

KEMAKTA AR 2000-16

**Långtidseffekter på utsläpp av PCB och
kvicksilver från deponerade sediment vid
Örserumsviken**

**Mark Elert
Gabriella Fanger
Lars Olof Höglund**

Oktober 2000

Innehållsförteckning

SAMMANFATTNING	3
1 INLEDNING	4
1.1 Bakgrund.....	4
1.2 Syfte och omfattning.....	5
2 BESKRIVNING AV DEN PLANERADE DEPONIN	6
2.1 Allmänt.....	6
2.2 Innehåll av föroreningar	6
2.3 Sammansättning av deponerat material	7
3 PROCESSER FÖR FRIGÖRELSE AV KVICKSILVER OCH PCB FRÅN DEPONIN	8
4 BERÄKNINGAR AV LÅNGTIDSPROCESSER.....	10
4.1 Definition av beräkningsfall.....	10
4.2 Syreinträngning i deponin.....	11
4.3 Nedbrytning av organiskt material	13
4.3.1 Aerob nedbrytning	13
4.3.2 Anaerob nedbrytning	13
4.4 Tidsskalor för nedbrytning av organiskt material.....	15
4.5 Geokemiska betingelser som påverkar kvicksilvers löslighet.....	16
4.5.1 Förekomstform för svavel och järn i sedimentmaterialet	16
4.5.2 Kemisk form på kvicksilver i sediment	17
4.5.3 Långtidsscenario för kemiska processer i deponerat sediment	20
4.6 Beräkning av utsläpp av kvicksilver och PCB i långtidsperspektivet.....	24
4.6.1 Utsläpp av kvicksilver och PCB med lakvatten	24
4.6.2 Utsläpp av kvicksilver och PCB på grund av gasbildning i deponin	25
4.6.3 Utsläpp av kvicksilver och PCB på grund av diffusion i täcksikt	25
5 SLUTSATSER	26
REFERENSER	27
BILAGA 1 BERÄKNING AV TOTALHALT PCB.....	28

Sammanfattning

Västerviks kommun driver ett projekt som rör sanering av förorenade sediment i Örserumsviken och industriområdet vid f d Westerviks pappersbruk ("Projekt Örserumsviken"). Sedimenten är förorenade med kvicksilver, PCB och PAH. Efterbehandlingsarbetet omfattar muddring av förorenade sediment, som avvattnas och deponeras ovanpå befintlig deponi och sedimentationsbassäng som innehåller tidigare muddrade fibersediment. Det tidigare deponerade materialet samt de sediment som nu skall muddras kommer att ingå i den slutliga deponin som får en kvalificerad täckning.

I denna rapport görs en uppskattning av vilka processer som verkar på lång sikt i den deponi som planeras för sediment som muddras i Örserumsviken, och hur de kan påverka utsläppet av PCB och kvicksilver till luft och vatten. Detta omfattar bl a uppskattningar av tidsskalor för nedbrytning och inträngning av syre i deponin samt långtidsegenskaper för täckskiktetsmaterial. Olika scenarior har studerats där täckskikten efter en tid får en reducerad funktion. Baserat på uppskattade framtida halter och infiltration i deponin uppskattas utsläppet av PCB och kvicksilver.

Den kemiska långtidsstabiliteten för den planerade deponin vid Örserumsviken styrs huvudsakligen av närvaron av organiskt material och sulfider i deponin. Dessa ser till att reducerande förhållanden upprätthålls i deponin, vilket i sin tur medför en låg löslighet av kvicksilver. Närvaron av organiskt material innebär att kvicksilver och även PCB fastläggs i deponin, vilket också begränsar utsläppet. Beräkningar av lösligheter och fastläggning ger halter i porvatten i deponin av kvicksilver på 300 ng/l och halter av total-PCB på ca 1000 ng/l. Dessa halter föreligger så länge organiskt material finns närvarande och reducerande förhållanden upprätthålls.

För att upprätthålla den kemiska långtidsstabiliteten krävs en täckning som begränsar infiltration av nederbörd och indiffusion av syre från atmosfären. Effekten av täckskiktets funktion har studerats med hjälp av tre beräkningsfall. För dessa fall har den kemiska långtidsstabiliteten och utsläppet av PCB respektive kvicksilver uppskattats. Beräkningarna indikerar att den kemiska långtidsstabiliteten kan upprätthållas i deponin i tiotusentals år. Detta innebär låga utsläpp av kvicksilver och PCB under mycket långa tider, ca 0,1 g kvicksilver per år och 0,6 g total-PCB per år.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Västerviks kommun driver ett projekt som rör sanering av förorenade sediment i Örserumsviken och industriområdet vid f d Westerviks pappersbruk ("Projekt Örserumsviken"). Sedimenten är förorenade med kvicksilver, PCB och PAH. Under åren 1978 och 1979 muddrades den inre viken på fibersediment. Totalt muddrades 200 000 m³ (15 000 ton TS), som deponerades på land inom industriområdet (figur 1.1). Det muddrade materialet uppskattades då innehålla ca 125 kg kvicksilver (Eriksson et al., 1981).



Figur 1.1 Karta över de förorenade områdena i Örserumsviken, Västerviks kommun (från Huvudstudie, 1998)

Undersökningar utförda efter den muddring som skedde i slutet på 1970-talet har visat att betydande mängder kvicksilver finns kvar i sedimenten i Örserumsviken samt att höga PCB-halter finns både i det material som redan muddrats samt i sedimenten som ligger kvar i Örserumsviken. Därför har Projekt Örserumsviken startats i syfte att genomföra en förnyad sanering av området.

Den föreliggande saneringen kommer att innebära att ytterligare volymer sediment muddras, avvattnas och deponeras ovanpå tidigare deponerat material och den tidigare sedimentationsbassängen som finns i anslutning till den befintliga deponin. Muddringen planeras ske i ordningen inre delen av Örserumsviken, yttre delen och slutligen mellersta delen av viken. Den mest förorenade inre viken muddras till ett djup av 80 cm, medan de mellersta och yttre delarna muddras till varierande djup beroende på förekomsten av föroreningar och dessas spridningsbenägenhet. Muddringsvolymen har preliminärt uppskattats till ca 200 000 m³ (Huvudstudie, 1998). Avvattningen förväntas inte reducera volymen i någon större utsträckning. Enligt utredningen ska även massor från uttyllnadsområdet grävas upp och läggas på den utökade deponin som är tänkt att täcka området för den tidigare sedimentationsbassängen (se figur 1.1). Deponin uppskattas uppta en yta av ca 50 000 m².

Saneringsmålen för den planerade saneringen av sedimenten i Örserumsviken innebär att spridningen av kvicksilver och PCB från Örserumsviken till Östersjön ska minskas med 70% respektive 90%. Därutöver ska avgången till luft från landområdena minskas med 99% för både kvicksilver och PCB.

Kemakta har på uppdrag av Västerviks kommun tidigare utfört en modellering av utsläppet av kvicksilver och PCB till luft från den planerade deponin för muddrade sediment från Örserumsviken (Elert et al, 2000).

1.2 Syfte och omfattning

Syftet med detta projekt är att göra en uppskattning av vilka processer som verkar på lång sikt i den deponi som planeras för sediment som muddras i Örserumsviken, och hur de kan påverka utsläppet av PCB och kvicksilver till luft och vatten. Detta omfattar bl a uppskattningar av tidsskalor för nedbrytning och inträngning av syre i deponin samt långtidsegenskaper för täckskiktmaterial. Olika scenarior har studerats där täckskikten efter en tid får en reducerad funktion. Baserat på uppskattade framtida halter och infiltration i deponin beräknas utsläppet av PCB och kvicksilver. För utsläppet till luft har beräkningar gjorda i det tidigare projektet (Elert et al., 2000) utnyttjats.

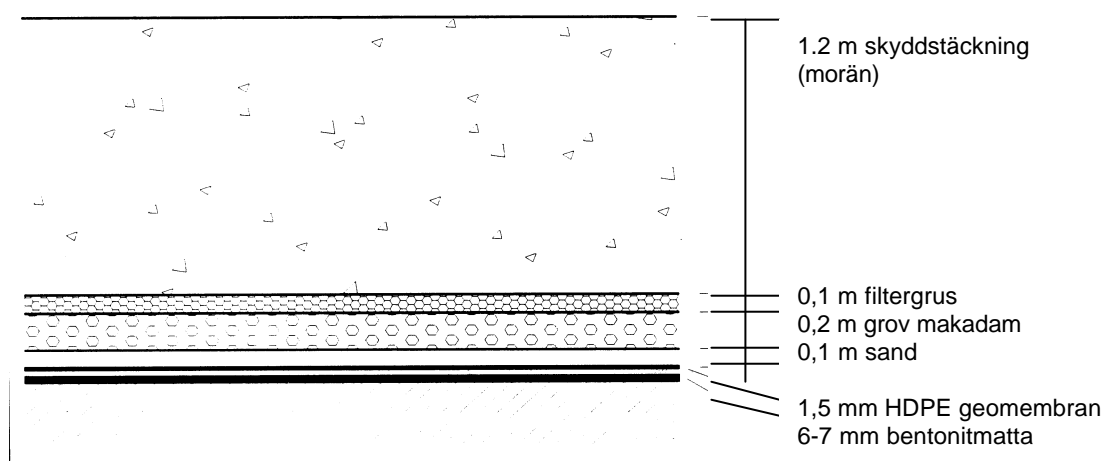
I kapitel 2 av rapporten ges en kortfattad beskrivning av den planerade deponin och innehållet i de sediment som skall deponeras. I kapitel 3 ges en introduktion till de processer som är av betydelse för utsläppet av PCB och kvicksilver i ett långtidsperspektiv. Kapitel 4 presenterar beräkningar av syreinträngningen i deponin, nedbrytningen av organiskt material, geokemiska betingelser som påverkar lösligheten av kvicksilver samt en uppskattning av utsläppet i ett långtidsperspektiv. Slutligen redovisas projektets slutsatser i kapitel 5.

2 Beskrivning av den planerade deponin

2.1 Allmänt

Efterbehandlingsarbetet i Örserumsviken omfattar muddring av förorenade sediment, avvattnings- och deponering på sedimentationsbassängen och den befintliga deponin i nära anslutning till Örserumsviken (Huvudstudie projekt Örserumsviken, 1998). Även massor från det närliggande utfyllnadsområdet ska grävas upp och läggas i den nya deponin. Därigenom kommer de förorenade massorna från sedimentationsbassängen, utfyllnadsområdet, tidigare muddrat deponerat material samt det material som nu skall muddras att ingå i den slutliga deponin. Den totala ytan av den utökade deponin uppskattas till ca 50 000 m².

Hela deponeringsområdet utformas efter de höga krav på sluttäckning och infiltrationsbegränsning som ställs på en klass 1 deponi i enlighet med EU-direktivet för deponering av avfall och de nationella föreskrifter som utarbetas av Naturvårdsverket. Deponin kommer att täckas av ett geomembran av HDPE (polyeten med hög densitet) utlagt på en bentonitmatta. Över tätningen läggs dräneringslager och erosionskydd. Täckningens konstruktion framgår av figur 2.1. Täckningens totala mäktighet blir ca 2 m. Trots eventuella sättningar och åldrande av geomembran bedöms lakvattenbildningen även på lång sikt underskrida kraven för en klass 1 deponi, 5 l/m², år (Huvudstudie, 1998).



Figur 2.1 Föreslagen utformning vid täckning av den planerade deponin vid Örserumsviken (huvudstudie, 1998)

2.2 Innehåll av föroreningar

I denna studie beaktas föroreningsspridning till luft från alla massor som skall läggas i den planerade deponin. Innehållet av kvicksilver och PCB i olika delarna har uppskattats av Stockholms Universitet (Axelman et al., 1998) samt av MiljöManagement Svenska AB (von Post, 1999). Vid undersökningen 1998 analyserades 27 st PCB-kongener/kongenpar (OPCB), medan i den senare undersökningen analyserades 7 st PCB-kongener (PCB-7). Halter enligt dessa analyser har räknats om till totalhalt PCB med korrektionsfaktorerna 1,8 respektive 5. I bilaga 1 redovisas hur dessa korrektionsfaktorer tagits fram.

Innehållet av föroreningar i de olika delarna har uppskattats till:

- Den inre delen av Örserumsviken muddrades 1978 och 1979 på 200 000 m³ (15 000 ton) fibersediment. Materialet deponerades efter avvattning på land inom industriområdet. Deponin uppskattas innehålla ca 140 kg kvicksilver (medelhalt ca 10-20 mg Hg/kg TS) och ca 600 kg total-PCB (350 kg ÓPCB).
- I den tidigare sedimentationsbassängen finns fibrer som har uppskattats innehålla ca 300 kg kvicksilver och 900 kg total-PCB (500 kg ÓPCB).
- Utfyllnadsområdet uppskattas innehålla ca 10 kg kvicksilver och 36 kg total-PCB (20 kg ÓPCB).
- I den planerade muddringen kommer ytterligare ca 200 000 m³ (ca 40 000 ton TS) sediment att muddras. Det muddrade materialet uppskattas innehålla ca 90 kg kvicksilver och 100 kg total-PCB (20 kg PCB-7).
- Förhöjda halter finns av andra tungmetaller (koppar, bly och zink) i de sediment som skall muddras.

2.3 Sammansättning av deponerat material

Totalt uppskattas 20 000 ton TS ligga i befintlig deponi och sedimentationsbassängen. Av detta är ca 50% organiskt material varav 50% antas vara lätt nedbrytbar cellulosa. De 40 000 ton TS som planeras muddras består till 35% av organiskt material varav 50% antas vara cellulosa. Sedimenten innehåller i genomsnitt 23 g järn och 20 g svavel per kg TS.

3 Processer för frigörelse av kvicksilver och PCB från deponin

Utsläpp av kvicksilver och PCB från deponin kan ske antingen i gasform eller av föroreningar lösta i vatten. Utsläpp av föroreningar i gasform har behandlats i en tidigare rapport (Elert et al, 2000). Utsläpp av föroreningar lösta i vatten kan ske genom:

1. Transport av lösta föroreningar med vatten som strömmar genom deponin.
2. Diffusion av föroreningar lösta i vatten.

För den första processen är vattenströmningen genom deponin av betydelse och för diffusionen är diffusivitet och vattenmättnad viktiga faktorer. Dessa faktorer styrs av täcksiktets uppbyggnad och funktion.

För både transport med strömmande vatten och diffusion är halten av föroreningar lösta i vattnet en viktig faktor. Halten av kvicksilver i porvattnet påverkas av förekomsten av organiskt material och de geokemiska förhållandena i deponin. PCB i deponin är i hög grad bundet till det organiska materialet. Nedbrytning av det organiska materialet leder till en gradvis minskad kapacitet för att binda PCB. Även om PCB är en mycket svårnedbrytbar förening har flera studier visat att en viss nedbrytning av PCB sker. Under anaeroba förhållanden kan högklorerade PCB-föreningar deklorineras, dvs de mister kloratomer och bildar en lägre klorerad förening. Lågklorerade PCB-föreningar kan brytas ned aerobt.

Det deponerade materialet har en hög halt organiskt material med stor kapacitet att binda kvicksilver. Eventuellt syre som finns i deponin efter tillslutning kommer snabbt att konsumeras och reducerande förhållanden uppstår. Det svavel som finns i deponin kommer under dessa förhållanden att ge svårslösliga metallsulfider och en låg löslighet av kvicksilver. Frigörelsen av kvicksilver är därmed beroende av att organiskt material respektive sulfider finns kvar i deponin. I det deponerade materialet kan även en metylering av kvicksilver tänkas ske med hjälp av bl a sulfatreducerande bakterier. Metylkvicksilver har hög biotillgänglighet och är därmed mycket toxiskt. Innehållet av svavel i sedimenten påverkar metyleringen. I flera akvatiska system har man funnit att metyleringen minskar med ökande halt löst sulfid (Benoit et al, 1999). Vid de sulfidhalter som förväntas i deponin bedöms bildningen av metylkvicksilver inte vara signifikant för utläckage från deponin.

Organiskt material kan brytas ned i närvaro av syre (aerob nedbrytning) eller i frånvaro av syre med hjälp av andra oxidanter (anaerob nedbrytning). I beräkningarna har antagits att en andel av det organiska materialet är lättnedbrytbart och kan brytas ned både genom aeroba och anaeroba processer. Resten av det organiska materialet är svårnedbrytbart och bryts huvudsakligen ned genom aeroba processer.

Syre som tränger in i deponin pga diffusion genom täcksiktet eller med infiltrerande grundvatten kan medverka till nedbrytning av organiskt material i de övre delarna i deponin. Det inträngande syret kommer också att oxidera sulfid till sulfat. Samtidigt pågår en anaerob nedbrytning av det lättnedbrytbara materialet i deponin. När det organiska materialet är utarmat på lättnedbrytbara komponenter krävs syre för att bryta ned ytterligare organiskt material. Det syre som tränger in genom täcksiktet kommer efterhand att bryta ned det organiska materialet respektive oxidera sulfid allt längre ned i deponin. En oxidationsfront kommer att sakta vandra ned genom deponin. Oxidationsfrontens hastighet styrs av inträngningen av syre och mängden organiskt material respektive sulfid i deponin.

I kapitel 4 görs uppskattningar av syreinträngningen, nedbrytningen av organiskt material, oxidationen av sulfid samt hur lång tid det kan förväntas ta att förbruka allt material. Vidare görs uppskattningar av de geokemiska förhållandena i deponin, främst hur närvaron av järn och svavel påverkar lösligheten av kvicksilver. Lösligheten kommer i kombination med fastläggningen av organiskt material att begränsa frigörelsen av kvicksilver från den planerade deponin.

4 Beräkningar av långtidsprocesser

4.1 Definition av beräkningsfall

Det föreslagna täcksiktet kommer att ge en begränsning av lakvattenbildningen under lång tid. Efter mycket långa tider kan täcksiktets funktion förväntas nedsättas. Differentiella sättningar i deponin kan också leda till förskjutningar i täcksiktet och därmed ökad infiltration. För att studera effekten av olika förändringar i täcksiktet har tre beräkningsfall definierats:

- A. Intakt täcksikt enligt föreslagen utformning.
- B. Täcksikt där HDPE-duken brutits ned.
- C. En sättning uppstår där deponin ansluter till berg. Vid sättningen uppstår en skada i bentonitmattan. I övrigt som beräkningsfall B.

Fall A Intakt täcksikt

Infiltrationen genom ett intakt täcksikt med HDPE-duk och bentonitmatta har uppskattats till $0,6 \text{ l/m}^2, \text{ år}$ (Pers. kom. Pär Elander).

Fall B Täcksikt utan HDPE-duk

I beräkningarna för fall B antas att HDPE-duken helt har försvunnit. Någon uppskattning av hur länge HDPE-duken utgör en barriär har inte gjorts. HDPE-duk har med goda erfarenheter använts som geomembran i närmare 30 år. En kommitté tillsatt av USEPA drog slutsatsen att dessa polymermaterial bör vara beständiga i en deponimiljö under långa tidsperioder, sannolikt hundratals år. En kombination av mekaniska och kemiska påfrestningar kan dock göra att vissa viktiga egenskaper försämras snabbare (Haxo och Haxo, 1988). En HDPE-duk som används för topptätning påverkas endast i begränsad mån av laktlösningar, men inträngande syre kan oxidera materialet. För att oxidation skall initieras krävs tillförsel av energi i form av UV-strålning eller värme (Tisinger och Giroud, 1993). Eftersom HDPE-duken är täckt med 1,6 meter täckning samt att någon betydande värmeutveckling inte förväntas från avfallet bedöms förhållandena vara ogynnsamma för en oxidation av HDPE-duken.

För scenariot att HDPE-duken har brutits ned och ej längre utgör någon barriär har infiltrationen uppskattats till $6,5 \text{ l/m}^2, \text{ år}$ (Pers. kom. Pär Elander) förutsatt en väl fungerande bentonitliner. Vattenströmning ned genom de deponerade sedimenten antas vara av samma storlek.

Fall C Täcksikt med sättning

I fall C antas att en 200 meter lång sättning uppstår i den nordöstra delen av deponin som ansluter mot berg. I den föreslagna utformningen av deponin har speciella åtgärder vidtagits för att undvika en sådan sättning (Pers. kom. Pär Elander). Sättningen förutsätts skada HDPE-duken och bentonitmattan samt även inverka på dräneringslagrets kapacitet. Genom skadan antas 40 m^3 vatten infiltrera per år. Vattnet perkolerar sedan ner genom de deponerade sedimenten över en yta på 200 m^2 . Vattenströmning ned genom de deponerade sedimenten antas vara $200 \text{ l/m}^2, \text{ år}$.

4.2 Syreinträngning i deponin

Det syre som finns i de muddrade sedimenten vid deponeringen kommer snabbt att förbrukas genom olika nedbrytnings- och oxidationsprocesser. Den fortsatta inträngningen av syre i den övertäckta deponin är en viktig faktor för att bedöma hur snabbt nedbrytning sker av det organiska materialet i deponin och hur snabbt oxidation av sulfidfaser kan ske. Syreinträngning i deponin kan ske genom:

- infiltration av syrehaltigt vatten
- diffusion av syre genom täcksiktet

Syreinträngning med infiltrerande vatten

En uppskattning har gjorts av hur mycket syre som kan tränga in i deponin genom täcksiktet med antagandet att det infiltrerande vattnet har en syrehalt på 10 mg/l. Eftersom stora delar av det syre som tränger in konsumeras i täcksiktet, åtminstone under vegetationssäsongen, innebär detta en överskattning av inträngningen i det deponerade materialet. Infiltrationen genom det intakta täcksiktet ger en syreinträngning i deponin (yta 50 000 m²) på 0,3 kg/år (0,6 l/m², år * 50 000 m² * 10 mg/l = 0,3 kg/år).

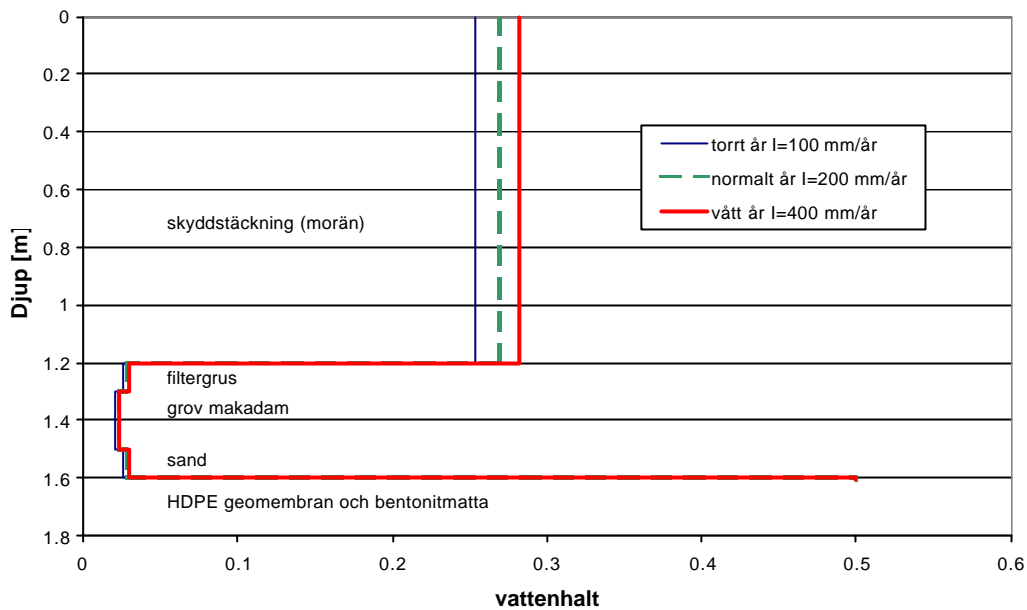
För fall B då HDPE-duken har antagits brutits ned och ej längre utgör någon barriär skulle infiltrationen medföra en inträngning av syre på drygt 3 kg/år.

Om en sättning uppstår i täcksiktet (fall C) uppskattas att ytterligare 0,4 kg syre per år kan tränga in med nederbörd som infiltrerar i sättningen. I detta fall sker dock inträngningen över en mindre yta (200 m²).

Syreinträngning genom diffusion

Syre från atmosfären kan även tränga in i deponin genom diffusion i täcksiktet. En uppskattning av diffusionen genom täcksiktet har gjorts med samma modell som använts för att uppskatta utsläpp av kvicksilver och PCB i ångfas (Elert et al., 2000). Diffusion antas ske parallellt av gasformigt syre i luftfyllda porer och av syre löst i vatten i vattenfyllda porer. Beräkningarna har utförts för olika nederbördsförhållanden; våt- torr- och normalår. Under ett typiskt årtionde kan nederbörden variera för var och en av årets månader med mellan 30 % och 200 % av respektive normalvärde (Sveriges Nationalatlas, SNA, 1995, Klimat, sjöar och vattendrag). Nederbördsperkolationen i området har uppskattats till ca 170 mm/år för deponin och 200 mm/år för sedimentationsbassängen (Huvudrapporten Örserumsviken, 1998). För beräkningarna har ett torrår definierats som ett år med en nettoinfiltration genom skyddstäckningen på 100 mm, ett normalår som 200 mm/år och ett våtår som 400 mm/år.

För vart och ett av fallen har vattenhalten genom delskikten ner till HDPE geomembranet beräknats (figur 4.1) utgående från att vattenhalten skall vara tillräcklig för att den relativa permeabiliteten i skiktet skall motsvara nettoinfiltrationen. Med hjälp av den erhållna vattenhalten har diffusiviteten i de olika skikten beräknats enligt den metod som beskrivs i Elert et al (2000). En högre fukthalt ger en lägre diffusivitet i gasfas (D_g) och en högre diffusivitet i vattenfas (D_s). Diffusiviteten av syre i luft har satts till $1,77 \cdot 10^{-5}$ m²/s och diffusivitet av syre i vatten till $2,1 \cdot 10^{-9}$ m²/s (Cussler, 1984).



Figur 4.1 Vattenhaltens variation med djupet för olika nederbördsförhållanden.

Bentonitskiktet antas vara helt vattenmättat för alla nederbördsförhållanden medan vattenhalten har antagits variera för de övriga jordlagren. Diffusiviteten i vattenfas av tritierat vatten i bentonit med en densitet mellan 1300 och 1800 kg/m³ ligger i intervallet 6·10⁻¹¹ och 8·10⁻¹¹ m²/s. Diffusiviteten av löst syre kan förväntas ligga i detta intervall. För beräkningarna har en diffusivitet på 8·10⁻¹¹ m²/s använts. Diffusivitet av syre genom HDPE-duken har ansatts till 2 10⁻¹¹ m²/s (Hall, 1981).

Tabell 4.1 Uppskattning av syreinträngning (kg/år) pga diffusion genom täckskikt (ingen förbrukning av syre i täckskiktet)

	Torrår	Normalår	Våtår	Långtid
Fall A: Intakt täckskikt	101	91	52	84
Fall B: HDPE borta hela deponin	194	161	69	146
Fall C: Sättning i deponin ¹⁾	102+194	25 +161	2 + 69	38 + 146

1) Första siffran avser sättningen andra siffran övriga deponin.

För ett intakt täckskikt kommer 87% av diffusionsmotståndet att ligga i HDPE-duken och bentonitmattan för ett normalår, den återstående delen utgörs av motståndet i moränskiktet. För ett torrår kommer 96% av diffusionsmotståndet att ligga i HDPE-duken och bentonitmattan och för ett våtår ca 50%. För fallet utan HDPE-duken utgör bentonitmattan 92%, 76% respektive 33% av diffusionsmotståndet för ett torrår, normalår respektive våtår.

De beräkningar som gjorts visar att diffusion är den dominerade processen för syreinträngning i de deponerade fibersedimenten. Inträngningen av syre är starkt beroende av nederbördsförhållandena. För beräkningar av långtidseffekter har ett viktat långtidsmedelvärde använts där normalår viktats med faktorn 0,5 och våt- och torrår vardera med faktorn 0,25.

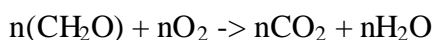
4.3 Nedbrytning av organiskt material

De fibrer som sedimenterat i Örserumsviken har olika ålder och är sannolikt i olika stadier av nedbrytning. Vid fabrikationen har i huvudsak mekanisk fibermassa förekommit, vilken har en relativt hög andel måttligt svårnedbrytbara och svårnedbrytbara fraktioner såsom hemicellulosa respektive lignin. I beräkningarna har antagits att 50% av det organiska materialet består av lättnedbrytbar cellulosa och 50% består av mer svårnedbrytbara fraktioner.

4.3.1 Aerob nedbrytning

Vid aerob nedbrytning sker först en hydrolys med hjälp av enzym utsöndrade av olika mikroorganismer, som bryter ned polymera sturukturen (t ex cellulosa) till enklare föreningar. Dessa bryts sedan med hjälp av syre ned till koldioxid och vatten.

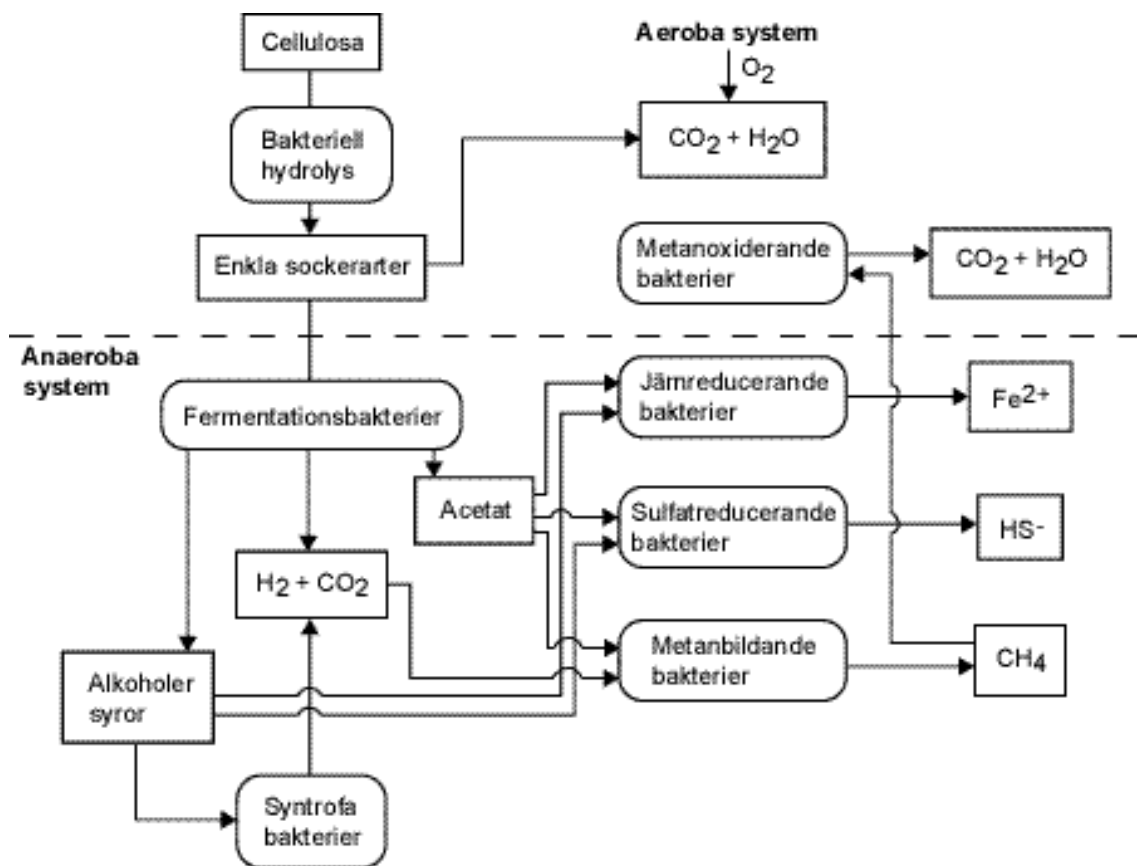
Aerob nedbrytning av cellulosa följer den generella formeln:



Den aeroba nedbrytningen är ofta snabb och har i detta fall antagits styras av tillgången på syre. För att bryta ned 30 kg cellulosa åtgår 32 kg syre. De 84 kg syre som uppskattas kunna diffundera in i deponin per år genom ett intakt täcksikt (fall A) skulle således kunna räcka till att bryta ned ca 80 kg cellulosa per år. I det fall HDPE-duken mister sin barriärfunktion (fall B) skulle det syre som diffunderar in kunna bryta ned 140 kg cellulosa per år. Med denna nedbrytningstakt skulle det ta tiotusentals år att bryta ned all cellulosa i deponin genom en aerob process där syret antas transporteras in genom täcksiktet.

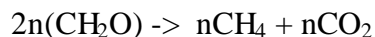
4.3.2 Anaerob nedbrytning

Vid anaerob nedbrytning av organiskt material krävs en samverkan av en rad olika specialiserade mikrober. I ett första stadium sker en hydrolys av cellulosa och andra komplexa polymera organiska ämnen. Genom enzymatisk verkan av olika mikrober delas härvid cellulosa upp i mindre enheter, monomerer, såsom olika sockerarter, t ex glukos. Detta hydrolyssteg är även aktivt vid aerob nedbrytning. Vid syrefria förhållanden kan de hydrolyserade monomererna användas som kolkälla av olika mikrober som utnyttjar andra oxidationsmedel, exempelvis nitrat, oxiderade former av mangan och järn, samt sulfat. Monomererna utnyttjas även av fermentationsbakterier som bildar olika alkoholer och organiska syror, exempelvis ättiksyra. De produkter som skapas vid fermentationen utnyttjas i sin tur av exempelvis sulfatreducerande bakterier, men även av syntropa bakterier som utnyttjar ättiksyran för att bilda koldioxid och vätgas. Ättiksyra kan liksom koldioxid och vätgas utnyttjas av olika bakterier för att bilda metan. Slutligen kan metan utnyttjas av metanoxiderande bakterier vilka lever i gränssiktet mellan oxiderande och reducerande zon. En illustration av de samverkande processerna vid anaerob nedbrytning av cellulosa ges i figur 4.2.



Figur 4.2 Nedbrytning av cellulosa under anaeroba förhållanden (fritt modifierat efter Pedersen, 2000).

Anaerob nedbrytning av cellulosa kan beskrivas med följande reaktionsformel:



I den tidigare studien av utsläpp av kvicksilver och PCB i gasform (Elert et al, 2000) ansattes en gasbildningshastighet av 0,2 mol/år, kg cellulosa. Gasen antas till 50% bestå av metan och till 50% av koldioxid. Den ansatta gasbildningshastigheten innebär en nedbrytningstakt av 0,6% per år ($2,4 \text{ g C/år kg cellulosa} = 2,4 \text{ g} / 400 \text{ g C}$, 0,6% per år), dvs att 90% av cellulosan har brutits ned inom 400 år.

Om metanbildning förekommer i den takt i hela deponin skulle detta innebära att de 12 000 ton cellulosa som uppskattas finnas i deponin skulle brytas ned med en initial takt av 72 ton/år. Nedan diskuteras hur olika faktorer kan påverka nedbrytningshastigheten.

Åldersfördelningen på det material som skall deponeras innebär att det befinner sig i olika stadier av nedbrytning och att nedbrytningshastigheten kan förväntas variera. Det är rimligt att anta att yngre fibrer har en högre specifik nedbrytningshastighet än de äldre. I de senare är andelen svårnedbrytbara fraktioner större då den lättnedbrutna cellulosafraktionen förbrukats. De fibrer som sedimenterat i Örserumsviken är i dag till viss del nedbrutna. Åldern på dessa fibrer varierar, men bedöms genomsnittligt vara av storleksordningen några decennier. Vi kan således konstatera att en viss grad av nedbrytning hunnit ske under denna tid, dock har inte alla fibrer hunnit brytas ner.

För höga halter av reaktionsprodukter kan hämma nedbrytningen. Då den mikrobiella nedbrytningen fungerar optimalt bildas som slutprodukter metan och koldioxid. I de fall störningar av olika slag förekommer som hindrar något steg i nedbrytningen kan ackumulering av reaktionsprodukter förekomma. I många fall hämmar detta den

mikrobiella processen. Resultatet kan bli att exempelvis en deponi får allt högre halter av nedbrytningsprodukter som inte bryts ner vidare. Ett exempel på detta är förekomsten av ättiksyra och andra organiska syror i lakvattnet från deponerat hushållsavfall.

Temperatur påverkar nedbrytningstakten. Den mikrobiella nedbrytningen gynnas vanligen av en temperaturökning. I deponin kan temperaturen förväntas ligga i nivå med årsmedeltemperaturen 6-7°C, vilket betyder att den mikrobiella aktiviteten i viss mån begränsas. De uppskattningar som ligger till grund för den uppskattade nedbrytningshastigheten utgår från en temperatur som ligger cirka 10 grader högre. Mot bakgrund av detta skulle en något lägre nedbrytningshastighet vid i övrigt likartade betingelser kunna förväntas. Det bedöms således inte vara orimligt att nedbrytningshastigheten skulle kunna vara en faktor 2-3 lägre än vad som uppskattats ovan.

Tillgången på näringsämnen kan vara begränsande för mikrobiell tillväxt och aktivitet. I det aktuella fallet är högst sannolikt en mikrobiell population redan etablerad i de deponerade muddermassorna. Detta innebär att en tillväxt redan har skett och att det mikrobiella systemet kan betraktas som konserverande. Således finns en biomassa tillgänglig som kan brytas ner för att bygga upp nya mikroorganismer. De befintliga bakterierna kan även fortsätta att bryta ner organiskt material utan kraftig tillväxt av populationen, något som annars skulle kunna resultera i näringsbrist av t ex kväve och fosfor. Vid omsättning av död biomassa frigörs näringsämnena som kan tillgodogöras av nya bakterier. Det bedöms därför att tillgången på näringsämnen är tillräcklig för att upprätthålla en nedbrytningstakt i nivå med den som tidigare ägt rum i sedimenten före muddringen.

Mot bakgrund av diskussionen i ovanstående stycken görs bedömningen att den tidigare uppskattade nedbrytningshastigheten kan ligga till grund för en mycket överslagsmässig bedömning av tiden för anaerob nedbrytning av cellulosa. Denna takt motsvarar en fullständig nedbrytning av den mer lättnedbrytbara cellulosafraktionen efter några hundra år. Resonemanget ger dock inte underlag för någon ytterligare precisering av nedbrytningstakten.

4.4 Tidsskalor för nedbrytning av organiskt material

Så länge organiskt material och sulfid finns närvarande i deponin kommer lösligheten av kvicksilver att vara låg. Eftersom både kvicksilver och PCB fastläggs av organiskt material ger också detta en reducerad rörlighet av dessa ämnen. En uppskattning av tiden som krävs för att bryta ned det organiska materialet och oxidera sulfiden har gjorts med följande antaganden:

- 50% av det organiska materialet antas vara lättnedbrytbart och antas brytas ned anaerobt oberoende av indiffusionen av syre i deponin. Återstående 50% av det organiska materialet antas vara svårnedbrytbart, men bryts ned i en takt som styrs av indiffusionen av syre.
- Syre tar sig in i deponin endast genom diffusion från atmosfären. Detta motiveras med att syretransporten med infiltrerande vatten är mindre än 2% av transporten med diffusion.
- Det syre som tränger in går huvudsakligen åt till att bryta ned organiskt material. Den mängd syre som åtgår för att oxidera sulfider har försumrats (ca 20% av syremängden).
- Indiffusionen av syre och nedbrytningen av organiskt material har beräknats med en frontmodell (Bozkurt, 2000). Den effektiva diffusiviteten i täckskiktet har beräknats för de olika fallen enligt metoden i avsnitt 4.2.

- I frontmodellen antas att det inträngande syret börjar bryta ned materialet under täcksiktet och tränger efterhand allt djupare ned i deponin. Tiden för nedbrytningsfronten att nå botten på det deponerade materialet har uppskattats utgående från diffusiviteten av syre och den mängd syre som krävs för att flytta fronten nedåt.
- Eftersom höjden av det deponerade materialet varierar kommer det ta olika lång tid för nedbrytningsfronten att nå botten i olika delar av deponin, skillnader kommer givetvis också att uppstå på grund av inhomogeniteter i deponin. I beräkningarna har tiden för fronten att nå 2 meter respektive 10 meter uppskattats för att ge ett tidsintervall när nedbrytningsfronten når botten på deponin.

I tabell 4.2 redovisas de beräknade tidsintervallen när nedbrytningsfronten når botten av det deponerade materialet. Den undre gränsen ger en indikation på när förändringar i det deponerade materialet börjar ge ett förändrat utläckage av kvicksilver och PCB. Den övre gränsen ger en indikation på när förändringar i det deponerade materialet ger ett förändrat utläckage i hela deponin.

Tabell 4.2 Beräknade tider för att fronten för nedbrytning av organiskt material når botten på deponin.

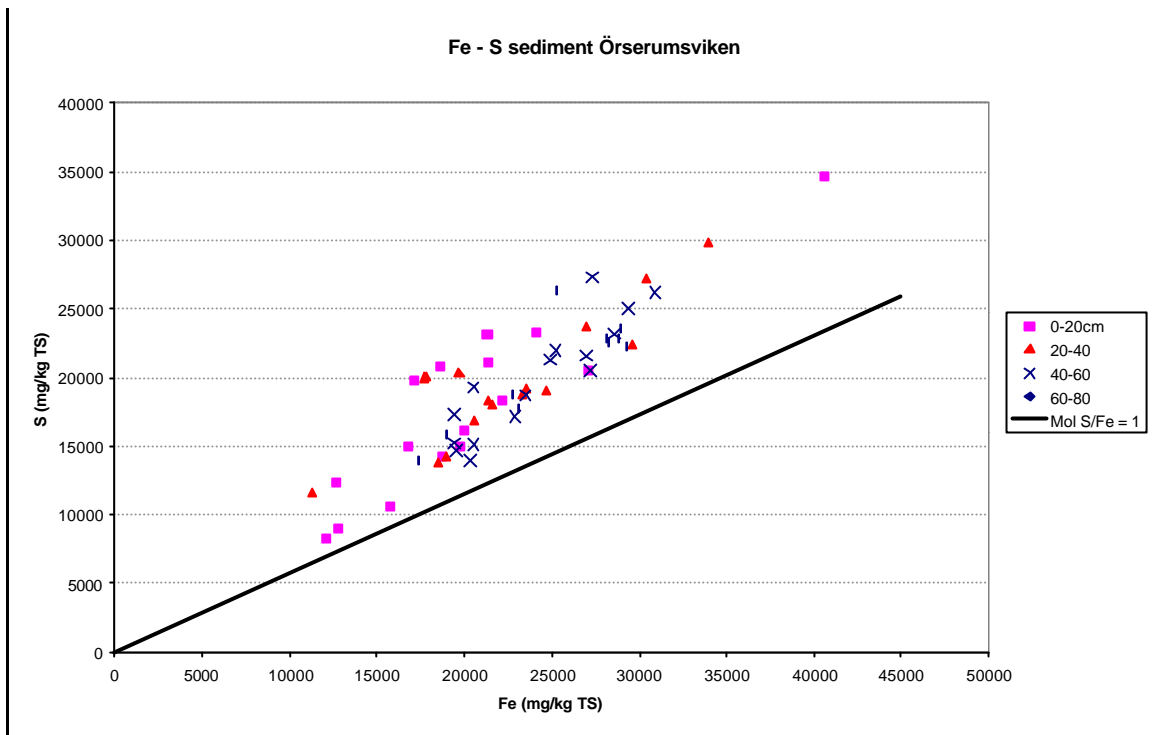
	Tid för nedbrytningsfronten att nå botten på deponin [år]
Fall A Intakt täcksikt	50 000 - 300 000
Fall B HDPE borta hela deponin	30 000 - 200 000
Fall C Sättning i deponin	6000 - 75 000

4.5 Geokemiska betingelser som påverkar kvicksilvers löslighet

En utredning har gjorts av hur förekomsten järn och svavel i deponin påverkar kvicksilvers löslighet i porvattnet. Förekomstformen för järn och svavel har studerats i syfte att bedöma vilka järnsulfidfaser som kan föreligga och i vilken mån svårslöslig kvicksilversulfid kan förekomma. Vidare har beräkningar gjorts för att simulera förändringar i kvicksilvers löslighet när syre tränger in i deponin.

4.5.1 Förekomstform för svavel och järn i sedimentmaterialet

Innehållet av järn och svavel i sedimenten i Örserumsviken har sammanställts i figur 4.3. En tydlig korrelation finns mellan Fe och S i sedimentproven. Halterna ligger mellan cirka 10 000 och 30 000 mg/kg. Molförhållandet mellan Fe och S är cirka 1.37. Ingen entydig skillnad kan noteras mellan prov tagna på olika djup. Inte heller kan någon påtaglig gemensam källa till Fe och S spåras, såsom en naturlig mineralisering, som skulle kunna resultera i en enhetlig kvot mellan de båda grundämnena. Detta kan tolkas som att någon form av ömsesidig affinitet gör att Fe och S är korrelerade. Utgående från sedimentens innehåll av organiskt material är bildning av järnsulfider den troligaste förklaringen till observationerna. En alternativ förklaring skulle vara adsorption av S i form av sulfatjoner till järnhydroxidfällningar i bottensedimenten. Adsorption av så stora mängder sulfat till järnhydroxider är dock inte möjligt och kan endast förklara en del av det totala svavelinnehållet.



Figur 4.3 Korrelation mellan svavel och järn i sedimentprov från Örserumsviken

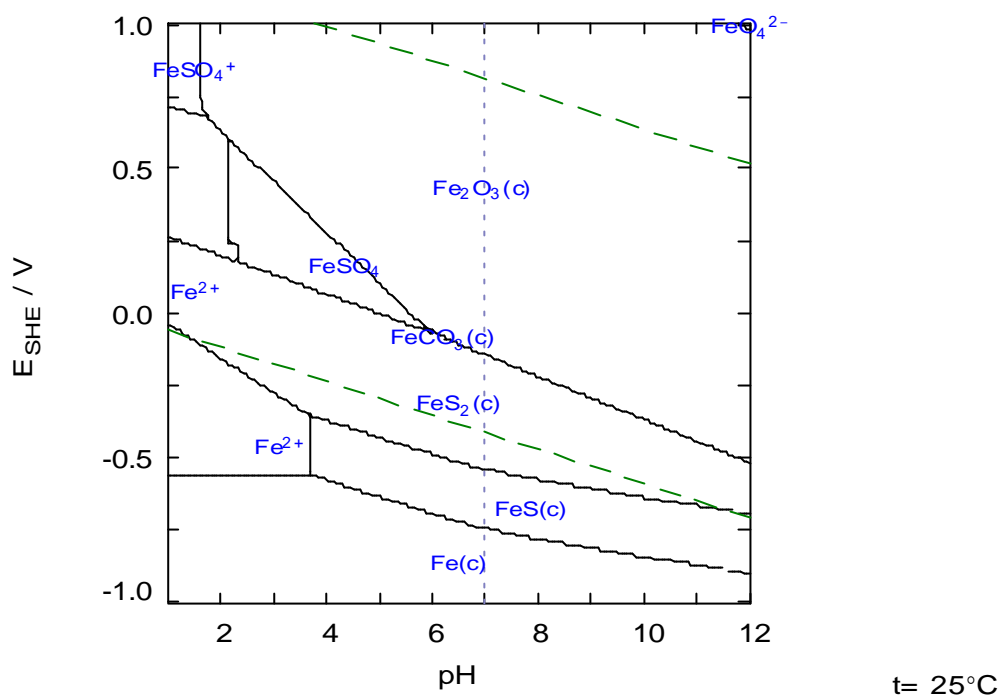
De sulfider som bildas i järnhaltiga sediment är i första hand amorf FeS som bildas snabbt, samt mycket finpartikulära mineral som mackinawit (Fe_{1-x}S) och greigite (Fe_3S_4). Undersökningar i naturliga sediment visar att porvattnet är övermättat med avseende på lösligheten för FeS. I marina sediment observeras över längre tider en ombildning av FeS till pyrit (FeS_2), med ökande pyrithalter mot djupet i sedimenten (Appelo och Postma, 1993).

Med utgångspunkt från den observerade svavel/järn-kvoten på 1.37 och antagandet att den huvudsakliga mängden svavel föreligger i reducerade former (sulfid, elementärt svavel) kan en genomsnittlig teoretisk sammansättning på sulfiderna i sedimenten beräknas. Vi bortser härvid från förekomsten av andra sulfidbundna metaller vid sidan av järn som är den helt dominerande metallen i analyserna. De relativa mängderna av FeS och pyrit har beräknats till 1:0.59. I de genomförda kemiska löslighetsberäkningarna (avsnitt 4.5.3) har olika antaganden använts för att belysa osäkerheterna.

4.5.2 Kemisk form på kvicksilver i sediment

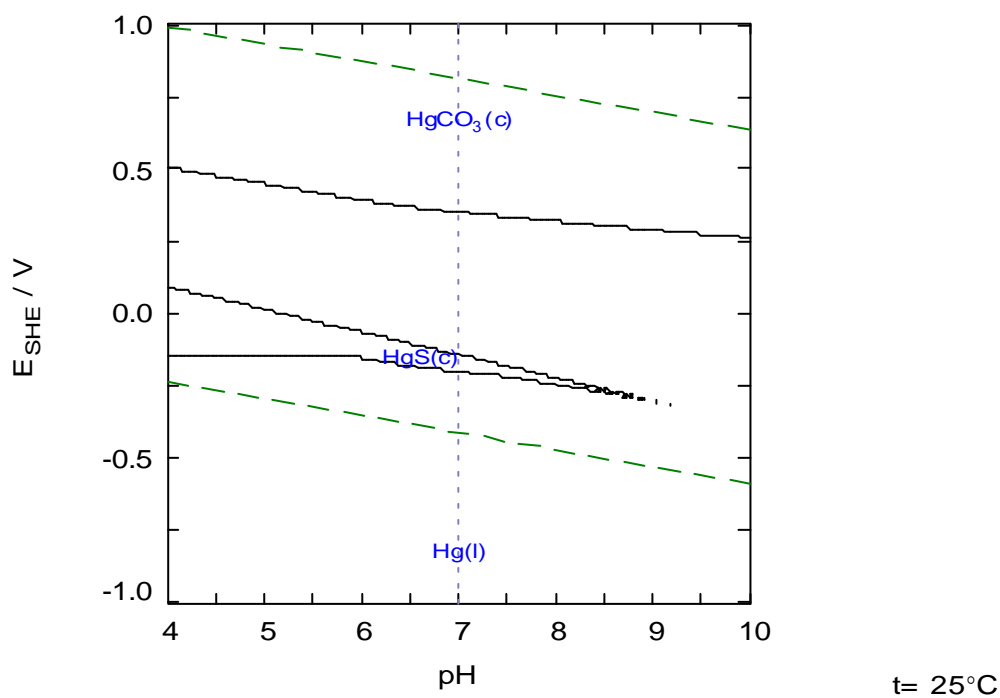
Termodynamiska beräkningar har utförts med programmet *MEDUSA* (Puigdomènech, 1983), i syfte att översiktligt belysa om olika sulfidfaser av järn och kvicksilver kan förekomma i jämvikt med varandra i sedimenten. Programmet tar fram E_h -pH-diagram som redovisar vilka fasta faser som förekommer vid olika redoxförhållanden (E_{SHE}) och pH. Den övre streckade linjen anger syrgaslinjen som motsvarar förhållanden när vatten oxideras. Den undre streckade linjen anger vätgaslinjen som motsvarar förhållanden då vatten reduceras. Resultaten från dessa beräkningar visar att järnsulfider och kvicksilversulfid har gemensamma existensområden, se figurerna 4.4-4.5.

$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$ $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$
 $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$ $[\text{HS}^-]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$



Figur 4.4 *Fördelning av järn vid olika kemiska förhållanden i närvaro av ett överskott av svavel och kol, samt ekvivalent mängd kvicksilver. Suffixet (c) markerar fast form, övriga är lösta joner och komplex.*

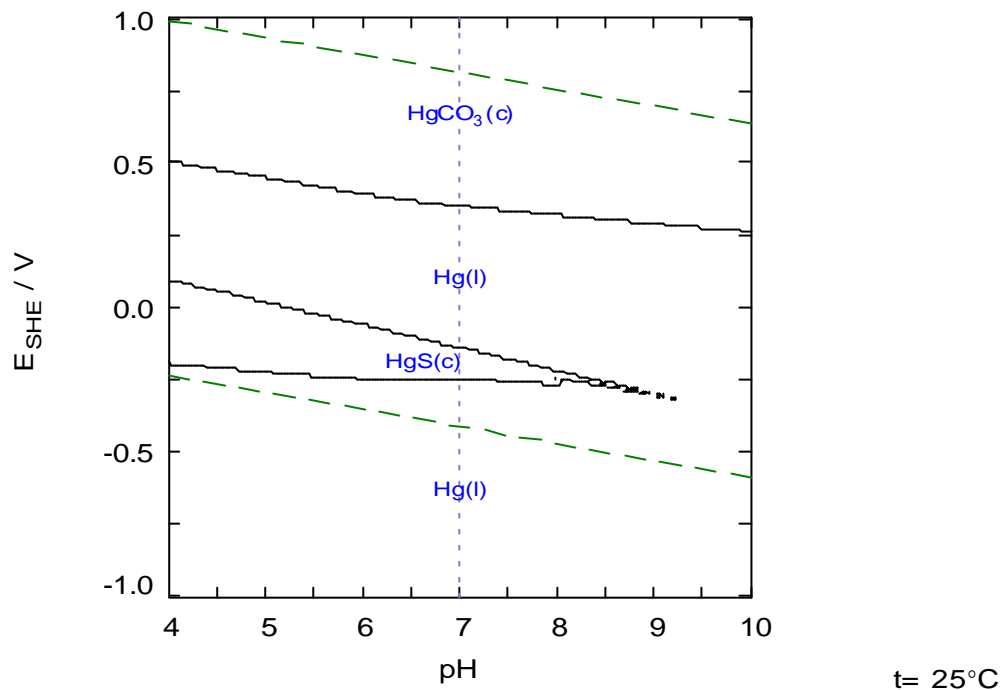
$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$ $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ }\mu\text{M}$
 $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$ $[\text{HS}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$



Figur 4.5 *Fördelning av kvicksilver vid olika kemiska förhållanden i närvaro av järn, kvicksilver och svavel i molförhållande 1000:1:1000, samt ett överskott av kol. Suffixen (c) och (l) markerar fast resp. flytande form.*

En variationsberäkning visar att stabilitetsområdet för kvicksilversulfid (HgS) påverkas av mängden tillgänglig sulfid, se figur 4.6. Om järn, kvicksilver och sulfid antas förekomma i molförhållandet 1000:1:2000 gynnas stabilitetsområdet för kvicksilversulfid väsentligt varvid kvicksilversulfiden har ett mer utbrett stabilitetsområde, jämför figur 4.5 och 4.6.

$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$ $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ }\mu\text{M}$
 $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$ $[\text{HS}^-]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ mM}$



Figur 4.6 *Fördelning av kvicksilver vid olika kemiska förhållanden i närvaro av järn och kvicksilver i molförhållande 1000:1, samt överskott av svavel och kol. Suffixen (c) och (l) markerar fast respektive flytande form.*

4.5.3 Långtidsscenario för kemiska processer i deponerat sediment

En serie beräkningar har genomförts där de kemiska betingelserna i sedimentet simulerats för ett långtidsscenario där syrehaltigt vatten infiltrerar deponin. Järn, svavel och kvicksilver har antagits föreligga som sulfidutfällningar i det deponerade materialet. Olika beräkningsantaganden har gjorts beträffande i vilken kemisk form järnsulfiderna förekommer:

- Fall 1 med en fördelning mellan mackinawit (FeS) och pyrit (FeS_2) enligt diskussion i avsnitt 4.5.1, samt med möjlighet till bildning av magnetit (Fe_3O_4).
- Fall 2 där endast mackinawit (FeS) förekommer. Dessutom antas närvaro av metan.
- Fall 3 där endast pyrit (FeS_2) förekommer.

I samtliga fall föreligger kvicksilver initialt som kvicksilversulfid (cinnober).

Som diskuterats ovan kan järnsulfider förväntas förekomma i halter som indikerar övermättnad jämfört med lösligheten för välkristalliserade mineral. Detta har beaktats i beräkningarna för Fall 1 och Fall 2, där mineralet Mackinawit (Fe_{1-x}S) antagits vara övermättat med ett mättnadsindex av 1.0 innan en fast fas fälls ut.

Beräkningarna har utförts med den kopplade kemi- och transportmodellen *PHREEQC-2/PHREEQC for Windows* (Parkhurst, 1995; Appelo och Parkhurst, 1999; Post, 1999) med den termodynamiska databasen *MINTEQA2* (Allison mfl, 1991). En schematisk geometri har använts bestående av tre vertikala celler där syresatt vatten infiltrerar den översta cellen (Cell 1), flödar genom den mittersta cellen (Cell 2) och lämnar systemet genom den understa cellen (Cell 3).

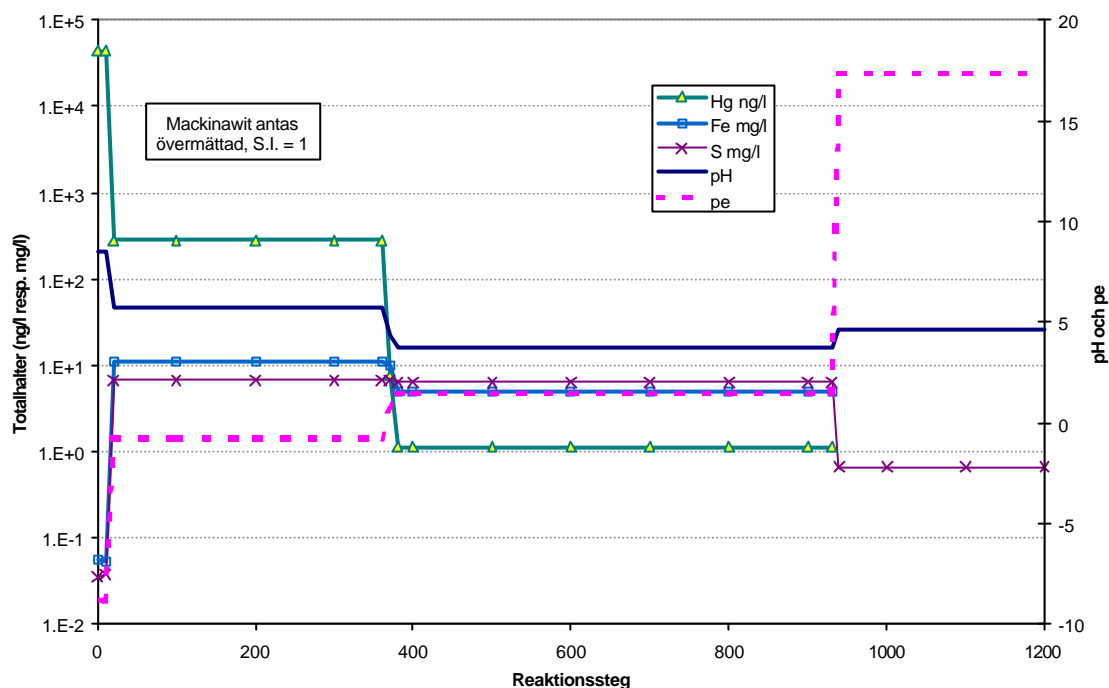
I figurerna 4.7a,c,e visas totalhalterna av olika kemiska komponenter i det lakvatten som strömmar ut från Cell 3 som funktion av mängden vatten som genomströmmat systemet (antal reaktionssteg i figurerna). På motsvarande sätt redovisar figurerna 4.7b,d,f de beräknade mängderna av olika fasta faser i jämvikt med laklösningen. Omvandlingen mellan olika fasta mineral respektive utarmningen av initialt närvarande mineral indikerar övergången mellan olika kemiska faser i deponin. I de genomförda undersökningarna avser beräkningarna endast att indikera effekterna av sådana kemiska faser för lösligheten av kvicksilver. Således görs inga kvalificerade beräkningar av hur snabbt dessa omvandlingsprocesser kan ske i de deponerade muddermassorna. Detta uppskattas i stället med förenklade beräkningar vilka genomförts fristående från de geokemiska beräkningarna, se avsnitt 4.2.

Lösligheten för kvicksilver i ett långtidsperspektiv ligger i intervallet 1 till 300 ng/l. Där den högsta lösligheten erhålls för fall 1. De olika beräkningsfallen diskuteras i detalj nedan.

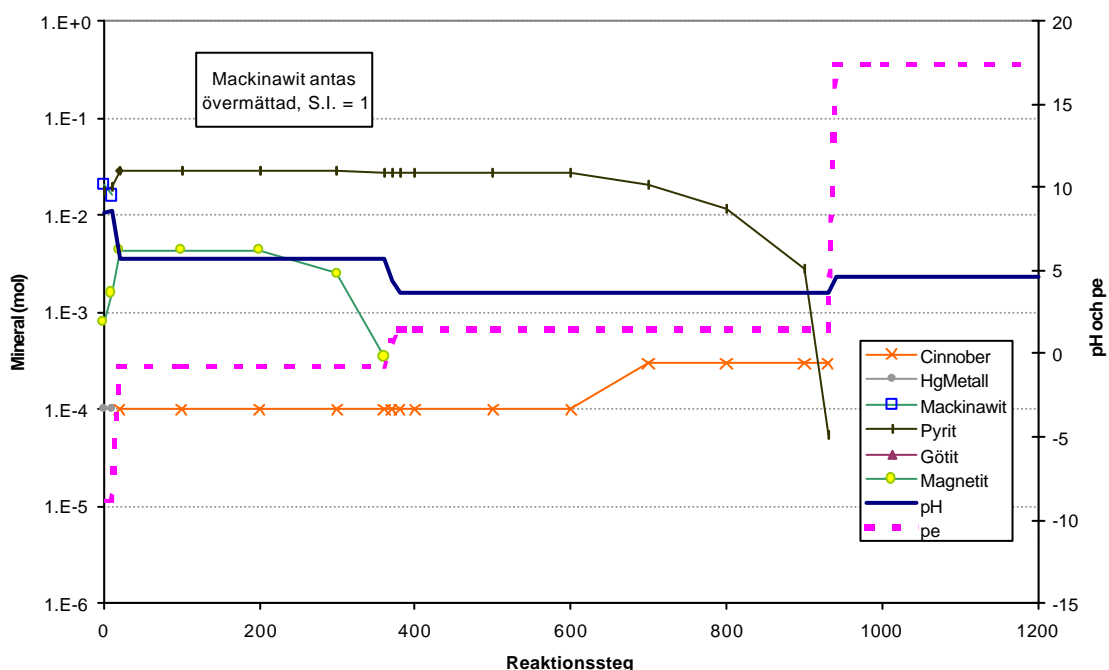
Fall 1 *Kvicksilversulfid, mackinawit, pyrit och magnetit*

Efter en kort initial fas med en kvicksilverhalt på cirka 45 $\mu\text{g/l}$, vilket motsvarar lösligheten av metalliskt kvicksilver, så sjunker halten drastiskt till cirka 0.3 $\mu\text{g/l}$. Olika stegvisa haltförändringar uppkommer i samband med att mineral utarmas genom vittring i de två övre cellerna närmare markytan. I Fall 1 har bildning av magnetit (Fe_3O_4) antagits kunna ske. En initial bildning av magnetit sker också vilket framgår av figur 4.7b, denna bildning är kopplad till en ombildning av mackinawit till pyrit samtidigt som cinnober (HgS) övergår till metalliskt kvicksilver. Då mackinawiten utarmas omvandlas ånyo kvicksilvret till cinnober. Som framgår av figur 4.7a,b sjunker kvicksilverhalten ytterligare till 1 ng/l efter cirka 400 reaktionssteg i samband med att magnetit utarmas och pH sjunker till cirka 3.7. I figur 4.7b kan en stegvis ökning av mängden cinnober ses

efter cirka 650 reaktionssteg. Detta orsakas av upplösning av cinnober i de övre cellerna till följd av oxidationsfrontens vandring nedåt från markytan. Då förhållandena blir oxiderande löses kvicksilverinnehållet upp och transporteras nedåt till cell 3 där det återutfälls som svårlöslig sulfid. Detta förlopp är av intresse eftersom det indikerar att trots att vittring sker i de övre delarna av deponin, så kan ånyo en svårlöslig fällning bildas längre ner i den ännu syrefria zonen. Härvid fördröjs utläckaget väsentligt. Av figur 4.7b framgår att då pyrit till sist utarmats i deponin så kommer kvicksilver snabbt att oxideras och lämna deponin. En stabilisering sker av pH till 4.6 motsvarande infiltrerande nederbördsvatten.



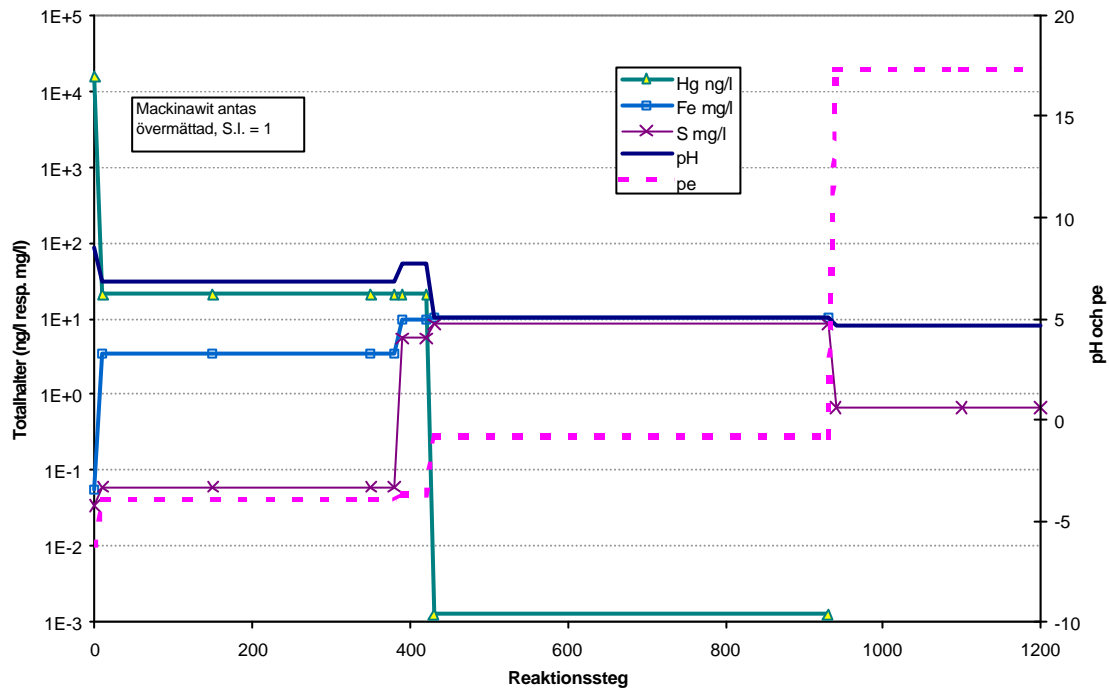
Figur 4.7a Beräknade halter av kvicksilver, järn och svavel i Cell 3, Fall 1



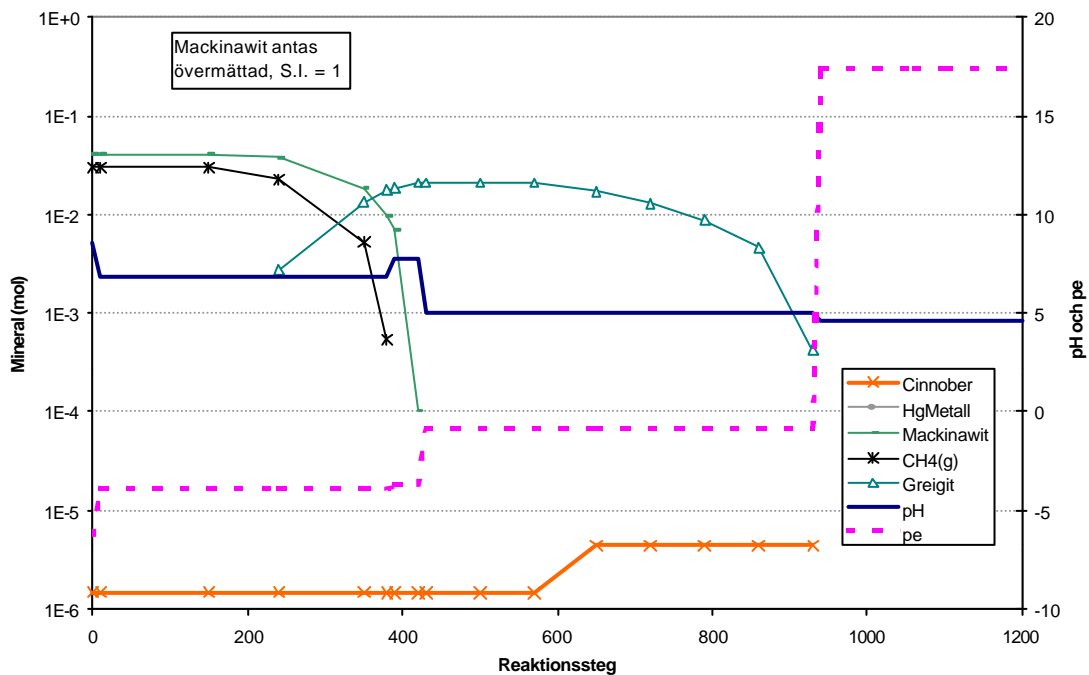
Figur 4.7b Beräknade omvandlingar och jämviktstillstånd vid långsam vittring av olika järn- och kvicksilvermineral i deponerade sediment, Cell 3, Fall 1.

Fall 2 Kvicksilversulfid, mackinawit och metan

I detta fall är kvicksilverhalterna mycket låga och bestäms av cinnober. Svavelhalterna undertrycks under de första 400 reaktionsstegen av att den sulfat som bildas i Cell 1 och 2 under vittringen kan utnyttjas som oxidationsmedel för metan som antagits förekomma i deponins undre delar. Reaktionen som kräver medverkan av bakterier leder till sulfidbildning. I detta fall sker en successiv ombildning av mackinawit till greigit. Frigörelse av kvicksilver från cell 2 kan urskiljas som en stegvis ökning av cinnober efter cirka 600 reaktionssteg. En snabb upplösning av kvicksilversulfid sker då järnsulfiderna utarmats efter knappt 1000 steg.



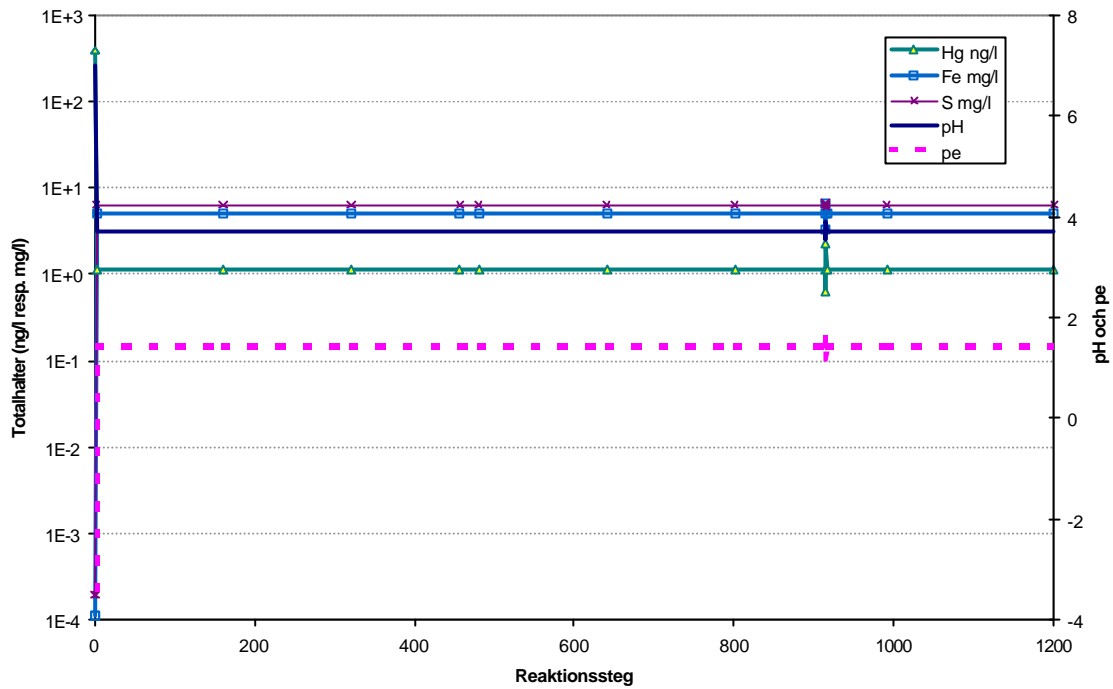
Figur 4.7c Beräknade halter av kvicksilver, järn och svavel i Cell 3, Fall 2



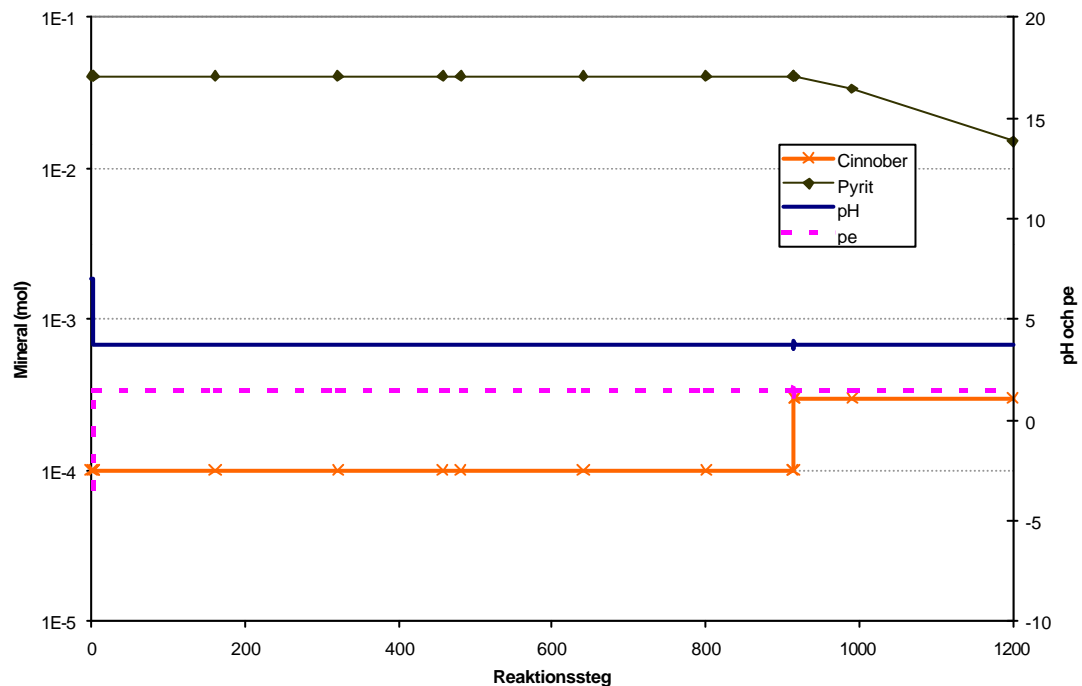
Figur 4.7d Beräknade omvandlingar och jämviktstillstånd vid långsam vittring av olika järn- och kvicksilvermineral i deponerade sediment, Cell 3, Fall 2.

Fall 3 *Kvicksilversulfid och pyrit*

Lösligheten för kvicksilver är låg i detta fall, cirka 1 ng/l. Såväl pyrit som kvicksilversulfid förblir stabila under hela beräkningen. I detta fall är pH tämligen lågt, cirka 3.7. På samma sätt som i Fall 1 och 2 förväntas kvicksilver att snabbt lösas upp och frigöras när pyriten utarmats genom oxidation.



Figur 4.7e Beräknade halter av kvicksilver, järn och svavel i Cell3, Fall 3



Figur 4.7f Beräknade omvandlingar och jämviktstillstånd vid långsam vittring av olika järn- och kvicksilvermineral i deponerade sediment, Cell 3, Fall 3.

4.6 Beräkning av utsläpp av kvicksilver och PCB i långtidsperspektivet

4.6.1 Utsläpp av kvicksilver och PCB med lakvatten

Under den period som organiskt material och sulfid finns kvar i deponin kommer utsläppet med genomströmmande vatten att begränsas av lösligheten och bindningen till organiskt material. Enligt de beräkningar som redovisas i avsnitt 4.5.3 kan lösligheten för kvicksilver förväntas vara i intervallet 1 - 300 ng/l. Det högre intervallet erhålls om sulfiden är fördelad mellan FeS och FeS₂. Detta värde är också nära de halter som uppskattas i det redan deponerade materialet om hänsyn tas till fastläggning på organiskt material (400-500 ng/l). Uppskattningen av utsläppet av kvicksilver grundar sig därför på att det vatten som genomströmmar deponin och bildar läckvatten har en halt på 300 ng/l.

För PCB antas för långtidsperspektivet en halt total-PCB i porvattnet på 2000 ng/l. Denna halt är två gånger högre än den som vid beräkningar av avgång till luft i dagsläget (Elert et al, 2000). I den tidigare rapporten baserar sig halten dels på Stockholms universitets mätningar där medelvärdet ÖPCB i grundvattnet under deponin ligger på ca 200 ng/l, med högsta värde i grop GV10 på 706 ng/l, och dels på beräkningar utgående från halten i det deponerade materialet och ett K_d på 135 m³/kg ger halter i intervallet 200 - 400 ng/l. I långtidsscenarioet antas att 50% av det organiska materialet bryts ned inom några hundra år. Detta medför försämrade fastläggning, vilket motiverar att en högre halt används. Observera att någon nedbrytning av PCB ej inräknas i detta.

Tabell 4.3 Uppskattat utläckage av kvicksilver med lakvatten från deponin under den tid som organiskt material finns kvar i deponin.

	Infiltration mm/år	Yta m ²	Infiltration m ³ /år	Konc Hg µg/m ³	Utsläpp Hg g/år
Fall A Intakt täcksikt	0.6	50 000	30	300	0.009
Fall B HDPE borta hela deponin	6.5	50 000	325	300	0.0975
Fall C Sättning i deponin	200/6,5	200/50 000	40 + 325	300	0.012 + 0.0975

1) Första siffran avser sättningen andra siffran övriga deponin.

Tabell 4.4 Uppskattat utläckage av total-PCB med lakvatten från deponin under den tid som organiskt material finns kvar i deponin.

	Infiltration mm/år	Yta m ²	Infiltration m ³ /år	Konc PCB µg/m ³	Utsläpp PCB g/år
Fall A Intakt täcksikt	0.6	50 000	30	2000	0.060
Fall B HDPE borta hela deponin	6.5	50 000	325	2000	0.64
Fall C Sättning i deponin	200/6,5	200/50 000	40 + 325	2000	0.08+ 0.64

1) Första siffran avser sättningen andra siffran övriga deponin.

I tabell 4.3 redovisas förväntat utläckage av kvicksilver med lakvatten för de olika fallen. För fall B där HDPE-dukens barriärfunktion har upphört uppskattas utsläppet till under 0,1 g/år. Om en sättning skulle uppkomma i deponin enligt fall C skulle utsläppet öka med 0,012 g/år.

De utsläpp som beräknas för total-PCB är något högre än för kvicksilver beroende på den högre porvattenkoncentrationen (tabell 4.4). För fall B uppskattas utsläppet till 0,64 g/år och för fallet med en sättning beräknas utsläppet öka med 0,08 g/år.

4.6.2 Utsläpp av kvicksilver och PCB på grund av gasbildning i deponin

Utsläppet av PCB och kvicksilver med gas kommer att ske oberoende av vilka barriärer som täcker avfallet, och fortgår så länge anerob nedbrytning av cellulosa pågår, dvs en period på några hundra år. Utsläppet kan förväntas minska med tiden pga avtagande gasbildningshastighet. De beräkningar som gjorts för dagsläget i den tidigare rapporten (Elert et al, 2000) kan därför förväntas täcka in det maximala utsläppet. Utsläppet från redan deponerat material på deponin samt i sedimentationsbassängen uppskattades till 1,2 g Hg/år och 0,024 g total-PCB/år. För det material som kommer att deponeras beräknades utsläppet till 0,24 g Hg/år och 0,00063 g total-PCB/år. Det totala utsläppet med gas från deponin uppskattades därmed till ca 1,5 g Hg/år och ca 0,028 g total-PCB/år.

4.6.3 Utsläpp av kvicksilver och PCB på grund av diffusion i täckskikt

Utsläppet av PCB och kvicksilver via diffusion genom deponins täckskikt kan förändras om delar av täckskiktet bryts ned eller skadas (beräkningsfall B och C). För PCB och kvicksilver utgör diffusionsmotståndet i HDPE-duken och bentonitmattan endast en begränsad del av det totala diffusionsmotståndet (mellan 6-24% beroende på nederbördsförhållanden). En förändring i täckskiktet enligt beräkningsfall B och C medför således en begränsad ökning av utsläppet.

På sikt skulle en minskad fastläggning av PCB leda till ett ökat utsläpp av gasformigt PCB från deponin. Detta förutsätter dock att höga PCB halter förekommer i de övre delarna av deponin under täckskiktet. Detta är mindre troligt eftersom materialet med lägst PCB-halter läggs överst i deponin och PCB som rör sig i deponin huvudsakligen kan förväntas röra sig nedåt i deponin.

5 Slutsatser

Den kemiska långtidsstabiliteten för den planerade deponin vid Örserumsviken styrs huvudsakligen av närvaron av organiskt material och sulfider i deponin. Den ser till att reducerande förhållanden upprätthålls i deponin, vilket i sin tur medför en låg löslighet av kvicksilver. Närvaron av organiskt material innebär att kvicksilver och PCB fastläggs i deponin, vilket också begränsar utsläppet. Beräkningar av lösligheter och fastläggning indikerar halter i porvatten i deponin av kvicksilver på 300 ng/l och halter av total-PCB på ca 2000 ng/l. Dessa halter föreligger så länge organiskt material finns närvarande och reducerande förhållanden upprätthålls.

För att upprätthålla den kemiska långtidsstabiliteten krävs en täckning som begränsar infiltration av nederbörd och indiffusionen av syre från atmosfären. Den planerade deponin skall förses med en kvalificerad täckning enligt de krav som ställs på en klass 1 deponi. Täckningen utgörs av en bentonitmatta, ett geomembran (HDPE-duk), dräneringslager och en skyddstäckning av morän. I intakt tillstånd ger denna täckning ett mycket gott skydd mot infiltration och inträngning av syre. Efterhand kommer täckningens egenskaper att försämrats, vilket medför ökad infiltration och större möjligheter för syre att tränga in. Effekten av täckskiktets funktion har studerats med hjälp av tre beräkningsfall:

- Fall A. Intakt täckskikt enligt föreslagen utformning.
- Fall B. Täcksikt där HDPE-duken brutits ned
- Fall C. Nedbruten HDPE-duk samt att en sättning som skadar bentonitmattan.

För dessa fall har den kemiska långtidsstabiliteten och utsläppet av PCB respektive kvicksilver uppskattats. Beräkningarna för dessa fall indikerar att den kemiska långtidsstabiliteten kan upprätthållas i deponin i tiotusentals år. Detta innebär att låga utsläpp av kvicksilver och PCB kan förväntas under mycket långa tider. I dessa tidskalor kan även en svårnedbrytbar förening som PCB brytas ned. I de redovisade siffrorna har dock ingen nedbrytning beaktats.

För fall B uppskattas den kemiska långtidsstabiliteten kunna upprätthållas i minst 30 000 år. Under denna period sker ett utsläpp av ca 0,1 g kvicksilver per år och 0,64 g total-PCB per år. Efter 30 000 år kommer de kemiska förhållandena förändras i deponin vilket leder till ett gradvis ökande utsläpp.

För fall C skulle en ökad infiltration kunna uppkomma över delar av deponin, vilket skulle kunna leda till en lokal utarmning av den kemiska långtidsstabiliteten efter ca 10 000 år. Utsläppet av kvicksilver från det område som berörs av sättningen uppskattas till ca 0,012 g per år av kvicksilver och 0,08 g per år av total-PCB.

Under så långa tidsperioder som tiotusentals år måste även framtida klimatförändringar beaktas. Simuleringar av framtida klimatförhållanden baserat på förändringar i solinstrålning samt rekonstruktioner av tidigare istider indikerar att vi inom ca 5000 år kommer att få en klimatsförändring i Skandinavien (Morén och Posse, 1999). Den kallperiod som då inleds uppskattas ha ett maximum om 20 000 - 30 000 år, då stora delar av norra Skandinavien förväntas täckas av inlandsis. Den nedtryckning av jordskorpan som istäcket orsakar medför att stora delar av Östersjökusten läggs under vatten, bl a området kring Västervik. Effekten av att den planerade deponin läggs under vatten har inte närmare studerats, men en förskjutning av strandlinjen över deponin om ca 10 000 - 20 000 år kan förmodas ha stora konsekvenser för deponins integritet. Det är därför inte meningsfullt att göra uppskattningar av föroreningsutsläpp efter tider längre än något tiotusental år.

Referenser

Allison J D, Brown D S and Novo-Gradac K J (1991): MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems, USEPA, EPA/600/3-91/021.

Appelo C A J och Postma D (1993): Geochemistry, Groundwater and Pollution, A.A. Balkema, Rotterdam.

Axelmann J, Åkerman G, Tjärnlund U, Balk L, Broman D, 1998, PCB- och kvicksilverundersökning i Örserumsviken - Underlag för fördjupad riskbedömning, Stockholms Universitet.

Benoit J, Mason R P and Gilmour C C, (1999): Estimation of mercury-sulfide speciation in sediment pore water using octanol-water partitioning and implications for availability to methylating bacteria, Environmental Toxicology and Chemistry, 18, 10, 2138-2141.

Bozkurt S (2000): Assessment of the long-term transport processes and chemical evolution in waste deposits, Doktorsavhandling, Kemisk apparatteknik, KTH, Stockholm.

Cussler E L (1984): The mathematics of diffusion, 2nd edition, Clarendon Press, Cambridge.

Elert M, Fanger G och Svensson H (2000): Beräkning av utsläpp av PCB och kvicksilver med gas från planerad deponi för muddrade sediment vid Örserumsviken, Kemakta Konsult AR 2000-09.

Eriksson G, Hägerstedt L-E, Lundberg B och von Post H, 1981, Sanering av en skogsindustriell recipient- Örserumsviken, Västerviks pappersbruk, Institutet för vatten- och luftvårdsforskning, IVL-rapport.

Hall C (1981): Polymer materials, An introduction for technologists and scientists, The Maximilian Press, London.

Haxo H E och Haxo P D (1988): Consensus report of Ad Hoc meeting on the service life in landfill environments of flexible membrane liners and other synthetic polymeric materials of construction, Matheron Inc, Alameda Ca, Report # M86-155.

Huvudstudie, 1998, Projekt Örserumsviken, Huvudstudie, Arbetsgruppens sammanfattande rapport med åtgärdsförslag, Västervik 1998-06-08.

Morén L och Posse T (1999): Climate and shoreline in Sweden during Weichsel and the next 150 000 years, Svensk Kärnbränslehantering, SKB TR-99-XX.

Parkhurst D L (1995): User's Guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical modelling, water-resources investigations Report 95-4227, U.S. Geological Survey.

Parkhurst D L och Appelo C A J (1999): User's Guide to PHREEQC (Version 2) A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, USGS Water-Resources Investigations Report 99-4259.

Pedersen K (2000): Microbial processes in radioactive waste disposal., Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB, TR-00-04.

Post V E A (1999): PHREEQC for Windows, Skriftlig dokumentation, <http://www.geo.vu.nl/users/posv/phreeqc.html>

Puigdomènech I (1983): INPUT, SED, and PREDOM: Computer programs drawing equilibrium diagrams, Technical report TRITA-OKK-3010 (ISSN 0348-825X).

SNA (1995): Klimat, sjöar och vattendrag, Sveriges Nationalatlas.

Tisinger L G och Giroud J P (1993): The durability of HDPE geomembranes, Geotechnical Fabrics Report.

Bilaga 1 Beräkning av totalhalt PCB

Inledning

I de analyser som utförts av PCB i prover från Örserumsviken har halten av ett urval av PCB-föreningar (PCB-kongener) kvantifierats. Stockholms universitet har analyserat 27 st kongener/kongenpar i den undersökning som genomfördes 1998 (Axelman et al, 1998). I de senare undersökningarna av sedimenten har IVL kvantifierat halten av 7 st PCB-kongener (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) . Det är endast en liten del av alla PCB-föreningar som kvantifierats. För att få totalhalten PCB måste andelen som analyserats uppskattas. Detta görs genom att beräkna en korrektionsfaktor som anger kvoten mellan totalhalt PCB och halt av analyserade föreningar. En uppskattning av korrektionsfaktorn krävs också för att kunna jämföra resultatet av de olika undersökningarna.

Metod

PCB har använts i olika kommersiella blandningar där innehållet av de olika kongenerna varierar beroende på användningsområde. En rad tillverkare har producerat blandningar med olika andel låg- och högklorerade PCB-kongener. I den metod som använts för att beräkna korrektionsfaktorn har fördelning av PCB-kongener i de analyserade proverna jämförts med den fördelning som förekommer i kommersiella blandningar. På detta sätt kan innehållet i provet beskrivas i form av en kombination av kommersiella blandningar. Eftersom korrektionsfaktorer mellan t ex totalhalt PCB och PCB-7 är kända för enskilda kommersiella blandningarna kan en korrektionsfaktor för kombinationen av blandningar beräknas.

För att beräkna vilken kombination av kommersiella blandningar som motsvarar kongensammansättningen i ett prov har en metod utarbetad av Konieczny och Mouland (1997) använts. Kombinationen av kommersiella blandningar som bäst motsvarar provets sammansättning tas fram genom en Maximum Likelihood uppskattning med bivillkoret att endast icke-negativa värden får förekomma. Andelen av ingående kongener i olika kommersiella PCB-blandningar har tagits från Konieczny och Mouland samt från en databas på USEPA (1999) med data som härrör från ATSDR (1997).

För beräkning av korrektionsfaktorn har prover på fasta material använts, dvs från sediment och deponi, eftersom dessa kan förväntas vara minst påverkade av transport- och nedbrytningsprocesser. Anpassningen har gjorts mot medelvärden för sediment- respektive deponiprover. I figur 1-3 redovisas sammansättningen av prover från deponi och sediment. Korrektionsfaktorer har beräknats för tre olika uppsättningar kommersiella blandningar:

1. Aroclor 1242 1016 1248 1254 1260 från USEPA
2. Aroclor 1016 1221 1232 1242 1248 1254 1260 1262 1268 från Konieczny och Mouland (1997)
3. Clophen A30 A40 A50 A60 från Konieczny och Mouland (1997)

För Stockholms universitets sedimentprover har dessutom en passning mot 27 PCB-kongener gjorts. Den har jämförts med innehåll i Aroclor-blandningar enligt USEPA.

Resultat

I tabell 1 redovisas anpassningen av deponi och sedimentprover till olika Aroclor-blandningar. I samtliga fall ligger huvudvikten på blandningen Aroclor 1242 med mindre bidrag av de högre klorerade produkterna 1254 och 1260. Den bästa anpassningen erhålls för IVLs sedimentprover baserat på den Aroclor-sammansättning som redovisas av USEPA. Anpassningen av 27 PCB-kongener är betydligt sämre, bla når inte summan av Aroclor-blandningarna upp till 100%. Anpassningen av deponiproverna är sämre än för sedimentproverna.

Korrektionsfaktorn för PCB-7 till total-PCB ligger i intervallet 5 - 5,5. För de 27 st PCB-kongener som Stockholms universitetet (SU) analyserat blir korrektionsfaktorn 1,5. Om hänsyn tas till att den anpassade kombinationen inte motsvarar 100% erhålls en korrektionsfaktor på 1,8.

Tabell 1 Anpassning av deponi- och sedimentprover till kombination av Aroclor-blandningar.

Aroclor	SU deponi PCB-7 USEPA	SU sediment PCB-27 USEPA	IVL sediment PCB-7 USEPA	IVL sediment PCB-7 Kon & Moul
1016	22,9%	0%	0%	0%
1221	X	X	X	0%
1232	X	X	X	0%
1242	64,6%	62,1%	73,2%	90,3%
1248	0%	0%	0%	0%
1254	6,7%	19,9%	19,3%	10,1%
1260	6,1%	1,4%	7,6%	0%
1262	X	X	X	0%
1268	X	X	X	0%
Korrektions- faktor	5,31	1,5 - 1,8 ^{a)}	5,08	5,52

X blandning ej med vid anpassning.

a) Korrektionsfaktor för SUs 27 st PCB-kongener.

Anpassning av proverna till Clophen-blandningar är genomgående sämre än anpassningen till Aroclor-blandningar. För Clophen-blandningar erhålls något högre korrektionsfaktorer, 5,8 - 6,4.

Tabell 2 Anpassning av deponi och sedimentprover till kombination av Clophen-blandningar.

Clophen	SU deponi PCB-7 USEPA	IVL sediment PCB-7 Kon & Moul
A30	96,9%	75,5%
A40	0%	13,0%
A50	0%	0%
A60	3,6%	11,4%
Korrektionsfaktor	6,41	5,82

Slutsatser

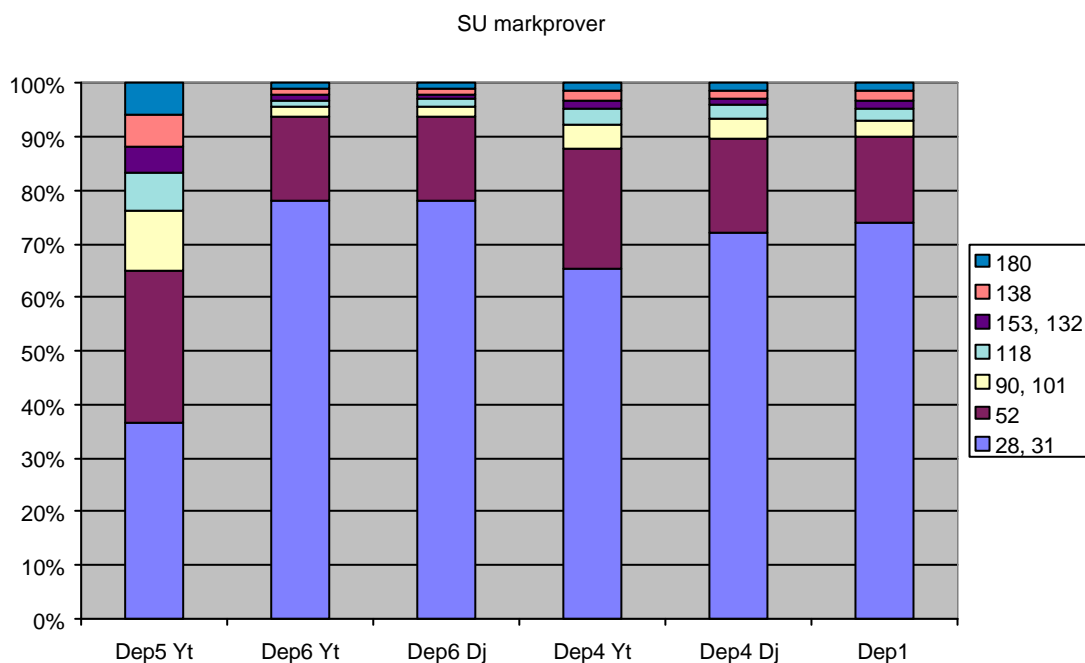
De beräkningar som gjorts ger en relativt samstämmig bild av sammansättningen av PCB-föreningen. Proverna motsvarar en blandning bestående av till största del Aroclor 1242, med mindre inslag av de mer klorerade blandningarna 1254 och 1260. Den bästa anpassningen erhöles för IVLs sedimentprover som anpassats till Aroclor-blandningar med en sammansättning enligt USEPA. Detta användes som grund för den korrektionsfaktor på 5 mellan PCB-7 och total-PCB som använts för beräkningarna i rapporten. I rapporten används en korrektionsfaktor på 1,8 mellan PCB-27 och total-PCB.

Referenser

Konieczny R och Mouland L (1997): Tolkning av PCB-profiler og beregning av totalt PCB-innhold i marine sediment, Rapport 97:33, Statens forurensningstilsyn, Oslo.

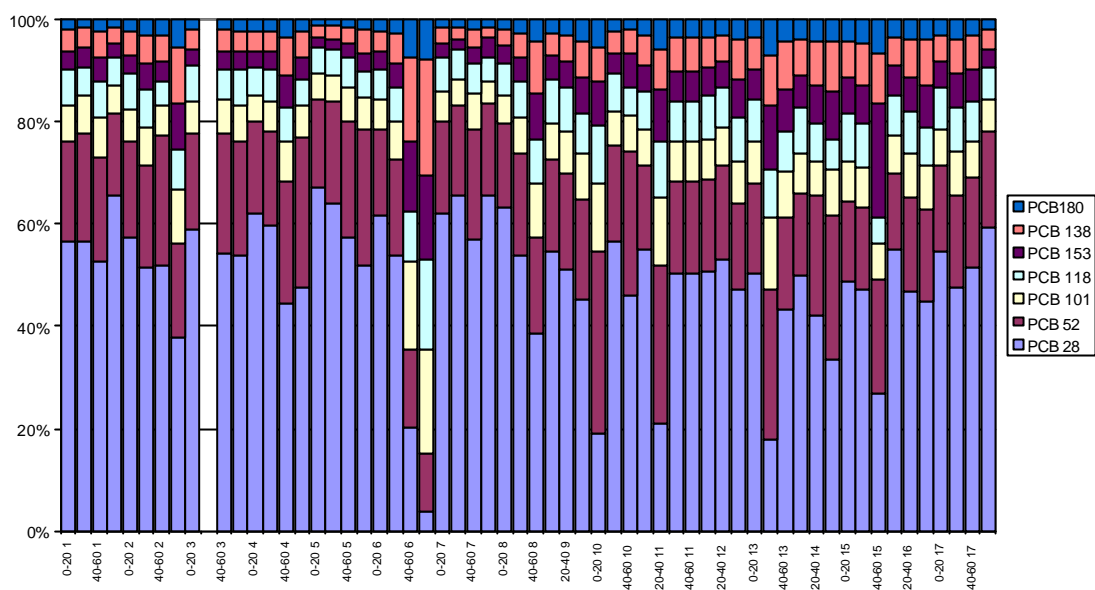
USEPA (1999): PCB ID: PCB Species Identification, USEPA Region 5, Toxic reduction team, (www.epa.gov/grtlakes/toxteam/pcbld/down.htm).

ATSDR (1997): Toxicological profile for polychlorinated biphenyls. Table 3-5 (pp. 226-229), Prepared by: Research Triangle Institute under Contract No. 205-93-0606. Prepared for: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. September 1997.

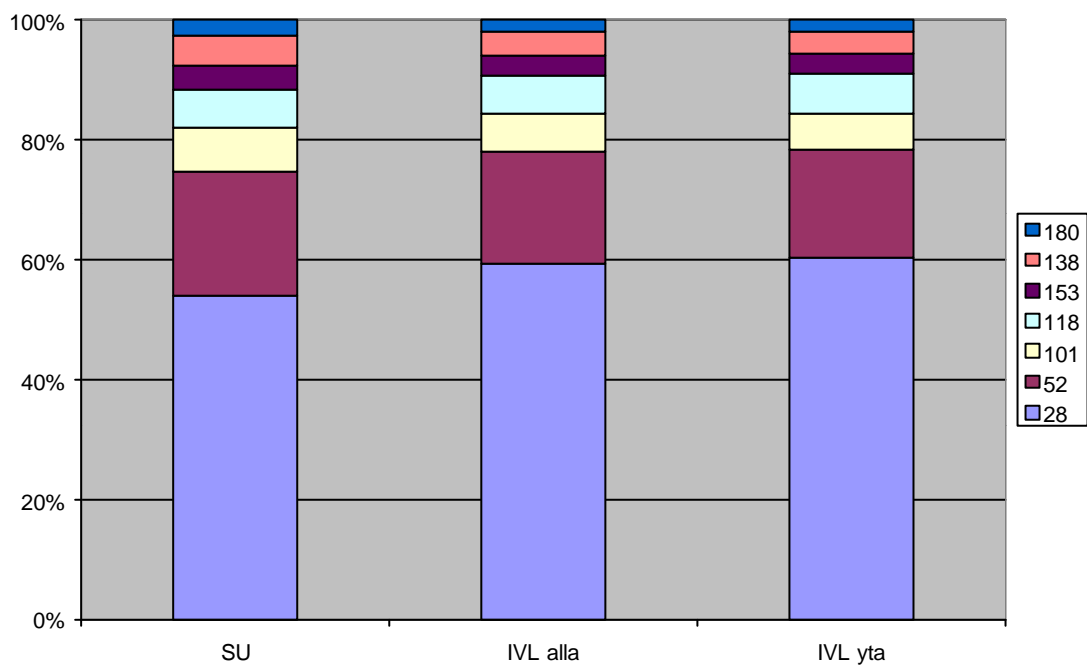


Figur 1 Sammansättning av PCB-7 för prover från deponin.

PCB IVL



Figur 2 Sammansättning av PCB-7 för IVLs prover från sediment.



Figur 3 Jämförelse av sammansättning av medelvärde PCB-7 i sedimentprover från Stockholms universitet (SU) och IVL (alla prover samt prover från 0-20 cm).