

Tungmetaller

Holm, Peter Engelund; Christensen, Thomas Højlund

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):

Holm, P. E., & Christensen, T. H. (1996). Tungmetaller. I P. Kjeldsen, & T. H. Christensen (red.), Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand (Vol. 2, Kapitel 18, s. 451-490). 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.

Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen

Nr. 20 1996

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Bind 2

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

18 Tungmetaller

Peter E. Holm og Thomas H. Christensen

18.1 Indledning

Metallerne arsen (As), bly (Pb), cadmium (Cd), kobber (Cu), krom (Cr), kviksølv (Hg), nikkel (Ni) og zink (Zn) er i det følgende behandlet med henblik på en nærmere beskrivelse af de processer, som er væsentlige for metallernes opførsel i jord og grundvand. Disse metaller refereres til som "tungmetaller", og er udvalgt fordi de under danske forhold anses for at være de typisk forekommende sporelementer som i det terrestriske miljø udgør en forureningsrisiko. Tungmetaller bruges altså som generel betegnelse, selvom ikke alle metallerne er tungmetaller i følge en kemisk definition.

Tungmetaller adskiller fra de fleste øvrige bekrevne stofgrupper ved at være grundstoffer og således ikke kan nedbrydes til relativt uskadelige komponenter på samme måde som de organiske stoffer. Tungmetallerne kan optræde på forskellige kemiske tilstandsformer (specier) med meget forskellig mobilitet og skadevirkning i det terrestriske miljø. Dog vil effekterne af tungmetaller overordnet være relateret til, hvor disse findes og i hvilke koncentrationer. I modsætning til de fleste organiske forureninger, vanskeliggøres vurderingen af forurening med tungmetaller i det terrestriske miljø pga. variation i baggrundskoncentrationen af metallerne i jord, underjord og akvifermaterialer.

Kilderne til tungmetalforurening af det terrestriske miljø er mange, men nogle af de væsentligste kilder for danske forhold er:

Atmosfærisk deposition

Afbrænding af fossilt brændstof medvirker til spredning af tungmetaller over store arealer, bla. brugen af bly af i benzin har bevirket en omfattende spredning af bly.

Gødning, pesticider og slam

Brug af gødning (specielt fosfatgødning) og pesticider på landbrugsarealer medvirker til en forøgelse af tungmetalkoncentrationerne i landbrugsjorden. I pesticiderne kan tungmetaller indgå som aktive stoffer, f.eks. arsen, men ellers findes tungmetallerne som urenheder. Slam og anden organisk gødning kan alt efter oprindelsen også indeholde tungmetaller.

Affald

Deponering af affald i det terrestriske miljø kan give anledning til en langsom spredning af tungmetaller. Tungmetaller findes i mange typer metalaffald, f.eks. tørbatterier (cadmium, kviksølv og nikkel), gamle biler, og blyakkumulatorer. Deponering af slagge og andre restprodukter fra afbrænding er desuden en kilde til tungmetalforurening.

Industri

Anvendelsen af metaller i industriprocesser kan bevirke spredning af tungmetaller via røg, støv eller effluenter og restprodukter fra f.eks. cementproduktion, træimpregnerings- og metalforbearbejdningsindustri, spredningen er i dette tilfælde oftest lokal.

For yderligere oplysninger om kilder til tungmetalforurening af det terrestriske miljø og koncentrationsniveauer henvises til de specifikke kapitler samt Adriano¹ og Alloway².

Tungmetaller indgår i nødvendige biokemiske funktioner i mange organismer, og kaldes i denne sammenhæng essentielle grundstoffer. Tungmetallers funktion i organismen er overvejende relateret til deres evne som gode kompleksdannere, dette udnyttes f.eks. i nogle enzymeres aktive site. Disse egenskaber ved tungmetaller udgør samtidigt deres skadevirkning i organismer, idet grundstoffer der er essentielle i lave koncentrationer kan være giftige ved højere koncentrationer. Desuden er der en række tungmetaller, bl.a. cadmium, kviksølv og bly uden kendt biologisk funktion, men som pga. lighed med essentielle grundstoffer kan konkurrere med eller fortrænge de essentielle grundstoffer i f.eks. proteiner, og således hæmme eller ødelægge organismen.

Tungmetallers fordeling i det terrestriske miljø er overordnet styret af processerne udfældning, sorption og kompleksering samt for arsen, krom og kviksølv også redox- og metyleringsprocesser. I box 1 (henvisning til box fra kapitel 2?) er opskrevet ligevægte og massevirkningsudtryk for de 5 processer. I forureningssammenhænge foregår processerne i ikke ideale opløsninger, og det er således nødvendigt at tage højde for de tilhørende lave aktivitetskoefficienter i beregningerne. I box 2 (henvisning til box fra kapitel 2) er vist, hvordan aktivitetskoefficienter inddrages i beregningerne.

I vurderingen af udfældningsprocesser og dermed hvilke faste faser, der kan være styrende i de enkelte miljøer, indgår kendskab til opløselighedsprodukter for relevante udfældninger samt koncentrationsniveauer af både det opløste tungmetal og anion-koncentrationerne. Udfældningsprocesser er relativt langsomme processer som er påvirket af det medie de foregår i, og behøver derfor i nogle tilfælde måneder eller år for at indstille sig til ligevægt. Sorption af tungmetaller til jordpartiklers overflade er en proces der foregår ved alle koncentrationer af tungmetaller, og er af stor betydning for tungmetallers fordeling i det terrestriske miljø. Sorption af tungmetaller er beskrevet nærmere i kapitel 8. Både udfældnings- og sorptionsprocesser kan påvirkes af komplekseringsprocesser. I vurderingen af komplekseringsprocesser indgår kendskab til stabilitetskonstanter for relevante komplekser samt koncentrationen af ionerne der indgår i komplekset. I de efterfølgende afsnit er anført udvalgte opløselighedsprodukter og stabilitetskonstanter fra Smith & Martell³ samt typiske koncentrationer for de enkelte metaller i det terrestriske miljø.

En fastlægning af hvilke komplekser der vil findes i væsker indeholdende mange forskellige ioner er meget omfattende, og i mange sammenhænge kan computerspecieringsprogrammer derfor med fordel anvendes. Herved forstås programmer, der er baserede på løsning af kompleksligevægte opstillet for alle potentielle ionpar i opløsning samt massebalanceligninger for alle ioner i opløsning. Input til denne specieringsform er de totale koncentrationer af alle

ioner samt stabilitetskonstanter for samtlige ionpar. Nogle af de mest udbredte modeller er GEOCHEM⁴, PHREEQE⁵ og MINTEQA2⁶. Flere af de geo-kemiske modeller har udover komplekslignevægte indbyggede udfældnings-, sorptions- og redoxlignevægte samt mulighed for at definere sammensætning og partialtryk af en gasfase i ligevægt med opløsningen. De enkelte modellers anvendelighed er først og fremmest relateret til ligevægtskonstanterne indlagt i programmets database. Mange af programmerne har nu indbygget mulighed for at opdatere databasen.

Som eksempel på sammensætningen af tungmetalspecier i opløsning er udført MINTEQ beregninger på væsker vist i tabel 18.1. Resultatet af MINTEQ beregningerne er vist i figur 18.1 og kommenteret for de enkelte tungmetaller i de efterfølgende afsnit.

Tabel 18.1. Eksempler på sammensætningen af jordvæske, perkolatforurennet grundvand og slaggeperkolat. Efter Alloway², Adriano¹, Christensen et al.⁷, Lyngkilde & Christensen⁸ og Hjelm⁹.

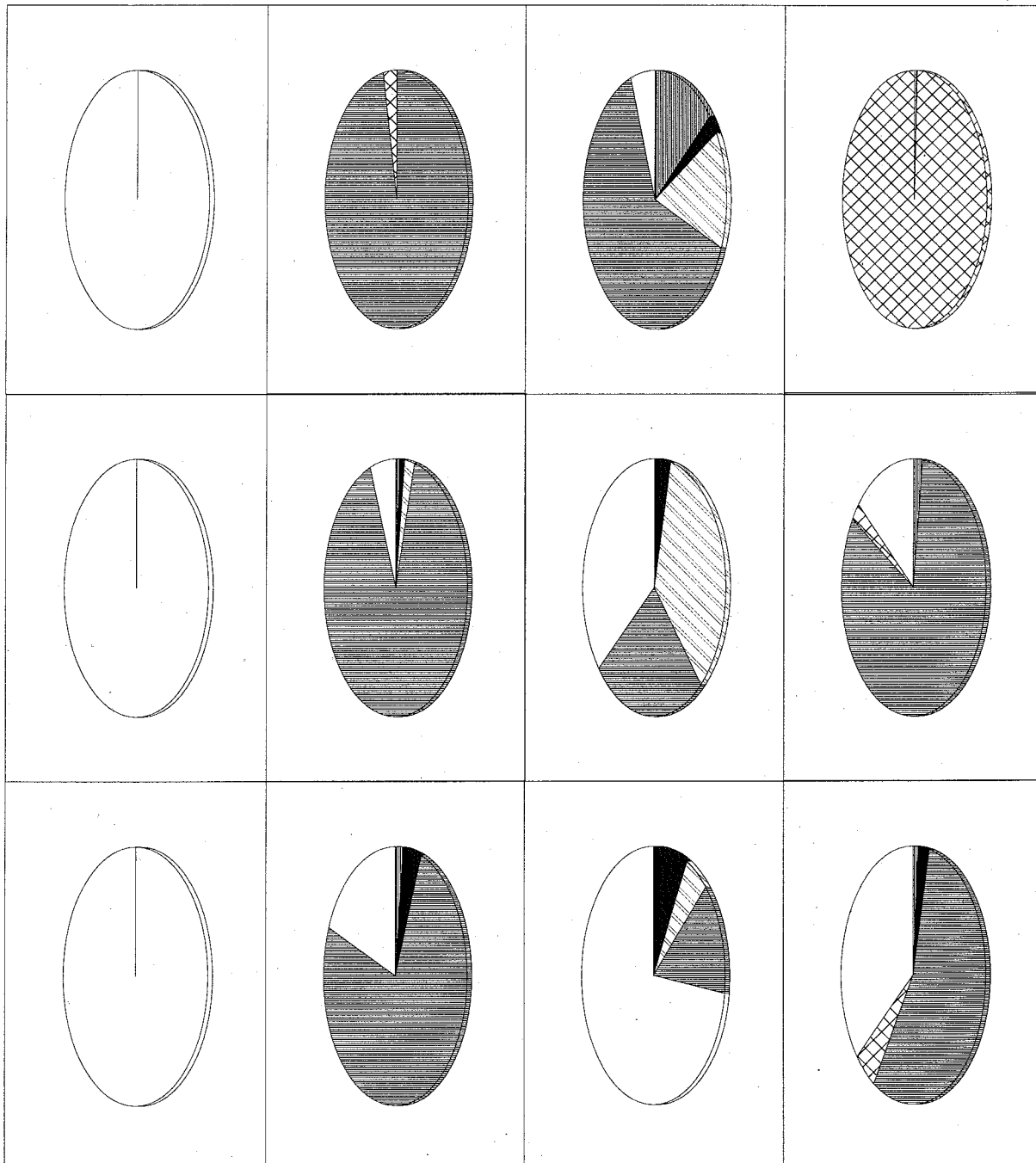
Parameter	Jordvæske	Perkolatforurennet grundvand	Slaggeperkolat
pH	6,5	6,6	9,5
Opl. organisk C (mg C L ⁻¹) ^a	20	300	100
Alkalinitet (meq L ⁻¹)	2,0	10,0	4,0
Ca (mg L ⁻¹)	100	75	700
Mg (mg L ⁻¹)	10	30	1,0
Na (mg L ⁻¹)	14	350	1000
K (mg L ⁻¹)	1,0	220	500
Fe(II) (mg L ⁻¹)	0,2	60	0,2
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	0,05	240	50
Cl (mg L ⁻¹)	40	730	3000
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	100	200	2000
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	0,05	1,0	0,1
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	80	-	-
As(V) (µg L ⁻¹)	5,0	50	20
Cd (µg L ⁻¹)	0,5	5	5
Cr(III) (µg L ⁻¹)	0,5	10	1
Cu (µg L ⁻¹)	2	20	500
Hg(II) (µg L ⁻¹)	0,5	5	5
Ni (µg L ⁻¹)	2	50	20
Pb (µg L ⁻¹)	1	20	500
Zn (µg L ⁻¹)	50	500	100

a: Ikke medtaget i specieringsberegningerne.

Salggeperkolat
% fordeling

Perkolatforurennet grundvand
% fordeling

Jordvæske
% fordeling



Frie ukomplekserede ioner

Hydroxykomplekser

Carbonatkomplekser

Klorokomplekser

Sulfatkomplekser

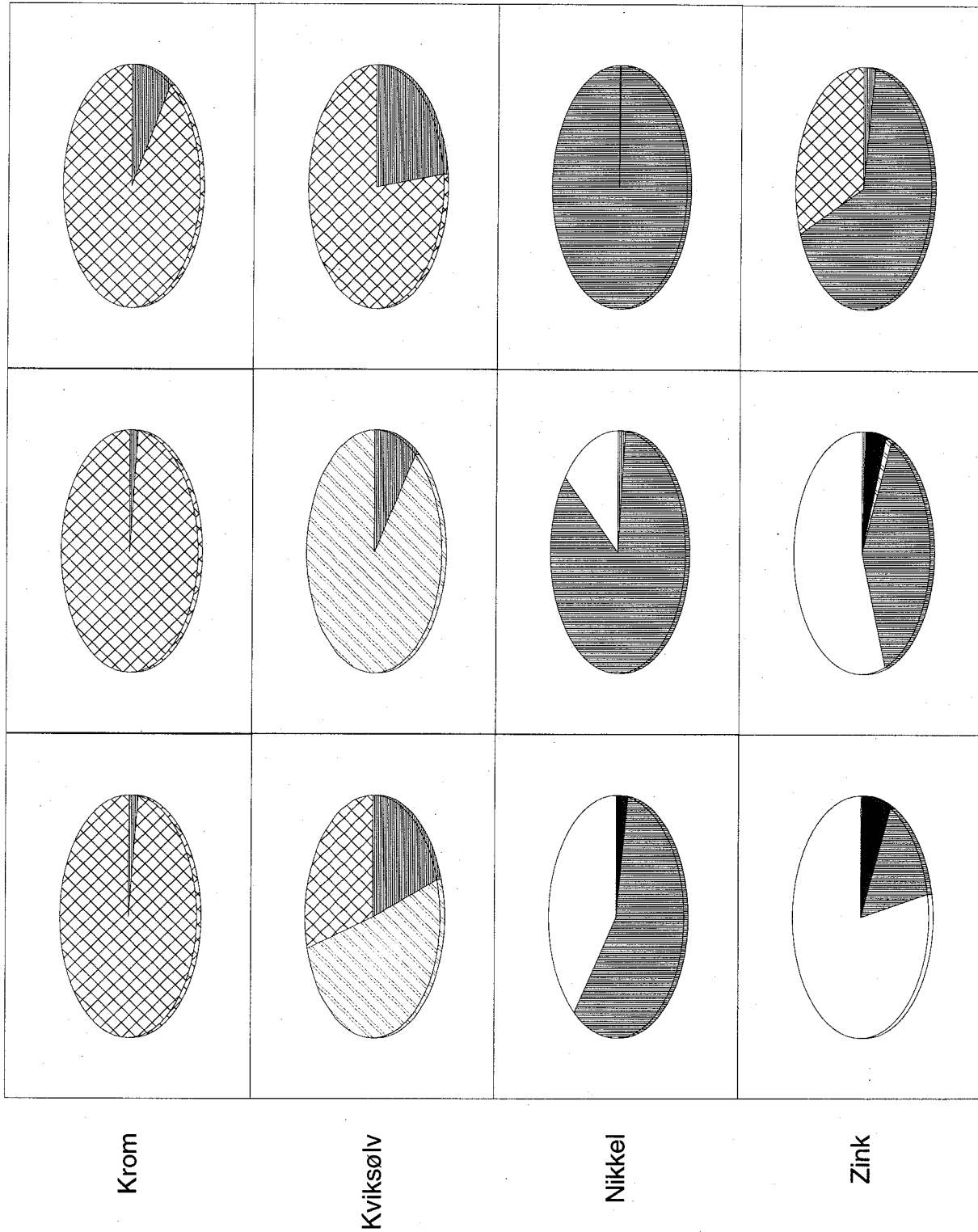
Andre komplekser

Arsen

Bly

Cadmium

Kopper



Figur 18.1a
 MINTEQ-speciering af opløste spormetaller og tungmetaller i jordvæske, affaldsperkolaforurenset grundvand og slaggeperkolat.

Ionsammensætningen af væskerne repræsenterer jordvæske, affaldsperkollatforurennet grundvand og slaggeperkollat. Sammensætningerne er konstruerede, men realistiske med henvisning til de anførte referencer. Koncentrationerne af de enkelte tungmetaller er ligeledes anført i et realistisk niveau, men formålet er først og fremmest at vise de forskellige ionsammensætningsindflydelse på specieringen af de enkelte tungmetaller. Stabilitetskonstanterne i MINTEQ's database er fundet i Smith & Martell³, dog er stabilitetskonstanterne for arsen-specier fundet i andre referencer.

I beregningerne er kun medtaget uorganiske komplekser fordi direkte analytisk bestemmelse af de komplicerede organiske ligander i de koncentrationsniveauer, hvori de optræder i det terrestriske miljø, f.eks. jordvæsker, endnu ikke er mulig. Indirekte metoder, f.eks. titreringer eller bestemmelse af koncentrationen af totalt opløst organisk kulstof (TOC) anvendes, men sammenhængen mellem koncentrationen af TOC og koncentrationen af den reaktive ligand er endnu ikke etableret for forskellige jordvæske- og perkollat typer. Der findes dog stabilitetskonstanter for komplicerede organiske ligander udtrykt ved TOC. Disse stabilitetskonstanter er konditionelle, dvs. gældende for den givne sammensætning af de organiske forbindelser, og beregning af organisk kompleksing med tungmetaller er således kun mulig i begrænset omfang og under visse forudsætninger.

18.2 Arsen

18.2.1 Generelt om arsen

Arsen (As) er et metalloid (halvmetal) som er toksisk overfor langt de fleste organismer, herunder mennesker, dyr og planter. Arsen adskiller sig fra mange af de mere almindelige tungmetaller ved at optræde primært som oxyanionerne arsenat AsO_4^{3-} (AsV) og arsenit AsO_3^{3-} (AsIII), sekundært som arsin AsH_3 (As-III) og organiske (AsIII) forbindelser. Toksiciteten af arsen overfor mennesker kan rangordnes på følgende måde: arsin (As-III) > arsenit (AsIII) > arsenat (AsV) > organisk As¹⁰. Der findes en del generel litteratur om arsen's jordkemi, men kun sparsomme oplysninger om opløselighedsprodukter, stabilitetskonstanter og lignende der er nødvendigt for at kunne kvantificere arsen's mobilitet i jord og grundvand.

Arsen anvendes primært pga. dets toksiske egenskaber, og er via en lang række forskellige pesticider blevet spredt i miljøet. I industrisammenhænge anvendes arsen i glas, rengøringsmidler, legeringer og elektroniske komponenter. Forbindelsen As_2O_3 (hvid arsenik) er den hyppigst anvendte form af arsen. Under danske forhold forekommer arsenforurening i forbindelse med træimprægneringsvirksomheder. Desuden bidrager afbrænding af kul væsentligt til spredning af arsen i miljøet.

Udvalgte arsen-koncentrationsniveauer med relation til terrestiske miljøer er samlet i tabel 18.2.

Af tabel 18.2 ses, at baggrundskoncentrationen af arsen i akvifermateriale og jord typisk er 3-5 mg As kg^{-1} , mens forurennet jord kan indeholde op til flere tusinde mg As kg^{-1} jord. Lund og Fobian¹⁵ målte op til 3290 mg As kg^{-1} jord ved en træimprægneringsplads.

Tabel 18.2. Arsen-koncentrationsniveauer i det terrestriske miljø. Efter Alloy², Brannon & Patrick¹¹, Bhumbra & Keefer¹², Christensen et al.⁷, DGU¹³, Hjelmar⁹, Huang¹⁰, Korte & Fernando¹⁴, Lund & Fobian¹⁵, Moore et al.¹⁶.

Prøver	As koncentration	
	Niveau	Typisk værdi
Fast fase	mg As kg ⁻¹	mg As kg ⁻¹
Akvifermateriale	0,1-17	3
Jord	0,1-50	5
As-forurenet jord	50-3300	400
Væsker	µg As L ⁻¹	µg As L ⁻¹
Grundvand	0,1-80	< 1
Jordvæske	0,5-50	3
Slagge-/affaldsperkolat	5-1000	50

Arsen optræder i flere forskellige specier (kemiske tilstandsformer) i det terrestriske miljø og kan potentielt indgå i redox-, udfældnings-, sorptions-, og komplekseringsprocesser.

18.2.2 Redox og methylering

Under aerobe forhold findes arsen som arsenat (AsV), under reducerede forhold som arsenit (AsIII) og under stærkt reducerede forhold kan arsen optræde som arsin (As-III). Ved typiske jord-pH værdier forekommer arsenat som H_2AsO_4^- (op til pH 7) og som HAsO_4^{2-} (pH 7-11,5). Arsenit forekommer som H_3AsO_3 op til pH 9. I figur 18.2 er givet en skematisk oversigt over arsen specier som funktion af Eh og pH.

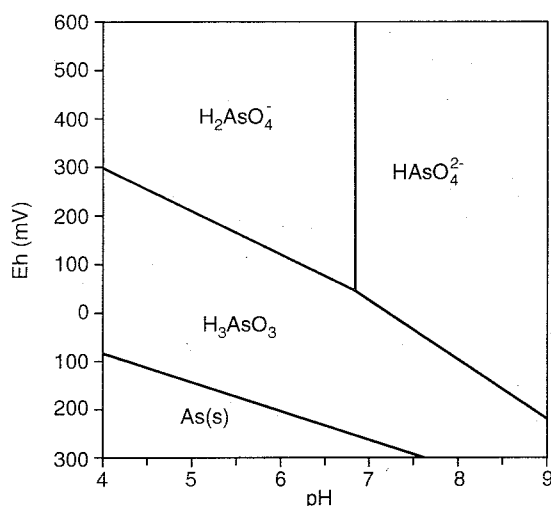
I reducerede miljøer kan mikroorganismer methylere As(III)-forbindelser til organiske arsen-forbindelser. Methyleringen giver anledning til dannelse af først og fremmest monomethylarson syre $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ og dimethylarsin syre $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, cacodyl syre, der også kan findes i miljøet tilført som pesticider. Disse forbindelser kan yderligere reduceres og methyleres til flygtige arsin As(-III) forbindelser^{2,12}.

18.2.3 Udfældning

Opløseligheden af de uorganiske arsen forbindelser kan være kontrolleret af salte af arsenit og arsenater. I tabel 18.3 er angivet opløselighedsprodukter for arsen som arsenater.

Tabel 18.3 Udfældning af arsen, udvalgte opløselighedsprodukter for arsenater ved ionstyrke 0 og 25°C. Efter Sillén & Martell¹⁷.

Ligevægt	Opløselighedsprodukt log K_{so}
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	-18,17
$\text{FeAsO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-}$	-20,24
$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	-28,72



Figur 18.2

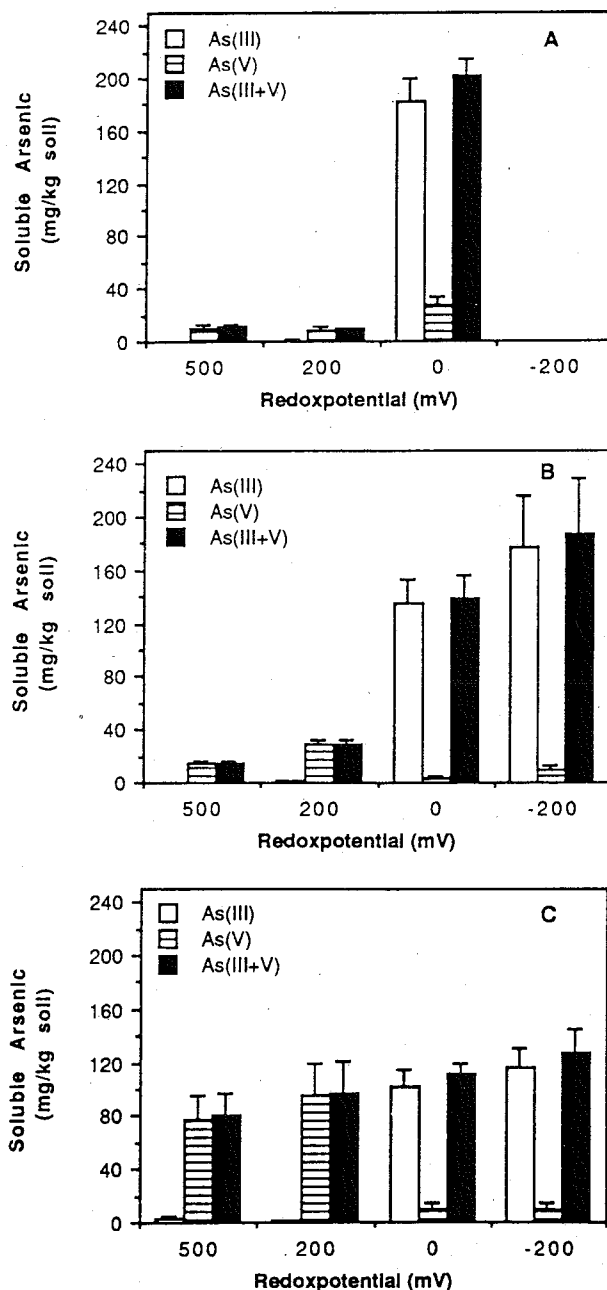
Eh-pH diagram for arsen i vandig opløsning. Aktiviteten af arsen er 10^{-4} M. Efter Masscheleyn et al.¹⁹

Vurderingen af arsen's opløselighed ud fra de angivne opløselighedsprodukter er forbundet med stor usikkerhed pga. få oplysninger og manglende kritisk evaluering af de termodynamiske data der ligger til grund for opløselighedsprodukterne¹⁸. Under oxiderede forhold er ferriarsenat FeAsO_4 og andre jernmineraller typisk styrende for arsens opløselighed, men $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ og $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ vil også kunne være betydende^{12,19,20}.

Generelt er As(III) mere opløselig end As(V), dvs. arsens opløselighed er større under reducerede forhold end under oxiderede forhold^{19,10}. I overvågningsprogrammet for danske grundvandsreservoirer rapporteres opløseligheden af arsen som værende 4-10 gange større under reducerede forhold end under oxiderede forhold¹³.

Den øgede opløselighed under reducerede forhold er illustreret ved forsøg af Masscheleyn et al.¹⁹. Forsøgene blev udført med en jord indeholdende 555 mg As kg^{-1} og et jord/væske forhold på 1/6. I figur 18.3 er vist opløseligheden af As(III) og As(V) under forskellige pH- og redoxforhold.

Det ses, at ved lave pH-værdier er opløseligheden væsentligt højere under reducerede forhold end under oxiderede forhold, og at As(III) er den dominerende opløste specie under reducerede forhold. Ved pH 8 er As(III) den dominerende specie under reducerede forhold, men opløseligheden er ikke væsentlig lavere under oxiderede forhold end under reducerede forhold. Den



Figur 18.3

Fordelelsen af opløste arsen specier efter 24 døgners ekvibrering under kontrollerede redox og pH forhold. (A) pH 5,0 (E_h -200 mV kunne ikke opretholdes under disse pH forhold), (B) Naturligt pH: 5,2 for 500 mV, 6,7 for 200 mV, 7,0 for 0 mV og 7,2 for -200 mV, (C) pH 8,0. Opløseligheden er angivet som mængde af jordens arsen koncentration. Masscheley et al.¹⁹

øgede opløselighed under oxiderede forhold ved høje pH sammenlignet med lave pH skyldes sandsynligvis pH-afhængig sorption af As(V). Den faldende protonering af oxider på jorden ved stigende pH bevirker en forskydning af sorptionslignevægten mod mere opløst As(V).

18.2.4 Sorption

Arsen optræder overvejende som anioner, og er derfor ikke styret af sorption som de kationiske metaller. De relativt få undersøgelser, som findes af arsens

sorption i jord, viser, at sorptionen af arsen er svær at kvantificere, og desuden er det vanskeligt at adskille udfældningsprocesser mellem arsenater og kationer på overfladen af jord, fordi disse overflader er fyldt op med blandt andet calcium og jern.

Oxyanioner sorberes specifikt af metalkomponenter som bærer positiv ladning.

Ler og jernoxider er ofte refereret som vigtige komponenter i arsen sorption. Flere undersøgelser har vist, at i jord med samme tekstur sorberes arsen kraftigst i jord med det højeste reaktive jern, aluminium og mangan indhold (både naturligt og tilført)¹². Jernoxider og -hydroxider sorberer As kraftigt og tilskrives den største rolle i tilbageholdelsen af arsen under aerobe forhold. Vigtigheden af oxider som komponenter i arsen sorption bekræftes af undersøgelser af forurenede jordprofiler. Disse undersøgelser viste, at organisk stoffer og mangan-, jern-, og aluminium-oxider bidrager til akkumulering af As i profilen¹⁵.

Branson & Patrick¹¹ studerede speciering og fordeling af arsen mellem sediment og væske. Bindningen af arsen i sedimentet var overvejende relateret til jern-forbindelser. Udfra forsøg med sediment suspensioner beregnes følgende fordelingskoefficienter mellem sediment og væske under oxiderede forhold (500 mV) på 1875 L kg⁻¹ (pH 5,0), 500 L kg⁻¹ (pH 6,5) og 83 L kg⁻¹ (pH 8,0). Under reducerede forhold (-150 mV) var fordelingskoefficienterne 31 L kg⁻¹ (pH 5,0), 23 L kg⁻¹ (pH 6,5) og 577 L kg⁻¹ (pH 8,0).

Udover, at pH ændrer jordens sorptionsegenskaber har pH også direkte indflydelse på protolysen af arsenat og arsenit²¹. Arsenat blev fundet at sorbere kraftigst ved pH 4, hvor H₂AsO₄⁻ er den dominerende specie. De samme undersøgelser viste, at arsenit sorberede maksimalt ved pH 7 som H₃AsO₃²¹.

Sorptionen afhænger desuden af oxidationstrinnet. Generelt sorberer oxider As(V) kraftigere til jern- og mangan-oxider end As(III)^{2,12}.

Sammenhængen mellem pH og arsenat og arsenits sorption er således et komplekst sammenspil mellem jordens sorptionsegenskaber og protolysen af arsenat og arsenit.

Typisk forekommende anioner i det terrestriske miljø som Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ og HPO₄²⁻ kan virke konkurrerende overfor arsen sorption. Ordnet efter faldende konkurrenceevne overfor As(V) sorption: H₂PO₄⁻ > SO₄²⁻ > CO₃²⁻ og for As(III): H₂PO₄⁻ > F⁻ > SO₄²⁻ > CO₃²⁻. Dihydrogenfosfat (H₂PO₄⁻) evne til at mindske sorptionen af arsen i jorden skyldes den strukturelle lighed mellem disse ioner¹².

18.2.5 Kompleksring

I litteraturen findes stort set ingen oplysninger om dannelse af arsen-komplekser. Kompleksring er antageligt ikke en særlig betydningsfuld proces for

arsen i det terrestriske miljø, fordi arsen som gennemgået tidligere optræder som oxyanioner og derfor ikke har stor affinitet for dannelse af komplekser. Huang¹⁰ rapporterer undersøgelser som viste ubetydelig effekt af chlorid,

nitrat og sulfat på sorptionen af arsen når disse var til stede i koncentrationer typiske for det terrestriske miljø.

I afsnit 18.1, figur 18.1 er vist resultatet af MINTEQ-beregninger på sammensætningen af arsen i jordvæske, perkolatforurennet grundvand og slaggeperkolat. Beregningerne omfatter kun uorganiske specier. Arsen er vist som 100% frie ioner, hvilket i dette tilfælde betyder 100% som ukompleksede arsenat-ioner. Ved beregninger er antaget oxiderede forhold, men som det fremgår af den foregående diskussion ville en del af arsenen i perkolaterne være på arsenit form. Beregningerne viser, at i jordvæske og perkolatforurennet grundvand findes ca. 50% den opløste arsen på $H_2AsO_4^{2-}$ -form og ca. 50% på $HAsO_4^{2-}$ -form. I slaggeperkolatet, hvor pH er væsentligt højere optræder arsen udelukkende som $HAsO_4^{2-}$.

18.2.6 Mobilitet

I tabel 18.4 er betydningen af de ovenfor beskrevne processer vurderet i relation til 3 forskellige miljøer.

Tabel 18.4 Betydningen af de involverede processer for arsen i forskellige miljøer.

Proces	Grundvand	Jord	Affaldsperkolat
Kompleksering	-	-	-
Redoxprocesser	+	+	-
Sorption	+	+	+
Udfældning	- (red. forhold) + (ox. forhold: Ca, Fe)	-	+ (red. forhold: sulfider) + (ox. forhold: Ca, Fe)

Redoxprocesser er af betydning for arsen i de nævnte miljøer. I relation til både grundvand og affaldsperkolater vil der kunne optræde reducerende miljøer som vil forårsage reduktion af arsenat til arsenit. Arsen's forekomst som disse oxyanioner i det terrestriske miljø bevirker at arsen har andre udfældnings- og sorptionsegenskaber end de fleste andre tungmetaller der optræder som divalente kationer.

Under oxiderede forhold vil arsen findes som arsenat, og opløseligheden styres af udfældnings- og sorptionsprocesser. I miljøer med relativt høje arsenat-, jern-, mangan- og calcium-koncentrationer kan jern-, mangan- og calcium-mineraler være styrende for opløseligheden. For alle koncentrationsniveauer af arsenat vil sorption til jord og akvifermateriale være af betydning. Jordens og akvifermateriale's indhold af jern-, mangan- og aluminium-oxider er sandsynligvis det vigtigste for arsenats sorption. Herudover spiller pH og konkurrerende ioner en væsentlig betydning for sorptionen, der er aftagende for stigende pH. Det er vanskeligt at kvantificere fordelingen af arsen mellem fast og opløst fase på det foreliggende litteraturgrundlag og pga. arsen's komplicerede jord- og vandkemi. For oxiderede forhold findes nogle få fordelingskoefficienter for arsen mellem sediment og væske. Disse antager værdier mellem 80-1900 $L\ kg^{-1}$ for pH 5-8, med den største værdi for pH 5.

Under reducerede forhold som anaerobe akviferer samt affaldsperkoler findes arsen primært som arsenit, og vil i pH-intervallet 4-9 optræde som H_3AsO_3 . Sekundært optræder arsen som methylerede As(III)-forbindelser. Arsenit er relativt mobilt da det er mere opløseligt end arsenat, og udfældninger vil næppe være styrende for opløseligheden af arsenit. Dog vil arsenit fælde som sulfider i reducerede sulfidholdige miljøer. For alle koncentrationeniveauer af arsenit vil sorption til jord og kvifermateriale være af betydning. Generelt sorberer arsenit mindre end arsenat. For reducerede forhold findes nogle få fordelingskoefficienter mellem sediment og væske. Disse ligger i niveauet 20-600 L kg⁻¹.

Sammenfattende er reducerede forhold problematiske i relation til arsens mobilitet i miljøet, fordi arsen er mere opløseligt under reducerede forhold, og reducerede arsen-forbindelser er de mest toksiske.

18.3 Bly

18.3.1 Generelt om bly

Bly (Pb) er et toksisk tungmetal som gennemsnitligt indtages i en mængde på maksimalt 1/3 af den tilladelige mængde på 50 µg Pb pr. kg legemsvægt pr. uge. Drikkevand skønnes alene at bidrage med 10-30% af den aktuelle indtagelse, og en forøgelse af drikkevandets blyindhold kan derfor vise sig at være kritisk for særligt udsatte befolkningsgrupper. Småbørns orale indtag af blyforurenede jord udgør en særlig problemstilling.

Elementært bly er blødt og har et relativt lavt smeltepunkt (327°C), hvilket har gjort det til et særdeles anvendeligt metal gennem de sidste mange århundreder f.eks. som tag- og rørmateriale. I nyere tid har de primære anvendelser været bly-syre akkumulatorer og som additiver i benzin og maling. I forhold til indholdet i det terrestriske miljø er det atmosfærisk nedfald og udslip i forbindelse med industrielle forureninger som er af betydning. Specielt kulfyrede kraftværker bidrager til emissionen af bly. Vidensniveauet for bly er højt og inkluderer danske undersøgelser vedrørende bly's opførsel i det terrestriske miljø, men der mangler et bredt erfaringsgrundlag til brug for konkrete vurderinger.

Koncentrationsværdier for bly i terrestriske miljøer er samlet i tabel 18.5

Det fremgår af tabel 18.5, at kvifermateriale og jord typisk indeholder 10-20 mg Pb kg⁻¹. På ældre metalgenvindingspladser (skrotpladser) kan findes op til 26000 mg Pb kg⁻¹ i topjord som har været udsat for udtømmning af blyholdigt syre ved ophugning af akkumulatorer²².

Bly optræder som Pb²⁺ i det terrestriske miljø, hvor det kan indgå i sorptions-, udfældnings- og komplekseringsprocesser.

18.3.2 Udfældning

Udfældningsreaktioner er meget betydningsfulde for bly i det terrestriske miljø. Bly kan udfælde som sulfider, carbonater, sulfater, hydroxider og klorpyromorfit. Udvalgte opløselighedsprodukter er angivet i tabel 18.6

Tabel 18.5 Efter Alloway², Christensen et al.⁷, DGU^{23,13}, Nielsen & Christensen²⁴, Hjelmar⁹, Miljøstyrelsen^{25,22}, Tjell & Hovmand²⁶ og Århus Amt²⁷.

Prøver	Pb koncentration	
	Niveau	Typisk værdi
Fast fase	mg Pb kg ⁻¹	mg Pb kg ⁻¹
Akvifermateriale	1-60	10
Jord	5-100	20
Pb-forurennet jord	20-26000	300
Væsker	µg Pb L ⁻¹	µg Pb L ⁻¹
Grundvand	0,1-50	1
Jordvæske	0,1-200	1
Slagge-/affaldsperkolat	1-5000	500

Tabel 18.6 Udfældning af bly, udvalgte opløselighedsprodukter ved 25°C og ionstyrke 0. Efter Smith og Martell³.

Ligevægt	Opløselighedsprodukt log K _{so}
$\text{PbCO}_3 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	- 13,13
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	- 43,53
$\text{PbHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	- 11,43
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \rightleftharpoons 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{Cl}^-$	- 80,4 ^a
$\text{PbS} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	- 27,5
$\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	- 7,79

a: Anført i Nielsen & Christensen²⁴.

I anaerobe sulfidholdige miljøer som lossepladsperkolater vil selv lave koncentrationer af sulfid fælde bly som PbS, og opløseligheden af Pb²⁺ vil være ubetydelig. I aerobe miljøer som overfladejorde kan bly potentielt findes som carbonater, fosfater og hydroxider. Gennem studier af bly's kemi i jord nåede Santillan-Medrano & Jurinak²⁸ frem til, at de opløste bly-koncentrationer sandsynligvis er kontrolleret af bly-mineraler som indeholder PO₄³⁻. Christensen & Nielsen²⁴ viste, at bly's opløselighed i væsentlighed er begrænset af Pb₅(PO₄)₃Cl. Med typiske fosfatkoncentrationer i niveauet 10⁻⁹ - 10⁻⁷ mg PO₄-P L⁻¹ vil Pb²⁺ koncentrationen næppe overstige 10 µg Pb L⁻¹. Ved høje pH-værdier (> 7,5) kan opløseligheden af bly være styret af hydroxider og carbonater.

18.3.3 Sorption

Sorption af bly til jord vil være afhængig af pH samt jordens indhold af jern-, og mangan-oxider, lerminerale og organisk stof. Herudover er sorptionen påvirket af konkurrerende kationer som calcium og magnesium i opløsning²⁹.

Bly tilbageholdes kraftigt i jord, hvilket skyldes både udfældning og sorption. Da udfældning er væsentlig for opløseligheden af bly kan det forventes, at sorption og udfældning er vanskelige at adskille som processer. Dette er antageligt også årsagen til, at der i litteraturen ikke findes etablerede sammenhænge mellem bly fordelingskoefficienter (K_d 'er) og jordparametre. Christensen & Nielsen²⁴ undersøgte bly's sorption i en sur sandjord ved pH 5,5 og fandt en fordelingskoefficient (K_d) i størrelsen 400 L kg^{-1} . I forhold til metaller som cadmium, nikkel og zink, der er systematisk undersøgt for en lang række jorde med forskellige pH værdier er dette en relativ høj K_d -værdi for pH 5.5. Ved brug af rapporterede K_d -værdier skal man være opmærksom på, at pga. bly's lave opløselighed i jord og grundvand, kan værdierne være fremkommet under påvirkning af udfældning, og er således ikke sande K_d -værdier.

18.3.4 Kompleksring

Bly komplekserer med uorganiske ligander som chlorid og carbonat samt med organiske ligander. I tabel 18.7 er anført stabilitetskonstanter for udvalgte komplekser.

Tabel 18.7 Kompleksring af bly, udvalgte stabilitetskonstanter ved 25°C og ionstyrke 0. Efter Smith og Martell³.

Ligevægt	$\log K_c$
$\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PbOH}^+$	6,3
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_2^\circ$	10,9
$\text{Pb}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_3^-$	13,9
$\text{Pb}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{PbHCO}_3^+$	7,20 ^a
$\text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCO}_3^\circ$	1,90 ^a
$\text{Pb}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{PbNO}_3^+$	1,17
$\text{Pb}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbHPO}_4^\circ$	3,1
$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$	2,75
$\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}^+$	1,59
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_2^\circ$	1,8

a: Fouillac og Chriaud³⁰.

Undersøgelser beskrevet i litteraturen (f.eks. Schnitzer & Hansen³¹) dokumenterer, at bly særdeles villigt danner komplekser med organisk stof. I forhold til de øvrige metaller behandlet i dette kapitel er det kun kobber og nikkel som i litteraturen har stabilitetskonstanter for organiske komplekser på lignende eller højere niveau. Organisk stof kan således kompleksere bly, men det er uvist i hvilket omfang denne viden kan anvendes til kvantificering af organisk bly-kompleksring.

MINTEQ-beregninger på opløst bly i jordvæske, perkolatforurennet grundvand og slaggeperkolat er vist i figur 18.1 i afsnit 18.1. I jordvæske udgør Pb^{2+} ca. 20%, i perkolatforurennet grundvand kun 6% og i slaggeperkolat kun en ubetydelig fraktion af den totalt opløste koncentration. I alle 3 væsker udgør carbonatkomplekser langt den overvejende del af det komplekserede

bly. Endvidere kan bly-sulfat og -chloridkomplekser bidrage væsentligt til bly-kompleksring i miljøer, hvor SO_4^{2-} og Cl^- optræder i høje koncentrationer. Således fandt Christensen et al.⁷ ved beregninger der kun omfattede uorganiske specier, at bly-chlorid komplekser udgjorde op til 40% af det opløste bly i affaldsperkolat.

18.3.5 Mobilitet

Mobiliteten af bly i det terrestriske miljø er eksemplificeret i tabel 18.8, hvor betydningen af komplekserings-, redox-, sorptions- og udfældningsprocesser er vurderet for bly i 3 forskellige miljøer.

Tabel 18.8 Betydningen af de involverede processer for bly i forskellige miljøer.

Proces	Grundvand	Jord	Affaldsperkolat
Kompleksring	+ (carbonat)	+ (carbonat)	+ (org., carbonat, chlorid, sulfat)
Redoxprocesser	-	-	-
Sorption	+	+	+
Udfældning	+ (carbonat)	- (fosfat, carbonat)	+ (sulfid, carbonat, hydroxid)

I tilfælde af bly i grundvandszonen vil mobiliteten af bly sandsynligvis være begrænset af udfældninger. I grundvandsmagasiner med lavt pH (under 6) kan man forestille sig, at den styrende proces vil være sorption. Mobiliteten af bly i jord vil i næsten alle tilfælde være styret af udfældning pga. jordens indhold af fosfat. Under forhold hvor jorden tilføres væsker med et væsentligt indhold af uorganiske eller organiske ligander skal den øgede bly opløselighed som følge af kompleksring inddrages. På grund af bly's lave opløselighed vil det i langt de fleste tilfælde ikke være muligt at vurdere transporten af bly udfra pH - K_d relationer og simple relative hastighedsbetragtninger. Vurderingen må baseres på viden i de enkelte tilfælde og gerne suppleres med målinger af fordelingen af bly mellem fast og opløst fase.

Kemien i affaldsperkolat er kompliceret, og med undtagelse af redox kan alle anførte processer være involverede. I tilfælde af, at perkolatet er anaerobt og sulfidholdigt vil opløseligheden af bly være stærkt begrænset, og selv en høj koncentration af ligander vil ikke give anledning til bly koncentrationer i væskefasen af betydning. Sorption vil også tilbageholde bly og såfremt der findes bly i den aerobe del af perkolatfanen vil koncentrationen i væskefasen udover sorption kunne være styret af carbonat- og fosfatudfældninger.

18.4 Cadmium

18.4.1 Generelt om cadmium

Cadmium (Cd) er et særdeles toksisk tungmetal for mennesker og de fleste andre organismer. Det gennemsnitlige humane indtag af cadmium udgør 15-75% af det anbefalede maksimale indtag på $60-70 \mu\text{g Cd (person)}^{-1} (\text{dag})^{-1(32)}$. Cadmium-indtaget er således tæt på den anbefalede maksimale grænse, og udsatte befolkningsgrupper indtager sandsynligvis cadmium i mængder over den anbefalede maksimale grænse. Cadmium er derfor i forhold til menneskets sundhed det af tungmetallerne som generelt er mest kritisk. I Danmark

stammer mere end 80% af det gennemsnitlige indtag på $25 \mu\text{g Cd (person)}^{-1} (\text{dag})^{-1}$ fra fødevarer, hvis cadmium-indhold stammer fra landbrugsarealer. Dette er sandsynligvis årsagen til, at det generelle vidensniveau om cadmium er højt, og specifik viden om cadmium's opførsel i landbrugsjord under danske forhold findes i et rimeligt omfang.

Cadmium tilføres det terrestriske miljø via atmosfærisk deposition, udbringning af handelsgødning, jordbrugskalk, slam og anden organisk gødning. Herudover anvendes cadmium i overfladebehandlinger og i aftagende grad i farvepigmenter. I de senere år er forbruget af cadmium i Ni-Cd batterier steget kraftigt, således, at det i 1990 udgjorde mere end 60% af det samlede danske cadmium-forbrug, og der ventes en fortsat stigning i forbruget på ca. 20% årligt²⁵.

Cadmium indgår i det terrestriske miljø som divalent cadmium, og påvirkes ikke direkte af ændringer i redoxforhold. Kemisk set har cadmium mange lighedspunkter med zink, og de optræder sammen i miljøet, men typisk forekommer zink i koncentrationer der er 100 til 1000 gange højere end cadmium koncentrationen. Koncentrationsniveauer for cadmium i faste faser og væskefaser med relation til det terrestriske miljø er opsummeret i tabel 18.9 Heraf fremgår det, at baggrundskoncentrationerne af cadmium i jord er omkring $0,2 \text{ mg Cd kg}^{-1}$.

Tabel 18.9 Cadmium-koncentrationer i det terrestriske miljø. Efter Alloway², Christensen³³, Christensen et al.⁷, DGU^{23,13}, Hjelmar⁹, Tjell & Hovmand²⁶ og Århus Amt²⁷.

Prøver	Cd koncentration	
	Niveau	Typisk værdi
Fast fase	mg Cd kg^{-1}	mg Cd kg^{-1}
Uforurenet jord og sediment	0,003-0,9	0,2
Fosfatgødning og spildevands-slam	1-20	5
Cd-forurenet jord	0,5-20	2
Væsker	$\mu\text{g Cd L}^{-1}$	$\mu\text{g Cd L}^{-1}$
Grundvand	0,007-1,5	0,10
Jordvæske	0,1-10	0,5
Slagge-/affaldsperkolat	0,1-400	5

Vandigt cadmium findes som Cd^{2+} og kan i det terrestriske miljø indgå i udfældnings-, sorptions- og komplekseringsprocesser.

18.4.2 Udfældning

I det terrestriske miljø vurderes opløseligheden af cadmium at kunne styres af sulfider, carbonater, fosfater og hydroxider. Opløselighedsprodukter for disse mineraler er angivet i tabel 18.10

Tabel 18.10 Udfældning af cadmium, udvalgte opløselighedsprodukter ved 25°C og ionstyrke 0. Fra Smith & Martell³, Santillan-Medrano & Jurinak²⁸.

Ligevægt	Opløselighedsprodukt log K_{so}
$Cd(OH)_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2OH^-$	- 14,35
$CdCO_3 \rightleftharpoons Cd^{2+} + CO_3^{2-}$	- 13,74 ^a
$Cd_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Cd^{2+} + 2PO_4^{3-}$	- 38,1
$CdS \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$	- 27,0

a: Varierende konstanter i litteraturen. K_{so} bestemt til $10^{-12,8}$ af Holm et al.³⁴

I anaerobe sulfidholdige miljøer som lossepladsparker vil selv lave koncentrationer af sulfid fælde cadmium, og opløseligheden af Cd^{2+} vil næppe være målbar. I aerobe miljøer som overfladejorder kan cadmium potentielt findes som carbonater og fosfater. Ved pH under 8 vil fordelingen af cadmium i jorden dog typisk være styret udelukkende af sorption (se 18.4.3). Holm et al.³⁵ fandt, at jordkoncentrationen af cadmium skulle overstige 10 mg kg^{-1} før udfældning af $CdCO_3$ blev sandsynlig i en jord med pH 7,6. I jorde med lavere pH (og dermed lavere carbonatkoncentration) vil koncentrationen af cadmium i jorden skulle være betydelig større, for at være styret af cadmium-carbonats opløselighed.

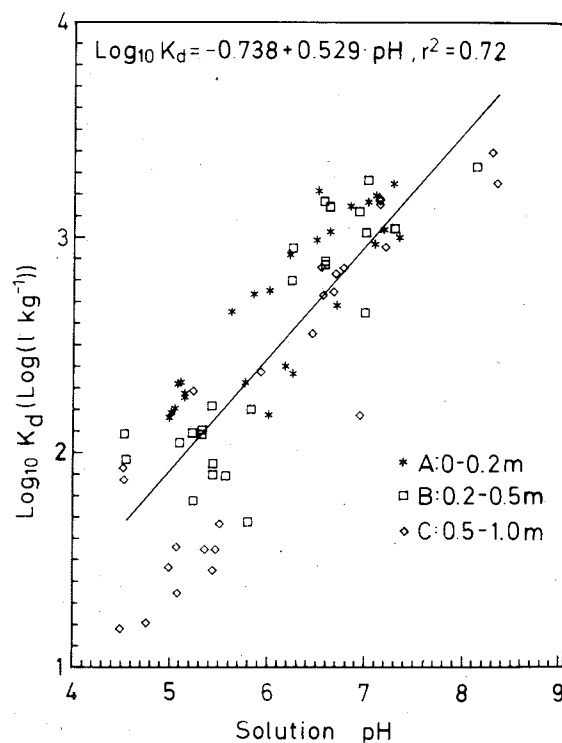
I grundvand er det øjensynligt kun kalkrige akviferer hvor udfældning vil kunne være styrende for opløseligheden af metallerne, og det er her carbonater kan være relevante.

Hydroxider kan kun have betydning ved meget høje pH-værdier. Ved f.eks. pH 10 er opløseligheden af cadmium stadig omkring $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Forhold med meget høje pH-værdier kan findes i perkolater fra restprodukter fra røggasrensning.

18.4.3 Sorption

Sorption er den mest betydningsfulde proces for cadmium's opførsel i jord og grundvand. Sorption er behandlet generelt i kapitel 8, hvor der ses flere eksempler med cadmium, da cadmium sorption i danske jorde har været genstand for detaljerede undersøgelser. Den styrende parameter for cadmium's sorption i jord er pH og pH kan forklare 72% af den variation i $Cd K_d$ som Christensen³⁶ fandt for 63 danske landbrugsjorde. Cadmium-koncentrationen blev holdt realistiske lave i eksperimenterne, på jorden i området fra $0,04$ til $1,1 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ (sammenholdes med værdierne i tabel 18.9). Logaritmen til $Cd K_d$ -værdierne som funktion af pH er vist i figur 18.4³⁶, hvoraf det fremgår, at $Cd K_d$ -værdierne varierer fra 15 til 2450 L kg^{-1} , og en stigning i pH på én enhed medfører en stigning i $Cd K_d$ med en faktor 3.

Tilsvarende blev der ved korrelation af cadmium's K_d -værdier ($2-1770 \text{ L kg}^{-1}$) med pH (4,9-8,9) i 18 sandede akvifermaterialer opnået en korrelationskoefficient (r^2) på $0,94$ ³⁷.



Figur 18.4

Cd's logK_d som funktion af pH (10⁻³ M CaCl₂) for 63 jordprøver fra 3 dybder; A: 0-0,2 m, B: 0,2-0,5 m, C: 0,5-1 m. Fra Christensen³⁶.

Udover pH har koncentrationen af kationer i opløsning betydning for Cd K_d'er. Christensen³⁸ fandt, at en øgning i calcium koncentrationen fra 10⁻³ til 10⁻² M bevirkede en reduktion i K_d med en faktor 3 for cadmium. Monovalente kationer havde ingen væsentlig betydning i denne sammenhæng. Christensen³⁹ viste endvidere, at andre metaller kan influere på sorptionen af cadmium, men at dette kun vil have betydning for zink, der kemisk set ligner cadmium, og som typisk optræder i 100 til 1000 gange højere koncentrationer end cadmium i det terrestriske miljø.

I forhold til at estimere K_d'er for cadmium fremgår det ovenfor, at pH er den væsentligste parameter og derfor må kendes. Selv mindre afvigelser i pH kan give betydelige forskelle i K_d værdier for cadmium i overjord. Større variationer i koncentrationen af de divalente kationer calcium og magnesium kan også have en mindre indflydelse på K_d.

Et estimat af K_d'er for cadmium med pH som eneste afhængige variabel vil tilfredsstillende hovedparten af alle praktiske behov for at kende den tilhørende væskekoncentrationer til en kendt jordkoncentration af cadmium. I ligning 18.4.1 er anført regressionsudtryk baseret på 38 jorder fra Anderson og Christensen⁴⁰, der kan benyttes i tilfælde hvor cadmium's fordeling i jorden vurderes at være styret af sorption alene. Regressionen er baseret på 38 jorder med pH-værdier fra 5,5 til 7,5 og gav en korrelationskoefficient r² på 0,78.

$$\log K_d = 0,64 \cdot \text{pH} - 1,53$$

18.1

Undersøgelsen viste, at estimatet kun blev forbedret i mindre grad ved at inkludere øvrige (f.eks. organisk stof) jordkarakteristika ud over pH.

I ligning 18.2 er anført et regressionsudtryk til estimation af Cd K_d -værdier i danske akvifermaterialer³⁷. Udtrykket er baseret på 18 akvifermaterialer med pH-værdier fra 4,9 til 8,9.

$$\log K_d = 0,67 \cdot \text{pH} - 2,74 \quad 18.2$$

Denne model kunne forklare omkring 94% af variationen i $\log K_d$, og da regressionen kun blev forbedret ubetydeligt ved inkludering af flere parametre er modellen med pH alene som eneste afhængige variabel mest anvendelig. Sammenlignet med K_d -værdierne estimeret for overjord (ligning 18.1) er K_d -værdierne 10 gange lavere i akvifermaterialerne ved samme pH.

Det bemærkes, at ovennævnte ligninger kun kan benyttes til overslagsberegninger idet faktisk målte K_d -værdier ved samme pH-værdi kan variere en faktor 2-3.

18.4.4 Kompleksring

Cadmium kompleksere med uorganiske ligander som chlorid og carbonat samt med organiske ligander. I tabel 18.11 er anført stabilitetskonstanter for udvalgte komplekser. Der findes stabilitetskonstanter for langt de fleste uorganiske cadmium-komplekser, men på baggrund af variationen i konstanterne fra litteraturen vurderes det, at usikkerheden kan være betydelig for flere af disse.

Organisk stofs evne til at kompleksere metaller generelt, og herunder også cadmium er hovedsageligt baseret på undersøgelser af organisk stof ekstraheret fra jord eller opkoncentreret fra grundvand. Disse undersøgelser viser, at opløst organisk stof kan fungere som ligander i kompleksring af cadmium, men det er uvist i hvilket omfang denne viden kan anvendes til kvantificering af organisk cadmium-kompleksring i forureningssammenhæng. Saar og Weber⁴¹ bestemte konditionelle stabilitetskonstanter ($\log K_c$ angivet i mol L⁻¹) i niveauet 3,2 til 4,6 i pH-intervallet 4 til 8. Det organiske stof var fulvussyre fra grundvand og jord, og i overensstemmelse med andre undersøgelser målt øget kompleksring ved stigende pH.

I afsnit 18.1 er vist resultatet af MINTEQ-beregninger på den relative sammensætning af cadmium i jordvæske, perkolatforurenede grundvand og slaggeperkolat (figur 18.1). Beregningerne omfatter kun uorganiske specier. I jordvæske optræder cadmium overvejende som frie divalente Cd²⁺-ioner,

mens cadmium-chlorid og -carbonatkomplekser er dominerende i perkolaterne med høje saltkoncentrationer og højere pH-værdier. I perkolaterne udgør de frie divalente ioner kun henholdsvis 36 og 6% af den totalt opløste cadmium-koncentration, disse beregninger er i overensstemmelse med resultater i litteraturen: Holm et al.³⁴ og Lun & Christensen⁴² fandt, at op til 99% af det opløste cadmium i perkolater fra lossepladser og industriaffaldsdeponer kunne være kompleksere med både uorganiske og organiske ligander. Uorganisk kompleksring af cadmium skyldes først og fremmest chlorid, der i forureningssammenhænge ofte forekommer i koncentrationer (over 500 mg Cl L⁻¹) som giver anledning til en betydelig cadmiumkompleksring. Lun &

Christensen⁴² og Holm et al.³⁴ karakteriserede de uorganiske cadmium komplekser i flere perkolater med resin og dialyse metoder, og fandt at uorganiske komplekser er relative labile, dvs. kan redistribueres til Cd²⁺ ioner. Derimod viste en del af det organisk bundne cadmium sig at være relativt stabilt, defineret som manglende evne til at redistribueres. Bolton & Evans⁴³ udførte specieringsberegninger med GEOCHEM på 4 lossepladsperkolater og fandt, at 38% af det opløste cadmium var komplekseret med organiske ligander og 32% med uorganiske ligander. Beregningerne med organiske ligander blev udført ved at anvende en konditionel stabilitetskonstant for Cd-fulvus komplekser og antage, at 50% af det opløste organiske stof var fulvus.

Tabel 18.11 Kompleksring af cadmium, udvalgte stabilitetskonstanter ved 25°C og ionstyrke 0. Efter Smith og Martell³.

Ligevægt	logK _c
$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CdOH}^+$	3,9
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2^0$	7,7
$\text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CdCO}_3^0$	4,35 ^a
$\text{Cd}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CdHCO}_3^+$	2,00 ^a
$\text{Cd}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$	2,55
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4,56
$\text{Cd}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	5,90
$\text{Cd}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{CdNO}_3^+$	0,5
$\text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CdSO}_4^0$	2,46
$\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+$	1,98
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_2^0$	2,6
$\text{Cd}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_3^-$	2,4

a: Fouillac og Chriaud³⁰.

18.4.5 Mobilitet

Vurderingen af cadmium's mobilitet i aktuelle sager må basere sig på en sammenholdningen af målte koncentrationer og videnen om de styrende processer udfældning, sorption og kompleksring. I tabel 18.12 er betydningen af de enkelte processer vurderet for forskellige miljøer.

Tabel 18.12 Betydningen af de involverede processer for cadmium i forskellige miljøer.

Proces	Grundvand	Jord	Affaldsperkolat
Kompleksring	+ (carbonat)	-	+ (org., chlorid, carbonat)
Redoxprocesser	-	-	-
Sorption	+	+	+
Udfældning	?+ (carbonat)	-	+ (sulfid, carbonat)

Litteraturen om tungmetallers opførsel i akviferer er meget sparsom, hvilket selvfølgelig hænger sammen med tungmetallers kraftige tilbageholdelse i overjord og at der derfor kun findes få rapporterede tilfælde af forurening med tungmetaller i akviferer. I tilfælde af cadmium i grundvandszonen vil mobiliteten af cadmium være styret af sorption som lig overjord kan vurderes ud fra pH - K_d relationer. Disse relationer antyder, at den relative hastighed af cadmium i forhold til vand kun vil overstige 1% ved pH-værdier under 6. I kalkmagasiner vil opløseligheden af cadmium sandsynligvis være begrænset af carbonatudfældninger.

Mobiliteten af cadmium i jord vil i næsten alle tilfælde være styret af sorption. Under forhold hvor jorden tilføres væsker med et væsentligt indhold af uorganiske eller organiske ligander skal den øgede cadmium opløselighed som følge af kompleksering vurderes. I langt de fleste tilfælde vil transporten af cadmium kunne estimeres ud fra pH - K_d relationer og simple relative hastighedsbetragtninger.

Kemien i lossepladsperkolat er kompliceret og alle anførte processer i tabel 18.12 vil kunne være involverede. I tilfælde af, at perkolatet er anaerobt og sulfidholdigt vil opløseligheden af cadmium være stærkt begrænset og selv en kraftig kompleksering vil ikke give anledning til opløste cadmium koncentrationer af betydning. Sorption vil også tilbageholde cadmium fra lossepladsen og såfremt der findes cadmium i den aerobe del af perkolatfanen vil den opløste koncentration af cadmium udover sorption kunne være styret af carbonat eller andre udfældninger.

18.5 Kobber

18.5.1 Generelt om kobber

Kobber (Cu) er et af de vigtigste essentielle grundstoffer for både mennesker og planter og kun toksisk i høje koncentrationer. Voksne mennesker indtager normalt 1 - 5 mg Cu pr. dag².

Tabel 18.13 Kobber-koncentrationer i det terrestriske miljø. Efter Alloway², Christensen³³, Christensen et al.⁷, DGU²³, Hjelmar⁹, Lund & Fobian¹⁵, Miljøstyrelsen²² og Århus Amt²⁷.

Prøver	Cu koncentration	
	Niveau	Typisk værdi
Fast fase	mg Cu kg ⁻¹	mg Cu kg ⁻¹
Uforurenet jord og sediment	2-60	10
Spildevandsslam	84-17000	800
Cu-forurenet jord	50-12000	1500
Væsker	µg Cu L ⁻¹	µg Cu L ⁻¹
Grundvand	0,08-50	1
Jordvæske	0,5-100	2
Slagge-/affaldsperkolat	10-10000	100

I forureningsammenhænge træffes kobber typisk i forbindelse med træimpregneringsindustri og desuden ved metalstøberier og metalforarbejdningsindustrier. Kobber afgives til drikkevand pga. brug af kobberrør. Desuden anvendes kobber i mange former for elektrisk og elektronisk udstyr, lægemidler samt pesticider. Kobber tilføres landbrugsjord ved udbringning af gødning og spildevandsslam.

Koncentrationsniveauer for kobber i det terrestriske miljø er samlet i tabel 18.13.

Det ses af tabellen, at jord typisk indeholder ca. 10 mg Cu kg⁻¹. I kobberforurenet jord på gamle træimpregneringsgrunde findes op til 12000 mg Cu kg⁻¹⁽¹⁵⁾ og på gamle kabelafbrændingslokaliteter på metalgenvindingspladser er målt op til 22000 mg Cu kg⁻¹ i overjord²².

18.5.2 Redox

I terrestriske miljøer kan kobber optræde i oxidationstrinnene I og II. Cu(I) er meget ustabil i vand og derfor kun relevant som uopløseligt Cu₂S under kraftigt reducerede forhold.

18.5.3 Udfældning

I miljømæssige sammenhæng er oxider, hydroxider og carbonater de relevante udfældningsprodukter for Cu²⁺ under aerobe forhold. Under anerobe sulfidproducerende forhold kan udfældning af CuS foregå. I tabel 18.14 er anført udvalgte opløselighedsprodukter.

Tabel 18.14 Udfældning af Cu²⁺ og Cu⁺, udvalgte opløselighedsprodukter ved 25°C og ionstyrke 0. Efter Smith & Martell³.

Ligevægt	Opløselighedsprodukt logK _{so}
$\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	- 19,32
$\text{CuCO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	- 9,63
$\text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-}$	- 48,5
$\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	- 36,1

I anerobe sulfidholdige miljøer som lossepladsperkolater vil selv lave koncentrationer af sulfid fælde Cu²⁺ samt Cu⁺ i den udstrækning dette findes. Under aerobe forhold er kobber-hydroxid mindre opløseligt end f.eks. cadmium-, nikkel- og zink-hydroxider. Det vil sige, at kobber i højere grad end de fleste andre tungmetaller vil udfælde ved relativt høje pH. Opløseligheden af Cu²⁺ er i størrelsesordenen < 5 µg L⁻¹ i ligevægt med Cu(OH)₂ ved pH 8, således, at kobber ved denne pH-værdi potentielt kan være kontrolleret af kobberhydroxider. I litteraturen findes herudover nævnt mindre velkarakteriserede kobber-oxider og jern-mineraler som potentielt styrende for kobber-opløseligheden i jord².

18.5.4 Sorption

Sorption er en betydningsfuld proces for kobber's fordeling og tilbageholdelse i jord. Sorptionen er pH afhængig⁵² tilskrives primært organisk stof og

jern/mangan-oxider^{2,53}. De fleste rapporterede undersøgelser af kobber's sorption i jord er udført ved høje ikke miljørelevante koncentrationer af kobber, og kan således ikke bruges til en kvantificering af kobber's sorption. McLaren et al.⁵⁴ undersøgte kobber's sorption ved relevante koncentrationer (væskekonzentrationer < 200 µg Cu L⁻¹) i jorder med pH 5,1-6,5. For dette lave pH-område sås relativt høje Cu K_d-værdier i størrelsesordenen 1000 L kg⁻¹. I et studie af Msaky & Calvet⁵² fandtes stigende K_d-værdier i niveauet 10-500 L kg⁻¹ for stigende pH-værdier i niveauet 4,0-5,5.

18.5.5 Kompleksring

Kobber danner både uorganiske og organiske komplekser med flere ligander. Af uorganiske ligander er det specielt sulfat, chlorid, hydroxid og carbonat. I tabel 18.15 er angivet udvalgte stabilitetskonstanter for Cu²⁺.

Tabel 18.15 Kompleksring af Cu²⁺, udvalgte stabilitetskonstanter ved 25°C og ionstyrke 0. Efter Smith & Martell³.

Ligevægt	logK _c
Cu ²⁺ + OH ⁻ ⇌ CuOH ⁺	6,3
Cu ²⁺ + 2OH ⁻ ⇌ Cu(OH) ₂	12,8 ^a
Cu ²⁺ + 3OH ⁻ ⇌ Cu(OH) ₃ ⁻	14,5
Cu ²⁺ + CO ₃ ²⁻ ⇌ CuCO ₃ ⁰	6,75
Cu ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻ ⇌ Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	9,92
Cu ²⁺ + NH ₃ ⇌ CuNH ₃ ²⁺	4,04
Cu ²⁺ + 2NH ₃ ⇌ Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	7,47
Cu ²⁺ + 3NH ₃ ⇌ Cu(NH ₃) ₃ ²⁺	10,27
Cu ²⁺ + NO ₃ ⁻ ⇌ CuNO ₃ ⁺	0,5
Cu ²⁺ + HPO ₄ ²⁻ ⇌ CuHPO ₄	3,3 ^a
Cu ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ CuSO ₄ ⁰	2,36
Cu ²⁺ + Cl ⁻ ⇌ CuCl ⁺	0,40

a: ionstyrke 1,0 M

Undersøgelser beskrevet i litteraturen (f.eks. Schnitzer & Hansen³¹) dokumenterer, at kobber kompleksere villigt med organisk stof. I forhold til de øvrige metaller behandlet i dette kapitel er det kun nikkel og bly der har stabilitetskonstanter for fulvus-komplekser i sammen størrelsesorden som kobber. Det har dog ikke været muligt at finde stabilitetskonstanter bestemt i uoprensede miljørelevante væsker.

MINTEQ-beregninger på opløst kobber i jordvæske, perkolatforurennet grundvand og slaggeperkolat er vist i figur 18.1. I jordvæske udgør frie Cu²⁺-ioner ca. 35 %, i perkolatforurennet grundvand kun 14 % og i slaggeperkolat kun en ubetydelig fraktion af den totalt opløste koncentration. I alle tre væsker udgør hydroxy- og carbonatkomplekser langt den overvejende del af det komplekserede kobber, hvilket giver kobber mange ligheder med bly for så vidt angår kompleksring.

GEOCHEM-beregninger⁴⁴ viser, at kun en mindre del (2 - 19%) af det opløste kobber i jordvæsker er frie Cu^{2+} -ioner. Størstedelen af det opløste kobber findes som fulvuskomplekser, og en mindre del som uorganiske CuCO_3^0 -komplekser. Disse beregninger indikerer, at kobber typisk vil være kompleksret i endnu større grad end hvad der er vist udfra MINTEQ-beregningerne i figur 18.1, og at organiske kobber-komplekser ikke kan negligeres i jordvæsker og affaldsperkolater med høje koncentrationer af opløst organisk stof. Christensen et al.⁷ viste ved GEOCHEM-beregninger, at udover de omtalte hydroxy- og carbonatkomplekser, at kobber-ammoniumkomplekser kunne udgøre op til 25% af opløst kobber i affaldsperkolat i overensstemmelse med de høje stabilitetskonstanter anført i tabel 18.15 for disse komplekser.

18.5.6 Mobilitet

I tabel 18.16 er betydningen af de enkelte processer for kobber's mobilitet i forskellige miljøer angivet.

Tabel 18.16 Betydningen af de involverede processer for kobber i forskellige miljøer.

Proces	Grundvand	Jord	Affaldsperkolat
Kompleksring	+ (hydroxy, carbonat)	+ (hydroxy, carbonat, org.)	+ (hydroxy, carbonat, ammonium, org.)
Redoxprocesser	? +	-	? +
Sorption	+	+	+
Udfældning	+ (hydroxid, carbonat)	-	+ (sulfid, hydroxid, carbonat)

Kobber angives typisk som et af de mindst mobile tungmetaller i det terrestriske miljø. Den kraftige tilbageholdelse skyldes både udfældnings- og sorptionsprocesser. På den anden side indgår kobber villigt i komplekseringsprocesser, hvilket tyder på at kobber kan mobiliseres i miljøer, hvor der er potentielle ligander tilstede.

Under aerobe forhold vil kobber tilbageholdes kraftigt ved sorption og under forhold med høje pH-værdier, som f.eks. i kalkkviferer og perkolater fra affaldsstoffer, vil kobber opløseligheden kunne kontrolleres af kobber-carbonater og -hydroxider. Kobber danner villigt organiske komplekser, hvilket vil være af betydning i alle miljøer, hvor der findes høje koncentrationer af opløst organisk stof, men antageligt også i jordvæsker med kun moderate koncentrationer af opløst organisk stof. I affaldsperkolat vil opløseligheden af kobber være ubetydelige i tilfælde hvor sulfid er til stede.

18.6 Krom

18.6.1 Generelt om krom

Krom (Cr) er et essentielt tungmetal for mennesker, men kan give anledning til allergiske reaktioner i højere koncentrationer. Hexavalent krom er endvidere klassificeret som kræftfremkaldende. Det typiske indtag er mindre end 0,2 mg pr. dag for en voksen².

Krom's spredning i miljøet skyldes først og fremmest afbrænding af fossile brændstoffer samt industriel anvendelse. Krom anvendes i rustfrit stål, andre legeringer og pigmenter samt ved galvanisering, garvning og træbeskyttelse.

Videnniveauet for krom vurderes at være relativt højt også mht. opførsel i det terrestriske miljø. Dog har det kun i meget begrænset omfang været muligt at finde undersøgelser med danske erfaringer indenfor krom's jord- og vandkemi.

I tabel 18.17 er samlet krom-koncentrationsniveauer med relation til jord og grundvand.

Tabel 18.17 Krom-koncentrationer i det terrestriske miljø. Efter Alloway², Christensen et al.⁷, DGU²³, Hjelmar⁹, Richard & Bourg⁴⁵, Tjell & Hovmand²⁶ og Århus Amt²⁷.

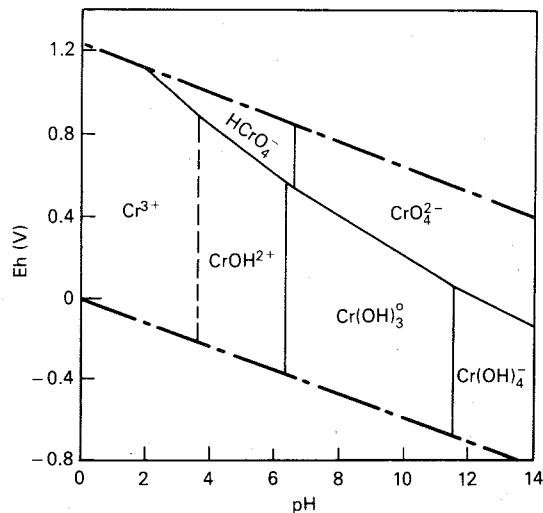
Prøver	Cr koncentration	
	Niveau	Typisk værdi
Fast fase	mg Cr kg ⁻¹	mg Cr kg ⁻¹
Uforurenet jord og sediment	1-100	15
Spildevandsslam	25-1300	100
Cr-forurenet jord	25-3400	300
Væsker	µg Cr L ⁻¹	µg Cr L ⁻¹
Grundvand	0,1-5	0,4
Jordvæske	0,1-10	0,5
Slagge-/affaldsperkolat	1-1500	10

Af tabel 18.17 ses, at baggrundskoncentrationen af krom i jord typisk er 15 mg Cr kg⁻¹, mens forurenet jord kan indeholde op til flere tusinde mg Cr kg⁻¹ jord. Lund & Fobian¹⁵ målte op til 3400 mg Cr kg⁻¹ i topjorden på en gammel træimprægneringsplads.

Krom optræder i flere kemiske former (specier) i det terrestriske miljø, hvor det indgår i redox-, udfældnings- og sorptionsprocesser.

18.6.2 Redox

Krom findes i flere oxidationstrin, men de mest stabile og almindeligt forekomne oxidationstrin er III og VI. De kemiske specier Cr(III) og Cr(VI) har meget forskellige kemiske egenskaber, og dermed også forskellig opførsel i jord. Cr(VI) optræder i det terrestriske miljø som oxyanionen kromat og er derfor mere mobil end Cr(III). Desuden er Cr(VI) anset for at være den mest toksiske form af krom. I figur 18.5⁴⁶ er optegnet et Eh-pH stabilitetsdiagram for en vandig opløsning af krom.



Figur 18.5

Stabilitetsdiagram (Eh-pH) for krom i vandig opløsning. Fra Rai et al.⁴⁶

Af stabilitetsdiagrammet ses, at Cr(VI) er et kraftigt oxidationsmiddel, og kun forekommer under stærkt oxiderede forhold. I pH-området fra 4 og op efter, forekommer Cr(VI) primært som HCrO₄⁻ indtil pH 6 og som CrO₄²⁻ ved pH over 6.

Cr(III) anses for at være den mest stabile form af krom og optræder som hydrolyseret (komplekseret med OH⁻ ioner) ved pH værdier over 4. Oxidation af Cr(III) til Cr(VI) forløber kun svagt under tilstedeværelse af opløst ilt, men er til gengæld effektiv med MnO₂ som oxidationsmiddel. Reducerede forhold med Fe(II) og organisk stof som reduktionsmidler favoriserer reduktionen af Cr(VI) til Cr(III)⁴⁵.

18.6.3 Udfældning

I tabel 18.18 er vist opløselighedsproduktet for Cr(OH)₃.

Tabel 18.18 Udfældning af Cr(III). Opløselighedsproduktet er angivet ved 25°C og ionstyrke 0,1 M. Efter Smith & Martell³.

Ligevægt	Opløselighedsprodukt log K _{so}
$\text{Cr(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-29,8

I terrestriske miljøer er det specielt Cr(III) fældning som Cr(OH)₃ der har betydning som begrænsende for Krom's opløselighed.

Cr(VI) optræder som nævnt som anion og fælder derfor med kationer. I følge Rai et al.⁴⁶ vil Cr(VI) findes i opløsning under de fleste miljømæssige forhold med udfældning af BaCrO₄ som den eneste undtagelse. BaCrO₄ har et opløselighedsprodukt på 10^{-9,67} ved 25°C og ionstyrke 0³.

18.6.4 Sorption

Sorption af Cr(VI) som kromat er afhængig af pH, typen af lerminerale i jorden og koncentrationen af konkurrerende anioner. Kromat sorberer til hydroxylgrupper på jern- og aluminiumoxider i jorden, og sorberer derfor i stigende grad til jorden ved faldende pH, fordi hydroxylgrupperne protoneres⁴⁵. Puls et al.⁴⁷ bestemte meget lave Cr-K_d-værdier i niveauet 1-8 L kg⁻¹ i 2 jorder samt 2 akvifermaterialer med de laveste værdier for akvifer-materialerne.

Andre anioner kan konkurrere med kromat om sorptionsites. Undersøgelser viser, at andre anioner som specielt fosfat, men også sulfat, carbonat, nitrat og chlorid totalt kunne inhibere sorptionen af kromat i jord⁴⁵.

18.6.5 Kompleksring

Cr(VI) forekommer som kromat og danner derfor ikke komplekser.

Cr(III) danner villigt komplekser med både uorganiske og organiske ligander. En vurdering⁴⁶ af betydningen af OH⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ og CO₃²⁻ i miljøet viste, at kun OH⁻ havde væsentlig betydning som ligand for Cr(III).

I tabel 18.19 er anført stabilitetskonstanter for Cr(III)-hydroxykomplekser.

Tabel 18.19 Kompleksring af Cr(III), udvalgte stabilitetskonstanter ved 20°C. Efter Smith & Martell³.

Ligevægt	log K _c
$\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+}$	9,41 ^a
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+$	17,3 ^b

a: ionstyrke 0,5 M. b: ionstyrke 0,1 M.

MINTEQ-beregningerne på Cr(III)'s speciering i jordvæske, perkolatforurenede grundvand og slaggeperkolat viser at Cr(III) findes næsten udelukkende som krom-hydroxykomplekser i alle 3 miljøer.

18.6.6 Mobilitet

Mobiliteten af krom i det terrestiske miljø er eksemplificeret i tabel 18.20, hvor betydningen af komplekserings-, redox-, sorptions- og udfældningsprocesser er vurderet for krom i 3 miljøer.

En omfattende feltundersøgelse af krom's opførsel i jord og grundvand under krom-forurenende virksomheder viste⁴⁷, at reduktion af Cr(VI) til Cr(III) og efterfølgende udfældning som (Fe, Cr)(OH)₃ i den umættede zone lige under terræn var den primære tilbageholdelsesmekanisme. Mobiliteten af krom er således stærkt afhængig af redoxforholdene. Under oxiderede forhold (specielt med MnO₂ til stede) optræder krom som mobilt Cr(VI) og under reducerede forhold udfælder Cr(III) som Cr(OH)₃. I forhold til overjord beskriver Losi et al.⁴⁸ et udvaskningsforsøg udført i urtepoter med jord (pH 7-8) tilført organisk gødning. Vand tilsat kromat blev tilsat jorden og både total krom og Cr(VI) målt i drænvandet fra urtepotterne. Målingerne dokumenterede en meget begrænset tilbageholdelse af Cr(VI), og at næsten alt krom i drænvandet fandtes som Cr(VI). Undersøgelsen viste, at Cr(VI) blev reduceret i

væsentligt omfang til Cr(III), men at dette blev tilbageholdt som dels sorberet Cr(III) og dels udfældet Cr(OH)₃. Således observeredes ofte (f.eks. Kent et al., 1991 vandring af krom som Cr(VI) i akviferer under oxiderede forhold. Det organiske stof fra gødningen var kun i meget begrænset omfang i stand til at kompleksere Cr(III).

Tabel 18.20 Betydningen af de involverede processer for krom i forskellige miljøer.

Proces	Grundvand	Jord	Affaldsperkolat
Kompleksering	+ (Cr(III)-hydroxy)	+ (Cr(III)-hydroxy) - Cr(VI)	+ (Cr(III) org., hydroxy)
Redoxprocesser	-	+	-
Sorption	+	+	+
Udfældning	+ (Cr(III)-hydroxid)	? + (Cr(III)-hydroxid)	+ (Cr(III)-hydroxid)

I affaldsperkolat er det sandsynligt, at såfremt Cr(VI) er til stede vil det reduceres af organisk stof til Cr(III) som igen vil fælde som hydroxid. Dog skal medtages den forøgede opløselighed som følge af kompleksering med OH⁻ og organisk stof. En laboratorieundersøgelse viste, at opløst fulvul kunne kompleksere Cr(III) og forhindre udfældning af Cr(OH)₃ op til pH-værdier omkring 7,5.

18.7 Kviksølv

18.7.1 Generelt om kviksølv

Kviksølv (Hg) vides ikke at indgå i nogen essentiel biologisk funktion og regnes for at være blandt de mest toksiske tungmetaller.

Kviksølv spredes i det terrestriske miljø via industrielle processer og afbrænding af kul og olie. Tidligere har kviksølv været anvendt i landbruget til bejdsning af korn og anvendtes desuden i maling, termometre og andet medicinsk udstyr samt i tandplomber.

Koncentrationsniveauer af kviksølv i terrestriske miljøer er samlet i tabel 18.21.

Kviksølv adskiller sig fra de øvrige tungmetaller ved at være reaktivt og flygtigt, når det findes som elementært Hg⁰. I det terrestriske miljø kan kviksølv optræde i flere forskellige kemiske specier alt afhængigt af redoxforhold.

18.7.2 Redox og methylering

De mere almindelige oxidationstrin for kviksølv er 0, I og II, men det er kun oxidationstrinene 0 og II som skønnes vigtige i det terrestriske miljø². I aerobe vandige miljøer optræder kviksølv som Hg²⁺, hvor det særdeles villigt danner komplekser.

Tabel 18.21 Kviksølv-koncentrationer i det terrestriske miljø. Efter Alloway², Christensen et al.⁷, DGU²³, Hjelmar⁹, Miljøstyrelsen⁴⁹, Nelson & Campbell⁵⁰ og Århus Amt²⁷.

Prøver	Hg koncentration	
	Niveau	Typisk værdi
Fast fase	mg Hg kg ⁻¹	mg Hg kg ⁻¹
Uforurennet jord og sediment	0,010-0,400	0,08
Spildevandsslam	0,1-50	5
Hg-forurennet jord	1-50	5
Væsker	µg Hg L ⁻¹	µg Hg L ⁻¹
Grundvand	0,003-0,05	0,005
Jordvæske	0,01-1 ^a	0,1 ^a
Slagge-/affaldsperkolat	0,05-160	5

a: Ingen direkte målinger er tilgængelige og angivelsen er derfor baseret på et skøn

Hg²⁺ kan methyleres til methylkviksølv gennem biologiske og antageligt også gennem abiotiske processer. Det vides, at både aerobe og anaerobe bakterier kan methylere kviksølv til Hg(CH₃)₂, men processerne er sandsynligvis mest udpræget under reducerede forhold. Analoge reaktioner kan foregå med andre organiske grupper. Både Hg⁰ og Hg(CH₃)₂ er flygtige stoffer, hvilket kan have væsentlig betydning i vurderingen af kviksølv's opførsel i det terrestriske miljø.

18.7.3 Udfældning

Kviksølv kan udfældes som Hg²⁺ primært i form af sulfider. I forhold til de øvrige tungmetaller er kviksølv meget reaktivt og kan undergå reaktioner selv som udfældede mineraler. F.eks. kan redoxpotentialet have stor betydning for stabiliteten af faste faser af kviksølv. Adriano¹ nævner undersøgelser, hvor uopløseligt HgS fældet under reducerede forhold kunne omdannes til HgSO₄ under oxiderende forhold, og at HgSO₄ herefter kunne undergå methylering. I tabel 18.22 er anført opløselighedsproduktet for HgS.

Tabel 18.22 Udfældning af kviksølv ved 25°C og ionstyrke 0³.

Ligevægt	Opløselighedsprodukt log K _{so}
HgS ⇌ Hg ²⁺ + S ²⁻	- 52,7

Det ses af tabellen, at opløselighedsproduktet for HgS er meget lavt, således, at i sulfidholdige miljøer som lossepladsperkolater vil selv lave koncentrationer af sulfid fælde kviksølv, og Hg²⁺ koncentrationen vil næppe være målbar.

18.7.4 Sorption

Kviksølv i form af Hg²⁺ sorberer kraftigt til jord og andre overflader. Sorptionen menes specielt at være relateret til jordens indhold af organisk stof, men vil også være afhængig af pH og redoxforhold på en sådan måde, at sorptionen af kviksølv mindskes ved stigende pH^{1,2,50}. Vurderingen af

kviksølv sorption i jord kompliceres af, at Hg^{2+} komplekserer kraftigt og derfor næppe findes som frie divalente ioner i det terrestriske miljø. Det er måske også årsagen til, at ikke har været muligt i litteraturen at finde fordelingskoefficienter for kviksølv i jord.

18.7.5 Kompleksring

Kompleksring er som nævnt af stor betydning for Hg^{2+} fordeling i det terrestriske miljø. Kviksølv komplekserer med uorganiske ligander som OH^- og Cl^- samt med organiske ligander. I tabel 18.23 er anført stabilitetskonstanter for udvalgte komplekser.

Tabel 18.23 Kompleksring af kviksølv, udvalgte stabilitetskonstanter ved 25°C og ionstyrke 0. Efter Smith & Martell³.

Ligevægt	log K_c
$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HgOH}^+$	10,6
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2^0$	21,8
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$	6,74 ^a
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2^0$	13,22 ^a
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_3^-$	14,1 ^a
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	15,1 ^a

a) ionstyrke 0,5 M.

Kviksølv optræder næppe som frie Hg^{2+} -ioner i det terrestriske miljø. Hahne & Kroontje⁵¹ viste, at for pH-værdier under 4 findes Hg^{2+} primært som HgOH^+ , og for $\text{pH} > 4$, er $\text{Hg}(\text{OH})_2$ komplekset dominerende.

MINTEQ-beregninger på opløst Hg^{2+} i jordvæske, perkolatforurenede grundvand og slaggeperkolat er vist i figur 18.1. I jordvæske og perkolatforurenede grundvand optræder kviksølv primært som chloridkomplekser, men i jordvæske er hydroxidkomplekser også af væsentlig betydning. I slaggeperkolat som er karakteristisk ved relativt højt pH findes kviksølv udelukkende som hydroxy- og klorhydroxykomplekser.

18.7.6 Mobilitet

Betydningen af de involverede processer for mobiliteten af kviksølv i forskellige miljøer er eksemplificeret i tabel 18.24, hvor betydningen af komplekserings-, redox- og metylerings-, sorptions- og udfældningsprocesser er vurderet for kviksølv i 3 forskellige miljøer.

I tilfælde af, at kviksølv optræder i grundvandszonen vil mobiliteten af kviksølv sandsynligvis være styret af sorptionsprocesser. Tilstedeværelsen af selv meget lave niveauer af sulfid vil kunne kontrollere opløseligheden af kviksølv gennem udfældning.

Tabel 18.24 Betydningen af de involverede processer for kviksølv i forskellige miljøer.

Proces	Grundvand	Jord	Affaldsperkolat
Kompleksring	+	+	+
Redoxprocesser og methylering	-	+	+
Sorption	+	+	+
Udfældning	+ (sulfid)	-	+ (sulfid)

Mobiliteten af kviksølv i jord vil i næsten alle tilfælde være styret af sorption og kompleksring. Under typiske pH-forhold og koncentrationsniveauer af chlorid vil opløst Hg^{2+} findes som kompleksret. Der foreligger ikke simple hastighedsrelationer som kan anvendes i vurderingen af kviksølv's mobilitet.

I anaerobe sulfidholdige miljøer som lossepladsperkolater vil den opløste koncentration af kviksølv være lav som følge af udfældninger med sulfider.

I alle vurderinger af kviksølv's mobilitet i det terrestriske miljø er det desuden nødvendigt at medtage, at fordampning af kviksølv i form af Hg^0 og methylerede forbindelser kan have væsentlig betydning.

18.8 Nikkel

18.8.1 Generelt om nikkel

Nikkel (Ni) vides at være et essentielt grundstof for mange planter og dyr, og vurderes også at være essentielt for mennesker, dog uden at dets præcise funktion kendes². Sandsynligvis behøves nikkel kun i meget lave koncentrationer, og virker toksisk i høje koncentrationer. Mangel på nikkel er usandsynlig, idet det gennemsnitlige indtag er 200 - 300 μg Ni pr. dag, hvilket er langt højere end det indtag der giver mangelsymptoner².

Nikkel er genstand for aktuel interesse specielt pga. et stadigt stigende omfang af nikkelallergi. I forhold til det terrestriske miljø er der fokus på indholdet af nikkel i drikkevand, da forhøjede koncentrationer i drikkevand giver en lavere tærskel for nikkelallergi. Den aktuelle interesse for nikkel vurderes også at påvirke videnniveauet for nikkel, idet der i den kommende tid forventes at foreligge flere undersøgelser indenfor nikkel's opførsel i det terrestriske miljø.

Generelle kilder til nikkel i det terrestriske miljø er emissioner fra afbrænding af olie. Nikkel anvendes først og fremmest i stålproduktion og ved fremstilling af andre legeringer. Desuden indgår nikkel i overfladebehandlinger, akkumulatører, elektroniske komponenter m.v.

Udvalgte koncentrationsniveauer for nikkel i det terrestriske miljø er samlet i tabel 18.25

Tabel 18.25 Nikkel-koncentrationer i det terrestriske miljø. Efter Alloway², Christensen et al.⁷, DGU²³, Hjelmar⁹, Tjell & Hovmand²⁶ og Århus Amt²⁷.

Prøver	Ni koncentration	
	Niveau	Typisk værdi
Fast fase	mg Ni kg ⁻¹	mg Ni kg ⁻¹
Uforurenet jord og sediment	0,1-50	7
Spildevandsslam	15-900	40
Ni-forurenet jord	25-5000	200
Væsker	µg Ni L ⁻¹	µg Ni L ⁻¹
Grundvand	0,1-50	1
Jordvæske	0,1-100	2
Slagge-/affaldsperkolat	1-13000	50

Vandigt nikkel findes som Ni²⁺, og kan i det terrestriske miljø indgå i sorptions-, udfældnings- og komplekseringsprocesser.

18.8.2 Udfældning

Opløseligheden af nikkel i terrestriske miljøer kan potentielt styres af sulfider, carbonater og hydroxider. Opløselighedsprodukterne for disse er angivet i tabel 18.26.

Tabel 18.26 Udfældning af nikkel, udvalgte opløselighedsprodukter ved 25 °C og ionstyrke 0. Efter Smith & Martell³.

Ligevægt	Opløselighedsprodukt log K _{so}
Ni(OH) ₂ ⇌ Ni ²⁺ + 2OH ⁻	- 15,2
NiCO ₃ ⇌ Ni ²⁺ + CO ₃ ²⁻	- 6,87
NiS ⇌ Ni ²⁺ + S ²⁻	- 26,6

I anaerobe sulfidholdige miljøer som lossepladsperkoler vil sulfid fælde nikkel, og opløseligheden af Ni²⁺ derfor meget lav. I aerobe miljøer med høje pH-værdier kan nikkel potentielt findes som carbonater og hydroxider. Dog er nikkel-carbonater mere opløselige end carbonater af flere af de øvrige metaller som f.eks. cadmium.

18.8.3 Sorption

Sorption er en vigtig proces for Ni, og vil typisk være styrende for nikkel's fordeling i jord og grundvand. Anderson & Christensen⁴⁰ viste, at pH var den dominerende faktor for størrelsen af nikkel's K_d-værdier i 38 danske jorde. pH kunne forklare 86% af den fundne variation i K_d. I forhold til at estimere K_d'er for Ni i jord er det for alle praktiske forhold tilstrækkeligt at kende pH.

I ligning 18.3 er anført regressionsudtryk fra Anderson & Christensen⁴⁰, der kan benyttes i tilfælde hvor nikkel's fordeling i jorden vurderes at være styret

af sorption alene. Regressionsudtrykket er baseret på 38 jorder med pH-værdier fra 5,5 til 7,5, og gav en korrelationskoefficient, r^2 , på 0,77.

$$\log K_d = 0,60 \cdot \text{pH} - 1,59 \quad 18.3$$

Tilsvarende blev der ved korrelation af nikkel's K_d -værdier ($6-7250 \text{ L kg}^{-1}$ med pH (4,9-8,9) i 18 danske akvifermaterialer opnået en korrelationskoefficient, r^2 , på 0,93. I ligning 18.4 er vist et regressionsudtryk til estimation af K_d -værdier i danske akvifermaterialer³⁷.

$$\log K_d = 0,72 \cdot \text{pH} - 3,03 \quad 18.4$$

Denne model kunne forklare omkring 93% af variationen i $\log K_d$, og da regressionen kun blev forbedret med omkring 2% ved inkludering af flere parametre er modellen med pH alene som eneste afhængige variabel mest anvendelig. Sammenlignet med K_d -værdierne estimeret for overjord (18.3) er K_d -værdierne 4 gange lavere i akvifermaterialer ved samme pH.

18.8.4 Kompleksring

Nikkel komplekserer med uorganiske ligander som chlorid og carbonat samt med organiske ligander. I tabel 18.27 er anført stabilitetskonstanter for udvalgte komplekser.

Undersøgelser i litteraturen tyder på, at nikkel, kobber og bly komplekserer særdeles villigt med organisk stof (f.eks. Schnitzer & Hansen³¹). Det har dog ikke været muligt at finde stabilitetskonstanter for nikkel-kompleksring med organisk stof fra uoprensede miljørelevante væsker/perkolater.

Tabel 18.27 Kompleksring af nikkel, udvalgte stabilitetskonstanter ved 25°C og ionstyrke 0. Efter Smith & Martell³.

Ligevægt	$\log K_c$
$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOH}^+$	4,1
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$	8
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_3^-$	11
$\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NiNH}_3^{2+}$	2,72
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4,89
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	6,55
$\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	7,67
$\text{Ni}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NiNO}_3^+$	0,4
$\text{Ni}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{NiHCO}_3^+$	2,22
$\text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NiCO}_3^0$	4,83
$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4$	2,32

a: Fouillac & Criaud³⁰.

Resultatet af MINTEQ-beregninger på den relative sammensætning af nikkel-specier i jordvæske, perkolatforurennet grundvand og slaggeperkolat er vist i

figur 18.1. Beregningerne omfatter som tidligere nævnt kun uorganiske specier. I jordvæske optræder nikkel som 40% frie Ni^{2+} -ioner og den komplekserede del stort set udelukkende af nikkel-carbonatkomplekser. I perkolaterne udgør frie Ni^{2+} -ioner kun henholdsvis 14 og 0% af den totalt opløste nikkel-koncentration, og som i jordvæske udgør carbonatkomplekser langt den overvejende del af det komplekserede nikkel i perkolaterne.

Christensen et al.⁷ beregnede ved GEOCHEM computersimuleringer, at mere end 90% af den opløste nikkel fandtes som Ni^{2+} når der blev taget hensyn til den uorganiske kompleksering i lossepladsperkolat. Denne forskel fra MINTEQ-beregningerne skyldes, at GEOCHEM ikke tager højde for carbonatkomplekser. Bolton & Evans⁴³ udførte specieringsberegninger med GEOCHEM på 4 lossepladsperkolater og fandt, at 68% af det opløste Nikkel var komplekseret med organiske ligander og intet med uorganiske ligander. Beregningerne med organiske ligander blev udført ved at antage, at 50% af det opløste organiske stof var fulvud og at en stabilitetskonstant fra litteraturen kunne anvendes. Disse beregninger antyder, at nikkel's kompleksering med organisk stof ikke kan negligeres i matricer med relativt høje koncentrationer af opløst organisk stof.

18.8.5 Mobilitet

Mobiliteten af nikkel i det terrestriske miljø er eksemplificeret i tabel 18.28, hvor betydningen af komplekserings-, sorptions- og udfældningsprocesser er vurderet for nikkel i 3 forskellige miljøer.

Tabel 18.28 Betydningen af de involverede processer for nikkel i forskellige miljøer.

Proces	Grundvand	Jord	Affaldsperkolat
Kompleksering	+ (carbonat)	+ (carbonat)	+ (org., carbonat)
Redoxprocesser	-	-	-
Sorption	+	+	+
Udfældning	+ (hydroxid, ? carbonat)	-	+ (sulfid, hydroxid, carbonat)

Under forhold, hvor nikkel findes i grundvandszonen vil mobiliteten af nikkel være styret af sorption som lig overjord kan vurderes udfra pH - K_d relationer. I kalkmagasiner vil opløseligheden af nikkel i nogle tilfælde være kontrolleret af hydroxid-udfældninger.

Mobiliteten af nikkel i jord vil i næsten alle tilfælde være styret af sorption. Under forhold hvor jorden tilføres væsker med et væsentligt indhold af organiske ligander skal den øgede nikkel opløselighed som følge af kompleksering vurderes. I langt de fleste tilfælde vil transporten af nikkel kunne estimeres udfra pH - K_d relationer og simple relative hastighedsbetragtninger.

I tilfælde af, at nikkel optræder i anaerobt og sulfidholdigt perkolat vil opløseligheden af nikkel være begrænset, men kompleksering med organiske stof vil ikke give anledning til opløste nikkel koncentrationer af betydning.

Sorption vil også tilbageholde nikkel fra lossepladsen og såfremt der findes nikkel i den aerobe del af perkolatfanen vil den opløste koncentration af nikkel udover sorption kunne være styret af carbonat- eller hydroxidudfældninger.

18.9 Zink

18.9.1 Generelt om zink

Zink (Zn) er et essentielt metal som kun er toksisk overfor mennesker ved indtag i særdeles høje koncentrationer. Det anbefalede indtag for voksne ligger på 15 mg Zn pr. dag. Vidensniveauet om zink i det terrestriske miljø er generelt højt, ikke mindst pga. forskning indenfor planters behov for zink, og zinks toksitet overfor planter. Desuden findes en del specifik viden om zink's opførsel i relevante koncentrationer i jord.

Årsagerne til spredning og akkumulering af zink i miljøet er flere, men skyldes overordnet de mange anvendelser af zink. Zink anvendes f.eks. ved overfladebehandling af metal og i forskellige legeringer. Zink tilføres landbrugsjord via atmosfærisk deposition, udbringning af handelsgødning, jordbrugskalk, pesticider, slam og anden organisk gødning.

Koncentrationsniveauer af zink i terrestriske miljøer er samlet i tabel 18.29. Af tabellen ses, at baggrundskoncentrationen kan variere betydeligt med aflejringens type, men 30 mg Zn kg⁻¹ er angivet som en typisk baggrundskoncentration for overjord.

Tabel 18.29 Zink-koncentrationer i det terrestriske miljø. Efter Alloway², Christensen et al.⁷, DGU²³, Hjelmars⁹, Tjell & Hovmand²⁶ og Århus Amt²⁷.

Prøver	Zn koncentration	
	Niveau	Typisk værdi
Fast fase	mg Zn kg ⁻¹	mg Zn kg ⁻¹
Uforurenet jord og sediment	10-300	30
Spildevandsslam	50-1500	500
Zn-forurenet jord	100-10000	500
Væsker	µg Zn L ⁻¹	µg Zn L ⁻¹
Grundvand	5-300	15
Jordvæske	20-500	50
Slagge-/affaldsperkolat	30-1000000	100

Kemisk set har zink mange lighedspunkter med cadmium, og de optræder sammen i miljøet, men typisk forekommer zink i 100 til 1000 gange højere koncentrationer end cadmium.

Vandigt zink findes som Zn²⁺ og kan i det terrestriske miljø indgå i sorptions-, udfældnings- og komplekseringsprocesser.

18.9.2 Udfældning

Opløseligheden af zink i terrestriske miljøer kan potentielt styres af sulfider, carbonater, fosfater og hydroxider. Opløselighedsprodukter for disse er angivet i tabel 18.30.

Tabel 18.30 Udfældning af zink, udvalgte opløselighedsprodukter ved 25°C og ionstyrke 0. Fra Smith & Martell³.

Ligevægt	Opløselighedsprodukt log K_{so}
$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$	- 15,5
$ZnCO_3 \rightleftharpoons Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	- 10,0
$Zn_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Zn^{2+} + 2PO_4^{3-}$	- 35,3
$ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$	- 24,7

I anaerobe sulfidholdige miljøer som lossepladsperskolater vil opløseligheden af Zn^{2+} være styret af sulfider. I aerobe miljøer som overfladejorde kan zink potentielt findes som carbonater, fosfater og hydroxider, men ved pH-værdier under 8 vil fordelingen af zink i jorden typisk ikke være styret af udfældning.

18.9.3 Sorption

Sorption er den mest betydningsfulde proces for zink's opførsel i jord og grundvand. Den styrende parameter for zink's sorption i jord er pH i den grad, at pH som eneste parameter kunne forklare 91% af den variation i $Zn K_d$ 'er som Anderson & Christensen⁴⁰ bestemte i 38 danske landbrugsjorde. Zink-koncentrationsniveauet blev holdt lavt i eksperimenterne (2 til 146 mg $Zn kg^{-1}$ jord), hvilket svarer til typiske baggrundskoncentrationer for zink i jord (tabel 18.29). Distributionskoefficienter for zink varierer fra 1 til 3540 L kg^{-1} , og en stigning i pH på én enhed medfører en stigning i K_d med en faktor 8. Zink's sorption udviser altså en stærkere pH-afhængighed end kobbers og nikkels, for hvilke den tilsvarende faktor er 4.

Udover pH har koncentrationen af kationer som calcium og magnesium i opløsning betydning for $Zn K_d$ 'er, men fordi zink oftest er det tungmetal der optræder i de højeste koncentrationer, er konkurrencen fra andre tungmetaller øjensynligt ikke vigtig i denne sammenhæng.

Et estimat af K_d med udgangspunkt i pH, vil tilfredsstillende hovedparten af alle praktiske behov for at bestemme den tilhørende væskekoncentration af zink til en kendt jordkoncentration af zink. Selv mindre afvigelser i pH kan give betydelige forskelle i K_d -værdier for zink i overjord, mens variationer i andre jordparametre kun vil have sekundær betydning. I ligning 18.5 er anført regressionsudtryk fra Anderson & Christensen⁴⁰ baseret på bestemmelse i 38 jorde i pH området 5,5 - 7,5, hvilket gav en korrelationskoefficient, r^2 , på 0,91.

$$\log K_d = 0,89 \cdot pH - 3,16$$

18.5

18.9.4 Kompleksring

Zink komplekserer med uorganiske ligander som chlorid og carbonat samt med organiske ligander. I tabel 18.31 er anført stabilitetskonstanter for udvalgte komplekser.

Tabel 18.31 Kompleksring af zink, udvalgte stabilitetskonstanter ved 25°C og ionstyrke 0. Efter Smith & Martell³.

Ligevægt	logK _c
$Zn^{2+} + OH^- \rightleftharpoons ZnOH^+$	5,0
$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2^0$	11,1
$Zn^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_3^-$	13,6
$Zn^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons ZnHCO_3^+$	2,20 ^a
$Zn^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons ZnCO_3^0$	4,80 ^a
$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons ZnNH_3^{2+}$	2,21
$Zn^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+}$	4,50
$Zn^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3^{2+}$	6,86
$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$	8,89
$Zn^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons ZnNO_3^+$	0,4
$Zn^{2+} + HPO_4^- \rightleftharpoons ZnHPO_4^+$	2,4 ^b
$Zn^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons ZnCl^+$	0,43

a: Fouillac & Chriaud³⁰. b: ionstyrke 0,1 M.

Flere undersøgelser dokumenterer, at opløste organisk stoffer kan fungere som ligander i kompleksring af zink, men det er uvist i hvilket omfang denne viden kan anvendes til kvantificering af organisk zink-kompleksring i forureningssammenhænge. En klassisk undersøgelse af Schnitzer & Hansen³¹ viste, at stabilitetskonstanter for zink-kompleksring med fulvus var mindre end de tilsvarende for kobber, nikkel, cobalt og bly.

Ud fra MINTEQ-beregningerne vist i figur 18.1 fremgår det, at zink i jordvæske overvejende optræder som frie divalente Zn^{2+} -ioner. I perkolatforurennet grundvand udgør Zn^{2+} 56% af det opløste zink, og carbonatkomplekser størstedelen af det komplekserede zink. I slaggeperkolat med pH 9,5 findes zink fuldstændigt komplekseret med carbonat og hydroxid. Bolton & Evans⁴³ udførte specieringsberegninger med GEOCHEM på 4 lossepladsperkolater og fandt, at 36% af det opløste zink var komplekseret, og at denne kompleksring udelukkende skyldtes organiske ligander. Beregningerne med organiske ligander blev udført ved at anvende en stabilitetskonstant fra litteraturen, og antage at 50% af det opløste organiske stof var fulvus. Denne undersøgelse indikerer, at kompleksring af zink med organisk stof ikke kan negligeres i perkolater med relative høje koncentrationer af organisk stof.

18.9.5 Mobilitet

I relation til en vurdering af zink's mobilitet i forskellige miljøer er betydningen af de potentielt involverede processer samlet i tabel 18.32.

Tabel 18.32 Betydningen af de involverede processer for zink i forskellige miljøer.

Proces	Grundvand	Jord	Affaldsperkolat
Kompleksring	+ (carbonat)	-	+ (org. c., carbonat, hydroxid)
Redoxprocesser	-	-	-
Sorption	+	+	+
Udfældning	? + (carbonat)	-	+ (sulfid, carbonat)

Litteraturen om zink's opførsel i akviferer er meget sparsom, hvilket selvfølgelig hænger sammen med tungmetallers kraftige tilbageholdelse i overjord, og derfor kun findes få rapporterede tilfælde af forurening med zink i akviferer. I tilfælde af zink i grundvandszonen vil mobiliteten af zink antageligt være styret af sorption, men der findes kun tilgængelige pH- K_d relationer for overjord. I kalkmagasiner kan opløseligheden af zink være kontrolleret af carbonat- og hydroxidudfældninger.

Mobiliteten af zink i jord vil i næsten alle tilfælde være styret af sorption. Under forhold hvor jorden tilføres væsker med et væsentligt indhold af specielt organiske ligander skal den øgede zink opløselighed som følge af kompleksring vurderes. I langt de fleste tilfælde vil transporten af zink kunne estimeres ud fra pH - K_d relationer og simple relative hastighedsbetragtninger.

Kemien i affaldsperkolat er kompliceret og alle anførte processer i tabel 18.31 vil kunne være involverede. I tilfælde af, at perkolatet er anaerobt og sulfidholdigt vil opløseligheden af zink være stærkt begrænset, og selv en kraftig kompleksring vil ikke give anledning til opløste zink koncentrationer af betydning. Sorption vil også tilbageholde zink fra lossepladsen og såfremt der findes zink i den aerobe del af perkolatfanen vil dette udover sorption kunne være styret af carbonat eller andre udfældninger.

18.10 Litteratur

1. Adriano, D.C. (1986): Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag Inc. N.Y.
2. Alloway, B.J. (ed.) (1995): Heavy metals in soils. 2nd ed. Chapman and Hall, Glasgow.
3. Smith, R.M.; A.E. Martell. (1981): Critical stability constants. Vol. 4: Inorganic complexes. Plenum Press, New York, USA.
4. Mattigod, S.V.; G. Sposito. (1979): Chemical modeling of trace metal equilibria in contaminated soil solutions using the computer program GEOCHEM. *American Chemical Society Symposium Series*, 93, 837-856.
5. Parkhurst, D.L.; D.C. Thorstenson; N.L. Plummer. (1980): PHREEQE - A computer program for geochemical calculation, US Geol. Survey Water Res. Invest. Rep. 80-96.
6. Allison, J.D.; D.S. Brown; K.J. Novo-Gradac. (1991): MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assesment model for environmental systems (EPA/600/3-91/021). US Environmental Protection Agency, Athens, GA.
7. Christensen, T.H.; P. Kjeldsen; H.-J. Albrechtsen; G. Heron; P.H. Nielsen; P.L. Bjerg; P.E. Holm. (1994): Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 24, 119-202.
8. Lyngkilde, J.; T.H. Christensen. (1992): Redox zones of a landfill leachate pollution plume. *J. Contam. Hydrol.*, 10, 273-289.
9. Hjelmar, O. (1991): Field studies of leachate from landfilled combustion residues. WA SCON'91. Environmental Implications of Construction with Waste Materials. November 10-14. Maastricht, The Netherlands.

10. Huang, Y.-C. (1994): Arsenic distribution in soils. In, Arsenic in the environment, Part 1 Cycling and characterization Nriagu, J.O. (ed.). John Wiley and Sons.
11. Brannon, J.M.; W.J. Patrick. (1987): Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments. *Environmental Science and Technology*, 20,450-459.
12. Bhumbra, D.K.; R.F. Keefer. (1994): Arsenic mobilization and bioavailability in soils. Chapter 3, Advances in environmental science and technology. Vol. 26.
13. DGU. (1994): Grundvandsovervågning. Danmarks Geologiske Undersøgelse, Miljø- og Energiministeriet. København.
14. Korte, N.E.; Q.F. Fernando. (1991): A review of arsenic (III) in groundwater. *Crit.Rev.Environ.Control.*, 21,1-39.
15. Lund, U.; A. Fobian. (1991): Pollution of two soils by arsenic, chromium and copper, Denmark. *Geoderma*, 49,83-103.
16. Moore, J.N.; W.H. Ficklin; C. Johns. (1988): Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environmental Science and Technology*, 22,432-437.
17. Sillén, L.G.; A.E. Martell. (1964): Stability constants of metal-ion complexes. The Chemical Society. Special Publication no. 17, London, UK.
18. Welch, A.H.; M.S. Lico; J.L. Huges. (1988): Arsenic in ground water of the Western United States. *Ground Water*, 26,333-347.
19. Masscheleyn, P.H.; R.D. Delaune; W.H. Patick. (1991): Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ.Sci.Technol.*, 25,1414-1419.
20. Sadic, M.; T.H. Zaidi; A. Main. (1983): Environmental behavior of arsenic in soils. *Theoretical Water,Air,Soil Pollution*, 20,369-377.
21. Pierce, M.L.; C.B. Moore. (1980): Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environmental Science and Technology*, 14,214-216.
22. Miljøstyrelsen. (1995): Heavy Metal Migration in Soil. An Experimental Evaluation at two metal recycling industries. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen. Nr. 16.
23. DGU. (1992): Grundvandsovervågning. Grundvandskvalitet i overvågningsområderne. Miljøministeriet, Danmarks Geologiske Undersøgelser.
24. Nielsen, B.G.; T.H. Christensen. (1987): Bly og grundvandsforurening. *Miljø & Teknologi*, 2,61-65.
25. Miljøstyrelsen. (1994): Heavy Metals. Redegørelse fra Miljøstyrelsen. Nr. 3.
26. Tjell, J.C.; M.F. Hovmand. (1978): Metal concentrations in Danish arable soils. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 28,81-89.
27. Århus Amt. (1992): Tungmetaller i Århus Amt. Baggrundsværdier i tertiære sedimenter og recente jordbunde. Teknisk Forvaltning, Miljøkontoret, Højbjerg.
28. Santillan-Medrano, J.; J.J. Jurinak. (1975): The chemistry of lead and cadmium in soil: Solid phase formation. *Soil Sci.Soc.Am.Proc.*, 39,851-856.
29. Griffin, R.A.; N.F. Shimp. (1976): Effect of pH on exchange-adsorption or precipitation of lead from landfill leachates by clay minerals. *Environmental Science and Technology*, 10,1256.
30. Fouillac, C.; A. Criaud. (1984): Carbonate and bicarbonate complexes: Critical reevaluation of stability constants. *Geochemical Journal*, 18,287-303.
31. Schnitzer, M.; E.H. Hansen. (1970): Organo-metallic interactions in soils: 8. An evaluation of methods for the determinations of stability constants of metal-fulvic acid complexes. *Soil Science*, 109,333-340.
32. Tjell, J.C.; T.H. Christensen. (1992): Sustainable management of Cd. In Vernet, J.-P. (ed.). Impact of heavy metals on the environment. Elsevier, Amsterdam.
33. Christensen, T.H. (1983): Cadmiums akkumulering i landbrugsjord og optag i planter. En litteraturgennemgang med særlig vægt på fosfor-kunstgødning. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby.
34. Holm, P.E.; B.B.H. Andersen; T.H. Christensen. (1995): Cadmium solubility in aerobic soils. *Soil Science Society America Journal*, (In Press)
35. Holm, P.E.; S. Andersen; T.H. Christensen. (1995): Speciation of dissolved cadmium: Interpretation of dialysis, ion exchange and computer (GEOCHEM) methods. *Wat.Res.*, 29,803-809.
36. Christensen, T.H. (1989): Cadmium soil sorption at low concentrations: VIII. Correlation with soil parameters. *Water,Air,and Soil Pollution*, 44,71-82.
37. Christensen, T.H.; N. Lehmann; T. Jackson; P.E. Holm. (1995): Cadmium and nickel distribution coefficients i aquifer material. *J. Contam.Hydrol.*,
38. 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.
39. Christensen, T.H. (1987): Cadmium soil sorption at low concentrations: V. Evidence of competition by other heavy metals. *Water,Air,and Soil Pollution*, 34,293-303.
40. Anderson, P.R.; T.H. Christensen. (1988): Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *Journal of Soil Science*, 39,15-22.
41. Saar, R.A.; J.H. Weber. (1979): Complexation of cadmium(II) with water- and soil- derived fulvic acids: effect of pH and fulvic acid concentration. *Canadian Journal of Chemistry*, 57, 1263-1268.
42. Lun, X.Z.; T.H. Christensen. (1989): Cadmium complexation by soil wate leachates. *Wat.Res.*, 23,81-84.
43. Bolton, K.A.; L.J. Evans. (1991): Elemental composition and speciation of some landfill leachates with particular reference to cadmium. *Water,Air,and Soil Pollution*, 60,43-53.

44. Behel, D.Jr.; D.W. Nelson; L.E. Sommers. (1983): Assesment of heavy metal equilibria in sewage sludge-treated soil. *Journal of Environmental Quality*, 12,181-186.
45. Richard, F.C.; A.C.M. Bourgh. (1991): Aqueous geochemistry of chromium. A review. *Wat.Res.*, 25,807-816.
46. Rai, D.; L.E. Eary; J.M. Zachara. (1989): Environmental chemistry of chromium. *Sci.Total Environ.*, 86,15-23.
47. Puls, R.W.; D.A. Clark; J.P. Cynthia; J. Vardy. (1994): Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water. *Journal of Soil Contamination*, 3,203-224.
48. Losi, M.E.; C. Amrhein; W.T. Frankenberger. (1994): Environmental chemistry of chromium. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 139,91-121.
49. Miljøstyrelsen. (1987): Kviksølvreddegørelse. Redegørelse fra Miljøstyrelsen Nr. 5.
50. Nelson, W.O.; P.G.C. Cambell. (1991): The effects of acidification on the geochemistry of Al, Cd, Pb and Hg in freshwater environments: A literature reeview. *Environmental Pollution*, 71,91-130.
51. Hahne, M.C.M.; W. Kroontje. (1973): Significance of pH and chloride concentration on behavior of heavy metal pollutants: Mercury (II), Cadmium (II), Zinc (II) and Lead (II). *Journal of Environmental Quality*, 2 iss 4.
52. Msaky, J.J.; R. Calvet. (1990): Adsorption behavior of copper and zinc in soils: Influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Science*, 150,513-522.
53. McLaren, R.G.; R.S. Swift; J.G. Williams. (1981): The adsorption of copper by materials at low equilibrium solution concentrations. *Journal of Soil Science*, 32,247-256.
54. McLaren, R.G.; J.G. Williams; R.S. Swift. (1983): The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations. *Geoderma*, 31,97-106.