

Sorption af tungmetaller

Christensen, Thomas Højlund; Holm, Peter Engelund

Published in:

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Publication date:

1996

Document Version

Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):

Christensen, T. H., & Holm, P. E. (1996). Sorption af tungmetaller. I P. Kjeldsen, & T. H. Christensen (red.), Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand (Vol. 1, Kapitel 8, s. 235-254). København: Miljøstyrelsen. (Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen; Nr. 20).

DTU Library

Technical Information Center of Denmark

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

18

Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen

Nr. 20 1996

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Bind 1

Peter Kjeldsen & Thomas Højlund Christensen
Institut for Miljøteknologi,
Danmarks Tekniske Universitet

8 Sorption af tungmetaller

Thomas H. Christensen og Peter E. Holm

8.1 Indledning

Sorption af tungmetaller er en proces, der binder tungmetallerne til jordens partikler, og derved reducerer koncentrationen i opløsning og/eller transportastigheden i jord og grundvand. Dette er allerede beskrevet i afsnit 2.4.7 og box 2.3. Sorptionen beskriver stoffernes fordeling mellem væske og fast fase under forudsætning af, at udfældninger ikke er til stede, og vedrører tungmetallerne både i umættet jord og i grundvand.

Ordet "sorption" er en samlet betegnelse for flere fysisk-kemisk set forskellige processer, nemlig absorption (binding ind i selve strukturen på jordens faste komponenter) og adsorption (binding til partiklernes overflader). Adsorptionen er her den langt vigtigste proces og kan yderligere være styret af forskellige kræfter og bindinger, som det i en jord kan være vanskeligt at skelne. Ordet "sorption" synes derfor at være en passende upræcis betegnelse, der ikke indikerer noget om den tilgrundliggende fysisk-kemiske proces, udover at den i det væsentlige er knyttet til partikeloverflader.

Sorption af tungmetaller til jordpartiklernes overflade er i bred forstand relateret til partiklernes overvejende negative ladning og deraf afledt affinitet for positive metalioner. Dette betyder, at især divalente metalkationer som cadmium, kviksølv, nikkel, kobber, zink, bly og cobolt vil være underlagt sorption. Trivalent crom(III) kan også indgå i sorptionsprocesser, men vil i det væsentligste være styret af udfældning. Hexavalent crom(VI), arsen og selen optræder i de fleste miljømæssige sammenhænge som anioner, og da antallet af positivt ladede pladser på jordpartiklerne er meget lav sammenlignet med antallet af negative pladser, kan det i praktiske sammenhæng tilnærmelsesvist antages, at disse negativt ladede ioner ikke tilbageholdes ved sorption. Tilbageholdelse kan dog stadig ske ved udfældning.

Sorption af tungmetaller på jord vil ske ved alle koncentrationer af metaller. Dette er i modsætning til udfældningsprocesser, som kræver et vist koncentrationniveau (både af metal og af modionen), og som derfor først har betydning ved relative høje koncentrationer (jf. afsnit 2.4.4). Hvad der er relativt høje koncentrationer vil naturligvis afhænge af, hvilket metal og hvilken modion det drejer sig om. Dette betyder, at sorption alene kan være den proces, der styrer metallens fordeling mellem jord og væske ved metal-koncentrationer under mætningskoncentrationen for det mindst opløselige stof, mens der ved højere koncentrationer kan ske udfældninger samtidig med, at der sker sorption. Er begge processer til stede, skal der tages højde for begge processer. Dette indebærer blandt andet, at anvendes der udelukkende sorptionsbetragtninger må det nøjes angives, hvilket koncentrationsområde man beskæftiger sig med, og at udfældninger ikke er sandsynlige. Sidstnævnte kan støttes af beregning af "mætningsindeks" (se afsnit 2.2.4). Dette indebærer, at ved brug af sorptionsparametre fra litteraturen bør man

nøje sikre sig, at disse ikke er målt under forhold, hvor også udfældninger har været involveret. Målte fordelinger mellem jord og jordvæske kan nemlig under visse forhold se ens ud for sorption og for en kombination af sorption og udfældning.

I beskrivelsen af sorptionen vil det medie, som sorberer tungmetaller, kunne udgøres af topjord, umættet underjord eller akvifermateriale og betegnes som "sorberent" eller blot som "jord". Et tungmetal, der sorberer, kaldes analogt "sorbat" eller blot "metalion". Det sidste hænger sammen med, at alle de følgende betragtninger - med mindre andet specifikt er angivet - vedrører den frie metalkation.

I kapitlet beskrives først de fysisk-kemiske aspekter af sorptionen og almindeligt anvendte modeller til beskrivelse af fordeling af metal mellem jord og jordvæske. En simplificeret beregning af tungmetallernes relative hastighed præsenteres. Dernæst beskrives en række centrale faktorerens indflydelse på sorptionen (pH, kompleksering, osv.). Endeligt gives en beskrivelse af, hvorledes sorptionen kan måles og estimeres.

I kapitel 18 gennemgås de enkelte tungmetaller, idet de styrende processer - herunder også sorption - søges kvantificeret.

8.2 Modelbeskrivelser af sorption

8.2.1 Grundlæggende fysisk-kemiske betragtninger

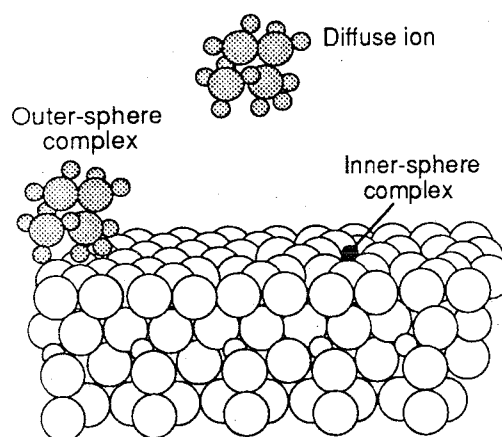
Jord og akvifermateriale indeholder en lang række fysiske komponenter, der udviser sorptionsegenskaber over for tungmetaller. Det drejer sig om primære og sekundære lerminerale, organisk stof, oxider af silicium/ aluminium/jern/mangan og tungtopløselige salte som carbonater (f.eks. calciumcarbonatforbindelser/calcit) og fosfater (f.eks. calciumhydroxyfosfater-/apatit). Sorptionen kan relateres til 3 egenskaber:

Permanente negative ladninger i lerminerale og tungtopløselige salte på grund af "knækkede bindinger" ved krystaloverfladen og isomorf substitution. For eksempel kan Al^{3+} substituere Si^{4+} i et siliciumoxid, hvorved der mangler en positiv ladning i krystalgitteret. I aluminiumoxid-tetraedre kan Mg^{2+} eventuelt erstatte Al^{3+} , hvorved der også opstår en permanent negativ ladning. Den isomorfe substitution er kun væsentlig i 2:1 silikaterne: illit, vermiculit og smectit¹.

Ioniserbare funktionelle grupper på selve partikeloverfladen (f.eks. -OH, -COOH, - OPO_3H_2), som på grund af dissociation ved højere pH-værdier antager negative ladninger og dermed bliver sorptionsaktive. Disse sorptionspladser siges at have variabel ladning. Hydroxylgrupper på mange oxider kan tilmed ved lave pH-værdier optage en proton (H^+) og antage positive ladninger. De variable sorptionspladser findes på alle de tidligere nævnte komponenter, men er dominerende for oxiderne, organisk stof og 1:1 aluminiumsilikaterne (f.eks. kaolinit).

Adsorption af hydrofobiske eller overfladeaktive stoffer, hvorved overfladens ladning ændres. For eksempel kan et organisk kompleks ved dets hydrofobiske grupper bindes til en partikeloverflade, mens dets hydrofile grupper udgør sorptionsaktive funktionelle grupper. Dette kan tænkes relevant for fulvin- og huminsyrer samt ved tilførsel af komplekse organiske kemikalier som et led i behandlingen af jorden.

Metallernes binding til disse sorptionspladser kan være af forskellig karakter. Dels ved "ikke-specifik" sorption, hvor bindingen er generel og knyttet til elektrostatiske kræfter (coulombisk tiltrækning mellem laddingsforskelle) eller polarisations kræfter (tiltrækning mellem dipoler), og dels ved "specifik" binding, hvor bindingen er stærk og knyttet til covalente eller koordinative kræfter. Kræfterne, der resulterer i den specifikke binding, er meget kontrækkende (af størrelsen få ångström) og tæt knyttet til centralatomerne i den faste overflade, og metaller sorberet på denne måde siges derfor at danne "inner-sphere complexes". Er en del af koordinationsvandet bevaret omkring den sorberede metalion tales der om "outer-sphere complexes" (koordinationsvandet er de vandmolekyler der via vandets dipol er bundet til den ladede metalion). Findes metalionen med alt det primære koordinationsvand omkring sig i den del af opløsningen, som udgør overgangen mellem den ladede partikel og den frie opløsning, tales om, at metalionen befinder sig i den "diffuse-ion swarm" (det diffuse lag, der i tynde opløsninger kan have en udstrækning på flere hundrede ångström). De to sidste bindingsformer svarer til den "ikke-specifikke" sorption. Bindingsformerne er principielt illustreret i figur 8.1.



Figur 8.1

Illustration af bindingsformer aktive ved sorption af tungmetaller på partikeloverflader.

Metalioner, der bindes som "inner-sphere complexes", svarer til betegnelsen "specifik" sorption, hvilket undertiden også kaldes "chemisorption". Den specifikke sorption er primært styret af metalionens elektronkonfiguration, men er ikke nødvendigvis udelukkende tilgængelig for et bestemt metal.

Metalioner, der bindes som "outer-sphere complexes" eller i det diffuse lag, svarer til betegnelsen "ikke-specifik" sorption og er primært styret af coulombiske kræfter, det vil sige af metalionens ladning og størrelse inklusive dens koordinationsvand. Alle metalioner vil kunne indgå i "ikke-specifik" sorption omend med varierende styrke.

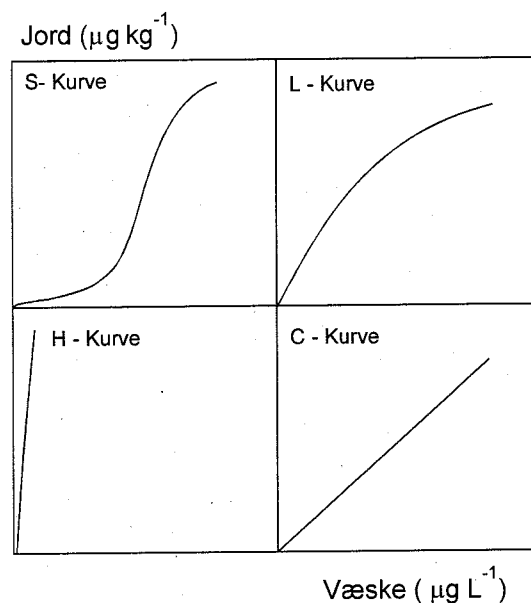
Sorptionen kan også teoretisk beskrives ud fra den frie energi knyttet til de indgående delprocesser: Gibb's frie energi ved sorptionen er lig bidragene fra den kemiske reaktion på partikeloverfladen, fra den coulombiske tiltrækning og fra ændringen i metalionens "opløsningstilstand". De to første bidrag kan umiddelbart relateres til de begreber, der er præsenteret ovenover. Det sidste bidrag repræsenterer det arbejde, der medgår til at flytte metalionen fra sin koordinationsstatus i den frie opløsning til den ny koordinationsstilstand i det diffuse lag. Dette er formentlig primært knyttet til det sekundære koordinationsvand. "Opløsningsbidraget" (engelsk: "solvation term") understreger, at en fuld forståelse af sorptionsprocessen også må inddrage solventen, her ionsammensætningen af jordvæsken. Afhængig af dels hvilke af ovennævnte bidrag der medtages, og dels afhængig af de fysiske betragtninger der anlægges vedrørende ladningsfordeling på overfladen og ionernes pakning, er der gennem årene udviklet en lang række forskellige modeller til beregningen af sorptionen ud fra et teoretisk grundlag: Blandt andet "diffuse double-layer model" eller "Gouy-Chapman model", "constant capacitance model", "Stern-Grahame model" og "surface complexation model". De simple af disse modeller negligerer den specifikke sorption og kan derfor ikke i tilstrækkelig grad beskrive sorptionen af tungmetaller i sporkoncentrationer, mens alle de mere komplekse modeller må justere sig frem til det kemiske led i modellen. Modellerne og deres forudsætninger er beskrevet i litteraturen^{1,2}.

Den teoretiske indgang til sorptionen er gavnlig for en generel forståelse af alle de faktorer, der styrer sorptionen, og har i et vist omfang været eksperimentelt dokumenteret for veldefinerede faste komponenter i rene laboratoriesystemer ved relative høje metal koncentrationer. Teorien har imidlertid en række begrænsninger i forhold til jord. Væsentligst er, at jord består af en lang række forskellige faste komponenter, hvis samlede funktion ikke kan forudsiges ved at addere bidragene fra enkeltkomponenterne. For eksempel kan jordens lermineraller være belagt med jernoxider, hvortil også organisk stof er knyttet, og den samlede affinitet for tungmetaller kan ikke beregnes på basis af hver komponent for sig. I praktiske sammenhæng benyttes derfor oftest empiriske bestemte relationer mellem koncentrationen af metal sorberet på jorden og koncentrationen af metal i jordvæsken. Disse relationer betegnes, som nævnt i afsnit 2.4.7, traditionelt sorptions-isothermer, og beskrives i det følgende afsnit. Betegnelsen isotherm stammer fra sorptionsteoriens udgangspunkt i teorien for gassers adsorption på katalytiske metaloverflader, hvor temperaturen er en altafgørende faktor for fordelingen af molekylerne mellem den faste overflade og gasfasen; derfor "iso-therm". Temperaturen er dog ikke nogen nøgleparameter ved metalioners sorption på jord fra jordvæske.

8.2.2 Empiriske sorptionsisothermer

Sorptionsisothermer beskriver ligevægtsfordelingen af metalion i jord som funktion af metalion i jordvæske ved definerede betingelser med hensyn til pH, ionsammensætning i jordvæsken og (som regel) fravær af opløste komplekser.

Sorptionsisothermer klassificeres undertiden i anglo-amerikansk litteratur¹ efter deres form som S-kurve, H-kurve, L-kurve og C-kurve, som illustreret i figur 8.2.



Figur 8.2
Klassificering af sorptionsisothermer.

S-kurven er udtryk for tilstedeværelsen af opløst ligand, der ved lave metal-koncentrationer udkonkurrerer de faste sorptionspladser, og først når disse er mættet, begynder sorptionen på jorden. H-kurven er udtryk for en ekstrem kraftig sorption, som eventuelt kan skyldes udfældninger under eksperimentet, og skal derfor benyttes med forsigtighed. L- og C-kurverne er langt de vigtigste for tungmetallers sorption på jord. L-kurven repræsenterer en høj, tilnærmelsesvis konstant affinitet ved lave metalkoncentrationer, som dog aftager ved højere metalkoncentrationer. C-kurven viser konstant affinitet i hele koncentrationsintervallet. C-kurven er langt den mest relevante til beskrivelse af metalioners sorption på jord ved miljømæssigt relevante koncentrationer. L-kurven forekommer dog ofte i litteraturen, med det skyldes som regel, at der eksperimentelt er benyttet et meget bredt og ofte urealistisk højt koncentrationsinterval. L-kurven kan tilnærmes med en Langmuir-isotherm eller med en Freundlich-isotherm, mens den lineære isotherm beskrives med en distributionskoefficient.

I litteraturen findes en række andre isothermer, som BET-isothermen (Brümmer-Emmet-Teller) og FFG-isothermen (Frumkin-Fowler-Guggenheim)², men disse omtales ikke i dette kapitel.

Langmuir-isothermen beskrives ved ligningen:

$$C_m = C_{m,T} K_L C_w (1 + K_L C_w)^{-1} \quad 8.1$$

hvor

C_m er metalkoncentrationen i jord ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

$C_{m,T}$ er den maximale metalkoncentration i jord ($\mu\text{g kg}^{-1}$) når alle sorptionspladser er mættede.

K_L er Langmuir-parameteren (L kg^{-1}).

C_w er ligevægtskoncentrationen i væsken ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Langmuir-ligningen er ved lave koncentrationer tilnærmelsesvis lineær, men krummer ved højere koncentrationer og udviser et maximum svarende til at alle sorptionspladser er optaget. Langmuir-ligningen kan udledes teoretisk på basis af en overflade-komplekseringsmodel og antagelsen om ét lag af sorptionspladser, der alle har samme bindingsenergi³.

Freundlich-isothermen (eller rettere van Bemmelen-Freundlich-isothermen) beskrives ved ligningen:

$$C_m = K_F C_w^n \quad 8.2$$

hvor

C_m er metalkoncentrationen i jord ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

K_F er Freundlich-parameteren (L kg^{-1})ⁿ.

C_w er ligevægtskoncentrationen i væsken ($\mu\text{g L}^{-1}$).

n er et tal mellem 0 og 1, der afgør ligningens krumning. (Bemærk at Freundlich-ligningen undertiden opskrives med $1/n$ som potens, hvor n jo så er større end 1).

Freundlich-isothermen er krum over hele koncentrationsintervallet og udviser i modsætning til Langmuir-isothermen ingen øvre grænse for sorptionsprocessens kapacitet. Freundlich-ligningen er oprindeligt en ren empirisk model, men kan teoretisk udvikles ved at antage, at sorptionspladserne udviser et kontinuum af bindingsenergier eller ved at antage, at sorptionspladserne udgøres af en række forskellige komponenter, der hver for sig kan beskrives ved en Langmuir-ligning.

Den lineære isotherm beskrives ved ligningen:

$$C_m = K_d C_w \quad 8.3$$

hvor

C_m er metalkoncentrationen i jord ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

K_d er den lineære distributionskoefficient (L kg^{-1}).

C_w er ligevægtskoncentrationen i væsken ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Den lineære isotherm kan ses som specialtilfælde af de to øvrige isothermer: Som en Langmuir-isotherm ved lave koncentrationer ($K_d = K_L \cdot S_T$) eller som en Freundlich-isotherm for $n = 1$, er $K_d = K_F$. Det bemærkes, at den lineære model antager samme fordeling mellem sorberet og opløst metal for hele koncentrationsintervallet og at der i princippet ikke er en øvre grænse for sorptionskapaciteten.

Valget af sorptionsmodel er i praktiske sammenhæng af sekundær betydning. Det væsentlige er at have en matematiske sammenhæng, der på baggrund af relevante parameterværdier giver en rimelig beskrivelse af sorptionen i et for problemstillingen relevant koncentrationsområde. Denne pragmatiske vurdering hænger sammen med, at en given models overensstemmelse med eksperimentelle observationer alligevel ikke udsiger noget om den bagvedlig-

gende sorptionsantagelse. Desuden er det givet, at set over et meget stort koncentrationsinterval vil bindingsenergiene variere meget, og derfor må parameterintervallet altid baseres på observationer, der ligger i rimelig nærhed af det relevante koncentrationsinterval. Det miljømæssigt relevante koncentrationsområde vil naturligvis afhænge af problemstillingen, men ofte vil der være tale om relativt lave koncentrationer sammenholdt med, hvad der i litteraturen oftest er bestemt sorptionsparametre for. Og i det lave koncentrationsområde er sorptionen tilnærmelsesvist lineær, hvilket alle sorptionsmodeller kan beskrive. Et yderligere argument er, at selv en svag krumning på isothermen let forsvinder i usikkerhed vedrørende alle de øvrige faktorer, der har betydning for sorptionsparametrene; især pH-værdien som ved blot at variere med dele af en enhed forskyder sorptionen væsentligt (se senere).

8.2.2 "The sorption edge"

Ud fra ønsket om at vurdere sorptionens betydning for metallens fordeling i jord og grundvand samt dets mobilitet er sorptionsisothermen en fordelagtig beskrivelse af sorptionen, da parametrene i de matematiske udtryk i princippet er uafhængige af forsøgsopstillingen, som har været benyttet til målingen af dem. Men en del af de eksperimentelle undersøgelser, især de mere teoretisk begrundede, afleverer imidlertid ofte resultaterne i form af den procentuelle fjernelse af metal fra væsken i et batch-forsøg som funktion af pH ved ligevægt. Denne indgangsvinkel kaldes på anglo-amerikansk "the sorption edge", fordi den procentvise fjernelse som regel viser en meget skarp fjernelse, en "edge", over et meget snævert pH-interval. Som illustreret i box 8.1 er der imidlertid en direkte sammenhæng mellem ét punkt på en sorptionsisotherm bestemt ved én pH-værdi og ét punkt på en "sorption-edge" gældende for den samme pH-værdi.

8.2.4 Relativ mobilitet

Et sorberende stofs relative mobilitet i forhold til vand er tidligere beskrevet ved formlen (se box 2.3):

$$v_s / v_p = (1 + (\rho_b/\epsilon) K_d)^{-1} \quad 8.4$$

hvor

v_s er metallens vandringshastighed (m år⁻¹).

v_p er vandets vandringshastighed (m år⁻¹).

ρ_b er volumenvægten af det tørre akvifermateriale eller jord (kg L⁻¹).

ϵ er den vandmættede porøsitet (L vand per L vandmættet jord eller akvifer).

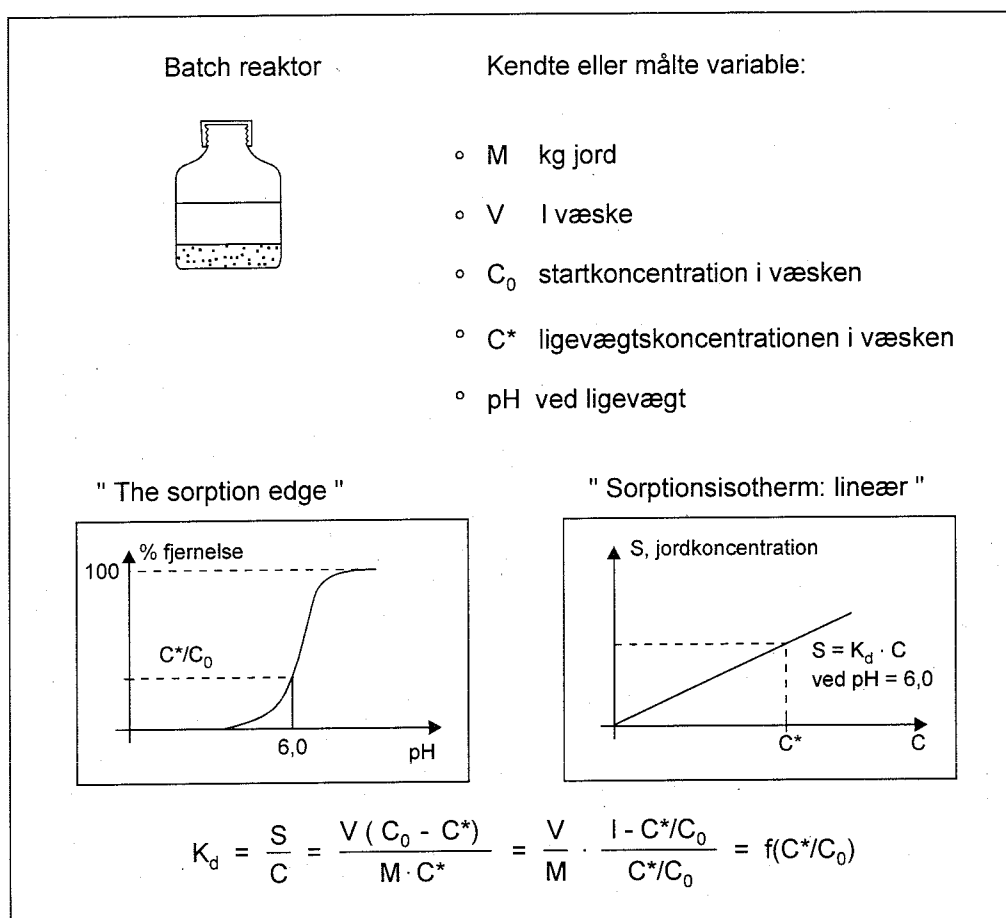
K_d er den lineære fordelingskoefficient (L kg⁻¹).

Fordelingskoefficienter for tungmetaller i jord og sandede akviferer ligger ved svagt sure til svagt basiske pH-værdier typisk i intervallet 30 til 1000 L kg⁻¹, og da forholdet mellem volumenvægten, ρ_b (1,5 - 1,7 kg L⁻¹) og porøsiteten, ϵ (0,30 - 0,40) i langt de fleste tilfælde vil findes mellem 4 og 6 kg L⁻¹, kan ligning 8.4 tilnærmes med følgende forsimplede udtryk:

$$v_s / v_p = (5 K_d)^{-1} \quad 8.5$$

Den foreslåede tilnærmelse fra ligning 8.4 til ligning 8.5 medfører næppe afvigelser større end 25 %, hvilket ingen praktisk betydning har, da de

Box 8.1 Illustration af sammenhæng mellem procentvis fjernelse ("the sorption edge") og sorptionsisothermen bestemt i et batch forsøg.



relative vandringshastigheder er små, og K_d alligevel ikke kan estimeres med større præcision. Den tilnærmede formel viser, at et metal med en K_d -værdi på ca. 200 L kg^{-1} (for eksempel gældende for cadmium i en sandet underjord ved pH 6,0) vil bevæge sig med en hastighed på 0,1 % af vandets hastighed.

Ved benyttelse af den relative vandringshastighed i umættet jord skal det huskes, at formelen er udviklet ud fra en massebetragtning, og den relative hastighed derfor i umættet jord skal beregnes som en relativ Darcy-hastighed, selv om vandfluxen (for eksempel mm infiltration per år) i en umættet jord vandrer længere per tidsenhed end i en mættet jord⁴. Rigtigheden af denne betragtning er eksperimentelt eftervist for cadmium i laboratoriesøjler, der i over et år blev påført opløst cadmium under varierende vandingsforhold (varierende fra vandmættet til udtørret i flere uger)⁴.

Ved udledning af den til formel 8.4 tilsvarende formel under umættede forhold fås:

$$\frac{v_s}{v_{p,u}} = \left(1 + \left(\frac{\rho_b}{\epsilon_w}\right)K_d\right)^{-1} \quad 8.6$$

hvor $v_{p,u}$ er porehastigheden under umættede forhold og ϵ_w er den vandfyldte porøsitet under umættede forhold.

Ved brug af formel 2.1 ($v_{p,u} = N/\epsilon_w$, hvor N er infiltrationen, f.eks. i mm \cdot år^{-1}) og den i formel 8.3 benyttede forsimpning ($(K_d \rho_b/\epsilon_w \gg 1)$) fås følgende udtryk, der kan benyttes til beregning af en gennemsnitlig fronthastighed, v_s , i den umættede zone:

$$v_s = N \cdot (\rho_b K_d)^{-1} \quad 8.7$$

8.3 Faktorer af betydning for sorptionen

En række faktorer og forhold vil have væsentlig indflydelse på sorptionsprocessen og muligheden for at estimere dens betydning i konkrete tilfælde. I det følgende gennemgås kort de væsentligste aspekter.

8.3.1 Kinetik

Sorptionen af metaller på jord anses i almindelighed for en ret hurtig proces, der i en miljømæssig sammenhæng kan beskrives ud fra en ligevægtsbetragtning. Dette er i delvis modsætning til den gængse opfattelse af sorptionen af apolære organiske stoffer i jord; men der er også en række forhold, der er anderledes med hensyn til metallerne: Sorptionen af metaller er primært knyttet til partikeloverfladerne og er derfor ikke underlagt (i særlig stor grad) en langsom diffusion ind i partiklerne, dannelsen af overfladekomplekser er som fysisk-kemisk proces i almindelighed meget hurtig, og sorptionen er meget stor og metalionen har dermed også stor opholdstid i systemet. Konsekvensen af en kinetisk langsom reaktion træder jo kun tydeligt frem, når reaktionstider og opholdstider er af samme størrelse.

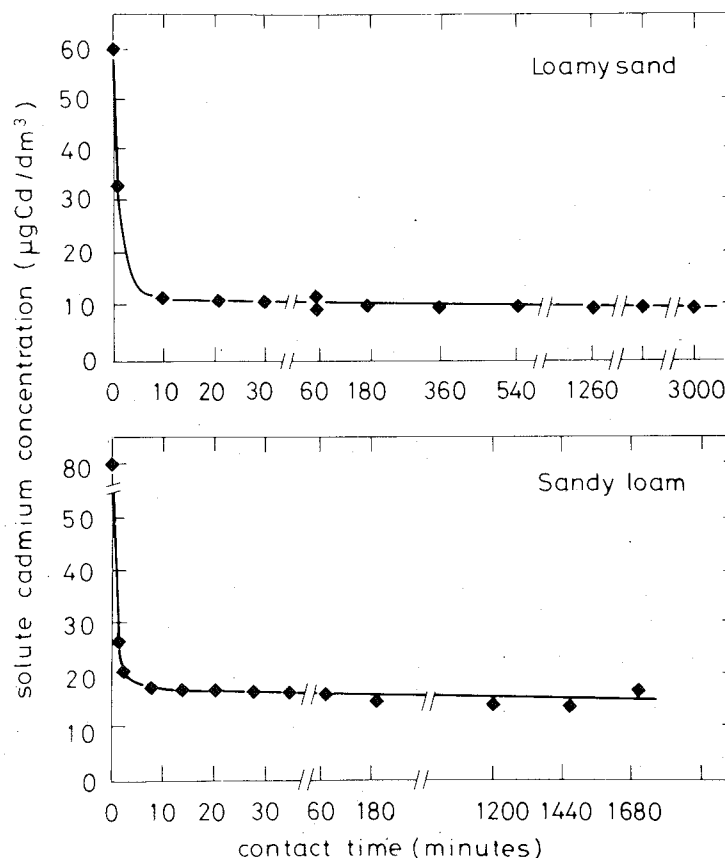
I batch-forsøg med sandjord er det for cadmium vist, at ligevægt mellem sorberet og opløst cadmium indstiller sig indenfor ca. 1 time, idet størstedelen af ekvibreringen dog sker inden for de første 10 min⁵, (figur 8.3).

I samme forsøg ændredes ligevægtsfordelingen sig ikke signifikant i løbet af det efterfølgende år. Omend der ikke eksisterer en systematisk undersøgelse af sorptionskinetikken i typiske danske jorde for alle relevante metaller, og det ikke kan udelukkes, at kinetikken vil være langsommere for andre metaller end det undersøgte cadmium og for andre jorde, er det sandsynligt, at fysisk-kemisk ligevægt vil indstille sig indenfor få timer, og at ligevægt derfor kan antages i alle praktiske sammenhæng.

Det skal dog nævnes, at ovennævnte betragtning ikke udelukker, at der i en række praktiske tilfælde kan forekomme uligevægt på grund af massetransportmæssige begrænsninger af rent fysisk karakter (for eksempel diffusion ind i ler). Ovenstående betragtning om fysisk-kemisk ligevægt bygger på en antagelse om, at det opløste tungmetal er i kontakt med de aktuelle partikler.

8.3.2 pH

Den vigtigste faktor med hensyn til sorption af tungmetaller på jord og akvifermaterialer er uden tvivl pH. Dette kan forklares med, (1) at de variable ladninger på partiklerne først bliver negative ved højere pH, (2) at protonen (H^+) konkurrerer om sorptionspladserne og derfor medfører mindre sorption af tungmetaller ved lave pH-værdier, hvor protonens koncentration



Figur 8.3

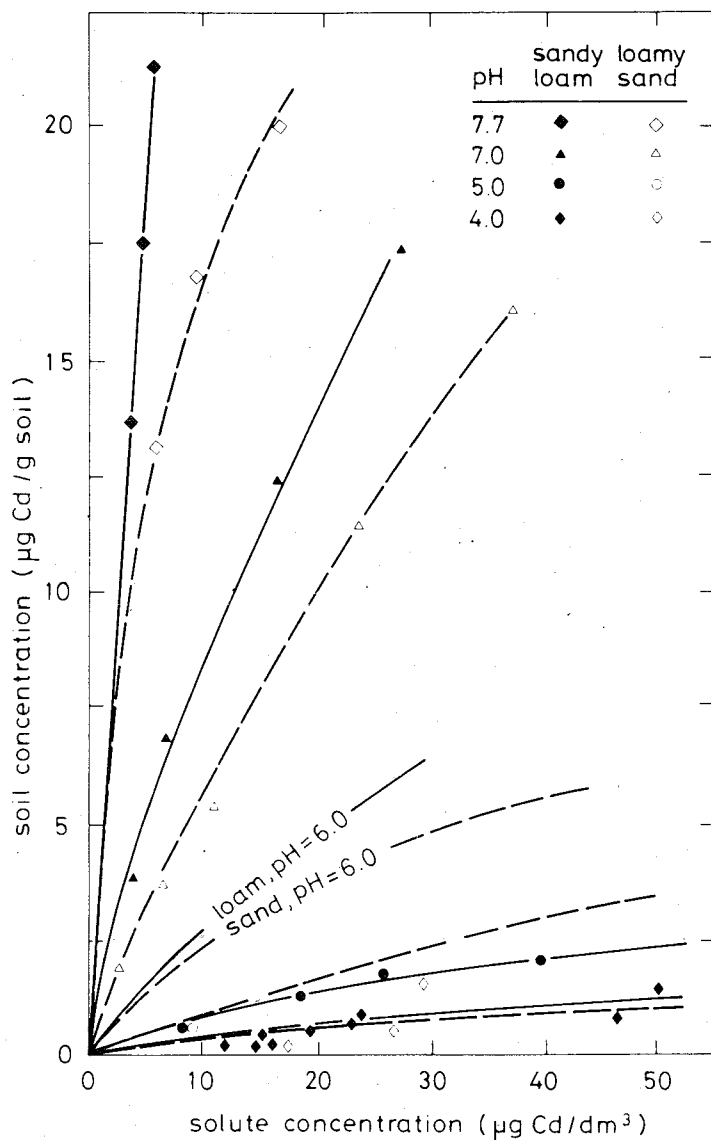
Udvikling i opløst cadmium concentration som funktion af ekvibreringstid i batch-forsøg tilført cadmium⁵.

er højst, samt (3) at tungmetallernes monohydroxy-komplekser indgår i sorptionsprocessen med stor styrke (til trods for at de kun er monovalente) og dermed øger sorptionen ved højere pH-værdier. Alle forklaringer er formentlig gyldige, omend de forskellige mekanismer må forventes at være aktive i forskellige pH-områder: Protonkonkurrencen vil være væsentligst ved lave pH-værdier, ladningsændringer for jern- og manganoxider vil være væsentlige i det svagt sure og neutrale pH-område, mens monohydroxy-forbindelserne vil være væsentlige ved svagt basiske pH-værdier. I en jord vil en separering af disse mekanismer være vanskelig og næppe heller nødvendig.

Figur 8.4 viser sorption af cadmium på en sandjord ved forskellige pH-værdier i intervallet 4,0 til 7,7⁽⁶⁾. Ved pH 7,7 blev der observeret begyndende tegn på udfældninger i forsøgene, og bestemmelse af sorptionen ved højere pH-værdier var ikke mulig. En stigning i pH på én enhed ses at øge sorptionen af cadmium med ca. 3 gange, eller sagt på en anden måde, falder pH én enhed, øges væskeconcentrationen og mobiliteten af cadmium med en faktor 3. Tilsvarende undersøgelser haves ikke for de øvrige tungmetaller, men det forventes, at pH generelt har en væsentlig indflydelse på sorptionen.

8.3.3 Kationer

Almindelige alkali og jord-alkali metaller som natrium, kalium, calcium og magnesium på kationisk form samt NH_4^+ , Fe^{++} og Mn^{++} , der under reducerede forhold kan findes i høje koncentrationer, kan i et vist omfang konkurrere med tungmetallerne om sorptionspladserne. Formentligt udspilles

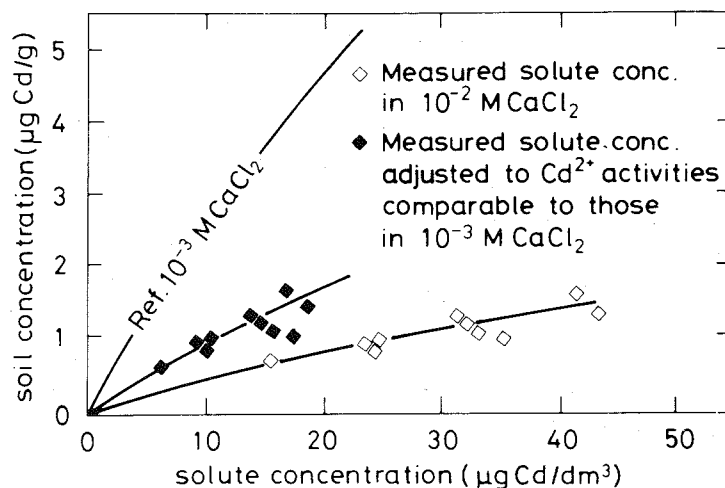


Figur 8.4

Sorptionsisothermer for cadmium på en sandjord ved forskellige pH-værdier⁵.

konkurrencen primært på de "ikke-specifikke" og "diffuse" sorptionspladser (se afsnit 8.2.1). Konkurrencen forventes derfor også i almindelighed at være væsentligst med hensyn til calcium, der stort set findes i alle jordvæsker.

Figur. 8.5 viser sorptionsisothermen for cadmium på en dansk sandjord ved to forskellige koncentrationer af calcium⁵.



Figur 8.5

Sorptionsisothermer for cadmium på en sandjord ved to forskellige calcium koncentrationer⁵.

Det ses, at en ti-dobling af calcium koncentrationen reducerer sorptionen med ca. en faktor 3, når der korrigeres for forskellige aktivitetskoefficienter i de to situationer. En ti-dobling er en stor stigning, men væsentligt forhøjede saltkoncentrationer vil kunne forekomme i forbindelse med slagge, flyveaske og industrielt affald.

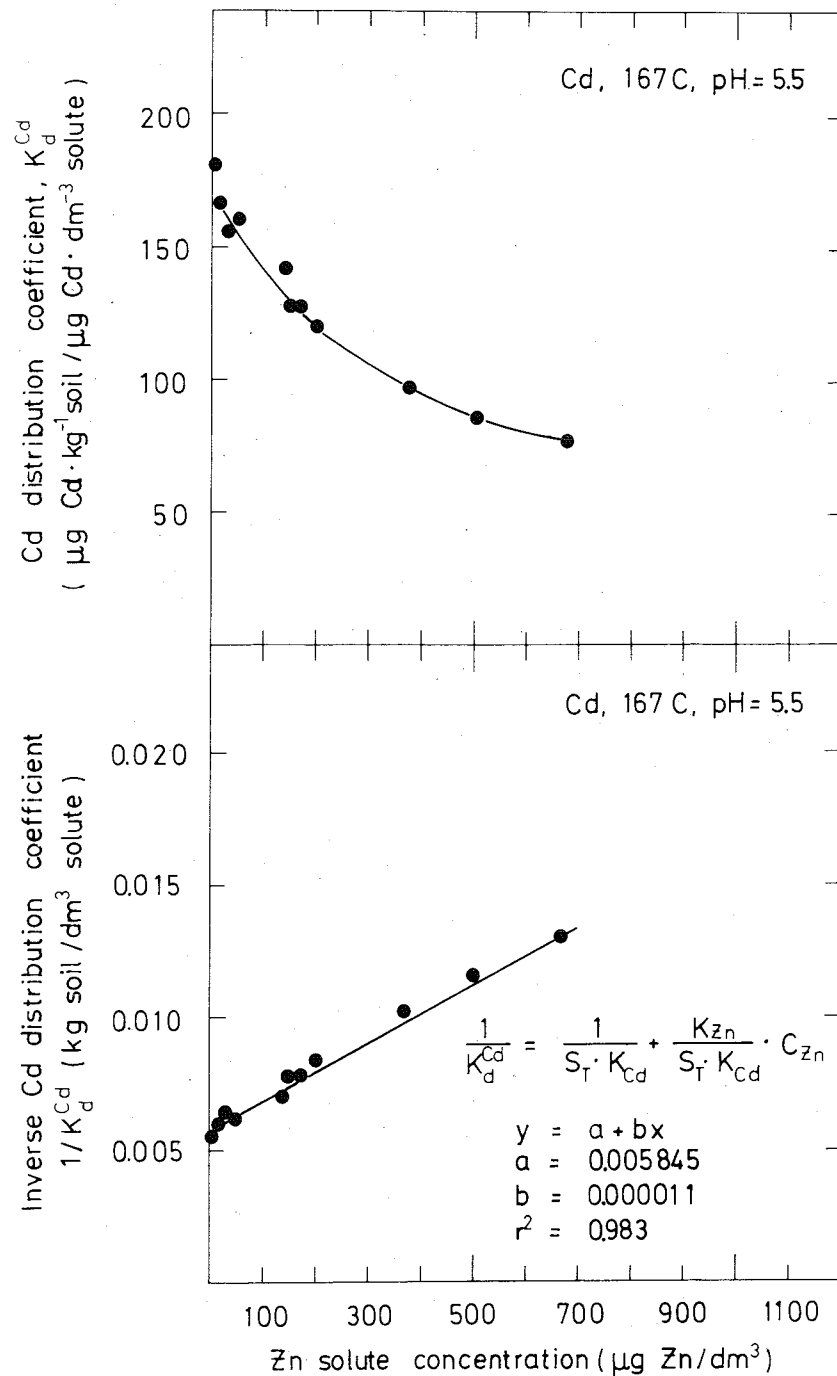
Systematiske undersøgelser af kationers betydning for sorptionen af tungmetaller findes ikke, men det må forventes, at kationer i almindelighed vil kunne reducere sorptionen, omend ikke i samme grad som pH.

8.3.4 Metaller

I forureningsmæssig sammenhæng vil tungmetaller kun sjældent forekomme enkeltvist. Oftest vil flere metaller findes i blanding, omend koncentrationsforskellene kan være store: For eksempel vil cadmium typisk forekomme i relativt lave koncentrationer, mens zink typisk vil forekomme i høje koncentrationer. Konkurrence mellem tungmetaller kan forekomme, idet antallet af sorptionspladser med stor bindingsenergi kan være begrænset. Figur 8.6 viser en afbildning af K_d -værdien for cadmium i en dansk sandjord som funktion af koncentrationen af zink i opløsning⁶.

Det ses, at en zink-koncentration på ca. $500 \mu\text{g L}^{-1}$ reducerer cadmium's distributionskoefficient med en faktor 2. Konkurrencen kunne beskrives ved hjælp af en dual-Langmuir-ligning (et ekstra led i nævneren, i ligning 8.1, indeholdende zink's Langmuir-parameter og aktuelle koncentration), hvilket afslørede, at for at zink kunne konkurrere væsentligt med cadmium, måtte zink's sorptions-isotherm være krum, mens formen for cadmium's isotherm ikke havde nogen betydning. Netop zink's krumme isotherm afslører, at antallet af sorptionspladser er begrænset, og at zink i en høje koncentrationer derfor let konkurrerer med cadmium om pladserne. Konkurrence mellem

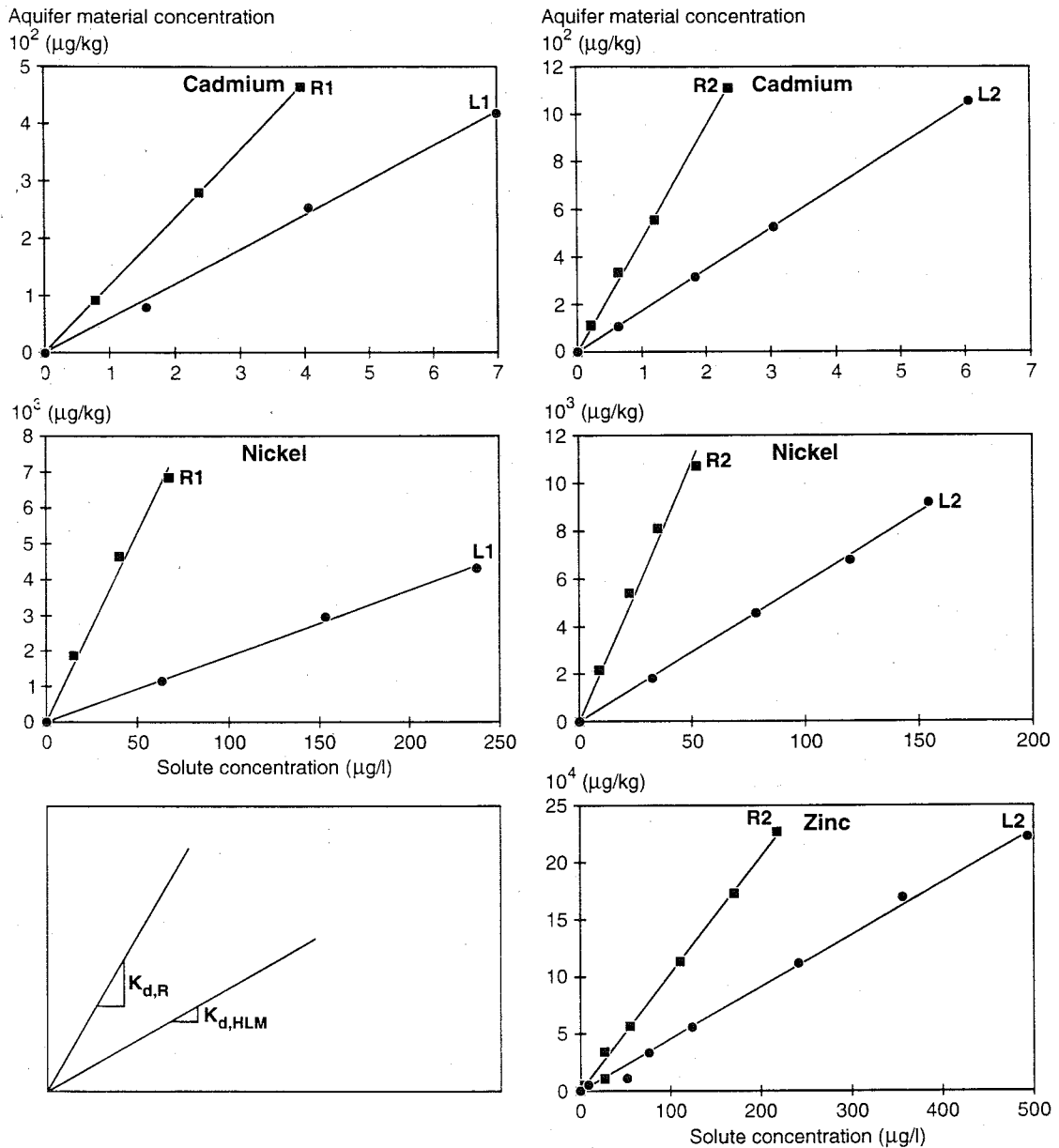
tungmetallerne forudsætter selvfølgelig at tungmetallerne sorberer på de samme pladser, og omend dette synes tilfældet for cadmium og zink, gælder dette ikke nødvendigvis for alle kombinationer af metaller. Dette aspekt kan dog ikke vurderes nærmere på det foreliggende grundlag.



Figur 8.6
 K_d -værdien for cadmium på en sandjord som funktion af tilstedeværelsen af zink i opløsningen⁶.

8.3.5 Kompleksering

I en række forureningstilfælde vil tungmetallerne i væskefasen være delvist kompleksbundne, for eksempel af uorganiske ligander som chlorid eller sulfat eller af opløst organisk stof som for eksempel fulvussyrer. Kompleksernes tilstedeværelse vil forskyde sorptionen mod væskefasen og dermed øge væskekoncentrationen og mobiliteten af tungmetallerne. Dette fremgår af, at K_d -værdien er lavere i et eksperiment, der indeholder den aktuelle jordvæske med komplekser end i et eksperiment med samme betingelser bortset fra fraværet af komplekser, som vist i figur 8.7 for cadmium, nikkel og zink i perkolatforurenede grundvand indeholdende henholdsvis 230 (L1) og 128 (L2) mg C L^{-1} .



Figur 8.7

Sorptionsisothermer for cadmium, nikkel og zink i perkolatforurenede grundvand og i en reference saltmatrix identisk med det perkolatforurenede grundvand men uden opløst organisk stof⁷.

Teoretisk set kan den aktuelle K_d -værdi estimeres ud fra metallets komplekseringsgrad i væsken under antagelse af, at kompleksene ikke sorberer. Sidstnævnte antagelse er dog kun i begrænset omfang undersøgt eksperimentelt. Relationen er, idet * refererer til den aktuelle jordvæske med komplekser til stede:

$$K_d^* = K_d \cdot \frac{M^{++}}{M_T} \quad 8.8$$

hvor M^{++}/M_T er forholdet mellem koncentrationen af den frie metalion i væsken og den total metalkoncentration i væsken. Dette forhold kan eventuelt måles eller beregnes. Beregninger kan dog kun udføres med en rimelig sikkerhed for tilfælde, hvor komplekseringen udelukkende skyldes uorganiske komplekser. Den beregnede aktuelle fordelingskoefficient kan benyttes også i ligningen for den relative vandringshastighed (ligning 8.5).

8.3.6 Reversibilitet

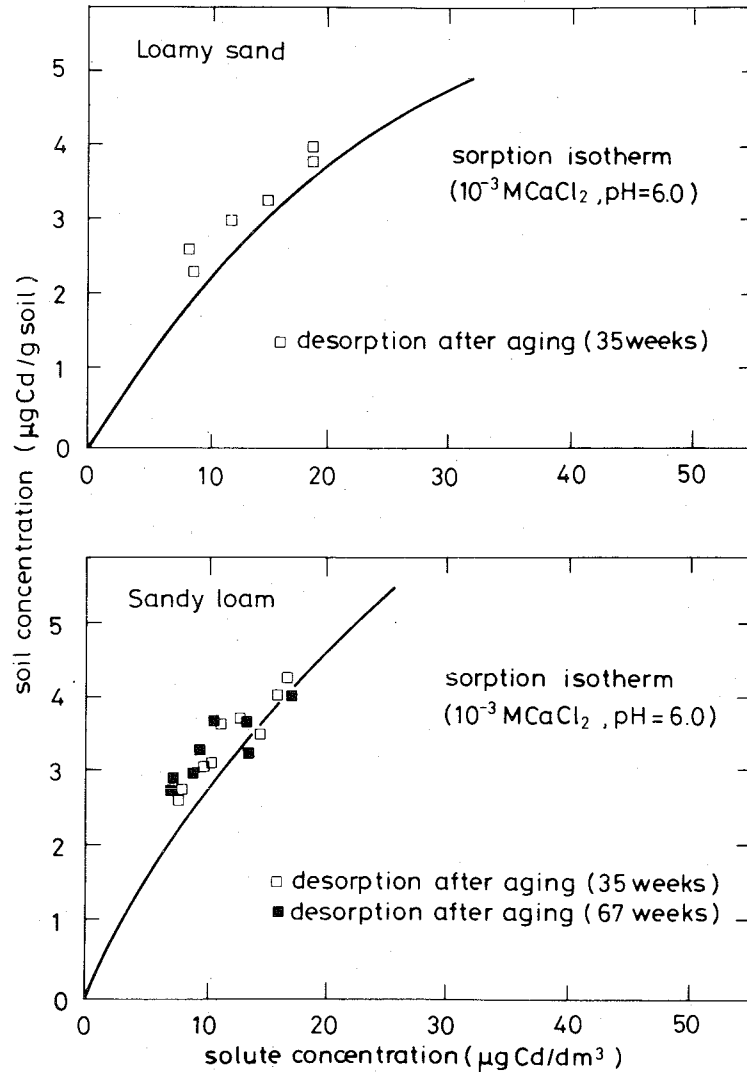
Bindingen af tungmetaller til jord ved sorption antages som regel at være fuld reversibel. Dette skyldes primært tre forhold: (1) sorptionen er knyttet primært til partikeloverfladerne og bindingen af metallerne eksponeres derfor let til ændringer i væskefasen, (2) for cadmium har sorptionen været undersøgt på to danske underjorder og i det væsentlige fundet reversibel, (3) så længe dokumentationsmaterialet er så begrænset, er det et mere forsigtigt princip at antage fuld reversibilitet, fremfor at antage en udokumentert irreversibilitet. Set fra et miljømæssigt synspunkt ville en irreversibel binding være at foretrække, idet tungmetallet efter at have indgået i en sorptiv binding ikke længere ville indvirke på miljøet. Figur 8.8 viser, at ligevægtsfordelingen af cadmium i et forsøg med en sandjord og en kunstig jordvæske ved desorption (målepunkterne) stort set svarer til ligevægtsfordelingen opnået ved sorptions (kurven)⁸.

Yderligere desorptionsforsøg med den samme jord viste, at fordelingen af cadmium ved desorption stort set var uafhængig af, hvilke omstændigheder (med hensyn til pH og saltmatrix) der var gældende ved sorptionen, idet kun omstændighederne ved desorptionen spillede ind.

I en række forsøg rapporteret i litteraturen er reversibiliteten belyst ved brug af forskellige ekstrahenter. Graden af frigivelse ved den benyttede ekstrahent er så benyttet til at vurdere styrken af bindingen af tungmetallet til jorden. Et sådant udsagn siger grundlæggende ikke noget om processens reversibilitet. Reversibiliteten kan kun belyses ved at sammenligne sorption og desorption under samme omstændigheder; det vil sige i forhold til isothermen eller K_d -værdien.

8.3.7 Jordens sammensætning

De hidtil beskrevne faktorer, som påvirker sorptionen af tungmetaller, har alle vedrørt jordvæsken. Men det må formodes, at også jordens karakteristika har betydning for sorptionen. Som tidligere nævnt kan en lang række faste komponenter i jorden sorbere tungmetaller, men da disse komponenter ikke nødvendigvis opfører sig additivt i jorden (for eksempel kan de overlejlre hinanden rent fysisk), og da det i sig selv kan være vanskeligt at bestemme indholdet af enkeltkomponenterne i en jord, kan eventuelt styrende jordkomponenter næppe identificeres på denne baggrund. Måling af sorptionen,



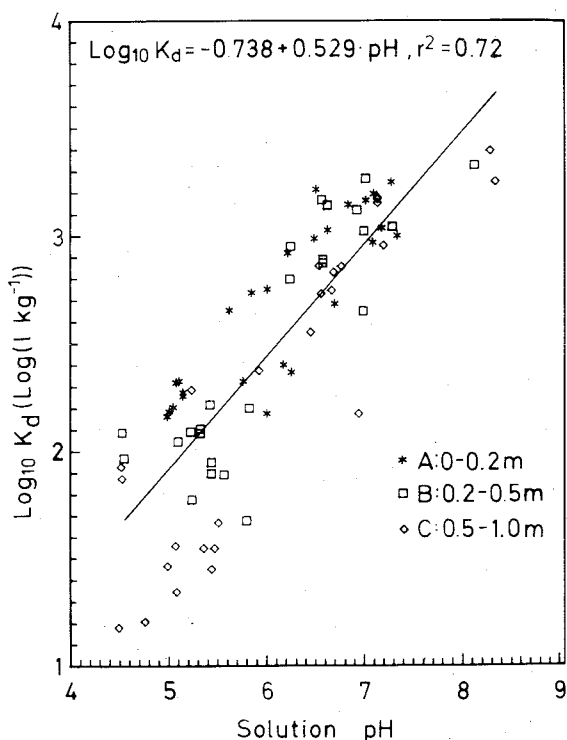
Figur 8.8

Ligevægtsfordeling af cadmium bestemt ved desorption og sammenlignet med den tilsvarende sorptionsisotherm⁸.

eventuelt udtrykt ved K_d -værdien, for en lang række jorde og korrelering af sorptionen til målelige jordparametre har været benyttet i række tilfælde. En række af disse undersøgelser har imidlertid kun begrænset værdi; dels er der ofte involveret ret få jorder sammenlignet med antallet af jordparametre, der korreleres med, hvilket statistisk set (selv om der gennemføres flere gentagelser af den enkelte måling) giver dårligt generaliserbare resultater, og dels er der ofte benyttet meget høje tungmetalkoncentrationer, hvorved parametre og komponenter, der ikke ville kunne konkurrere om tungmetallerne ved lave miljømæssigt relevante koncentrationer, bliver betydningsfulde. Herved opnås der et falsk billede af, hvad der styrer sorptionen.

For danske jorde er der gennemført en undersøgelse af sorptionen af cadmium, zink, nikkel og cobolt på 38 jorde indsamlet i landbrugsområder til ca. 1 m dybde. De undersøgte korrelationer omfattede en lang række jordparametre som tekstur, organisk kulstof, kationbytningskapacitet, pH og reaktive komponenter som let ekstraherbare jernoxider, manganoxider og

organisk stof. Organisk stof og oxider havde indflydelse på K_d -værdierne, men de øgede korrelations-koefficienten, r^2 , med max. 15 procent i forhold til, hvad pH alene bidrog med. På basis af alene pH fandtes r^2 at være 0,78 for cadmium, 0,91 for zink, 0,77 for nikkel og 0,81 for cobolt. I undersøgelsen forefandt metallerne samtidigt i blandingen, og det kan ikke udelukkes at der var delvis konkurrence mellem metallerne; for eksempel må det formodes at zink har konkurreret med cadmium. Undersøgelsen er derfor mest sammenlignelig med en forurenet situation, hvor flere metaller forekommer samtidigt. En senere undersøgelse af sorption af cadmium i sporkoncentrationer på 63 jorder bekræftede at pH var den al afgørende faktor; her var r^2 0,72; se figur 8.9⁹.



Figur 8.9

Log K_d -værdier for cadmium for 63 jorder som funktion af pH⁹.

Disse undersøgelser kan således ikke pege på en bestemt - eller en række væsentlige - fysiske komponenter, der er afgørende for jordens evne til at sorbere tungmetaller. Dette er selvfølgelig utilfredsstillende ud fra et akademisk ønske om at knytte det sorberede tungmetal til en fysisk komponent, men set ud fra et praktisk synspunkt i forhold til ønsket om let at kunne estimere K_d -værdier er pH jo en meget letbestemmelig parameter (se iøvrigt afsnit 8.4).

Det argumenteres ofte, at sorptionen er knyttet til lerminerallerne og at jordens kationbytningskapacitet (CEC) derfor bør korrelere med jordens evne til at sorbere. De rapporterede statistiske analyser bekræfter imidlertid ikke CEC, som værende en væsentlig parameter. Ved høje metalkoncentrationer, hvor bindingen får mere karakter af ionbytning, har CEC selvfølgelig en

betydning (CEC er jo netop en parameter bestemt ved ionbytning), men ved de lave miljø-relevante metalkoncentrationer udgør mængden af sorberet metal kun en meget lille del af CEC-værdien, og kvaliteten af disse få pladser er væsentligere for sorptionen end mængden af pladser, som alligevel ikke benyttes. Ved en koncentration i jord af cadmium på $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (hvilket er ca. 6 gange baggrundsværdien i danske topjorde) er der bundet ca. $0,002 \text{ meqv}/100 \text{ g}$ jord eller svarende til $0,01 \%$ af CEC-værdien forudsat denne er $20 \text{ meqv}/100 \text{ g}$ jord. cadmium optager således en meget lille del af det totale antal pladser på jorden.

8.4 Estimation af K_d -værdier

Estimation af K_d -værdier kan ske enten ved måling i laboratoriet eller for udvalgte tungmetaller ved hjælp af foreliggende regressionsligninger, forudsat at de styrende parametre foreligger kvantificeret for den pågældende jord.

8.4.1 Måling af K_d -værdier

Måling af ligevægts K_d -værdier for uforurenede jorder gennemføres relativt let i laboratoriet ved et batchforsøg, hvor en kendt mængde jord rystes i en defineret saltmatrix, hvortil sættes en kendt mængde metal svarende til en relevant væskekoncentration efter ligevægt. De væsentligste forsøgmæssige omstændigheder er omhyggelig pH-kontrol (K_d -værdien skal bestemmes ved det relevante pH), realistiske koncentrationer og veldefineret separering af partikler og væske.

Måling af K_d -værdier for forurenede jorder er noget vanskeligere, idet det som udgangspunkt ikke nødvendigvis kan antages, at metallet på jorden er bundet ved sorption. Dette kan delvist belyses ved at lave desorptionsforsøgene ved stærkt varierende jord-væske-forhold, samt bestemme jordvæskens hovedkomponenter i hvert forsøg med henblik på gennemførelse af specieringsberegninger for jordvæsken til belysning af eventuelle muligheder for udfældninger. Meget få bestemmelser af K_d er foretaget ved desorptionsforsøg.

8.4.2 Estimation ved regression

For Cadmium, Ni, Zink og Co foreligger der regressionsligninger til beregning af K_d i uforurenede jorde baseret på undersøgelse af 38 danske jorder, samt for Cadmium og Ni regressionsligninger gældende for sandede akvifermaterialer baseret på undersøgelse af 18 danske akvifermaterialer. Ligningerne er baseret på lineær regression af $\log K_d$ og udviser korrelationskoefficienter (r^2) mellem $0,90$ og $0,96$ for jorderne og $0,93$ og $0,96$ for akvifermaterialerne. Ligningerne er sammenstillet i box 8.2. Det skal bemærkes, at regressionsligningerne kun kan benyttes hvis talværdier haves for alle indgående parametre. Ved benyttelse af ligninger med et reduceret antal parametre benyttes andre regressionskoefficienter.

Box 8.2 Regressionsligninger rapporteret i litteraturen for danske jorder og akvifermaterialer til estimation af K_d -værdier ud fra pH.

Jord

Baseret på undersøgelser af 38 danske jorde⁹
med et pH-interval på 4,6-7,3 og K_d -værdier i intervallet:
Cd: 5-2100 L kg⁻¹, Co: 5-2200 L kg⁻¹, Ni: 5-1400 L kg⁻¹
og Zn: 1-3540 L kg⁻¹.

$$\log K_d,(\text{Cd}) = 0,64 \cdot \text{pH} - 1,53 \quad (r^2 = 0,78)$$

$$\log K_d,(\text{Co}) = 0,70 \cdot \text{pH} - 2,29 \quad (r^2 = 0,81)$$

$$\log K_d,(\text{Ni}) = 0,60 \cdot \text{pH} - 1,59 \quad (r^2 = 0,77)$$

$$\log K_d,(\text{Zn}) = 0,89 \cdot \text{pH} - 3,16 \quad (r^2 = 0,91)$$

Akvifermaterialer

Baseret på undersøgelse af 18 danske sandede akvifermaterialer¹⁰ med et
pH interval på 4,6-7,3 og med K_d -værdier i intervallet:
cadmium: 2-1770 L kg⁻¹ og nikkel: 3-7250 L kg⁻¹.

$$\log K_d,(\text{Cd}) = 0,67 \cdot \text{pH} - 2,74 \quad (r^2 = 0,94)$$

$$\log K_d,(\text{Ni}) = 0,72 \cdot \text{pH} - 3,03 \quad (r^2 = 0,93)$$

Det bemærkes, at K_d -værdier kan variere flere størrelsesordner som angivet i box 8.2. For både jorderne og akvifermaterialerne er observeret værdier fra ca. 5 til flere tusinde (enhed: L kg⁻¹). Generelt er værdierne for akvifermaterialerne ca. 4 til 10 gange lavere end for jorderne. Der bemærkes en tendens til at K_d -værdierne for zink er lidt højere end for cadmium og nikkel ved pH-værdier over 6. Et skøn over K_d -værdien for de undersøgte metaller (hvilke er de metaller, der mest sandsynligt udelukkende er styret af sorption) kan således fås ved at blot at indsætte pH i de anførte regressionsligninger. Det bemærkes, at en K_d -værdi bestemt på denne måde er behæftet med væsentlig usikkerhed af størrelsen 100 %. K_d -værdien gælder for en almindelig jordvæske sammenhæng, men er ionstyrken højere i det pågældende tilfælde, for eksempel på grund af forurening, vil den reelle K_d -værdi være lavere. Det bør i denne sammenhæng understreges, at det pågældende pH er pH i jord-jordvæske-systemet, og ikke jordens pH. Kun i væsker med høj ionstyrke vil de to pH'er være ens. I almindelig jordvæske vil systemets pH-værdi være af størrelsen ½ enhed højere end jordens pH målt i 10⁻² M CaCl₂, som ofte anvendes ved bestemmelse af jordens pH.

8.5 Sammenfatning

Sorption af tungmetaller på jord og akvifermaterialer er en meget væsentlig proces af stor betydning for tungmetallernes opførsel i jord og grundvand. Sorptionen sker til en lang række komponenter i jorden, men pH synes at være den altafgørende faktor for fordelingen af tungmetal mellem jord og jordvæske. Ved miljømæssigt relevante koncentrationer kan denne fordeling som regel beskrives ved hjælp af en K_d -værdi, der enten kan måles ved

laboratorieforsøg eller i visse tilfælde estimeres ud fra rapporterede regressionsligninger. Den relative mobilitet af tungmetaller tilbageholdt ved sorption kan estimeres direkte fra K_d -værdien.

Sorptionen antages at være en relativ hurtig proces og ligevægtsbetragtninger kan benyttes i vurdering af mobiliteten. Sorptionen er antageligt fuld reversibel, hvilket betyder, at desorption kan ske på grund af ændringer i jordvæskens sammensætning. Tilstedeværelsen af andre kationer og tungmetaller samt opløste ligander reducerer K_d -værdien og øger mobiliteten.

For danske jorder og akvifermaterialer eksisterer der en del data med hensyn til Cadmium og Ni og for jorder også med hensyn til Zink og Co. På baggrund af pH kan der opnås et relativt grovt skøn over en jords eller en akvifers K_d -værdi for de nævnte metaller. Disse tungmetaller vil alle være styret primært af sorption. Også de øvrige tungmetaller, der eventuelt også indgår i udfældningsprocesser, vil være styret af sorption, men oplysninger om K_d -værdier eksisterer stort set ikke ved relevante metalkoncentrationer

8.6 Litteratur

1. Sposito, G. (1989): The chemistry of soils. Oxford University Press, Oxford.
2. Werner Stumm, (1992): Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley & Sons, Inc., New York.
3. Kjeldsen, P. (1995): Sorption. Undervisningsnote til 6330 vand- og jordkemiske processer. Institut for Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet.
4. Christensen, T.H. (1985): Cadmium soil sorption at low concentrations: III. Prediction and observation of mobility. *Water, Air, and soil pollution*, 26,255-264.
5. Christensen, T.H. (1984): Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air, and soil pollution*, 21,105-114.
6. Christensen, T.H. (1987): Cadmium soil sorption at low concentrations: VI. A model for zinc competition. *Water, Air, and soil pollution*, 34,305-314.
7. Christensen, J.B.; D.L. Jensen; P.E. Holm; T.H. Christensen. (1994): Effect of humic like material from landfill leachate polluted groundwater on the sorption of Cadmium, Nickel and Zinc onto an aquifer material: Laboratory batch experiments. (UnPub).
8. Christensen, T.H. (1984): Cadmium soil sorption at low concentrations: II. Reversibility, effect of changes in solute composition, and effect of soil aging. *Water, Air, and soil pollution*, 21,115-125.
9. Anderson, D.R.; T.H. Christensen. (1988): Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *Journal of soil science*, 39,15-22.
10. Christensen, T.H.; N. Lohmann; T. Jackson; P.E. Holm. (1995): Cadmium and nickel distribution coefficients for sandy, aquifer material. *Submitted*.