen av ytorna negativa och vid lågt positiva. Det finns ett visst pH där laddningen i genomsnitt är noll. Denna kallas PZC (point of zero charge) och skiljer sig åt mellan olika oxider. För järnoxider ligger PZC i intervallet pH 7-9, för Al-oxider mellan pH 8-9,4 och för manganoxider så lågt som pH 1,5-4,6 (Alloway, 1995). Kiseloxider har PZC mellan pH 3 och 6 (Lofts & Tipping (1998). När $pH > PZC$ är oxidytorna övervägande negativt laddade. Beroende på hur gruppen är bunden i mineralstrukturen uppkommer olika typer av hydroxylgrupper som har olika stark benägenhet att avge respektive ta upp protoner (Essington, 2004).

2.4.2 Jonbyte – elektrostatisk bindning

Metallkationer kan bindas elektrostatiskt till negativa laddningar på partikelytan. Jonbyte är den svagaste av sorptionsprocesserna och joner bundna på detta sätt blir inte en del av mineralytan, utan befinner sig strax utanför, i det så kallade diffusa dubbelskiktet. Kationer som är bundna till ytor kan bytas ut och ersättas av andra joner närvarande i den omgivande lösningen. Denna typ av bindning är en relativt snabb, reversibel, icke specifik process (Bradl, 2004). Bindningens styrka styrs av jonens laddning och jonradie. Joner med stor laddning respektive stor jonradie adsorberas bäst pga att de hydratiseras (omges av vattenmolekyler) i minst omfattning och därmed kan komma närmre ytan (McBride, 1994). Ett exempel på katjonbyte är när Mg^{2+} ersätts av Ca^{2+} och kan skrivas (där X betecknar den negativt laddade bindningsplatsen på ytan):



2.4.3 Ytkomplexbildning

Ytkomplexbildning innebär att metallen i fråga bildar komplex med en grupp på partikelytan och på så sätt bli en del av ytan. Ytkomplexbildning kallas också för kemisorption, adsorption eller specifik adsorption. De viktigaste mineralkomponenterna att binda genom ytkomplexbindning är enligt Alloway (1995) Al-, Fe-, och Mn-oxider. I jordar kan ytkomplexbindning också ske till reaktiva grupper (karboxyl- och hydroxylgrupper) på det organiska materialet. Denna typ av bindning är specifik och beroende på ytans natur och den bindande jonens egenskaper. Den är beroende av pH och kan schematiskt beskrivas (Bradl, 2004):



Komplexen kan vara av typen monodenatkomplex eller bidenatkomplex beroende på stökiometrin. I ett monodenatkomplex (5) är den adsorberande metalljonen koordinerad med en ytgrupp medan den i ett bidenatkomplex (6) binder till två sådana grupper (McBride, 1994).



2.4.4 Utfällningsreaktioner

Utfällningsreaktioner resulterar i tredimensionell uppbyggnad av en kristallstruktur (Essington, 2004). Metaller kan falla ut som oxider, hydroxider, karbonater, sulfider eller fosfater (Bradl, 2004). Utfällning kan ske som ren utfällning, ytutfällning (vilket innebär att utfällningen sker på en yta) samt genom samutfällning med ett annat mineral. Utfällning är beroende av pH och av förhållandet mellan anjoner och metaller närvarande i lösningen (Bradl, 2004). Adsorptionsprocesser är snabbare än utfällningsreaktioner (Dimitrova & Mehandgiev, 1998).

För ett fast ämne i vattenlösning som står i *jämvikt* med de ingående jonerna enligt (7):



definieras löslighetsprodukten K_{sp} som produkten av aktiviteterna (8) (Aylward & Findlay, 1998). Då den fasta fasen finns närvarande blir koncentrationerna av de ingående jonerna givna efter det att jämvikt ställt in sig. Löslighetsprodukten är unik för varje ämne och talar om hur lösligt det är.

$$K_{sp} = (M^{b+})^a(L^{a-})^b \quad (8)$$

För en lösning innehållande jonerna M^{b+} och L^{a-} kan jonaktivitetsprodukten IAP (IAP=Ion Activity Product) för den aktuella lösningen beräknas enligt (9).

$$IAP = (M^{b+})^a(L^{a-})^b \quad (9)$$

För att avgöra om ett ämne i en lösning faller ut i fast fas eller inte jämförs den *aktuella* jonaktivitetsprodukten med ämnets löslighetsprodukt. Om jonaktivitetsprodukten är större än löslighetsprodukten ($IAP/K_{sp} > 1$) är lösningen *övermättad* med avseende på den aktuella föreningen och då kan kristaller växa till så att föreningen förekommer som fast fas. $IAP/K_{sp} = 1$ definierar *mättnad* och $IAP/K_{sp} < 1$ *undermättnad*. För att fasta kristaller ska börja bildas måste emellertid jonaktivitetsprodukten först överskridas för att komma över energibarriären. Denna energibarriär blir lägre i närvaro av andra fasta ämnen och ytor än vad den skulle vara om lösningen helt saknar närvaro av fasta faser. Speciellt låg blir den om det finns ämnen som liknar det ämne som faller ut. Dessa ämnen katalyserar det första steget i utfällningsreaktionen, nämligen att bilda en "kärna" som kristallerna kan växa på (McBride, 1994) Därför sker ytutfällningar lättare än utfällning av fria kristaller i lösningen.

Utfällning är vanligt hos joner som förekommer i relativt höga koncentrationer, men för tungmetaller som naturligt finns i låga koncentrationer är utfällning inte sannolik. Det kan förekomma i starkt kontaminerade jordar. Ett undantag gäller dock mycket svårösliga salter som t.ex. tungmetallsulfider. Utfällning blir mer och mer dominerande som avskiljningsprocess vid höga metallkoncentrationer och höga pH. Vid låga metallkoncentrationer är lösligheten ofta betydligt lägre än vad jonaktivitetsprodukten förutser, vilket tyder på att ytkomplexreaktioner styr lösligheten. En annan förklaring skulle kunna vara "co-precipitation" eller samutfällning vilket innebär att en tungmetall fälls ut tillsammans med ett annat mineral och därigenom sänker lösligheten. Kadmium får på detta sätt en betydligt lägre löslighet samutfällt med CaCO_3 än som enbart CdCO_3 (McBride, 1994).

2.4.5 Absorption

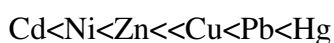
Ytterligare en mekanism för fastläggning av metaller är absorption eller fixering (observera skillnaden mellan adsorption och absorption). Det innebär att jonen ifråga diffunderar in i den fasta fasen. Tungmetaller som är specifikt bundna till en oxydyta kan diffundera in i gitterstrukturen hos dessa mineral. De fixeras då i porutrymmena i mineralstrukturen (solid-state diffusion) (Bradl, 2004).

2.4.6 Metaller sorptionsbenägenhet

Det är flera faktorer som påverkar vilka metaller som sorberas mest effektivt. Det går att rangordna vilka metaller som bör binda bäst utifrån elektronegativitet, förhållandet mellan laddning och jonradie samt benägenheten att hydrolyseras. Då detta görs fås dock olika rangordningar för olika egenskaper. Därför är det inte entydigt vad som avgör adsorptionsbenägenheten. Det tycks ofta vara så att lätt hydrolyserade metaller såsom koppar och bly adsorberas mest effektivt. Detta skulle kunna förklaras med att mekanismen för ytkomplexbildning (10) liknar den för hydrolys (11) (McBride, 1994).

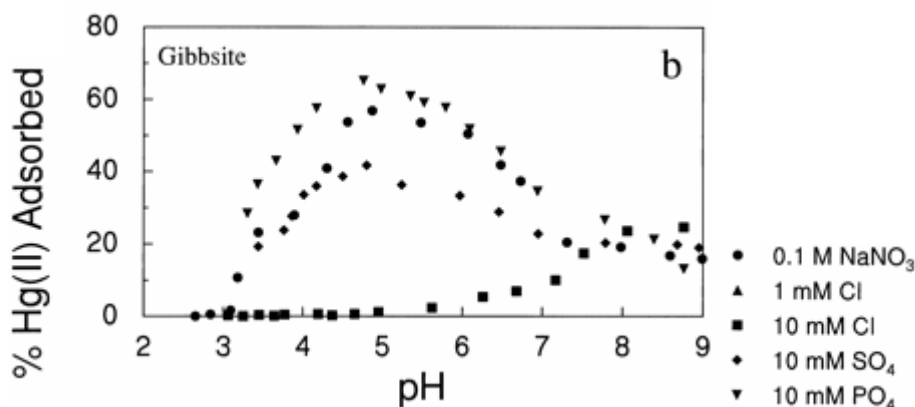


Om metallerna rangordnas enligt sina hydrolyskonstanter (vilka är ett mått på hur lätt metallen hydrolyseras) erhålls följande rangordning (Brummer, 1986):



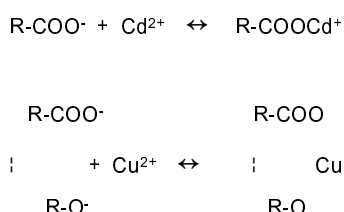
Adsorption av metaller har en tendens att vara mer eller mindre irreversibel, eller med andra ord uppvisa hysteres. Det tyder på att de involverade bindningarna till hög grad är av kovalent karaktär (Essington, 2004). Bindningar av elektrostatisk karaktär (jonbyte) är däremot mer reversibla.

Enligt McBride (1994) verkar det som om samma bindningsplatser (terminala OH-grupper) kan binda både anjoner och katjoner. Det innebär att även anjoner kan konkurrera med metallerna om bindningsplatserna. Mineral med hög katjonadsorptionskapacitet har en tendens att också ha hög adsorptionskapacitet för anjoner (McBride, 1994). Ett exempel på hur olika ligander kan påverka adsorptionen finns i figur 4 där adsorptionen av kvicksilver vid olika pH mätts upp i olika bakgrundselektrolyter.



Figur 4. Påverkan av ligander på adsorption av kvicksilver på gibbsit (modifierad efter Sarkar m.fl., 1999, s. 1629).

Förekomsten av löst organiskt material kan försämra avskiljningen genom att metallerna bildar komplex med det lösta organiska materialet (figur 5) och följer med lösningen genom filtret istället för att fastna på filtermaterialets ytor. Detta har visats av Ringqvist m.fl. (2002) och Åberg (2001). Bindningen till organiskt material kan ske dels genom komplexbildning och dels genom elektrostatisk attraktion (jonbyte) (McBride, 1994). Även det organiska materialets laddning är pH-beroende och den negativa laddningen ökar med ökande pH. (Brady & Weil, 1999).



Figur 5. Exempel på komplexbindning till organiskt material (Internet, KTH, 2004-10-26).

Det lösta organiska materialet består främst av hydrofoba (t.ex. humus- och fulvosyror) och hydrofila syror (Johansson, 2003). De reaktiva grupperna på dessa syror (bl a karboxyl-, hydroxyl-, amino- och fenolgrupper) kan bilda ytkomplex med järn- och aluminium(hydr)oxider. Denna fastläggning minskar med ökande pH eftersom både det organiska materialet och järn- och aluminium(hydr)oxider blir mer negativt laddade då. Den ökande negativa laddningen hos det organiska materialet medför att benägenheten för metalljoner (katjoner) att bilda komplex med det lösta organiska materialet ökar, vilket kan försvåra avskiljningen av metaller. Det organiska materialet har således en

stor betydelse när för hur effektiv fastläggningen av metaller i reaktiva filter blir. Ytterligare mer komplicerat blir det eftersom dessa komplex mellan metall och organiskt material även de kan binda till oxid- och hydroxydytorna (Bradl, 2004).

2.5 TIDIGARE STUDIER

Tidigare har försök gjorts med en mängd olika material som kan ha potential att binda tungmetaller. Det gäller avskiljning från avloppsvatten, dagvatten, förorenat grundvatten och lakvatten. Ämnen som undersökts är bland andra, kalcinerad fosfat (Aklil m fl, 2004), biologiska material framställda från den marina algen *Eclonia maxima* (Feng & Aldrich, 2001), järnoxidtäckt sand (Lo m fl, 1997, Bockgård, 1999), aktivt kol (Corapcioglu, & Huang, 1987) och torv (Hörnsten, 2000, Gustafsson, 2001, Ringqvist m fl, 2002). Masugnsslagg har också undersökts i flera tidigare studier, bland andra av Dimitrova (1996), Dimitrova och Mehandgiev (1998) och Åberg (2001). Kleiv och Sandvick (2000) undersökte damm som uppkom vid brytning och krossning av nefelinsyenit som adsorbent för koppar. De undersökte även dammets buffertförmåga och hur denna påverkade adsorptionen. För avskiljning av tungmetaller speciellt ur dagvatten har komposttäckning (mulch) (Jang m fl, 2004) och masugnsslagg (Lundström, 2002) testats.

Slaggen är i jämförelse med de andra filtermaterialen i denna undersökning välstuderad. Flera försök har gjorts och det finns en mängd teorier som försöker förklarar adsorptionsmekanismerna och orsaken till att slaggen har visat sig vara en så effektiv sorbent för flera tungmetaller. Dimitrova (1998) har i försök med masugnsslagg visat att sorptionen av bly ökar med ökande pH och att den dominerande processen som medverkar till avskiljning är adsorption. Även förhållandet mellan mängd slagg och adsorption undersöktes och det visade sig att en större mängd slagg avskiljde en större del av blyjonerna i lösningen, men att sorptionskapaciteten hos slaggen minskade med ökande mängd slagg, d.v.s. varje gram slagg adsorberade mindre bly. Detta visar att sorptionsmekanismerna för slaggen är komplex och att den inte styrs av utfällning. En förklaring till resultatet skulle kunna vara att kalcium från slaggen löses upp och att platser på slaggen därmed frigörs som blyjonerna kan binda till. När mängden slagg ökas i en konstant volym vätska kan inte mer än en viss mängd kalcium lösas i vätskan och därmed blir antalet aktiva platser per massenhet färre och slaggens bindningskapacitet kan inte nyttjas fullt ut.

3. MATERIAL OCH METODER

Allt materiel som användes syradiskades i 1 % HNO_3 innan det användes tillsammans med tungmetalllösningarna. Som referenslösning användes en 10mM NaNO_3 -lösning till vilken tungmetaller sattes i samma koncentration som till dagvattnet. Denna användes för att studera sorptionen av metallerna i frånvaro av konkurrerande an- och katjoner samt löst organiskt material. Nitrat bildar inte starka komplex med tungmetallerna och stör därför inte försöken såsom en kloridlösning skulle ha gjort. Vidare är nitratlösningen viktig för att uppnå en mer rimlig jonstyrka jämförbar med den i dagvattnet, till skillnad från om rent vatten används. Alla tungmetaller tillsattes i form av nitratsalter och för att justera pH användes NaOH och HNO_3 . En förteckning över analysmetoder och använt materiel återfinns i bilaga 1.

3.1 DAGVATTEN

Dagvattnet hämtades i en öppen damm på Lilla Essingen i Stockholm. Vattnet är främst vägtagvattnet från Essingeleden (som är en mycket starkt trafikerad motorväg) och närliggande bostadsområden. Dammen fungerar som uppsamlings- och sedimenteringsdel och är första steget i en reningsanläggning för vägtagvattnet som Vägverket testar tillsammans med Stockholm Vatten (Internet, Vägverket, 2004). I den till inloppet motsatta änden av dammen finns biofilter samt barkfilter och kalkstensfilter som ska rena vattnet från oljeprodukter, fosfor och metaller. I dammen finns vatten hela tiden, men det är bara i samband med regn som nytt vatten kommer in. Vid provtagningstillfället regnade det inte, men det hade regnat strax innan. Vattnet togs vid inloppet till dammen vilket gör att det borde vara relativt nyinkommet och förorenat vatten som togs. Om vattnets uppehållstid i dammen blir lång riskerar man att partiklar sedimenterar och vattnets sammansättning ändras mot om det hade tagits direkt ur inloppsröret. En del tungmetaller kan vara bundna till material som sedimenterar. Eftersom vattnet filtreras genom 0,45 µm i laboratoriet så borde detta inte ha någon betydelse för ett filtrerat vatten.

Först filtrerades vattnet genom ett pappersfilter för att ta bort de största partiklarna och därigenom minska igensättningen av membranfiltret. Sedan filtrerades vattnet genom ett 0,45 µm membranfilter för att avskilja allt utom det lösta materialet. Båda filtertyperna sköljdes med avjoniserat vatten innan filtrering. Filtringen gjordes för att stabilisera vattnet genom borttagning av organiskt material och en del bakterier. Eftersom vattnet förvarades länge innan alla försök utfördes (skakförsöket utfördes efter 2 månader och innan kolonnförsöket var avslutat hade 4 månader gått) var det viktigt att vattnets sammansättning var så konstant som möjligt under hela försöksperioden. Vattnet förvarades i kylrum (+2°C) i dunkar av polyeten både före och efter filtrering. Innan allt vatten (ca 60 liter) var filtrerat hade 2,5 dygn gått sedan det hämtades.

3.1.1 Vattenanalyser

Efter filtrering analyserades vattnets innehåll av sju tungmetaller (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb och Zn), ytterligare katjoner (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn och Na), anjoner (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl), NH_4^+ samt TOC (Total Organic Carbon). Från det filtrerade provet togs två delprov (ca 10 ml) ut och hölls i scintburkar. Ett av dessa delprov surgjordes till 1 % HNO_3 för metallanalys och ställdes i kylskåp (+8°C). Det andra analyserades omgående på TOC (totalt organiskt kol) för att nedbrytning och omvandling av det organiska materialet inte skulle hinna ske. Eftersom vattnet filtrerats genom 0,45 µm filter finns enligt definition endast löst organiskt material kvar vilket gör att TOC-analysen ger vattnets DOC-halt (löst organiskt kol, Dissolved Organic Carbon). DOC-halten kommer i fortsättningen att användas som mått på innehållet av organiskt material i vattnet. Alkaliniteten hos dagvattnet bestämdes genom titrering av 25 ml prov med 0,02 M HCl ner till pH 5,4. Under tiden bubblades N_2 genom systemet för att driva av koldioxid. Analysresultaten användes senare, förutom för att beräkna adsorptionens storlek, även som indata till jämviktsberäkningar med programmet Visual MINTEQ.

3.2 KARAKTERISERING AV FILTERMATERIALEN

Olivinet tillhandahölls av North Cape Minerals. Kornstorleken var 0,5-2 mm. Även nefelinet levererades av North Cape Minerals och bestod av bergarten nefelinsyenit med kornstorlek över 2,12 µm. Kornstorleksfördelningen var jämn och alla

korn var små. Materialet som kallas järnoxidsand levererades av NCC och bestod av naturligt järn- och mangandioxidtäckt sand från en grustäkt. Kornstorleken uppfyllde kraven för långsamfiltersand och låg mellan 0,5 och 8 mm. Masugnsslaggen i denna studie var hyttsand behandlad med 1 % CaO. Denna tillverkas genom att hyttsanden blandas med bränd kalk i vatten vilken har sedan avvattnats och då kallas kalciumoxiddopad masugnsslagg (pers. med., Gustafsson, 2004). Hyttsanden var fuktig vid leverans och torkades därför först i rumstemperatur under några dygn.

För att erhålla någorlunda jämna kornstorleksfördelningar siktades materialen så att fraktionen 0,25-2 mm blev kvar av slaggen och järndioxiden. För olivinet användes kornstorlekarna 0,5-2 mm och för nefelinet kornstorlekar >0,25 mm (nefelinet hade en mycket jämn kornstorleksfördelning). Detta gjordes för att ta bort de finaste partiklarna vilka riskerar att bidra till filtrens igensättning under kolonnförsöken. Även i skakförsöket är en jämn fördelning bra då risken annars är att olika prov innehåller olika mängd fint/grovt material, vilket kan inverka på sorptionen.

Det är inte troligt att något av de undersökta materialen har någon betydande permanent laddning, utan den största delen består av pH-beroende laddningar (Gustafsson & Berggren Kleja, pers. med., 2004).

3.2.1 Extraktioner och röntgendiffraktionsspektroskopi

Järnoxidsanden undersöktes genom extraktion med hydroxylaminklorid och natriumditionit för att undersöka innehållet av mangan- respektive järnoxid i materialet. Ditionit är ett starkt reduktionsmedel och löser upp både järn- och manganoxider. För att undvika att järnsulfid fälls ut under reaktionens gång, på grund av att vätesulfid kan bildas då ditioniten spjälkas, tillsätts citrat. Detta gör att metallerna håller sig i löst form tack vare att citratet bildar kelat med metalljonerna. Extraktionen gjordes genom att ta 0,5 g mangandioxid och blanda med 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ och 6 g natriumcitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) med 30 ml avjonat vatten. Blandningen skakades under 17 timmar och därefter centrifugerades och filtrerades provet. Det andra extraktionsmedlet, hydroxylamin, löser främst upp manganoxider och manganhydroxider men skonar järnoxider. Extraktionen gjordes genom att 50 ml av extraktionsmedlet (0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ i 0,01 M HNO_3) tillsattes till 1 g prov. Detta skakades i 30 minuter och centrifugerades och filtrerades därefter. För varje extraktion gjordes ett blankprov. De filtrerade extrakten förvarades i kylskåp och analyserades sedan med på innehåll av Fe och Mn. Sedan kunde innehållet av järn- respektive manganoxider beräknas. Metoderna har utvecklats av Bartel och Sparks (1996) respektive Chao (1972) och användes enligt beskrivningen i ett examensarbete utfört av Anger (2002).

Alla fyra materialen analyserades med röntgendiffraktionsspektroskopi (XRD) för att bestämma kristallstrukturen hos materialen. Dessa analyser utfördes av Per-Arne Melkerud på institutionen för skoglig marklära, SLU.

3.2.2 Buffertkurvor och pH

Filtermaterialens pH vid +8°C mättes genom att blanda 5,00 g av varje material med dels 25 ml avjonat vatten dels 25 ml 0,01 M CaCl_2 enligt en metodbeskrivning av Karlton (Internet, Skoglig marklära SLU, 2004). Blandningarna skakades kraftigt och ställdes över natten i rummet där mätningarna skulle ske (+8°C). Morgonen efter

skakades blandningen igen och fick stå tills lösningen klarnat och materialet sedimenterat till botten. Därefter mättes pH.

Upprättandet av buffertkurvor innebar dels en undersökning av filtermaterialens buffertkapacitet, men också en förberedelse inför skakförsöket. För att studera metalladsorptionens pH-beroende utfördes skakförsöket vid olika pH. Olika pH-värden erhöles genom tillsatser av antingen HNO_3 eller NaOH . Den tillsatta volymen minimerades genom att stark syra respektive bas användes, i detta fall koncentrerad HNO_3 samt 1M NaOH . Varje material undersöktes vid fem till sex olika pH i det ungefärliga intervallet pH 5 till pH 9. I de fall då pH utan tillsats av varken syra eller bas översteg 9 användes detta pH som ett av de fem, trots att det översteg pH 9. För slaggen var det svårt att uppnå så låga pH-värden som 5 även med en stor syratillsatts (100 μl och 150 μl för NaNO_3 respektive dagvatten), varför det lägsta pH-värdet i dessa fall hamnade på 6,2 respektive 5,9.

Eftersom filtermaterialen och dagvattnet respektive NaNO_3 - lösningen har olika buffringsförmåga gjordes försök med olika tillsatser av syra och bas. Detta gjordes för att få en uppfattning om vilken syra/bastillsats som krävdes för att uppnå en spridning av pH-värdena inom intervallet. Bestämningen gjordes så att utförandet av skakförsöket efterliknades så mycket som möjligt, d.v.s. med lika lång skaktid, samma massa filtermaterial och samma vätskevolym. Av varje filtermaterial vägdes 1,00 g in i centrifugrör och 30 ml vätska tillsattes, antingen dagvatten eller NaNO_3 -lösning med syra eller bas.

Till varje kombination av vätska och filtermaterial användes 12 centrifugrör med olika tillsatser av syra eller bas (totalt 96 rör). Blandningarna skakades under två dygn i 8°C med hjälp av en skakapparat och pH mättes därefter (vid 8°C). Sedan valdes några av tillsatserna ut så att fem till sex olika pH-värden uppnåddes. Dessa tillsatser av syra respektive bas användes sedan i skakförsöket.

3.3 SKAKFÖRSÖK

Skakförsöket utfördes för att studera adsorptionens pH-beroende och för att se vilken inverkan de ämnen som finns i ett naturligt dagvatten har på adsorptionen i jämförelse med en tungmetallhaltig NaNO_3 -lösning. Resultaten användes senare vid den kemiska jämviktsmodelleringen i Visual MINTEQ.

Vid försöken tillsattes tungmetaller i form av nitratsalter så att koncentrationen blev högre än vad den normalt är i dagvatten. Annars är risken stor att metallkoncentrationerna blir så låga att instrumentet inte kan detektera dem, och då kan inga slutsatser dras om filtermaterialens kapacitet.

En stamlösning med koncentrationen 1mM av samtliga tungmetaller bereddes genom att väga in önskad mängd av respektive nitratsalt. Därefter späddes stamlösningen 20 gånger till koncentrationen 50 μM . För att få koncentrationen 1 μM i centrifugrören blandades 600 μl av den utspädda lösningen med 29,4 ml av dagvattnet respektive NaNO_3 -lösningen. Därefter korrigerades pH med syra eller bas enligt buffertkurvan. Två stycken så kallade interna standarder (blankprov) bestående av 600 μl stamlösning och 29,4 ml vätska (dagvatten eller referenslösning), men utan filtermaterial, skakades

tillsammans med proven och analyserades med samma instrument. De utgjorde referensen för hur mycket metaller som fanns i rören utan filtermaterial. Efter skakning i 48 timmar i 8°C centrifugerades proverna för att sedimentera partiklar som annars lätt skulle täppa till sprutfiltren som sedan användes. Därefter togs prov ut med hjälp av 0,2 µm sprutfilter och fördes över i två scintburkar. Den ena surgjordes till 1 % HNO₃ för metallanalys och den andra analyserades på TOC och anjoner. pH mättes på den ofiltrerade lösningen. När alla prov analyserats beräknades andelen metaller som sorberats utifrån den interna standardens metallkoncentration och provets koncentration enligt (13).

$$\text{Sorption (\%)} = (C_{\text{blank}} - C_{\text{prov}}) / C_{\text{blank}} \cdot 100 \quad (13)$$

För ett av NaNO₃ proven gjordes ett dubbelprov för att kontrollera försökens osäkerhet. Samma osäkerhet antogs sedan gälla för alla prov. På grund av ekonomiska skäl kunde inte fler dubbelprov genomföras.

För att undersöka om stamlösningens koncentration av tungmetaller minskat på grund av adsorption till flaskan den förvarades i gjordes en kontroll av koncentrationen. Metallkoncentration i stamlösningen (50 µM) verifierades genom att ta ut 2 prov bestående av vardera 1 ml, späda 50 ggr och därefter surgöra till 1 % HNO₃. Därefter tillsattes HNO₃ i stamlösningen som fanns kvar i förvaringsflaskan och den skakades. Därefter togs två nya prov ut och späddes. På det sättet kontrollerades om den tillsats som gjorts i proverna verkligen var 1 µM av alla metaller, eller om någon adsorption skett till flaskans väggar (se bilaga 3c).

3.4 KOLONNFÖRSÖK

I kolonnförsöket studerades två av filtermaterialen vidare (slagg och järnoxidsand). I kolonnförsöket undersöktes hur filtermaterialens kapacitet förändras över tiden på ett sätt som mer liknar en eventuell praktisk användning. I detta försök undersöktes ingen referenslösning utan endast dagvatten. Även till kolonnförsöken användes vatten med tillsats av tungmetaller så att koncentrationen för samtliga låg runt 1 µM. Dagvattnet analyserades innan försöket startades och samma analyser gjordes på detta vatten som för proverna som togs ut under försökets gång. Metalladsorptionen relaterades sedan till dessa koncentrationer precis som i skakförsöket (13). Kolonnerna bestod av 140 mm höga plexiglas cylindrar med bottenarea 8 cm². I botten låg en glasfilterskiva och ovanpå den ett membranfilter (3 µm porstorlek). Kolonnerna fylldes med filtermaterial till en höjd av ca 7 cm (vilket motsvarar 50,3 g respektive 50,7 g slagg och 86,1 g respektive 87,2 g järnoxidsand) och ovanpå filtermaterialet lades ett glasfiberfilter för att förhindra att det neddroppande vattnet gröpte ur grusmaterialet och för att fördela vattnet över hela kolonnen. Vattnet tillfördes kolonnen genom en slang som gick genom en gummikork. Korkens uppgift var att förhindra avdunstning. De slangar som gick genom slangpumpen var av materialet tygon, medan övriga var silikonslangar. Vattnet pumpades upp ur en dunk med hjälp av en slangpump. När vattnet passerat filtret rann det ut i kolonnens botten, genom en slang och samlades sedan upp i 500 ml plastflaskor placerade i en tryckkammare. Tryckkammaren kopplades till en pump som skapade ett undertryck i kolonnernas botten. Undertrycket var på ca 0,1 bar och upprätthölls med en tryckvakt. Uppställningen ses i figur 6, där den vänstra delen av uppställningen användes för dagvattnet och den högra för lakvatten i en annan parallell undersökning.



Figur 6. Uppställningen för kolonnförsöket med slangpumpen i mitten, tryckkamrarna med uppsamlingskärl längst fram och kolonnerna i bakgrunden. Till höger en närbild av de fyra kolonnerna avsedda för dagvatten.

Efter det att pumpen startats och vatten började droppa ned i kolonnerna tog det ca 6 timmar innan filtermaterialets ytor fuktats och någon effluent kom ut. Tidpunkten då vatten började droppa ut ur kolonnerna betraktades som starttid för kolonnförsöket ($t=t_0=0$). Under de första 13 dagarna var belastningen på kolonnerna 0,125 m/dygn (100 ml/dygn), sedan ökades belastningen till 0,625 m/dygn (500 ml/dygn) under ytterligare 15 dygn.

Flaskorna tömdes ibland varje dag och ibland efter flera dagar (samlingsprov). Proverna sparades sedan och sju dygnsprov valdes ut och valdes ut och analyserades. Dessa var från dygn 1, 6, 13, 19, 24 och 29. Anledningen till att samlingsprov inte analyserades var att kurvorna då smetas ut och det blir svårt att avgöra under vilket dygn sorptionen ändrats. Samlingsproven sparades i kylskåp (+8°C) för att kunna analyseras om problem uppstod vid en ordinarie provtagning (t.ex. stopp i kolonnerna eller torrlagda kolonner). Detta gjordes vid ett tillfälle då två kolonner stått torra.

Proverna filtrerades genom ett 0,2 µm sprutfilter ned i scintburkar. Liksom i skakförsöket surgjordes proverna som skulle analyseras för metaller. Då prov togs ut för analys mättes även pH för att se hur det ändras med tiden och mängd passerande dagvatten. Vattnet analyserades på tungmetaller, TOC, anjoner och katjoner. Innan flaskorna tömdes vägdes de för att bestämma mängden vatten som passerat filtret. Detta gjordes eftersom pumpen inte kunde ställas in så exakt att flödet blev konstant under hela tiden. Kolonnförsöken utfördes i dubbla uppsättningar för att få en uppfattning om mätningarnas säkerhet samt för att ha en reservkolonn ifall någon skulle gå sönder under försökets gång. Kolonn A och B innehöll slagg och kolonn C och D järnoxidsand.

Knappt ett dygn efter att det höga flödet satts igång blev det stopp i en av järnoxidsandkolonnerna (D). Dygnet innan dess stod kolonn B och C torra pga att slangarna inte nådde ner till vattnet i dunken. Dessa båda kolonner fungerade dock bra i

fortsättningen. Eftersom inget vatten fanns i flaskorna för kolonn B och C vid tidpunkten för den tredje provtagningen (dygn 13) analyserades det närmast föregående insamlade provet istället, d.v.s. samlingsprovet från dygn 9-12. Efter 20 dygn slutade även kolonnerna A och C att fungera, således var det bara kolonn B som fungerade hela tiden ut. Flödet i kolonnerna ger ett omättat flöde och oxiderande förhållanden. Genom att använda sig av ett omättat flöde minskar riskerna för kanteffekter vid kolonnerna. Vid försök med mättat flöde krävs större kolonner.

3.5 KEMISK JÄMVIKTSMODELLERING

Det kemiska jämviktsprogrammet Visual MINTEQ 2.31 användes för att beräkna specieringen av de olika metallerna samt för att undersöka vilka metaller vars löslighet kontrolleras av mineral och om de möjligen kan ha fallit ut. Programmet beräknar jämvikter i lösta, fasta och adsorberade faser (Internet, KTH, 2005). Som indata användes de uppmätta koncentrationerna av katjoner, anjoner och tungmetaller samt pH. Temperaturen sattes till +8°C eftersom alla experiment utförts vid denna temperatur. Programmet innehåller två modeller som tar hänsyn till bindning till organiskt material. För löst organiskt material fungerar NICA-Donnan modellen bäst, (pers. med., Gustafsson, 2004) varför den har använts i simuleringarna. Som utgångsvärde antar NICA-Donnan modellen att 70 % av DOC består av fulvosyror vilka till 50 viktsprocent består av kol (Bryan m.fl., 2002). Detta värde användes då inga mätvärden fanns på hur stor del av DOC som bestod av humussyror respektive fulvosyror. Med resultaten från simuleringarna som underlag ritades löslighetsdiagram där jonaktivitetsprodukten i lösningen jämfördes med löslighetsprodukten för olika tänkbara mineral. Dessutom konstruerades diagram över specieringen. Som organiskt bundna metaller har alla former räknats samman, oavsett om det rör sig om organiskt komplexbundna joner eller joner elektrostatiskt bundna till fulvosyror.

Några av ämnena som används som indata i simuleringarna kan anges som olika komponenter med olika oxidationstal. Dessa är $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ och $\text{Cr}^{2+}/\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Som indata till simuleringarna har antagits att allt koppar och mangan förekommit som tvåvärda joner, kvicksilver och krom som hydroxokomplex av tvåvärda respektive trevärda katjoner (alltså oxidationstillstånd Hg(II) respektive Cr(III)) och järn som Fe^{3+} . Som en uppskattning till karbonatkoncentrationen (som inte mättes) användes värden på IC (oorganiskt kol, Inorganic Carbon) från TOC-analysen. Den största delen av det oorganiska kolet är nämligen karbonat och bikarbonat under alla pH-förhållanden i detta försök (pers. med. Gustafsson, 2004).

Då det inte fanns värden på IC och TC för dagvattnet uppskattades detta med IC-värdet som uppmättes i blankprovet i skakförsöket för dagvattnet. De båda proverna hade i stort sett samma pH och TOC-värde, den enda skillnaden var att tungmetaller var tillsatta i blankprovet.

4. RESULTAT

4.1 DAGVATTENANALYSER

Dagvattnet som hämtades på Lilla Essingen innehöll högre halter av samtliga tungmetaller förutom krom, jämfört med skattningar av naturliga, ursprungliga halter i mindre svenska vattendrag (Internet, Naturvårdsverket, 2, 2004). Efter de tillsatser av tungmetaller som gjordes innan kolonnförsöken blev halterna något under 1 µM som visas i tabell 4. I tabell 5 redovisas värden för de andra analyserade ämnena i dagvattnet.

Tabell 4. Det filtrerade dagvattnets innehåll av tungmetaller före och efter metalltillsats jämfört med uppskattade halter i opåverkade vattendrag enligt Naturvårdsverket (Internet, Naturvårdsverket, 2, 2004)

Tungmetall	Ursprunglig koncentration (µM)	Koncentration efter metalltillsats (µM)	Jämförvärde (µM)
Cr	0,009	0,403	0,0038
Ni	0,021	0,945	0,0085
Cu	0,103	0,490	0,0157
Zn	0,360	1,01	0,0459
Cd	0,000	0,925	$3 \cdot 10^{-5}$
Pb	0,003	0,809	0,0002
Hg	0,063	0,785	$5 \cdot 10^{-6}$

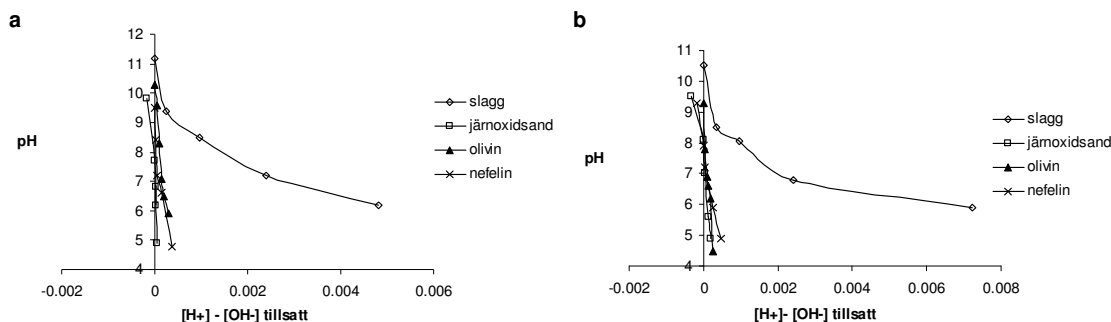
Tabell 5. Det filtrerade dagvattnets innehåll av katjoner, anjoner och DOC samt värden för pH och alkalinitet

	värde	enhet
pH	8,0	-
DOC	10,6	mg/l
Alkalinitet	1,6	mekv/l
Fe	0,165	mg/l
Al	0	mg/l
Mn	0,00510	mg/l
K	4,53	mg/l
Ca	20,0	mg/l
Na	112	mg/l
Mg	1,13	mg/l
SO ₄ ²⁻	7,49	mg/l
NO ₃ ⁻	0,53	mg/l
NH ₄ ⁺	0,12	mg/l
Cl ⁻	181	mg/l

4.2 KARAKTÄRISERINGEN AV FILTERMATERIALEN

4.2.1 Buffertkurvor och pH

Buffertkurvorna i figur 7 visar att slaggen har en betydligt högre buffertförmåga än de andra materialen. Vidare kan ses att dagvattnet buffrar något bättre än vad NaNO₃-lösningen gör.



Figur 7. Buffertkurvor för filtermaterialen i NaNO_3 -lösningen (a) och dagvattnet (b). Negativa värden på x-axeln motsvarar en bastillsats, medan en syratillsats motsvarar ett positivt värde.

Resultaten av pH-mätningen visade att alla materialen hade ett pH över 8. Slaggen hade högst pH och järnoxidsanden lägst (tabell 6).

Tabell 6. Filtermaterialens pH mätt i vatten respektive 0,01 M kalciumklorid.

	Olivin	Nefelin	Slagg	Järnoxid-sand
pH(H_2O)	9,7	9,6	9,9	8,4
pH(CaCl_2)	8,8	8,4	9,6	7,8

4.2.2 Extraktioner och röntgendiffraktionsspektroskopi

Röntgendiffraktionsspektroskopin som utfördes verifierade att olivinet sammansättning stämde mycket bra överens med ett kontrollprov som var känt att vara olivin. Nefelinet visade sig mycket riktigt bestå av nefelinsyenit och alltså innehålla även andra mineral såsom kalifältspat och i någon mån plagioklas. Kvarts förekom inte alls. Utifrån analysen bedöms innehållet av nefelin ($\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) vara ca 33 % och de övriga 67 procenten utgörs av fältspater. Slaggen är ett amorft material och den enda kristallina fas som upptäcktes var kalcit. I övrigt gav analysen inga tydliga resultat, men antydde att manganit kan finnas i slaggen. Järnoxidsanden visade stor överensstämmelse med prov av normal sandig, moig morän. Mineralinnehållet dominerades av kvarts följt av oligoklas och mikroklin. Dessutom innehöll det fältspater, klorit, hornblände och sannolikt även muskovit. Några spår av mangandioxid kunde inte påvisas.

Extraktionerna som gjordes med järnoxidsanden visade att det fanns både järn- och manganoxider i materialet. Eftersom de inte upptäcktes i röntgendiffraktionsspektroskopin var de förmodligen av amorf karaktär. Ditionitextraktionen gav upphov till de högsta halterna av både järn och mangan (tabell 7). Överlag innehöll materialet mer järn än mangan. Utifrån dessa extraktioner kan slutsatsen dras att materialet innehöll minst 3028 μg Fe respektive 67 μg Mn per gram filtermaterial. Halterna kan vara högre om det förhåller sig så att extraktionsmedlen inte förmått lösa alla oxider.

Tabell 7. Innehåll av järn- och mangandoxider i materialet kallat järnoxidsand.

Extraktionsmedel	μg Fe/g filter	μg Mn/g filter
Hydroxylamin	93,6	50,3
Ditionit	3028	66,9

4.3 SKAKFÖRSÖK

Halterna tungmetaller i de interna standarderna (blankproven) skiljde sig markant åt mellan NaNO₃ och dagvattnet för vissa metaller (tabell 8). I dagvattnets interna standard fanns flera av metallerna bara i en koncentration runt 0,5 µM istället för den tillsatta koncentrationen 1 µM. I NaNO₃-lösningen däremot så var de flesta metallkoncentrationer runt 0,9 µM bortsett från kvicksilver som bara var ca 0,3 µM.

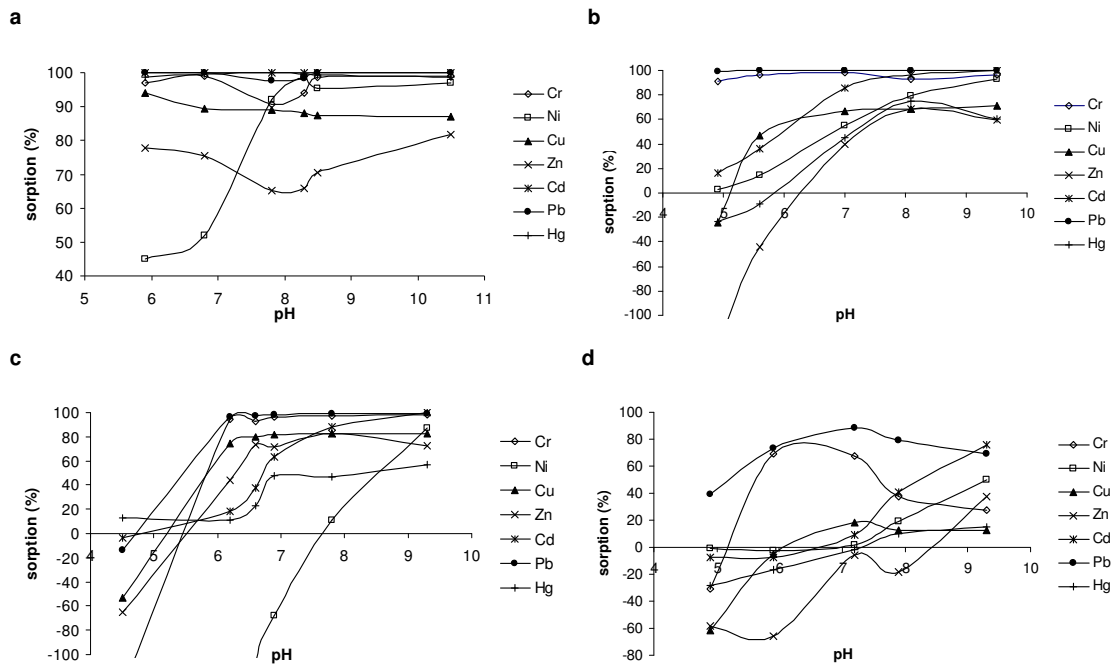
Tabell 8. Koncentration av tungmetaller i de så kallade interna standarderna.

Prov	pH	Cr µM	Ni µM	Cu µM	Zn µM	Cd µM	Pb µM	Hg µM
Dagvatten blank	7,8	0,466	0,883	0,629	0,849	0,894	0,545	0,576
NaNO ₃ blank	5,4	0,828	0,912	0,973	1,220	0,945	0,866	0,300

Efter spädning 50 gånger visade sig stamlösningen (50 µM) ge den önskade tungmetallkoncentrationen på ca 1 µM (bilaga 3c). Ingen ökning i metallkoncentration observerades när stamlösningen och flaskan som den förvarats i surgjordes. Att adsorption till flaskans väggar skulle ha sänkt stamlösningens koncentration kan alltså uteslutas. Överensstämmelsen mellan de båda dubbelproven var god.

4.3.1 Filtermaterialens effektivitet

De material som fungerade bäst och därför undersöktes vidare i kolonnförsöket var slaggen och järnoxidsanden (fig 8a-d). Notera att skalorna skiljer sig åt mellan diagrammen. Slaggen avskiljer över 90 % av Cr, Cd, Pb och Hg och över 85 % av Cu oavsett pH. Zink avskiljs som sämst till 65 % och Ni till 45 %. De metaller som binder bäst till järnoxidsanden är Pb och Cr (över 90 % oavsett pH). Men även för Cd och Cu fungerar den bra ned till pH 7 där avskiljningen är 86 respektive 66 %. Sämst fungerar den för zink och kvicksilver, de avskiljs bara till 45 respektive 49 % vid pH 7 och vid lägre pH frigörs de. Inte heller för nickel är järnoxidsanden en bra sorbent vid låga pH-värden, men inget nickel frigörs. Bara nickel och zink har ett tydligt pH-beroende när det gäller slaggen. För järnoxidsanden syns pH-beroendet för alla metaller utom Pb och Cr, vilka avskiljs helt inom hela pH-intervallet. Olivin avskiljer några metaller (Pb, Cr och Cu) effektivt ned till pH 6, medan avskiljningen av Hg och nickel inte alls är bra. Nefelinet kan endast avskilja Pb till mer än 80 % och när pH sjunker mot 7 blir avskiljningen mycket dålig för alla metaller utom för Pb och Cr.



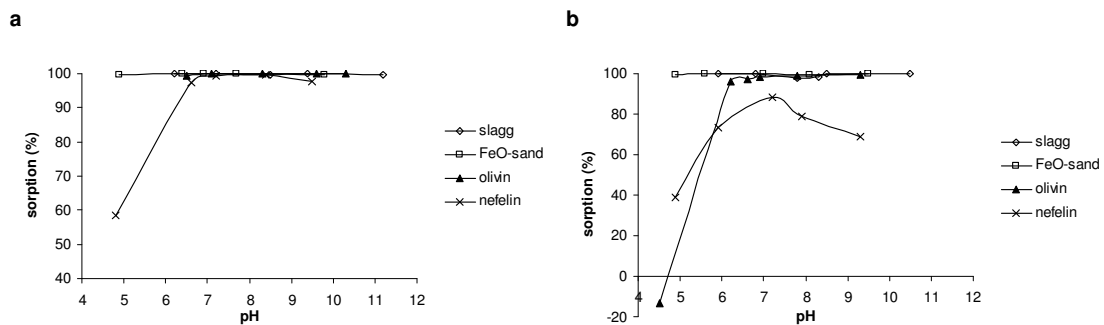
Figur 8. Metallsorption från dagvatten i skakförsöket hos de fyra undersökta filtermaterialen; slagg (a), järnoxidsand (b), olivin (c) och nefelin (d).

4.3.2 Tungmetallerna

Försöken visar att det finns skillnader mellan hur stor sorptionen blir i dagvattnet respektive NaNO_3 -lösningen. Generellt sett blir sorptionen effektivare då inga möjliga komplexbindare finns närvarande, d.v.s. i NaNO_3 -lösningen. Undantagen är bly och krom som adsorberas lika bra av alla material utom nefelin i båda lösningarna.

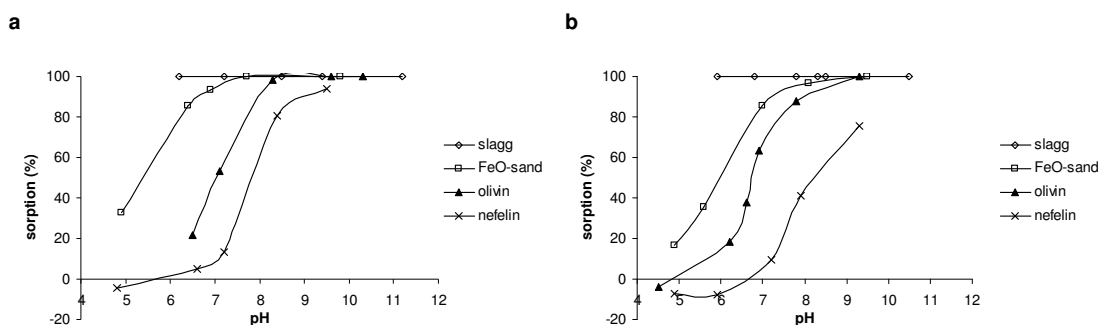
Nedan följer en redogörelse för varje metall hur effektiv avskiljningen är med de olika filtermaterialen. I huvudsak redogörs för sorptionen av metaller i dagvattnet, men skillnader mellan avskiljningen i referenslösningen och i dagvattnet belyses också. Det enda diagrammet (a) visar sorptionen i NaNO_3 -lösning och det andra (b) i dagvattnet.

Bly är den metall som sorberas allra bäst. Avskiljningen är över 98 % för alla material utom nefelin vilken ändå reducerar koncentrationen med över 80 % vid pH 8 (figur 9 b). För slaggen och järnoxidsanden syns inget tydligt pH-beroende. Det enda material som släpper ifrån sig bly är olivin i kombination med dagvatten, men först vid lågt pH (< 5).



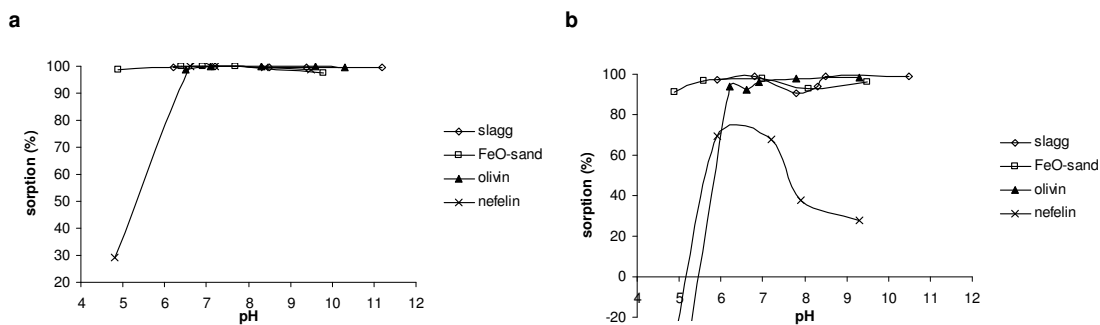
Figur 9. Avskiljning av bly från NaNO_3 (a) och dagvatten (b) i skakförsöket.

Försöken visar att adsorptionen av **kadmium** är effektiv (>90%) för alla material ned till pH<8 utom för nefelin. Då avtar den snabbt utom för slaggen, som fortfarande fungerar bra (figur 10 b). En jämförelse mellan adsorptionen i NaNO₃ respektive dagvatten visar att adsorptionen är bättre i den förra (figur 10 a, b), men skillnaderna är inte så stora som för vissa andra metaller (t.ex. Cu och Hg).



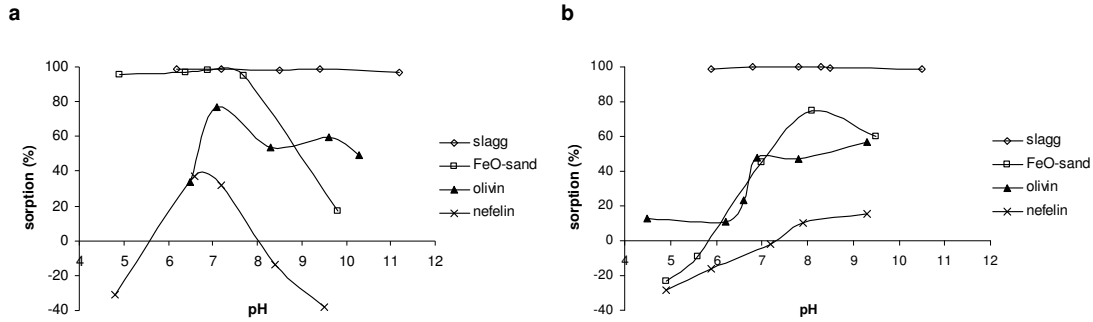
Figur 10. Avskiljning av kadmium från NaNO₃ (a) och dagvatten (b) i skakförsöket.

Krom fastläggs till över 90 % av alla material utom nefelin. Vid pH 6 avtar sorptionen även för olivin i dagvattnet (figur 11 b). Adsorptionen uppvisar inget tydligt pH-beroende, och alla material utom nefelin är i stort sett lika effektiva. I NaNO₃-lösningen är fastläggningen något effektivare, detta syns speciellt för nefelin.



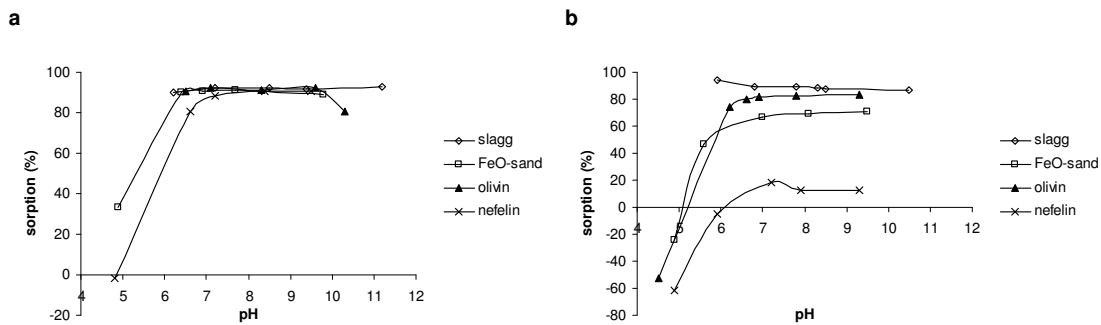
Figur 11. Avskiljning av krom från NaNO₃ (a) och dagvatten (b) i skakförsöket.

Figur 12 visar att **kvicksilver** fastläggs mycket bra av slaggen, men för de övriga materialen är fastläggningen sämre. Vid pH 8 kommer alla material utom nefelin upp i en avskiljningsgrad på 45 % eller mer. Det är dock bara slaggen och järnoxidsanden som ligger över 70 % avskiljning. Avskiljningen är effektivare i NaNO₃-lösningen än i dagvattnet. I dagvattnet ökar järnoxidsandens effektivitet med ökande pH, men tycks bli sämre vid alltför höga pH-värden.



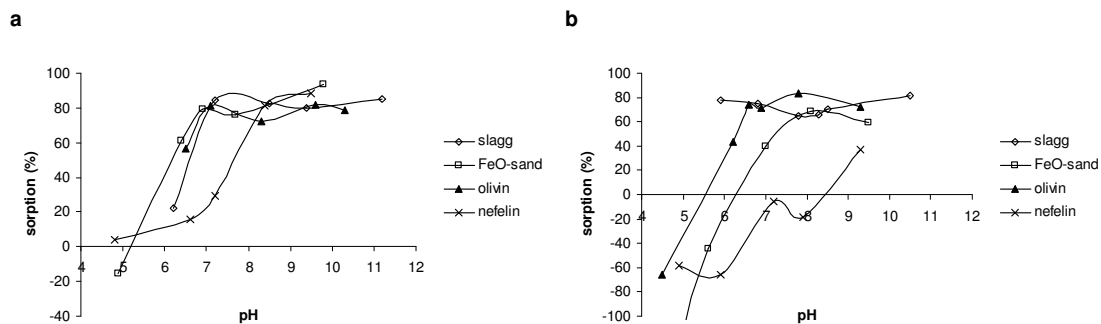
Figur 12. Avskiljning av kvicksilver från NaNO_3 (a) och dagvatten (b) i skakförsöket.

För **koppar** är slagg och olivin de bästa materialen, de ger över 80 % reduktion av koncentrationen ned till pH 6-7 (fig 13 b). Ned till detta pH är adsorptionen inte så beroende av pH. Dock blir reduktionen inte mer än 95% för något material vid något pH. För kopparsorptionen till slagg i är det värt att notera att sorptionen istället ökar med minskande pH i dagvattnet. I dagvattnet är fastläggningen sämre än i NaNO_3 -lösningen vilket syns speciellt tydligt för nefelinet, som binder Cu svagast (figur 13 a och b).



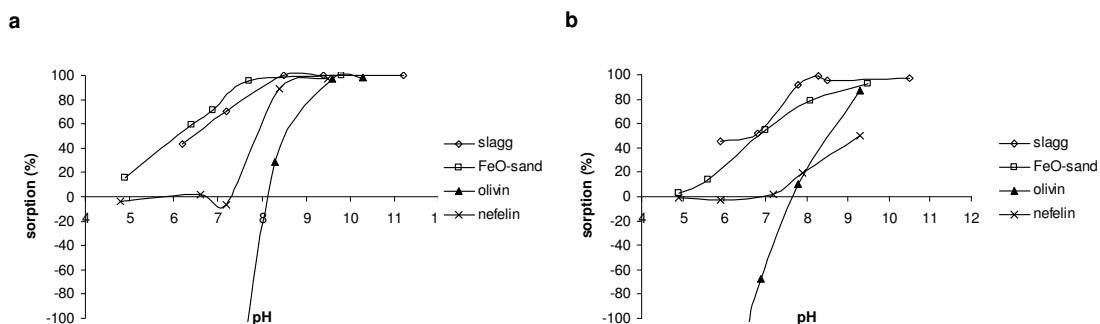
Figur 13. Avskiljning av koppar från NaNO_3 (a) och dagvatten (b) i skakförsöket.

För alla material utom för olivin är **zink** den som avskiljs sämst (där är det istället nickel som binder sämst). Inget av materialen kan åstadkomma mer än 90 % avskiljning av zink (figur 14 b). Avskiljningen är effektivare i referenslösningen än i dagvattnet och är störst vid $\text{pH} > 7-8$. I dagvattnet släpper alla material utom slagg ifrån sig zink.



Figur 14. Avskiljning av zink från NaNO_3 (a) och dagvatten (b) i skakförsöket.

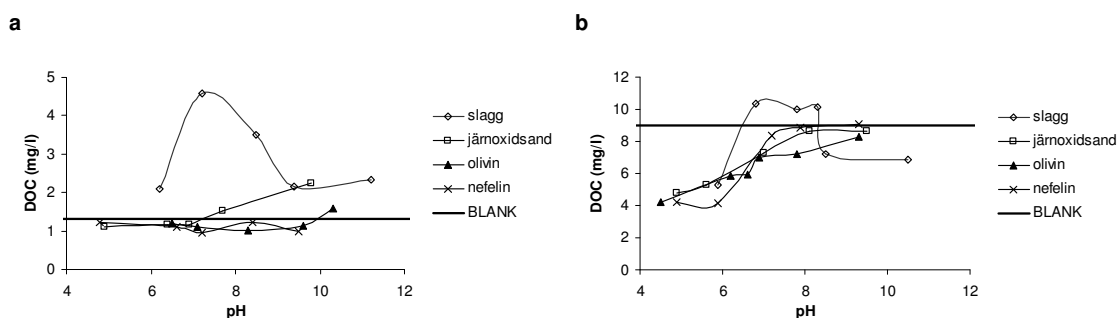
Slutligen observerades att **nickel** bara adsorberades effektivt av slagg och järnoxidsand (99 respektive 80 % avskiljning vid pH 8) och att sorptionen avtar då pH går under 7-8. Redan vid pH 8-9 frigörs nickel ifrån olivinet. Det är ingen större skillnad mellan adsorptionen i dagvattnet och i NaNO₃-lösningen (figur 15 a och b).



Figur 15. Avskiljning av nickel från NaNO₃ (a) och dagvatten (b) i skakförsöket.

4.3.3 Avskiljning av organiskt material

I blankproven var halten DOC större i dagvattnet än i NaNO₃-lösningen. Den vågräta linjen representerar DOC-halten i provet utan filtermaterial. En viss avskiljning av organiskt material tycks ske vid låga pH i dagvattnet. Skillnaderna materialen emellan är små (figur 16). Anledningen till att slaggen ser ut att höja DOC-koncentrationen beror på att analysvärigheter uppstår när karbonathalten är hög i förhållande till totala mängden kol, vilket är fallet för slaggen.

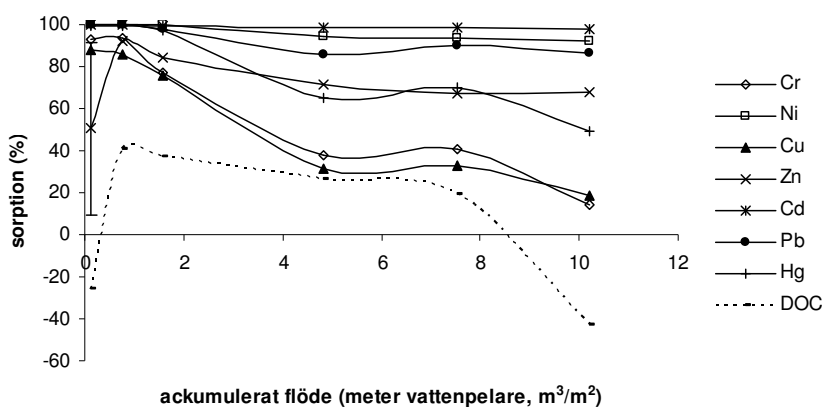


Figur 16. DOC i jämviktslösningarna med de olika filtermaterialen i NaNO₃ (a) och dagvatten (b) i skakförsöket.

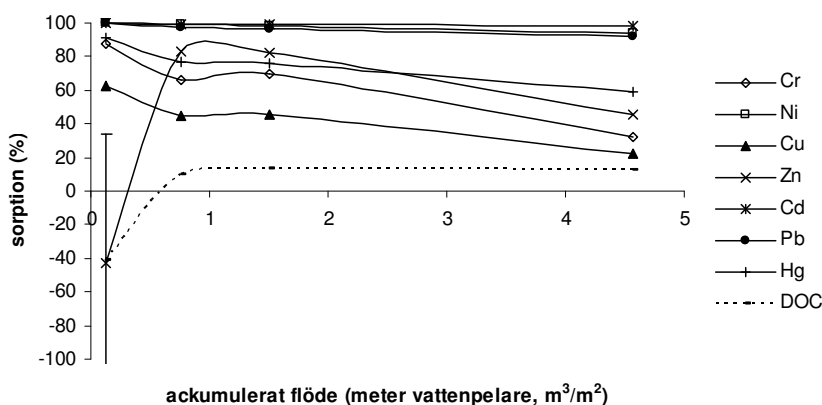
4.4 KOLONNFÖRSÖK

Resultaten från de två replikerade kolonnerna är mycket väl överensstämmande bortsett från det första dygnet (se bilaga 3 b). I en av järnoxidsandkolonnerna frigörs till och med zink under det första dygnet. Denna första mät punkt för zink tycks lite osäker, men i övrigt är resultaten väl överensstämmande dubbletterna emellan. Därför presenteras i figurerna nedan (17 och 18) medelvärden för de båda replikaten. Det enda värdet som skiljde mycket mellan de parvisa kolonnerna, det första mätvärdet för zink, har markerats med en felstapel (som visar spridningen från medelvärdet för de båda mätpunkterna) i figurerna 17 och 18 nedan. Värt att påpekas är att den tredje mätpunkten för kolonnerna B och C är från ett samlingsprov under dygn 9-12, eftersom kolonnerna vid ordinarie provtagningstillfälle (dygn 13) var torra på grund av att

slangarna inte nått ner till vattnet i dunkarna. Enheten meter vattenpelare (m^3/m^2) motsvarar det ackumulerade flödet som passerat kolonnen dividerat med kolonnens area (ca 8 cm^2).



Figur 17. Sorption av metaller och DOC i slaggkolonnerna (A och B) i kolonnförsöket. De fyra första punkterna utgör medelvärden för de båda kolonnerna och de två sista är endast för kolonn B. Felstapeln visar avvikelser från medelvärdet för det första mätvärdet för zink.

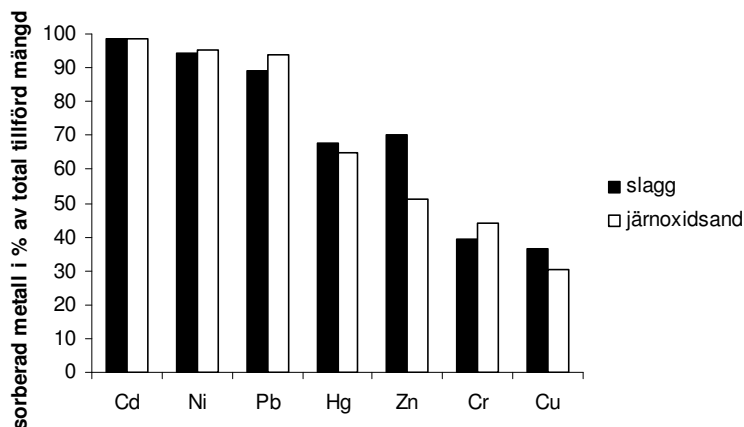


Figur 18. Sorption av metaller och DOC i kolonnerna med järnoxidsand (C och D) i kolonnförsöket. De tre första punkterna utgör medelvärden för de båda kolonnerna och den sista är endast för kolonn C. Felstapeln visar avvikelser från medelvärdet för det första mätvärdet för zink.

Då hela kolonnförsöket summeras och massan adsorberad metall relateras till massan tillförd metall enligt (14) blir den inbördes ordningen metallerna emellan den som visas i figur 18. Koncentrationen c är en masskoncentration ($\mu\text{g}/\text{l}$). Index $1, 2..n$ indikerar de olika provtagningstillfällena och den volym som passerat mellan detta tillfälle och närmast föregående provtagningstillfälle.

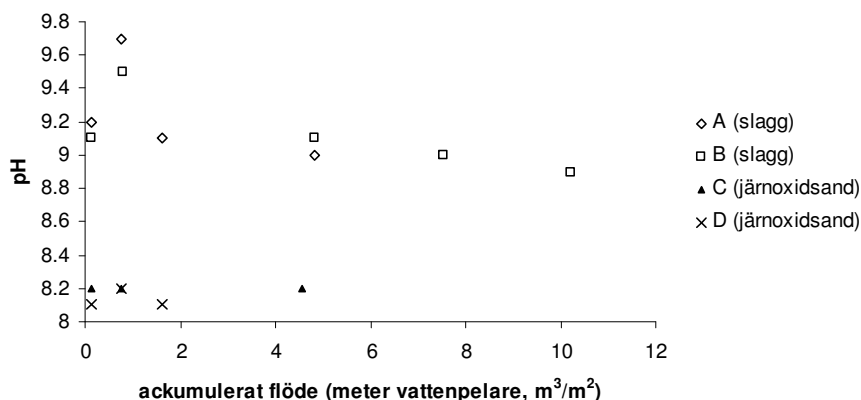
$$\frac{m_{\text{sorberad}}}{m_{\text{tot}}} = \frac{(c_{\text{initial}} - c_1)V_1 + (c_{\text{initial}} - c_2)V_2 + \dots + (c_{\text{initial}} - c_n)V_n}{V_{\text{tot}} \cdot c_{\text{initial}}} \quad (14)$$

I beräkningen har antagits att koncentrationen varit konstant mellan två provtagningar vilket inte är helt korrekt. Förmodligen är halterna något högre i slutet på en sådan period än i början. Det innebär att siffrorna i figur 19 är något underskattade men den inbördes ordningen mellan metallerna är korrekt.



Figur 19. Viktandel sorberad metall i % av tillförd mängd under hela kolonnförsöket.

Det skedde inga större förändringar av pH under försöket (figur 20). I slaggkolonnerna ökade pH något under det första dygnet för att sedan falla och ligga stabilt omkring 9,0 under hela försökets gång. I kolonnerna med järnoxidsand kunde en liten ökning observeras under dygn ett och därefter hamnade pH runt 8,2, alltså något lägre än för slaggen.



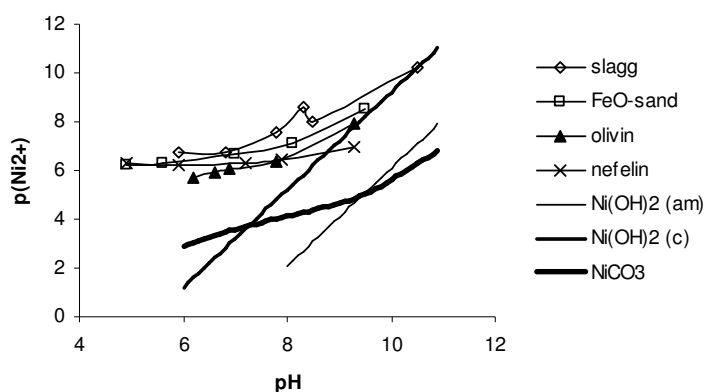
Figur 20. Förändring av pH i de fyra kolonnerna under kolonnförsöket.

4.5 KEMISK JÄMVIKTSMODELLERING

Visual MINTEQ har använts dels för att konstruera löslighetsdiagram för de olika metallerna dels för att studera specieringen, det vill säga fördelningen mellan fria joner och olika komplex. Eftersom inga sulfidhalter mätts kan ingen hänsyn tas till bildning av sulfidkomplex.

4.5.1 Löslighetsdiagram

Efter simulering i Visual MINTEQ konstruerades löslighetsdiagram för alla metaller och det mineral som enligt programmet var närmast att eventuellt kontrollera lösligheten och falla ut. Detta gjordes både för dagvattnet och för NaNO₃-lösningen. För varje material ritades minuslogaritmen av aktiviteten för den fria metalljonen mot pH i ett diagram. I diagrammet lades en löslighetslinje in för det tänkbart bildade mineralet. Linjen konstruerades med hjälp av Visual MINTEQ och den databas med termodynamiska data som programmet innehåller. Så länge denna linje ligger under kurvorna för metallaktiviteten i proverna är utfällning teoretiskt omöjlig. Resultaten kan sammanfattas med att det för de alla flesta metaller inte verkar vara fråga om utfällning som dominerande avskiljande process. Punkterna som konstruerats utifrån resultaten i försöket ligger ovanför löslighetslinjerna. Möjligen kan Ni(OH)₂ (c) kontrollera lösligheten av nickel vid höga pH (figur 21). Inte heller i NaNO₃-lösningen tycks utfällning vara den avskiljande mekanismen. Övriga löslighetsdiagram finns i bilaga 4.



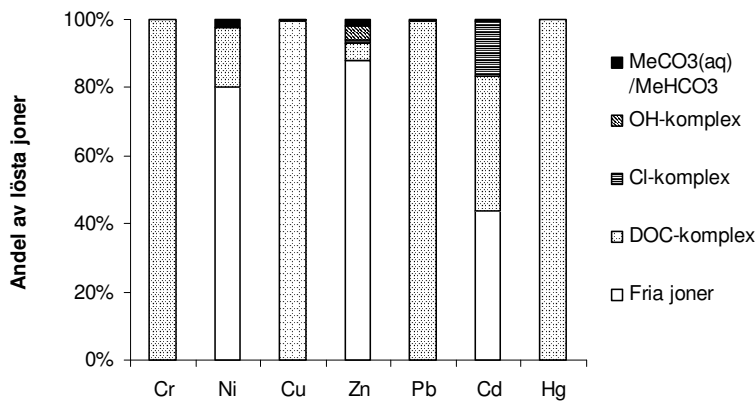
Figur 21. Löslighetsdiagram för nickel i dagvatten konstruerat från simuleringar i Visual MINTEQ.

4.5.2 Speciering av lösta joner

Visual MINTEQ beräknar dessutom specieringen av de olika komponenterna i lösningen. Utifrån denna information kan en bedömning göras av adsorptionsbenägenheten. De lösta komponenterna står i jämvikt med de adsorberade. Om innehållet av lösta fria metalljoner är stort är sannolikheten större att adsorptionen är effektiv till skillnad från situationen då en stor del är bundet till löst organiskt material. Samtidigt är det dock så att metaller som lätt bildar komplex med organiskt material och hydroxidjoner även har tendens att adsorbera starkt till aktiva ytgrupper. Resultaten från den beräknade specieringen kan sedan sättas i relation till hur metallen sorberats i skakförsöket. På detta sätt kan ledtrådar fås om vilka faktorer som är viktiga för adsorptionen.

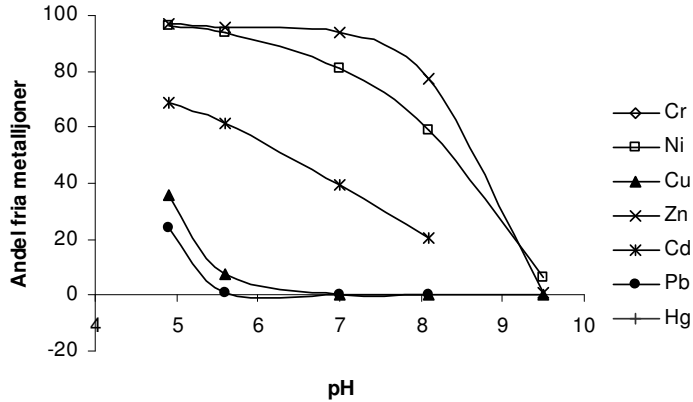
Efter simulering i Visual MINTEQ konstaterades att kvicksilver, krom, koppar och bly är de metaller som till störst del är bundna till organiskt material (figur 22). Den metall som förekommer som fria metalljoner i störst utsträckning är zink. Även nickel förekommer till stor del som fria joner och en relativt stor del bundet till DOC. Kadmium är relativt jämt fördelad mellan organiska komplex, fria joner och

kloridkomplex. Med OH- respektive Cl- komplex menas alla varianter, både laddade och oladdade komplex.

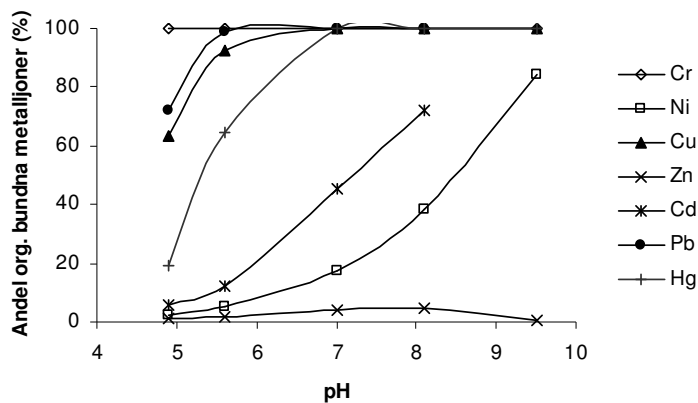


Figur 22. Speciering av lösta metaller i dagvattnet med metalltillsats vid pH 8 (naturligt pH), resultat av simulering i Visual MINTEQ.

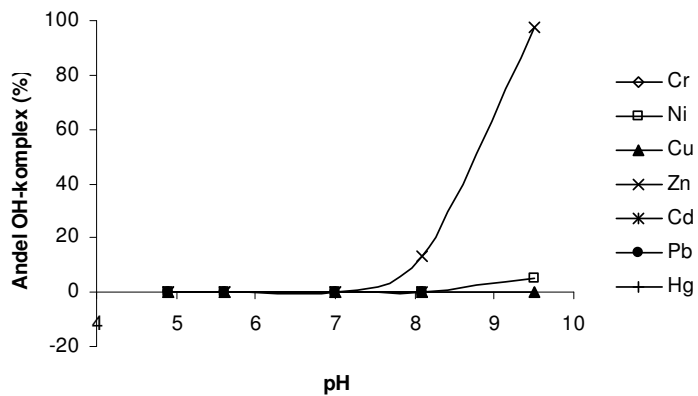
Specieringen av de olika metallerna vid olika pH-värden har jämförts. Här har de tre största fraktionerna valts ut, nämligen fria metalljoner, joner bundna till DOC och OH-komplex av olika sorter, och jämförts metallerna emellan för järnoxidsandsanden (figur 23, 24 och 25). Specieringen skiljer sig inte mellan de olika materialen på grund av att halten organiskt material inte varierar materialen emellan (jfr. figur 16).



Figur 23. Andel fria metalljoner som funktion av pH för järnoxidsandsand i dagvattnet, resultat av simulering i Visual MINTEQ.

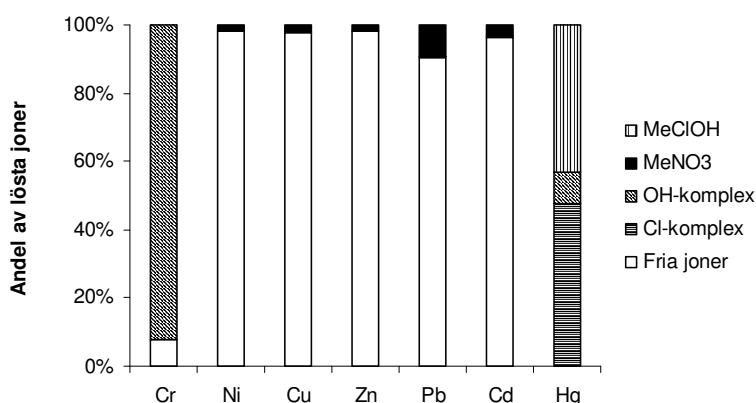


Figur 24. Andel metalljoner bundna till DOC som funktion av pH för järnoxidsandsand i dagvatten, resultat av simulering i Visual MINTEQ.



Figur 25. Andel metalljoner förekommande som OH-komplex som funktion av pH för järnoxidsandsand i dagvatten, resultat av simulering i Visual MINTEQ.

Om simuleringen görs för NaNO_3 -lösningen när DOC helt tas bort ur beräkningarna fås en uppfattning om den oorganiska specieringen, d.v.s. hur metallerna förekommer utan närvaro av DOC (figur 26). Andelen fria metalljoner är då betydligt större för alla metaller utom kvicksilver, som istället för att vara organiskt bundet nu komplexbinder med OH^- och klorider.



Figur 26. Fördelning av de lösta jonerna i NaNO₃ vid pH 5,4 utan närvaro av DOC, resultat av simulering i Visual MINTEQ.

5. DISKUSSION

Det är viktigt att påpeka att det är avskiljningen av lösta metaller som studerats eftersom proverna filtrerats. Eventuella kolloider som bildats analyseras därmed inte, utan de betraktas som en fast fas eller åtminstone som en fas som kommer att fastna i filtren såsmåningom, antingen genom adsorption eller att de bildar aggregat och därmed fysiskt filtreras bort.

5.1 TÄNKBARA MEKANISMER FÖR AVSKILJNING HOS DE OLIKA FILTERMATERIALEN

Vid de pH-värden som råder i filtren och de låga metallkoncentrationerna verkar enligt modelleringen med Visual MINTEQ inga förutsättningar till utfällningar finnas (figur 21 samt bilaga 4). Detta trots att metallkoncentrationerna är högre än i det ursprungliga dagvattnet. Då löslighetsdiagrammen för dagvatten och referenslösning jämförs syns inga tydliga skillnader. Det verkar vara samma mekanismer som avskiljer metallerna i båda lösningarna. För nickel (som är den enda metall för vilken en tendens till utfällning kan observeras) är det en kristallin fas Ni(OH)₂ (c) som är närmast att falla ut (figur 21). Det är dock inte troligt att en sådan bildades i det här försöket eftersom en amorf fas måste bildas först, d.v.s. initialt måste en viss övermättnad råda med avseende på den amorfa fasen av mineralet i fråga. Alternativt kan eventuellt kristallation ske på redan befintliga kristaller antingen av samma sort eller av ett annat men liknande mineral (samutfällning). Skulle så ske är det bara vid pH > 9 (figur 21) vilket endast skulle kunna realiseras i slaggen i fält.

I det här försöket har inga sulfidhalter analyserats. Enligt tidigare undersökningar är det dock troligt att bildning av sulfider har en viktig roll vid avskiljning med slagg (pers. med., Gustafsson, 2005). I slaggen finns sulfid som kan bilda svårslösliga metallsulfider. Lundström (2002) undersökte i sitt examensarbete (med skakförsök) masugnsslaggens adsorption av bl.a. kvicksilver och zink. Sulfidkoncentrationen i jämviktslösningarna mättes och det visade sig att slaggen innehöll sulfid. Med hjälp av kemisk jämviktsmodellering och iakttagelsen att sulfidkoncentrationen i lösningen minskade vid ökad mängd tillsatt tungmetall, konstaterades att utfällning av de både mineralen

HgS och ZnS var trolig och att detta skedde parallellt med ytkomplexbildning. Grundat på löslighetskonstanterna skulle förmodligen alla de studerade tungmetallerna kunna bilda sulfider (McBride, 1994).

Det faktum att kvicksilver bara sorberades effektivt av slaggen i dagvattnet (figur 12) tyder på att någon annan mekanism, med stor sannolikhet sulfidbildning, är aktiv. Även för kadmium och koppar ses att slaggen är betydligt bättre än övriga material och att mönstret skiljer sig från de övriga materialen (inget eller obetydligt pH-beroende). Detta talar för att sulfidbildning är trolig för slaggen.

Jonbyte förekommer alltid när det finns negativt laddade ytor, men eftersom jonstyrkan är hög (den varierar mellan 10 och 100 mM) och koncentrationen Na och Ca är stor upptas de platserna troligen av makrokationerna (pers. med., Berggren Kleja, 2005). Jonbyte är dessutom av svagare bindningskaraktär än ytkomplexbildning och torde därför ha mindre betydelse.

De olika filtermaterialens förmåga att bilda ytkomplex med metallerna kan delvis förklaras genom att studera vilka mineral som bygger upp strukturen i materialen och hur syret i de terminala OH-grupperna koordineras. Ju större del av kationens positiva laddning som fördelas på varje syreatom, ju mer förskjuten mot kationen blir elektronerna, vilket medför att syrets bindningsstyrka till vätejoner och metaller försvagas.

Tabell 9. Koordinationstal för jonerna i materialens mineralstruktur (Schulze, 1989, 11).

Katjon	Fe ³⁺	Mn ⁴⁺	Si ⁴⁺
Koordinationstal	6	6	4
Laddning/syre	+1/2	+2/3	+1

Olivin och nefelin är silikatmineral där de reaktiva grupperna utgörs av silanolgrupper. I silikatmineraler koordineras varje kiselatom av fyra syreatomer (tabell 9). Det medför att en laddning på +1 fördelas på varje syreatom och elektronerna i de terminala OH-grupperna blir därför starkt förskjutna mot kiselatomen. Bindningen till vätejoner och därmed även till metaller blir relativt svag hos dessa mineral.

I järnoxiden goethit (FeOOH) koordinerar varje järn med laddning +3 hela 6 syre (tabell 9). Därmed får varje syre i de terminala OH-grupperna laddningen +1/2 och bindningen mellan dessa syreatomer och vätejoner blir följaktligen starkare. I järnoxidsandsanden finns förutom järnoxider även mangandioxid. Mangandioxider förekommer i en mängd olika former och mineralogin är därför komplicerad. Mn⁴⁺ kan koordinera 6 syreatomer (tabell 9). I detta fall blir laddningen per syreatom i de terminala OH-grupperna +2/3, vilket även det betyder starkare attraktionskraft för vätejoner och metaller än den hos kisel.

Stumm (1992) redovisar resultat där sorption av olika metaller till järnoxid mätts upp. Då resultaten jämförs med den här studien pekar det på att det är järnoxid och inte mangandioxid som står för avskiljningen. Det grundar sig på jämförelser mellan de pH värden där sorptionen av de olika metallerna uppgår till 50 % (tabell 10). Data från den

här studien stämmer väl överens med dem som redovisas av Stumm (1992). Sorptionen är i båda fall uppmätt i NaNO₃-lösning.

Tabell 10. Jämförelse av de pH-värden där sorptionen uppgår till 50 % för järnoxid (Stumm, 1992) och järnoxidsanden i denna studie. Sorptionen studerades här endast för pH > 5 varför sorptionen av Cr och Pb översteg 50% (markerade med*)

Metall	Cr	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni
pH ₅₀ (Stumm, 1992)	4,0	4,2	5,1	6,0	6,5	6,8
pH ₅₀ (denna studie)	-*	-*	5	5,5	6	6,5

Stumm (1992) redovisar även mätdata över sorption av flera olika tungmetaller till kiseldioxid. De resultaten visar att sorptionen till järnoxid är effektivare än till kiseloxyder. Lofts och Tipping (1998) har utifrån stora datamängder över metalladsorption till oxider, organiskt material och kiseldioxid kommit fram till följande ordningsföljd för de olika fasernas förmåga att binda tungmetaller:

Kiseloxyder < Al-oxid ~ Järnoxid < humusämnen < mangandioxid

Resultaten från skakförsöket vid dagvattnets egna pH (pH 8) sammanfattas i tabell 11, och visar att slaggen binder effektivast, därefter kommer järnoxidsanden följt av olivin och sist nefelin. Detta är i enlighet med resonemanget ovan och det två nyss nämnda studierna. Slaggen fastlägger de flesta metallerna bäst tack vare att sulfidbildning är möjlig. Att järnoxidsanden är bättre än olivin och nefelin är också väntat. Anledningen till att olivin binder metallerna starkare än nefelin kan bero på strukturskillnaderna i de bägge silikaterna. Det kan vara så att det i olivin (ösilikat) finns fler fria, lättåtkomliga kiseltetraedrar till skillnad från i nefelin (fackverkssilikat) där kiseltetraedrar sitter i ringstrukturer.

Tabell 11. Sammanfattning av skakförsöket. Avskiljning i % för de olika materialen i dagvatten vid pH 8 (7,8-8,3).

	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg
Slagg	92	95	89	65	100	98	100
Järnoxidsand	93	79	69	68	97	100	75
Olivin	98	11	83	83	88	99	47
Nefelin	38	19	12	-19	41	79	10

5.2 METALLERNAS ADSORPTIONSBENÄGENHET

5.2.1 Inverkan av pH, organiskt material och andra ligander

Adsorptionen visar för de allra flesta metaller ett pH-beroende, där högst grad av adsorption sker vid höga pH, vilket stämmer med teorin (reaktion 4) och tidigare observerade resultat (Rodda, 1993; Benjamin & Leckie, 1981 & Bradl, 2004). Det rådande pH-värdet i kolonnerna är gynnsamt för att avskilja även de metaller vars adsorption avtar vid låga pH. Det är av stor vikt att filtermaterialet behåller ett gynnsamt pH-värde under en lång tid för att en effektiv avskiljning ska uppnås. Enligt Alloway (1995) är adsorption av Cd och Zn mer pH-beroende än för Pb och Cu och det stämmer

även med resultaten i detta försök (figur 9-15). Inte heller krom visar något pH-beroende (figur 11). I figur 23-25 syns att pH har stor betydelse för metallernas förekomstformer och därmed också på sorptionen. Ju högre pH, desto större andel organiskt bundna metaller på grund av att det organiska materialets laddning blir mer negativ, men även oxydatornas negativa laddning ökar vid ökande pH vilket förklarar den ökade sorptionen vid höga pH.

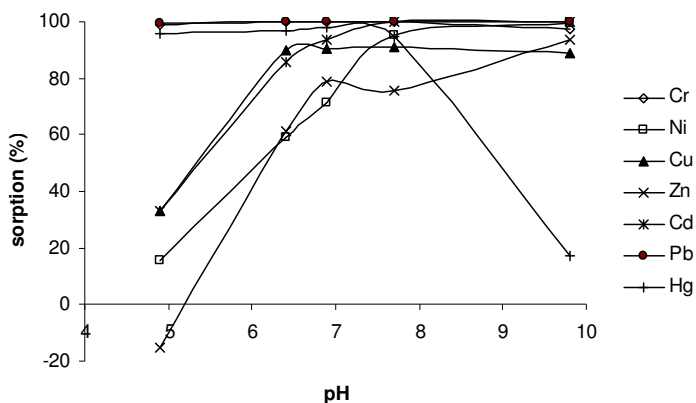
I enlighet med den konceptuella modellen i figur 3 finns en konkurrens om de fria metalljonerna, antingen binds de starkast till ytorna eller till DOC, eller inte till någondera utan finns då som fria joner i lösningen. Specieringsberäkningarna (figur 22) visar att Hg, Pb, Cu och Cr bildar lösliga komplex med organiskt material. Även kadmium binder till stor del till organiskt material. Det är intressant att av dessa fem metaller avskiljs två mycket bra i kolonnförsöket (bly och kadmium) medan de andra tre (koppars, krom och kvicksilver) avskiljs sämre. Det visar på att de sistnämnda binder starkare till DOC än till ytgrupper och följer därför med det passerande vattnet ut ur kolonnerna. När simulering utan DOC utförs är som väntat andelen fria joner mycket stor hos de flesta metaller (figur 26) vilket innebär att de borde adsorberas i större utsträckning. Det syns i resultaten från skakförsöket (figur 9-15) att sorptionen är övervägande bättre i NaNO₃-lösningen än i dagvattnet. Det organiska materialet och andra ligander har alltså en stor inverkan på adsorptionens effektivitet.

5.2.2 Skillnader metallerna emellan

De olika metallerna binder olika starkt till oxider av järn och mangan. Lofts och Tipping (1998) har utifrån stora mängder mätdata sammanställt följande ordningar för metallbindning till järnoxid respektive mangandioxid. Den grundar sig på sorption från lösningar som inte innehåller organiskt material, varför en jämförelse med denna studie måste göras med sorptionen från NaNO₃-lösningen.

Järnoxid: Pb=Hg > Cu > Zn > Cd
 Mangandioxid: Pb > Cd > Cu > Zn > Ni

Detta mönster upprepar sig i stort sett i denna studie. Ett exempel på detta finns i figur 27, där sorptionen för järnoxidsanden i NaNO₃-lösning visas, och där kan det ses att bly, kadmium, kvicksilver och kopparsorberas starkast. För zink och nickel är den dock något sämre.



Figur 27. Sorption för järnoxidsanden i NaNO₃-lösning i skakförsöket.

Parallellt med detta examensarbete har ett annat examensarbete (Hjelm, 2005) utförts där avskiljning av metaller ur deponilakvatten med samma filtermaterial undersökts. Detta vatten innehåller 40-50 ggr mer DOC än dagvattnet i denna studie. När resultaten jämförs syns ännu tydligare vilka metaller vars adsorption påverkas negativt av DOC. De metaller som även i lakvatten adsorberas effektivt är Pb, Cd och Zn. Det är samma metaller som adsorberas effektivt även i dagvattnet (figur 17). För Cu, Cr, och Ni däremot blir adsorptionen dålig i närvaro av DOC. I kolonnförsöket med dagvatten är halterna DOC så pass låga att nickel ändå avskiljs effektivt genom hela försöket. Generellt sett är adsorptionen effektivare för alla metaller och material i dagvatten än i lakvatten.

Bly sorberas bra i både skak och kolonnförsök (figur 9 och 17, 18) vilket var väntat eftersom den hör till de starkt adsorberande metallerna (Lofts & Tipping, 1998). Blyadsorptionen verkar också relativt oberoende av pH, och om organiskt material finns närvarande eller ej. Bly bildar starka komplex med organiskt material, men i detta fall verkar det inte ha någon betydelse för sorptionen. Ytkomplexen är starkare än komplexen med DOC.

Kadmium bildar inte lika starka organiska komplex som koppar och bly och sorptionen visar inte heller någon stor skillnad i effektivitet mellan referenslösningen och dagvattnet (figur 10). Också i kolonnförsöket avskiljs kadmium mycket bra, affiniteten är större till oxidtyper än till organiskt material.

Nickel avskiljs effektivt vid höga pH-värden i skakförsöket av alla material utom nefelin (figur 15), dock inte lika bra som de starkast adsorberande metallerna. Vid låga pH däremot är adsorptionen inte bra. Ingen större skillnad observeras mellan sorptionen i dagvattnet jämfört med referenslösningen. I kolonnförsöket är adsorptionen mycket effektiv. Detta tyder på att nickel inte bildar så starka komplex med organiskt material i enlighet med simuleringsresultaten (figur 22). I tidigare försök med masugnsslagg har avskiljningen av nickel inte varit effektiv. Detta kan bero på att sammansättningen i de undersökta vattnen är olika. Gustafsson (2001) undersökte kontaminerat markvatten där DOC var omkring 2 gånger högre än i dagvattnet. Vidare var pH lågt i detta vatten. Inte heller Åberg (2001) eller Hjelm (2005) erhöll någon effektiv sorption av nickel från lakvatten. Vid höga halter organiskt material (som i lakvatten) försämras avskiljningen avsevärt. Eftersom komplexen mellan nickel och DOC inte är så starka krävs en hög koncentration DOC för att avskiljningen ska påverkas negativt. En annan skillnad dessa studier emellan är att olika typer av slagg använts. I studierna från 2001 användes den kristallina formen medan amorf slagg med tillsats av CaO har använts här.

Koppar räknas också till de starkt adsorberande metallerna och är känd för att bilda starka komplex med organiskt material (Baker & Senft, 1995), vilket förklarar varför avskiljningen inte blev bättre i dagvattnet. I NaNO₃ lösningen är ju adsorptionen i stort sett 100 % (figur 13 a). Avskiljningen var heller inte bra i kolonnförsöket (fig 17, 18). Koppar binder starkare till organiskt material än till de reaktiva ytorna hos filtermaterialen.

Kvicksilver brukar också räknas som starkt adsorberande (Steinnes, 1995) och binder i stor utsträckning till organiskt material. Sorptionen försämrades i dagvattnet när DOC finns närvarande jämfört med i NaNO₃-lösningen. Det var något oväntat att kvicksilver inte avskiljdes bättre i kolonnförsöket eftersom sorptionen i skakförsöket var god vid pH 8 för både slagg och järnoxidsand, men förmodligen beror det på att komplex med organiskt material och klorider bildas som följer med vattnet ut ur kolonnerna.

Krom var inte med bland de bäst sorberande metallerna i kolonnförsöket. Detta var något överraskande eftersom krom sorberades i stort sett lika bra som bly i skakförsöket (figur 11). I skakförsöket kunde inte någon större skillnad observeras då DOC fanns närvarande eller ej, detta trots att krom bildar starka komplex med DOC (figur 22). Då högre halter DOC finns närvarande som i försöket med lakvatten av Hjelm (2005) blir dock sorptionen dålig även i skakförsök. Detta tillsammans med resultatet från kolonnförsöket tyder på att bindningen till DOC verkar vara starkare än bindningen till ytgrupper på filtermaterialen.

För **zink** som till viss del bildar komplex med DOC (McBride, 1994), försämras adsorption något i närvaro av DOC (figur 14). I kolonnförsöket är avskiljningen relativt bra liksom vid höga pH-värden i skakförsöket. Zink verkar inte binda så starkt till vare sig till DOC eller till de reaktiva ytorna.

Metallerna kan utifrån resultaten i det här försöket grupperas i tre grupper efter sina sorptionsegenskaper. Den första gruppen består av metaller som binder starkare till oxid- och slaggytor än till löst organiskt material; bly, kadmium och nickel. Den andra gruppen består av koppar, krom och kvicksilver vars bindning till DOC är starkare än till oxid- och slaggytor. Slutligen hamnar zink lite för sig själv. Där syns ingen tendens vare sig till stark sorption till filtermaterialens ytor eller till DOC.

Det är positivt att två av de mest miljöfarliga metallerna bly och krom avskiljs så effektivt. Dessvärre är sorptionen sämre för kvicksilver som också är en mycket giftig tungmetall.

5.3 KOLONNFÖRSÖKET

Skillnaderna mellan de båda materialen är små och det går utifrån de här resultaten inte att avgöra vilket material som är bäst på att avskilja tungmetaller ur dagvattnet, eftersom ingen av järnoxidsandkolonnerna gick att använda under hela försöket. Det är okänt hur adsorptionen sett ut i järnoxidsanden om den fungerat längre. Nu kan jämförelsen endast göras efter en volym som båda kolonnerna klarat och då (efter 3670 ml respektive 3870 ml) är de i stort sett likvärdiga.

Det är svårt att säga vad igensättningen av kolonnerna beror på. Antingen kan det vara membranfiltret i botten som satt igen, eller så kan det bero på att alltför fina partiklar funnits i kolonnerna.

Vid det undertryck som rådde i kolonnerna kunde en viss volym vatten finnas i porerna. Denna volym är mindre än porositeten eftersom flödet var omättat. Denna volym kallas här en *försöksvolym* och var 26 ml för slagggkolonnerna och 17 ml för järnoxidsanden. Den motsvarar en vattenhalt (V_v/V) på 47 respektive 29 volymprocent. Belastningen på

kolonnerna har varit hög under försöket, den volym som runnit genom slaggkolonnen som fungerade hela tiden motsvarar ca 300 sådana försöksvolym. Trots detta var avskiljningen av flera metaller fortfarande mer än 90 % då försöket avslutades.

Uppehållstiden definieras som denna försöksvolym (cm^3) dividerat med flödet (cm^3/h). För det låga flödet är den ca 6 h och för det höga 1,25 h i slaggkolonnerna och i järnoxidkolonnerna knappt 4 h respektive knappt en timme. Även med korta uppehållstider blir avskiljningen alltså effektiv för flera metaller.

Efter 13 dygn ökades flödet och belastningen blev 5 ggr högre. Flödesändringen har ingen större effekt på sorptionen av Pb, Cd och Ni (figur 17 och 18). Däremot minskar sorptionen av Zn, Ni och Hg vid flödesändringen. Minskningen fortsätter inte i samma takt utan hamnar på en lägre nivå efteråt. Det tyder på att vid det höga flödet blir vattnets uppehållstid för kort för att avskilja dessa metaller effektivt. Minskningen kan dock, åtminstone till viss del sammanfalla med att kapaciteten hos filtermaterialen minskar.

5.4 PRAKTISK TILLÄMPNING AV REAKTIVA FILTER

Vid en praktisk tillämpning av reaktiva filter i större skala finns en mängd faktorer som måste beaktas och undersökas mer. I de här laboratorieförsöken filtrerades vattnet först genom $0,45 \mu\text{m}$ membranfilter, vilket är helt orimligt att göra i större skala. I en praktisk tillämpning skulle större partiklar följa med in i filtret och det är viktigt att ta reda på hur avskiljningen från ett ofiltrerat vatten skulle fungera. Eventuellt är det nödvändigt med någon sorts förfiltrering eller sedimentering för att avskilja de största partiklarna. Partikulärt material skulle förutom olägenheter med igensättning av filtret kunna innebära förbättrad rening genom att de utgör en kärna för utfällningsreaktioner att ske på. Utfällning i sin tur kan ha både positiva och negativa effekter. Positivt är att metallerna binds och deras rörlighet och löslighet minskar, vilket är syftet med ett reaktivt filter. Det finns dock en risk att utfällning orsakar igensättning av filtermaterialets porer och blockerar ytorna och därigenom försämrar avskiljningsförmågan och förkortar filtrets livslängd. Ett problem med dagvatten är att det kommer stötvis. Därför är det nödvändigt med ett utjämningsmagasin varifrån vattnet kan fördelas med jämnt flöde över filtret så att uppehållstiden blir tillräcklig. Denna uppsamlingsdamm skulle samtidigt kunna fungera som sedimenteringsbassäng. Filtrets kornstorleksfördelning kan vara av betydelse för filtrets funktion och effektivitet. Det gäller att ha så fint material att tillräckligt hög specifik yta uppnås för en effektiv avskiljning, men samtidigt ökar detta risken för igensättning av filtret. Då det gäller rening av dagvatten som i sig har ett högt pH är behovet av pH-höjning innan filtret inte stort. Det skulle i så fall vara om filtermaterialet bidrog till en pH-sänkning. Så är inte fallet med dessa undersökta material. Eftersom vägdagvatten innehåller bland annat olja är det en fördel om oljan kan avskiljas i samma anläggning som tungmetallerna, antingen i ett separat steg före metallavskiljningen eller samtidigt som denna. I det sista fallet krävs mer undersökningar om hur oljan påverkar filtermaterialet. För en praktisk tillämpning krävs en hel del beräkningar avseende filtrets och eventuella utjämningsbassängs storlek. Nedan följer ett räkneexempel där samma belastning används som i detta försök, men filtret skalats upp för att bli tillräckligt stort för att kunna rena dagvattnet från en mil motorväg.

Ett problem är vad man ska göra med använt, tungmetallmättat filtermaterial. Om metallerna är tillräckligt hårt bundna kan slagg som använts som filtermaterial användas på samma sätt som ”nyttillverkad” masugnsslagg, det vill säga som byggmaterial och vägförstärkning. Undersökningar har gjorts för att studera vad man kan göra med tungmetallmättade filter. Det finns naturligtvis önskemål om att detta skall kunna användas som en kommersiell produkt. Försök har gjorts med magnetit som använts som sorbent för tungmetallrikt lakvatten från gruvområden (pers. med., Thomaeus, 2005). När materialet är tungmetallmättat har det har lösts upp i industriell syra och på så vis har man utvunnit järn- och magnesiumsulfater vilka har en kommersiell användning. Visserligen blir en tungmetallhaltig restprodukt kvar, men metallerna har uppkoncentrerats så att den blir billigare att deponera. Kan man koncentrera upp dem ytterligare finns eventuellt en möjlighet att använda dem som råvara för metallutvinning.

5.4.1 Filtrets belastning

Ett räkneexempel följer här på hur stort ett reaktivt filter skulle behöva vara om det byggdes i större skala och samma belastning som i detta laboratorieförsök användes. Beräkningen grundar sig på att samma volym vatten per volym filtermaterial passerar. Ingen hänsyn har tagits till uppehållstider och förhållande mellan filtrets tjocklek och area. Vid en eventuell praktisk tillämpning måste även sådana faktorer som förhållande mellan tjocklek och area optimeras. Detta är bara ett exempel som förutsätter att tjockleken är 2 m. Bara i Stockholm finns ca 30 km² hårdgjorda ytor, som alltså ger upphov till dagvatten (Bergbäck, 1998). Det är inte rimligt att rena allt detta vatten utan det viktigaste är att rena mycket förorenat vatten som t.ex. vägdagvatten speciellt från de stora och starkt trafikerade motorvägarna och andra större vägar. En motorväg är ca 24 m bred vilket innebär att en yta av ¼ km² motsvarar ca 1 mil motorväg. Kolonnerna har en bottenarea på 8 cm² och de fylldes till 7 cm vilket motsvarar en volym av 56 cm³. I Stockholm är årsmedelnederbörden ca 550 mm/år vilket resulterar i bildandet av ca 450-500 mm dagvatten/år (Bergbäck, 1998). Filtrevolymen i detta försök på 56 cm³ renar 8800 ml vatten under försökets gång. Varje kubikcentimeter filter renar alltså 8800/56≈157 ml vatten. Detta innebär att en ¼ km² stor yta kräver ett filter som är två meter tjockt och 400 m² stort för att rena dagvattnet som bildas på den under ett år (som jämförelse kan anges att en fotbollsplan är ca 6000 m² stor), för att ha samma filtervolym som i experimentet.

Det är värt att påpeka att i detta försök har tungmetallkoncentrationerna varit mycket högre än i ”äta” dagvatten. Därför borde ett filtrets livslängd vara längre vid rening av ett sådant vatten. För några metaller noterades ingen försämring av kapaciteten under försökets gång. För att avgöra om det är lönsamt att bygga filter i större skala krävs kännedom om vilken livslängd filtren har. Försöket skulle alltså behövt pågå under en längre tid. Vidare var tjockleken på filtren i detta försök ca 7 cm. Om ett tjockare filter användes skulle flödet kunna ökas med bibehållen uppehållstid.

5.5 FÖRSLAG TILL KOMMANDE UNDERSÖKNINGAR

Det vore intressant att utföra kolonnförsök med ofiltrerat vatten för att se om kolonnerna klarar sig utan att sätta igen. Dessutom skulle försöket behöva gå under en längre tid så att en bedömning kan göras av filtrets livslängd. Ett försök i större skala som mer liknar verkliga förhållanden skulle också behövas. Att testa olika flöde/belastning vore också

intressant. Kornstorlekens betydelse för avskiljning och risk för igensättning är också viktigt att studera. Eftersom metallerna är olika är det knappast troligt att ett filter kan avskilja alla metaller effektivt. Det vore därför intressant att studera kombinationer av flera filtermaterial.

6. SLUTSATSER

Till stor del kan graden av avskiljning för de olika metallerna relateras till deras förmåga att binda till löst organiskt material. De metaller som till stor del förekommer som organiska komplex är också de som binder starkast till filtermaterialen. Det är sedan en fråga om vilka komplex som är starkast. Cu, Hg, och Cr bildar komplex med DOC som verkar ta överhanden jämfört med oxidytorna. Detta syns på försämrad adsorption i närvaro av DOC. Pb, Cd och Ni påverkas inte lika mycket av DOC trots att Pb och Cd nästan uteslutande finns som organiska komplex. Här verkar oxidytorna binda metallerna starkare än vad DOC gör. Det är även tänkbart att hela DOC-Me komplex adsorberas eftersom en svag tendens till adsorption av organiskt material syns i kolonnförsöket. Nickel och zink avskiljs något sämre än övriga metaller i skakförsöket. Nickel avskiljs trots detta mycket effektivt ur dagvattnet i kolonnförsöket. Varken nickel eller zink verkar binda så starkt till oxidtytor och löst organiskt material.

Sorptionen påverkas av pH-värdet, generellt sett blir den sämre vid lägre pH.

Trots en hög belastning avskiljs nickel, bly och kadmium till mer än 90 % under hela kolonnförsöket. För att ta reda på filtrens livslängd skulle försöket behövt pågå under en längre tid. Filtren fungerar inte bra för alla metaller, men de fastlägger två av de miljömässigt farligaste metallerna mycket bra, Pb och Cd. Tyvärr fungerar de inte lika bra för kvicksilver som också hör de giftigaste tungmetallerna.

Materialens effektivitet kan rangordnas enligt följande:

Slagg > Järnoxidsand > Olivin > Nefelin

Mekanismerna för avskiljningen verkar vara adsorption till ytor för järnoxidsand, olivin och nefelin, samt eventuellt sulfidutfällningar tillsammans med slaggen.

Metallkoncentrationerna var för låga för att karbonater och hydroxider skulle kunna bildas genom utfällningsreaktioner. Skillnaderna mellan de olika filtermaterialens effektivitet kan åtminstone delvis förklaras med skillnader i uppbyggnaden av mineralstrukturen. I järnoxidsanden står järnoxider för avskiljningen, innehållet av mangandioxid är antagligen för litet för att påverka avskiljningen.

Dagvatten har en sammansättning som gör det möjligt av avskilja tungmetaller med reaktiva filter. Halten DOC är så pass låg att avskiljningen har förutsättning att fungera för flera metaller. Slaggen har stor potential att kunna användas för avskiljning av åtminstone några metaller. Även den järnoxidtäckt sanden avskiljer flera av metallerna mycket bra.

7. REFERENSER

Böcker

Alloway, B. J. 1995 (2:a uppl.). Kapitel 1, 2 och 6 i Alloway, B. J. (ed.) *Heavy metals in soils*. Blackie academic and professional, Suffolk UK.

Aylward, G. & Findlay, T. 1998 (4:e uppl.). *SI Chemical Data*. John Wiley and sons Australia, Ltd., Singapore.

Baker, D. E. & Senft, J. P. 1995 (2:a uppl.). Copper (179-205) i Alloway, B. J. (red.) *Heavy metals in soils*. Blackie academic and proffersional, Suffolk UK.

Brady, N. C. & Weil, R.R. 1999 (12:e uppl.). *The Nature and properties of soils*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.

Brown, G., Newman, C. D., Rayner, J. H. & Weir, A. H. 1978. The structures and chemistry of soil clay minerals (29-178) i Greenland, D. J. & Hayes, M. H. B. (red.). *The chemistry of soil constituents*. John Wiley & Sons, Ltd., London.

Brummer, G.W. 1986, in Bernhard, M. (red.) *The importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*, (169-192). Springer-Verlag, Berlin.

Essington, M. E. 2004. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press LLC, USA.

Huang, P. M. 1982. Feldspars, olivines, pyroxenes and amphiboles (553-602) i Dixon, J. B. & Weed S. B. (red.) *Minerals in soil environments*, Soil Science of America, Madison, Wisconsin, USA.

Kiekens, L. 1995. Zink (284-305) i Alloway, B. J. (red.) *Heavy metals in soils*. (2:a uppl.). Blackie academic and proffersional, Suffolk UK.

McBride, M. B. 1994. *Environmental Chemistry of soils*. Oxford University Press Inc., USA.

McGrath, S. P. 1995. Chromium and Nickel (152-178) i Alloway, B. J. (ed.) *Heavy metals in soils* (2:a uppl.). Blackie academic and proffersional, Suffolk UK.

Schulze, D. G. 1989. An introduction to soil mineralogy (1-34) i Dixon, J. B. & Weed S. B. (red.) *Minerals in soil environments*, (2:a uppl.). Soil Science of America, Madison, Wisconsin, USA.

Schwertmann, U. & Taylor, R. M. 1989. Iron oxides (379-438) i Dixon, J. B. & Weed S. B. (red.) *Minerals in soil environments*, (2:a uppl.). Soil Science of America, Madison, Wisconsin, USA.

Steinnes, E. 1995. Mercury (245-259) i Alloway, B. J. (red.) *Heavy metals in soils*. (2:a uppl.). Blackie academic and proffersional, Suffolk UK.

Stumm, W. 1967. Metal ions (520-556) i Faust, D. & Hunter, J. V. (red.) *Principles and applications of water chemistry*.

Stumm, W. 1992. *Chemistry of the solid-water interface*, John Wiley & Sons, Inc. USA.

Artiklar

Aklil, A., Mouflih, M. & Sebti, S. 2004. Removal of heavy metal ions from water by using calcinated phosphate as a new adsorbent, *Hydrometallurgy*, 73, 1-2:1-10.

Benjamin, M. & Leckie, J. 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide, *Journal of Colloid Interface Science* 79, 1:209-221.

Bradl, H. B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *Journal of colloid and interface science* 277, 1:1-18

- Bryan, S.E., Tipping, E. & Hamilton-Taylor, J. 2002. Comparison of measured and modelled copper binding by natural organic matter in freshwaters. *Comparative Biochemistry and Physiology C133*, 1-2:37-49.
- Corapcioglu, M. O. & Huang, C. P. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, *Water Research* 21, 9:1031-1044.
- Davis, A. P. & Bhatnagar, V. 1995. Adsorption of cadmium and humic acid onto hematite, *Chemosphere* 30, 2:243-256.
- Davis, A.P., Shokouhian, M. & Ni, S. 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium and zinc in urban stormwater from specific sources, *Chemosphere* 42, 5:997-1009.
- Dimitrova, S. V. & Mehandgiev, D. R. 1998. Lead removal from aqueous solutions by granulated blast-furnace slag, *Water Research* 32, 11:3289-3292.
- Dimitrova, S. V. 1996. Metal sorption on blast furnace slag, *Water Research* 30, 1:228-232.
- Echeverría, J. C., Motera, M. T., Mazkiarán, C. & Garrido, J. J. 1998. Competitive sorption of heavy metals by soils, *Applied Geochemistry* 101, 2:275-284.
- Feng, D. & Aldrich, C. 2001. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*, *Hydrometallurgy* 62, 3:185-192.
- Huang, C. & Rhoads, E. 1989. Adsorption of Zn(II) on to hydrous aluminosilicates, *Journal of Colloid Interface Science* 131, 2:289-306.
- James, R. & MacNoughton, M. 1977. The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41,11:1549-1555.
- Jang, A., Seo, Y. & Bishop, P.L. 2004. The removal of heavy metals in urban stormwater by sorption on mulch, *Journal of hazardous Materials*, 112, 3:183-190.
- Jeon, B-H., Dempsey, B. A., Burgos, W. D. & Royer, R. A. 2003. Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) and Fe(II)/Mn(II) onto hematite, *Water Research* 37, 17:4135-4142.
- Jonsson, E. 2003. Removal of aquatic natural organic matter by iron oxide coated olivine. Reports from Dept. of Soil Science, no. 32. Swedish University of Agricultural Sciences. Uppsala. Licentiate thesis.
- Kleiv, R. A. & Sandvick, K. L. 2000. Using tailings as heavy metal adsorbents — The effect of buffering capacity, *Minerals Engineering*, 13, 7:719-728.
- Lofts, S. & Tipping, E. 1998. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter, *Geochimica et cosmochemica Acta*, 62, 15:2609-2625.
- Ringqvist, L., Holmgren, A. & Öborn, I. 2002. Poorly humified peat as an adsorbent for metals in wastewater, *Water Research* 36, 9:2394-2404.
- Rodda, D., Johnson B. & Wells, J. 1993. The effect of pH and temperature on the adsorption of copper(II), lead(II) and zinc(II) onto goethite, *Journal of Colloid Interface Science* 161, 1:57-62.
- Sarkar, D., Essington, M.E. & Misra, K.C. 1999. Adsorption of Mercury(II) by Variable Charge Surfaces of Quartz and Gibbsite, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 6: 1626-1636.
- Sörme, L. & Lagerkvist, R. 2004. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm, *Science of the total environment* 327, 1-3:175-184.

Tapiero, H., Townsend, D. M., Tew, K.D. 2003. Trace elements in human physiology and pathology. Copper, *Biomedicine & Pharmacotherapy* 57, 9:386-398.

Tiffreau, C. & Trocellier, P. 1998. Modelling the sorption of mercury (II) on (hydr)oxides: Application of ion beam analysis to sorption processes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 136-138, 308-312.

Examensarbeten

Anger, A. 2002. Avskiljning av mangan vid återinfiltration av grundvatten, Examensarbete, Inst f markvetenskap, SLU Ultuna, Examens- och seminariearbeten nr 50.

Bockgård; N. Reaktiva filtermaterial för avskiljning av tungmetaller ur vatten. Examensarbete, Uppsala universitet, UPTEC W99 001, ISSN 1401-5765.

Gustafsson, J. 2001. Avskiljning av tungmetaller från kontaminerat markvatten med reaktiva filtermaterial, Examensarbete, Inst f markvetenskap, SLU Ultuna Examens- och seminariearbeten nr 41.

Hjelm, V. 2005. Tungmetaller i lakvatten - avskiljning med mineraliska filtermaterial. Examensarbete Uppsala universitet UPTEC W05 006, ISSN 1401-5765.

Hörnsten, L. 2000. Reaktiva filtermaterial för rening av rökgaskondensat från Kiruna värmeverk. Examensarbete, Inst. f samhällsbyggnadsteknik, Luleå universitet.

Lundström, L. 2002. Avskiljning av tungmetaller i filter med masugnsslagg, Examensarbete, Inst f markvetenskap, SLU Ultuna, Examens- och seminariearbeten nr 49.

Åberg, A. 2001. Avskiljning av tungmetaller i lakvatten med reaktiva filtermaterial, Examensarbete, Inst f markvetenskap, SLU Ultuna Examens- och seminariearbeten nr 42.

Rapporter

Bartels, J.M.& Sparks, D. L. 1996. Methods of soil analysis: Chemical Methods. Part 3. Soil Science Society of America Proceedings 36:764-768.

Bergbäck, B. "Metaller i Stockholm" rapport 4952. Naturvårdsverket

Chao, T.T. 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. Soil Science Society of America, Inc. USA.

Johansson, P-O. 2003. Filtermaterial för vattenbehandling. Minbas rapport område 2, rapport 2:14. Artesia Grundvattenkonsult AB.

Larm, T 1997. "PM - Påverkan på växter och djur av dagvattnets föroreningar- en litteraturstudie av effekterna och tröskelvärdena. Gatu- och fastighetskontoret, Stockholm.

Miljöförvaltningen, Gatu och fastighetskontoret Stadsbyggnadskontoret, Stadsdelsförvaltningarna & Stockholm Vatten. 1999. Thörnelöf, S. m.fl. *Källor till föroreningar i dagvatten Stockholms Stad, del 1;Metaller. Stockholms Stad.*, (http://www.miljoporten.stockholm.se/Dagvatten/metaller_maj99.html)

Internet

Institutet för miljömedicin, 2005-02-02. Hälsoriskbedömning av Kvicksilver, <http://www.imm.ki.se/riskweb/bedomningar/Hg.html>

KTH (inst. för mark- och vattenteknik), 2004-10-26, Modellering av metallers bindning i jordar, <http://www.lwr.kth.se/forskningsprojekt/metallmodeller/index.htm>

KTH (inst. för mark- och vattenteknik), 2005-02-01. Visual MINTEQ ver 2.31, <http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/vminteq/index.htm>

MinBaS, 2004-10-13, MinBaS presentation, <http://www.sbmi.org/SIDOR/minbas.htm>

Naturvårdsverket, 1, 2004-10-14, Tungmetaller-Naturvårdsverket,
<http://www.naturvardsverket.se/dokument/fororen/metaller/tungmet.html>

Naturvårdsverket, 2, 2004-11-18, Metaller i sjöar och vattendrag – Naturvårdsverket,
<http://www.naturvardsverket.se/dokument/lagar/bedgrund/sjo/sjodok/sjomet.html>

Skoglig Marklära SLU, Karlton, E. 2004-09-21, Markkemiska analyser inom ståndortskarteringen,
Metodbeskrivning, <http://www-sml.slu.se/sk/analyinf.pdf>

SSAB Merox AB, 1, 2004-09-28 Merox: Hyttsand,
http://www.merox.ssab.se/produkter/sand_grus/hytttsand.html

SSAB Merox AB, 2, 2004-09-28 Merox: Hyttsand,
http://www.merox.ssab.se/produkter/sand_grus/hyttsten.html#hyttsten_analys

Stockholms Miljöport, 2004-10-14, Dagvattenstrategi för Stockholm,
<http://www.miljoporten.stockholm.se/Dagvatten/index.htm>

University of Cambridge, Department of materials science and Metallurgy, 2005-01-14, Solid solutions
Olivine, <http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/solid-solutions/olivine.php>

Personliga meddelanden

Berggren Kleja, D. September 2004-februari 2005. Institutionen för markvetenskap, SLU Uppsala.

Gustafsson, J. P. September 2004-februari 2005. Institutionen för mark- och vattenteknik, KTH.

Thomaeus, M. 2005-01-21. Föreningen mineralteknisk forskning-MinFo, Stockholm.

8. BILAGOR

BILAGA 1 ANALYSMETODER, INSTRUMENT OCH MATERIAL

Analyser

pH-mätare: Radiometer Copenhagen PHM Reference pH-meter kalibrerad mellan pH 4 och pH 7

Metallanalyser, baskatjoner: ICP-MS

TOC: TOC-5000

Anjoner (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}): Jonkromatografi

NH_4^+ : FIA (Flow Injection Analysis)

Filter: Förfiltrering: Pappersfilter OOH, Munktell
Membranfilter: 0,45 μm , Schleicher & Schuell

Skakförsök

Skakapparat Heidolph Reax 2, (hastighet 4). Under 48h.

Provrören efter skakförsöket centrifugerades i 6000 varv/min i 5 minuter.

Centrifug: Sorvall SS-3 Automatic

Sprutfilter: 32 mm SyringeFilter with 0,8/0,2 μm Supor® Membrane

Kolonnförsök

Slangpump Ismatec IPC (lågt flöde 4 %, högt flöde 22 %)

Tygonslangar: Tygon®, innerdiameter 1,02 mm

Silikonslangar: OARM.2x4 mm köpt på slangservice i Uppsala

Sprutfilter: 32 mm SyringeFilter with 0,8/0,2 μm Supor® Membrane

Membranfilter 3 μm Versapor Pall Corporation (i botten på kolonnerna)

Glasfiberfilter Gelman Sciences Type A/E Ø37 mm (ovanpå filtermaterialet i kolonnerna)

Extraktioner

Ditionit: filter Munktell OOH, centrifugering 10 minuter, 2500 varv/minut

Hydroxylamin: filter Munktell OOH, centrifugering 10 minuter, 3000 varv/minut

Centrifug: Sorvall SS-3 Automatic

BILAGA 2 FELKÄLLOR

Adsorption till försökskärlens väggar

Till alla prover i skakförsöket sattes stamlösning innehållande metaller så att koncentrationen i rören blev 1 μM . Analyserna av blankproven visar dock att metallhalterna är betydligt lägre än 1 μM för flera metaller (Hg, Pb, Cu och Cr) i dagvattnet, och för kvicksilver i NaNO_3 -lösningen (tabell 8). Alla dessa metaller binder starkt till organiskt material och i dagvattnet finns kolloider, ($> 0,2 \mu\text{m}$) bl.a. humus som passerat filtret vid första filtreringen och som sedan reagerat med tungmetallerna och bildat större partiklar, som inte kunnat passera sprutfiltret. De har därmed blivit kvar i provröret och inte varit med i provet som analyserats. I NaNO_3 -lösningen finns inget organiskt material och det förklarar varför metallkoncentrationerna där blir nära 1 μM . Kviksilver är en metall som det är svårt att göra experiment med. Den har i tidigare studier visat sig vara mycket benägen att fastna på kärlets väggar (pers. med., Gustavsson, 2004). Detta förklarar antagligen varför kvicksilverkoncentrationerna i blankproven blir så låga jämfört med de andra metallerna. För kvicksilver är det så att en större förlust har skett i NaNO_3 -lösningen än i dagvattnet. Detta förklaras också med innehållet av organiskt material i dagvattnet. I dagvattnet kan en större del Hg vara bundet till det organiska materialet istället för till rörens väggar.

Underskattning/överskattning av resultaten på grund av pH-effekter

Adsorptionen till rörens väggar är pH-beroende och ökar med ökande pH precis som den gör till hydroxylgrupper och andra ytgrupper. När pH höjs borde en större andel metall fastna på väggarna än vad blankproven förutsäger. Samtidigt är det så att när filtermaterialet tillsätts i samband med pH-höjningen fastnar en del av metallerna på materialet och mindre blir kvar i lösningen. Även bildningen av kolloider ökar vid högre pH-värden. Det innebär att koncentrationen som kan stå i jämvikt med rörens väggar är lägre och att adsorptionen till dessa därmed borde bli mindre. Så länge adsorptionen till väggarna är lägre än i blankprovet kommer adsorptionen att underskattas. Det innebär att vid pH-värden högre än blanklösningarna (5,4 för NaNO_3 respektive 7,8 för dagvattnet) kan adsorptionen ha underskattats i dessa experiment. För att kunna bortse från denna pH-effekt skulle fler blankprov vid olika pH-värden behöva göras. Om det istället är så att den faktiska adsorptionen till väggarna blir större när pH höjs (vilket är osannolikt med filtermaterialet närvarande) så har adsorptionen överskattats.

Vid lägre pH-värden blir adsorptionen till väggarna mindre och koncentrationen lösta joner ökar. De joner som eventuellt fastnat på väggarna vid pH motsvarande referenslösningen finns nu istället i lösningen vilket innebär att det kan finnas en högre koncentration i proverna än i referenslösningen. Det kan antagligen förklara varför så många metaller uppvisar negativ adsorption vid låga pH-värden. I några fall kan det vara fråga om faktisk desorption. Det är t.ex. känt att olivin släpper ifrån sig zink vid låga pH (Jonsson, 2003).

I kolonnförsöken har adsorption till väggar mindre betydelse eftersom det rör sig om ett omättat flöde och endast en liten del av vattnet kommer i kontakt med kolonnernas väggar. Väggarna borde snabbt jämviktas med lösningen, och sedan inte påverka

sorptionen. Effekten av pH som diskuterades i samband med skakförsöket kan också försummas eftersom pH under hela försöket är relativt konstant.

Mätosäkerheter

I skakförsöket tillsattes syra och bas. Den tillsatta mängden motsvarar i som mest en ökning av volymen med 150 µl (0,5 % av volymen) vilket inte borde ha någon betydelse i sammanhanget. Vid invägning av 1,00 g av varje filtermaterial finns en risk att fördelningen av partiklarnas storlek inte blir identisk för all prov. Detta kan ha effekter på adsorptionen. Dessa effekter har dock inte undersökts i detta försök. Ett dubbelprov utfördes i skakförsöket, detta var för NaNO₃ med slagg vid pH 8,5. Resultaten från dubbelprovet visar att analysresultaten är ganska säkra. Mätvärden och beräkningar av skillnader finns i bilaga 3a.

I kolonnförsöken var skillnaderna mycket små de båda kolonnerna emellan, vilket visar på hög analyskvalitet. Exakt samma volym vatten har inte runnit genom alla kolonnerna vid varje provtagningstillfälle så dessa kan inte heller förväntas vara exakt lika stora. Beräkningar har gjorts för att få en uppfattning om skillnadernas storleksordning (bilaga 3b).

Zink är ett ämne som finns runt om oss hela tiden t.ex. i dörrhandtag och mynt och det är därför lätt att kontaminera proverna med zink.

För enstaka prov (se bilaga 5) avviker halterna aluminium och järn och blir orimligt stora. Detta kan bero på att någon kolloid där dessa ämnen suttit bundna råkat komma genom filtret och in i provet.

BILAGA 3 MÄTOSÄKERHETER

A. Mätosäkerhet mellan dubbelprov från försöken

Tabell över osäkerheter i skakförsöket.

	prov 1	prov 2	medel	avvikelse (+/-)	avvikelse i % av medelvärde
mg/l TOC	4.00	3.00	3.50	0.50	14.29
mg/l Cl	2.23	2.37	2.30	0.07	3.04
mg/l NO ₃ -N	300.00	287.00	293.50	6.50	2.21
mg/l SO ₄ -S	5.64	5.25	5.45	0.20	3.58
µg/l Na	250625.30	252622.30	251623.80	998.50	0.40
µg/l Mg	27771.56	25769.53	26770.55	1001.02	3.74
µg/l K	3699.32	3793.18	3746.25	46.93	1.25
µg/l Ca	263864.66	243715.82	253790.24	10074.42	3.97
µg/l Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
µg/l Al	375.72	285.83	330.78	44.95	13.59
µg/l Mn	106.05	102.01	104.03	2.02	1.94
µg/l Cr	1.06	0.97	1.01	0.04	4.19
µg/l Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
µg/l Cu	4.77	4.77	4.77	0.00	0.00
µg/l Zn	16.94	11.38	14.16	2.78	19.61
µg/l Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
µg/l Pb	1.27	0.98	1.13	0.15	13.23
µg/l Hg	0.70	0.18	0.44	0.26	58.03

B. Skillnad mellan kolonnerna i kolonnförsöket

Skillnader mellan de båda första provtagningarna i kolonn A och B i kolonnförsöket

	A (prov 1) µM	B (prov 1) µM	Medel µM	avvikelse (+/-) µM	avvikelse i % av medelvärde
Cr	0.03	0.02	0.03	0.01	23.78
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.06	0.06	0.06	0.00	6.71
Zn	0.09	0.92	0.50	0.42	83.07
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg	0.01	0.01	0.01	0.00	8.01

Skillnader mellan de båda andra provtagningarna i kolonn A och B i kolonnförsöket

	A (prov 2) μM	B (prov 2) μM	Medel μM	avvikelse (+/-) μM	avvikelse i % av medelvärde
Cr	0.35	0.52	0.44	0.08	19.32
Ni	0.07	0.07	0.07	0.00	1.01
Cu	0.08	0.09	0.08	0.00	5.90
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	11.83
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0,00
Pb	0.01	0.01	0.01	0.00	2.39
Hg	42.03	39.10	40.57	1.47	3.62

C. Kontroll av stamlösningen

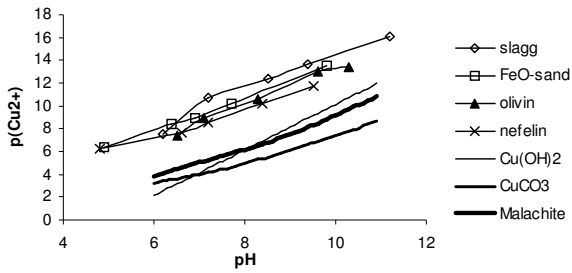
Stamlösning (50 μM spädd 50 ggr). Prov 1a och 1b är tagna ur stamlösningen innan den surgjordes och prov 2a och 2b efter den surgjordes.

Tabell över tungmetallkoncentrationer i stamlösningen. Önskad koncentration är 1 μM .

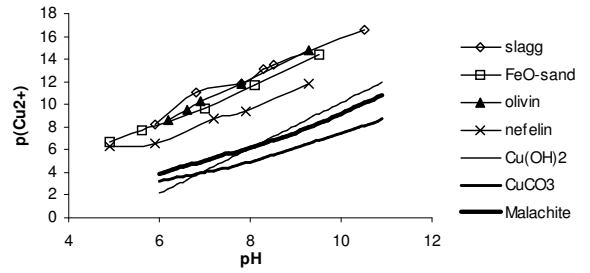
	stamlösn. 1a	stamlösn. 1b	surgjord stamlösn. 2a	surgjord stamlösn. 2b.
Cr (μM)	0.95	0.97	0.95	0.94
Ni (μM)	0.96	1.09	0.96	0.98
Cu (μM)	1.02	1.01	1.04	1.05
Zn (μM)	1.00	0.84	0.94	0.93
Cd (μM)	0.96	0.94	0.96	0.97
Pb (μM)	0.99	0.99	1.01	1.01
Hg (μM)	1.10	1.12	1.12	1.13

BILAGA 4. LÖSLIGHETSDIAGRAM

a

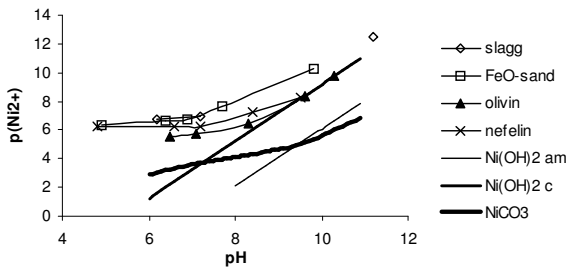


b

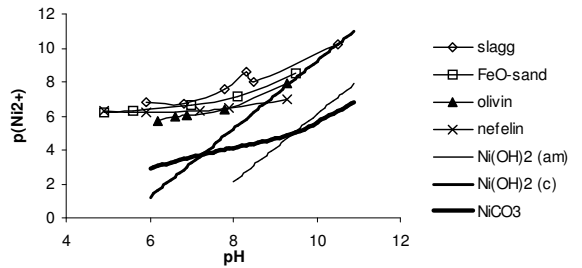


Löslighetsdiagram för koppars i NaNO₃ (a) och dagvatten (b).

a

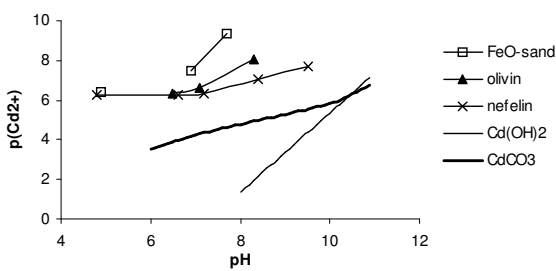


b

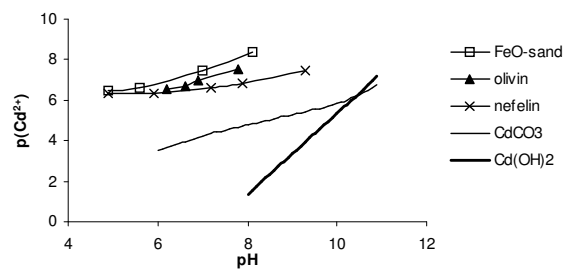


Löslighetsdiagram för nickel i NaNO₃ (a) och dagvatten (b).

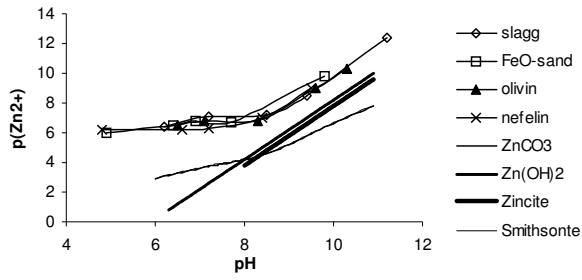
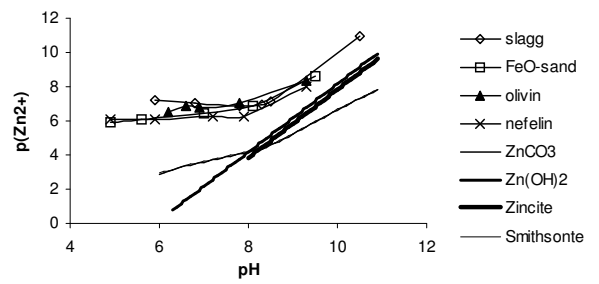
a



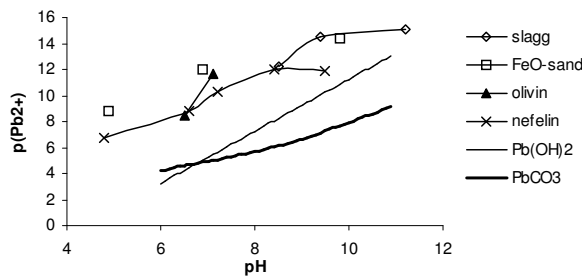
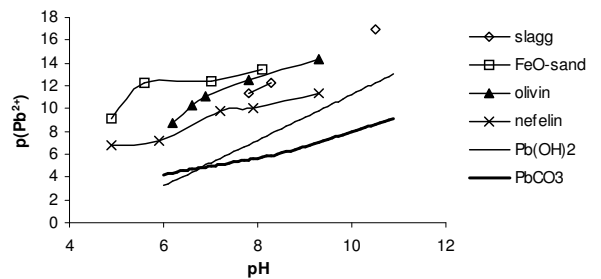
b



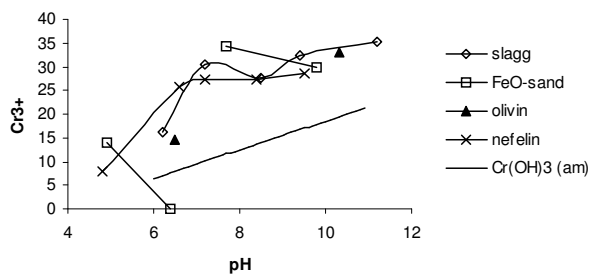
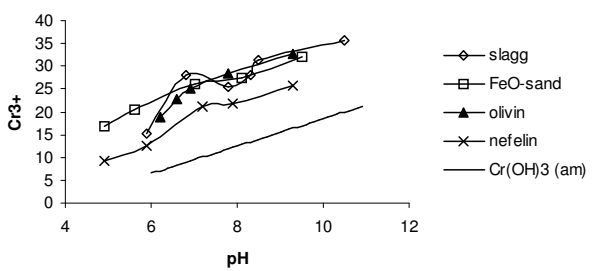
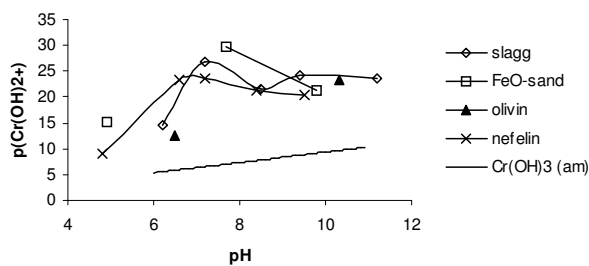
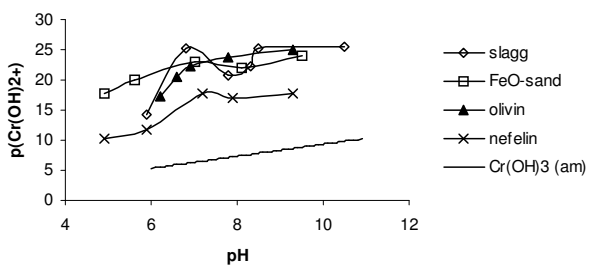
Löslighetsdiagram för kadmium i NaNO₃ (a) och dagvatten (b).

a**b**

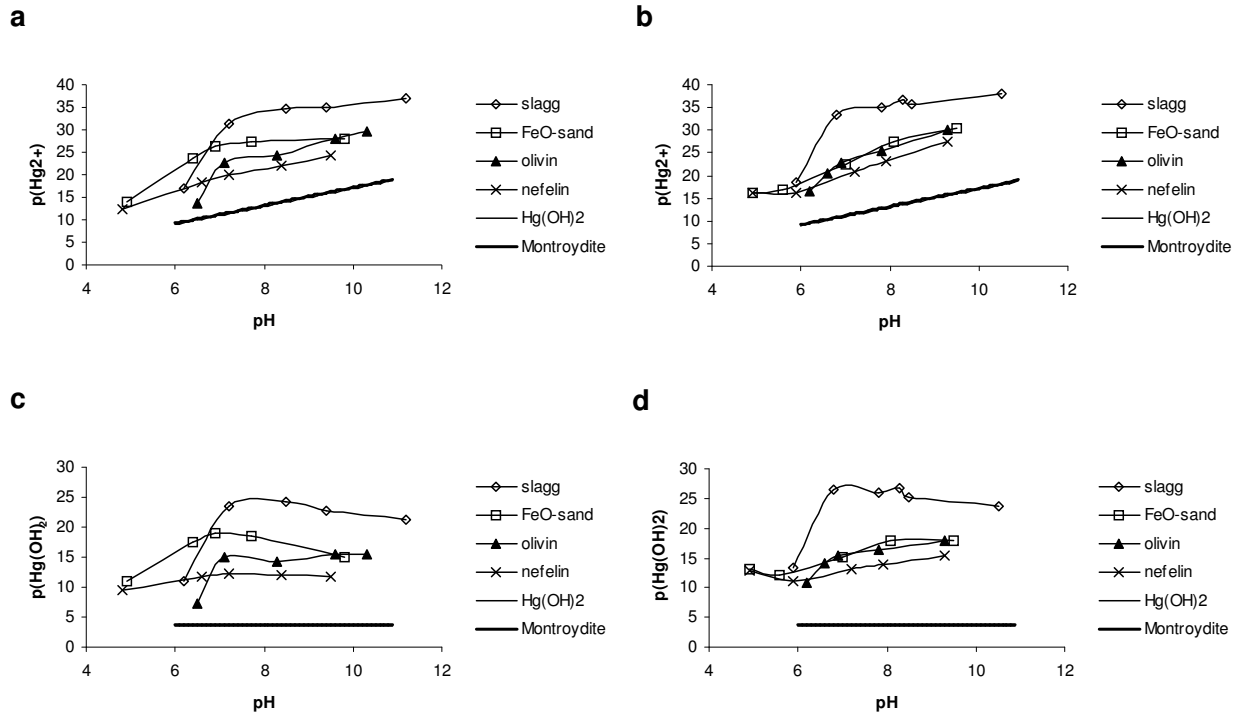
Löslighetsdiagram för zink i NaNO₃ (a) och dagvatten (b).

a**b**

Löslighetsdiagram för bly i NaNO₃ (a) och dagvatten (b).

a**b****c****d**

Löslighetsdiagram för Cr³⁺ i NaNO₃ (a) och dagvatten (b) och Cr(OH)₂⁺ i NaNO₃ (c) och dagvatten (d).



Löslighetsdiagram för Hg^{2+} i NaNO_3 (a) och dagvatten (b) och $\text{Hg}(\text{OH})_2$ i NaNO_3 (c) och dagvatten (d).

BILAGA 5 RÅDATA FRÅN FÖRSÖKEN

De skuggade raderna markerar att det är ett medelvärde. Uträkningen under tabellen.

Ursprungligt dagvatten

Prov	pH	mg/l TOC	mg/l Cl	mg/l NO ₃ -N	mg/l SO ₄ -S
DVAnna	8	10.60	181.00	0.12	2.50
Spikat DV		9.54	220	0.347	2.81

Skakförsök

		pH	mg/l TC	mg/l IC	mg/l TOC	mg/l Cl	mg/l NO ₃ -N	mg/l SO ₄ -S
NaNO3	blank	5.4	1.632	0.318	1.31	0.61	139.7	0
NaNO3	slagg	11.2	5.878	3.54	2.34	1.8	136.7	4.24
NaNO3	slagg	9.4	4.833	2.686	2.15	2.21	194.6	4.83
NaNO3	slagg	8.5	31.4	27.9	3.5	2.3	293.5	5.445
NaNO3	slagg	7.2	50.18	45.6	4.58	2.56	471.02	8.96
NaNO3	slagg	6.2	23.72	21.62	2.1	3.47	786.1	9.45
NaNO3	FeO-sand	9.8	3.987	1.734	2.25	2.56	150	0.05
NaNO3	FeO-sand	7.7	2.294	0.765	1.53	0.52	144	0
NaNO3	FeO-sand	6.9	2.838	1.669	1.17	1.12	145	0.07
NaNO3	FeO-sand	6.4	1.628	0.443	1.18	0.56	150	0
NaNO3	FeO-sand	4.9	1.441	0.316	1.12	0.77	157	0.07
NaNO3	olivin	10.3	4.13	2.546	1.58	1.54	148	0.07
NaNO3	olivin	9.6	3.159	2.024	1.13	0.92	159	0.08
NaNO3	olivin	8.3	2.251	1.235	1.02	1.62	163	0.05
NaNO3	olivin	7.1	2.16	1.044	1.12	1.53	172	0
NaNO3	olivin	6.5	1.544	0.348	1.2	2.25	182	0.07
NaNO3	nefelin	9.5	3.658	2.654	1	0.7	147	0.07
NaNO3	nefelin	8.4	4.937	3.705	1.23	2.56	152.28	0.07
NaNO3	nefelin	7.2	5.194	4.241	0.95	1.52	158	0.08
NaNO3	nefelin	6.6	6.322	5.206	1.12	0.92	174	0.07
NaNO3	nefelin	4.8	1.622	0.388	1.23	2.01	233	0.15
dagvatten	blank	7.8	25.99	16.96	9.03	196	0.49	2.68
dagvatten	slagg	10.5	11.37	4.478	6.89	188	0.41	7.87
dagvatten	slagg	8.5	20.22	13.02	7.2	206.9	96	7.87
dagvatten	slagg	8.3	54.67	44.5	10.17	196	184	9.49
dagvatten	slagg	7.8	59.75	49.72	10.03	197	205	9.57
dagvatten	slagg	6.8	54.86	44.47	10.39	253.5	410.62	12.21
dagvatten	slagg	5.9	22.57	17.27	5.3	301.94	962.4	14.52
dagvatten	FeO-sand	9.5	29	20.33	8.67	213	0.41	2.67
dagvatten	FeO-sand	8.1	25.92	17.26	8.66	188	0.41	2.71
dagvatten	FeO-sand	7	18.12	10.85	7.27	203	11.19	2.64
dagvatten	FeO-sand	5.6	7.021	1.736	5.28	233.57	26.69	2.61
dagvatten	FeO-sand	4.9	5.42	0.608	4.81	205.85	34.06	2.57
dagvatten	olivin	9.3	27.82	19.55	8.27	229.97	0.41	2.63
dagvatten	olivin	7.8	23.57	16.36	7.21	255.3	9.17	2.52
dagvatten	olivin	6.9	19.2	12.17	7.03	205	20.2	2.35
dagvatten	olivin	6.6	13.89	7.936	5.95	231.21	25.71	2.4
dagvatten	olivin	6.2	10.91	5.08	5.83	209	35.28	2.25
dagvatten	olivin	4.5	4.679	0.501	4.18	232.32	87.54	2.22
dagvatten	nefelin	9.3	28.41	19.34	9.07	245.24	0.5	2.7
dagvatten	nefelin	7.9	26.31	17.45	8.86	242.33	0.53	2.7
dagvatten	nefelin	7.2	23.04	14.68	8.36	246	9.85	2.86
dagvatten	nefelin	5.9	8.853	4.727	4.13	224.95	81.57	2.56
dagvatten	nefelin	4.9	5.119	0.943	4.18	211.83	102.8	2.58
NaNO3	slagg	8.5	33.06	29.06	4	2.23	300	5.64
NaNO3	slagg	8.5	29.74	26.74	3	2.37	287	5.25
medelvärde			31.4	27.9	3.5	2.3	293.5	5.445

Ursprungligt dagvatten

forts.

Prov	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l
	Na	Mg	K	Ca	Fe	Al	Mn
DVAnna	110.80	1.12	4.48	19.85	163.000	0.000	5.050
Spikat DV	139.28	1.48	5.45	26.31	179.780	9.413	20.958

Skakförsök

forts.

		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l
		Na	Mg	K	Ca	Fe	Al	Mn
NaNO3	blank	217.50	0.05	0.03	1.86	0.000	0.000	0.204
NaNO3	slagg	235.43	1.44	3.15	32.64	0.000	156.651	0.345
NaNO3	slagg	243.76	7.11	3.49	100.62	0.000	0.000	2.545
NaNO3	slagg	251.62	26.77	3.75	253.79	0.000	330.775	104.030
NaNO3	slagg	242.39	101.81	4.96	441.05	0.413	0.000	3185.540
NaNO3	slagg	261.12	244.64	9.77	699.30	671.650	6.494	10009.100
NaNO3	FeO-sand	233.14	0.38	1.16	7.13	12.665	196.950	1.053
NaNO3	FeO-sand	232.23	0.55	0.71	5.92	0.000	0.000	9.029
NaNO3	FeO-sand	232.80	0.68	1.18	9.79	0.000	0.000	92.152
NaNO3	FeO-sand	241.33	0.64	1.20	9.48	0.000	0.000	123.220
NaNO3	FeO-sand	239.62	0.89	1.56	10.99	128.270	91.809	377.740
NaNO3	olivin	253.56	3.05	2.19	2.30	0.000	0.000	0.084
NaNO3	olivin	248.28	8.38	1.13	3.36	0.000	0.000	0.470
NaNO3	olivin	248.26	14.25	1.77	1.31	0.000	0.000	17.816
NaNO3	olivin	259.03	21.52	1.19	1.85	0.000	0.000	85.769
NaNO3	olivin	230.34	24.83	1.68	2.28	783.760	9.656	136.350
NaNO3	nefelin	246.83	0.15	0.98	5.37	0.000	0.000	7.898
NaNO3	nefelin	219.13	0.14	0.82	10.42	0.000	224.220	56.651
NaNO3	nefelin	261.24	0.21	1.65	20.21	0.000	0.000	131.300
NaNO3	nefelin	267.20	0.28	2.54	41.77	11.918	0.000	268.660
NaNO3	nefelin	263.21	0.43	4.95	83.21	579.740	14888.410	587.820
dagvatten	blank	117.80	1.52	4.33	22.80	118.170	0.000	2.485
dagvatten	slagg	118.62	1.82	6.68	16.68	0.000	2.283	0.956
dagvatten	slagg	119.44	11.54	7.37	127.86	4.323	0.000	27.785
dagvatten	slagg	119.83	24.80	7.30	257.24	20.715	541.360	179.780
dagvatten	slagg	125.38	36.00	8.20	296.27	23.351	982.730	477.730
dagvatten	slagg	120.61	103.53	9.12	435.46	20.089	0.000	4359.160
dagvatten	slagg	137.30	336.64	18.16	895.99	2030.100	255.530	15937.800
dagvatten	FeO-sand	127.51	1.33	4.56	20.19	7.211	57.358	1.505
dagvatten	FeO-sand	123.39	1.76	4.30	24.72	50.955	0.000	18.705
dagvatten	FeO-sand	118.60	1.64	4.64	24.02	43.046	0.000	84.295
dagvatten	FeO-sand	121.75	1.74	4.81	28.00	13.726	105.040	263.610
dagvatten	FeO-sand	128.41	2.10	5.64	36.02	75.861	335.320	406.020
dagvatten	olivin	115.42	4.40	5.04	21.93	0.000	0.000	1.061
dagvatten	olivin	129.81	7.73	5.77	24.70	0.000	0.000	12.585
dagvatten	olivin	128.61	9.93	5.98	23.26	0.000	0.000	31.007
dagvatten	olivin	121.55	10.20	5.79	25.21	16.463	0.000	45.521
dagvatten	olivin	125.27	15.20	5.83	21.59	189.880	0.000	79.144
dagvatten	olivin	125.17	50.17	6.12	23.56	5490.360	133.320	226.240
dagvatten	nefelin	124.79	1.33	5.07	21.05	117.968	306.030	5.212
dagvatten	nefelin	114.35	1.30	5.00	21.31	122.210	115.847	14.241
dagvatten	nefelin	115.68	1.23	4.63	27.30	80.618	87.840	60.832
dagvatten	nefelin	122.93	1.48	7.04	91.11	445.309	1527.120	604.990
dagvatten	nefelin	136.72	1.60	9.38	102.17	640.340	12229.080	663.570
NaNO3	slagg	250.63	27.77	3.70	263.86	0.000	375.720	106.050
NaNO3	slagg	252.62	25.77	3.79	243.72	0.000	285.830	102.010
medelvärde		251.62	26.77	3.75	253.79	0.000	330.775	104.030

Ursprungligt dagvatten forts.

Prov	µg/l Cr	µg/l Ni	µg/l Cu	µg/l Zn	µg/l Cd	µg/l Pb	µg/l Hg
DVAnna	0.450	1.240	6.470	23.290	0.000	0.606	12.530
Spikat DV	0.942	55.449	31.118	66.377	104.030	167.660	157.560

forts.

Skakförsök

		µg/l Cr	µg/l Ni	µg/l Cu	µg/l Zn	µg/l Cd	µg/l Pb	µg/l Hg
NaNO3	blank	43.056	53.550	61.842	79.780	106.191	179.477	60.156
NaNO3	slagg	0.230	0.183	4.575	11.999	0.000	0.583	1.757
NaNO3	slagg	0.189	0.000	5.181	16.211	0.000	0.120	0.843
NaNO3	slagg	1.013	0.000	4.767	14.160	0.000	1.126	0.440
NaNO3	slagg	0.051	15.776	4.929	12.292	0.000	0.000	0.693
NaNO3	slagg	0.217	30.300	6.262	62.307	0.000	0.000	0.875
NaNO3	FeO-sand	1.036	0.146	6.818	5.010	0.000	0.318	49.844
NaNO3	FeO-sand	0.003	2.505	5.616	19.382	0.262	0.000	3.127
NaNO3	FeO-sand	0.000	15.291	5.797	16.756	6.949	0.110	1.138
NaNO3	FeO-sand	0.000	21.806	6.181	30.856	15.504	0.000	2.075
NaNO3	FeO-sand	0.549	45.208	41.289	92.051	71.326	0.563	2.697
NaNO3	olivin	0.237	0.889	12.191	16.907	0.000	0.000	30.411
NaNO3	olivin	0.000	1.394	4.878	14.271	0.000	0.000	24.159
NaNO3	olivin	0.000	37.956	5.333	22.412	2.025	0.000	27.937
NaNO3	olivin	0.000	193.920	4.848	15.120	49.308	0.167	13.847
NaNO3	olivin	0.561	293.910	5.878	34.643	83.032	1.444	39.885
NaNO3	nefelin	0.486	1.242	5.707	9.484	6.656	3.909	83.234
NaNO3	nefelin	0.263	5.939	5.686	14.817	20.675	0.678	68.397
NaNO3	nefelin	0.047	57.146	7.070	56.176	91.839	1.424	40.844
NaNO3	nefelin	0.037	52.480	12.039	67.246	100.960	4.989	37.693
NaNO3	nefelin	30.472	55.550	62.842	76.518	111.100	74.710	78.649
dagvatten	blank	24.240	51.853	39.996	55.520	100.465	112.928	115.595
dagvatten	slagg	0.273	1.586	5.232	10.070	0.000	0.038	1.606
dagvatten	slagg	0.317	2.353	5.070	16.423	0.000	0.000	0.598
dagvatten	slagg	1.454	0.662	4.747	18.988	0.000	1.899	0.194
dagvatten	slagg	2.262	4.091	4.373	19.352	0.000	2.434	0.176
dagvatten	slagg	0.243	24.876	4.262	13.625	0.000	0.000	0.210
dagvatten	slagg	0.731	28.452	2.343	12.302	0.000	0.000	1.343
dagvatten	FeO-sand	0.921	3.909	11.565	22.543	0.000	0.000	46.278
dagvatten	FeO-sand	1.747	10.858	12.453	17.594	3.182	0.341	28.987
dagvatten	FeO-sand	0.541	23.351	13.484	33.643	14.574	0.247	63.650
dagvatten	FeO-sand	0.807	44.602	21.250	80.184	64.499	0.023	125.846
dagvatten	FeO-sand	2.112	50.621	49.551	124.028	83.830	0.804	142.410
dagvatten	olivin	0.453	6.868	6.807	15.403	0.000	0.572	49.601
dagvatten	olivin	0.559	46.349	6.868	9.444	12.231	1.001	61.459
dagvatten	olivin	0.946	87.062	7.222	15.817	36.855	1.838	60.115
dagvatten	olivin	1.836	107.060	8.110	14.645	62.711	2.980	88.850
dagvatten	olivin	1.424	187.860	10.211	31.219	81.901	4.171	103.020
dagvatten	olivin	55.328	750.430	61.145	91.910	104.232	128.169	100.768
dagvatten	nefelin	17.513	25.876	34.875	34.885	24.573	35.188	98.010
dagvatten	nefelin	15.079	41.865	35.037	65.903	59.055	23.846	103.626
dagvatten	nefelin	7.828	50.823	32.764	58.661	90.890	13.221	117.463
dagvatten	nefelin	7.413	53.187	42.147	91.930	108.070	29.856	134.532
dagvatten	nefelin	31.775	52.257	64.781	87.961	107.868	68.720	148.268
NaNO3	slagg	1.055	0.000	4.767	16.938	0.000	1.275	0.696
NaNO3	slagg	0.971	0.000	4.767	11.383	0.000	0.977	0.185
medelvärde		1.013	0.000	4.767	14.160	0.000	1.126	0.440

Kolonnförsök

		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Prov		TOC	Cl	NO3-N	SO4-S
A1m	slagg	12.63	212.4	0.453	55.2
A2m	slagg	5.53	209.7	0.359	5.02
A3m	slagg	5.57	242.4	0.353	3.71
A4m	slagg	6.41	216.2	0.359	2.93
B1m	slagg	11.39	198.9	0.381	49.1
B2m	slagg	5.81	188.6	0.363	4.79
B3m	slagg	6.42	190.7	0.323	3.8
B4m	slagg	7.56	202.8	0.366	2.9
B5m	slagg	7.71	189.3	0.364	2.83
B6m	slagg	13.6	3136	0.354	2.87
C1m	FeO-sand	13.7	189.2	0.635	4
C2m	FeO-sand	8.65	234.5	0.342	2.74
C3m	FeO-sand	8.12	214.6	0.352	2.73
C4m	FeO-sand	8.31	199.2	0.376	2.77
D1m	FeO-sand	13.18	198.9	0.54	3.88
D2m	FeO-sand	8.63	197.8	0.352	2.77
D3m	FeO-sand	8.35	189.5	0.36	2.74

Kolonnförsök forts.

		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Prov		Na	Mg	K	Ca	Fe	Al	Mn
A1m	slagg	133.86	3.27	23.36	122.24	46.470	48.601	0.836
A2m	slagg	125.94	1.28	6.23	23.37	19.675	155.540	0.382
A3m	slagg	125.04	2.52	5.47	12.23	47.137	54.914	0.679
A4m	slagg	120.21	2.09	4.70	15.36	120.190	21.271	1.222
B1m	slagg	133.89	2.94	21.38	120.71	8.484	5.464	0.921
B2m	slagg	122.53	1.12	6.16	19.68	29.098	70.316	0.658
B3m	slagg	122.18	1.93	4.96	14.31	32.916	40.592	0.517
B4m	slagg	131.84	2.40	4.88	15.81	113.120	13.514	1.040
B5m	slagg	119.59	2.32	4.38	14.19	106.050	14.130	1.626
B6m	slagg	128.70	2.24	4.59	18.47	140.390	21.715	2.374
C1m	FeO-sand	99.91	4.17	2.69	48.81	9.141	3.020	13.968
C2m	FeO-sand	129.85	1.61	4.61	24.32	66.206	2.889	4.080
C3m	FeO-sand	126.69	1.41	4.54	22.86	67.276	1.323	0.844
C4m	FeO-sand	129.79	1.36	5.02	24.43	121.200	6.828	1.151
D1m	FeO-sand	100.75	3.84	2.06	45.40	5.959	0.000	12.352
D2m	FeO-sand	132.93	1.63	4.78	24.80	79.760	15.231	4.222
D3m	FeO-sand	130.62	1.44	5.06	23.77	70.932	0.000	0.607

Extraktioner

		Fe	Mn
K	hydroxylamin blank	0.481	0.161
L	hydroxylamin	34.001	18.476
M	ditionit blank	8.591	0.212
N	ditionit	912.156	20.499

Kolonnförsök forts.

Prov		µg/l Cr	µg/l Ni	µg/l Cu	µg/l Zn	µg/l Cd	µg/l Pb	µg/l Hg
A1m	slagg	1.788	0.000	3.565	5.575	0.000	0.000	1.015
A2m	slagg	1.222	0.000	4.565	4.989	0.041	0.000	1.082
A3m	slagg	4.252	0.000	7.696	9.201	0.330	5.262	5.272
A4m	slagg	12.938	3.242	21.574	17.695	1.869	24.018	59.519
B1m	slagg	1.101	0.000	4.078	60.277	0.000	0.000	1.192
B2m	slagg	1.444	0.000	4.474	5.616	0.053	0.000	1.031
B3m	slagg	5.393	0.155	7.383	11.241	0.466	2.858	2.636
B4m	slagg	12.999	3.202	20.897	20.261	1.768	22.846	51.732
B5m	slagg	12.383	3.424	20.806	22.018	1.757	17.109	47.409
B6m	slagg	18.008	4.464	25.270	21.351	2.010	23.351	79.750
C1m	FeO-sand	2.848	0.000	12.878	145.440	0.200	0.000	11.070
C2m	FeO-sand	6.060	0.375	15.685	10.241	0.680	3.101	36.501
C3m	FeO-sand	6.252	0.848	16.726	13.231	0.914	5.161	33.845
C4m	FeO-sand	14.231	3.353	24.230	36.017	1.555	13.211	64.994
D1m	FeO-sand	2.363	0.000	10.514	43.662	0.248	0.000	16.089
D2m	FeO-sand	8.040	0.128	18.503	12.554	0.944	4.495	35.592
D3m	FeO-sand	6.565	1.172	17.412	10.363	1.151	7.009	40.774