

Bioforsk Rapport

Vol. 1 Nr. 139 2006

Transport av tributyltinn fra sjønære deponier

Bioforsk Jord og miljø

	Hovedkontor Frederik A. Dahls vei 20, 1432 Ås Tel.: 64 94 70 00 Fax: 64 94 70 10 post@bioforsk.no	Bioforsk Jord og miljø Ås Frederik A. Dahls vei 20 Tel.: 64 98 81 00 Fax: 64 94 81 10 jord@bioforsk.no
---	---	--

Tittel/Title:

Transport av tributyltinn fra sjønære deponier

Forfatter(e)/Autor(s):

Carl Einar Amundsen, Petter Snilsberg, Nils-Otto Kitterød, Roald Aasen, Trine Eggen

<i>Dato/Date:</i> 30.januar 2007	<i>Tilgjengelighet/Availability:</i> Åpen	<i>Prosjekt nr./Project No.:</i> 4278/4318	<i>Arkiv nr./Archive No.:</i>
<i>Rapport nr./Report No.:</i> 139/2006	<i>ISBN-nr.:</i> 82-17-00136-7	<i>Antall sider/Number of pages:</i> 45	<i>Antall vedlegg/Number of appendix:</i> 1

<i>Oppdragsgiver/Employer:</i>	<i>Kontaktperson/Contact person:</i>
Statens forurensningstilsyn	Harald Solberg

<i>Stikkord/Keywords:</i> Butyltinn, adsorpsjon, desorpsjon, forurensede marine sedimenter, sjønære deponier, modellering og transport <i>Keywords</i> Butyltin, adsorption, desorption, contaminated marine sediments, seashore sediment disposal, modelling and transport	<i>Fagområde/Field of work:</i> Avfall og miljøgifter <i>Field of work:</i> Waste and environmental contaminants
--	---

Sammendrag

SFT bevilget i 2006 midler til Bioforsk Jord og miljø til arbeidet med binding, mobilisering og transport av TBT. Rapporten beskriver resultater fra adsorpsjons- og desorpsjonsforsøk som er gjennomført i laboratoriet og resultater fra modellering av TBT transport fra forurensede sedimenter i sjønære deponier.

Adsorpsjonen av TBT til sand, jord og sedimenter er generelt høyest mellom pH 6 og 7. For materialer som inneholder leire og TOC er det en tendens til at bindingen av TBT reduseres med økende salinitet, mens sandige materialer med lav TOC har en tendens til sterkere binding med økende salinitet. I kolonneforsøk (utvaskingsforsøk) med forurensede sedimenter mobiliseres mer TBT, DBT (dibutyltinn) og (MBT) monobutyltinn ved eluering med ferskvann enn med brakk- og saltvann.

Simuleringene av transport av TBT fra forurensede sedimenter er gjort ved bruk av Comsol Multiphysics. Simuleringene viser at det vil ta lang tid (> 10.000 år) før saltet i et deponi bestående av marine sedimenter er lekket ut noe som medfører lav utlekking av TBT. Nedbrytningen av TBT vil ha større betydning enn utlekking for spredning av TBT fra sedimenter som deponeres i sjønære deponier.

Ansvarelig leder/Responsible leader



Roald Sørheim

Prosjektleder/Project leader



Trine Eggen

Forord

SFT bevilget i 2006 midler til Bioforsk Jord og miljø i arbeidet for å øke kunnskapen om binding, mobilitet og transport av TBT. Midlene fra SFT har vært et svært nyttig supplement til det generelle arbeidet med miljøgifter som bl.a. gjennomføres i instituttprogrammet "Binding og mobilisering av organiske miljøgifter (2002-2006)". SFT-midlene har blant annet gjort det mulig å gjennomføre et omfattende modelleringsarbeide som har gitt ny kunnskap om transport av salt og miljøgifter i sjønære deponier med relativt lav vanngjennomstrømning.

Denne rapporten oppsummerer resultatene fra det eksperimentelle arbeidet som er gjort i laboratoriet og modelleringsarbeidet som ble gjennomført i etterkant av dette. Risteforsøkene er gjennomført av hovedfagsstudent Ingunn Helgeland.

Trine Eggen har vært prosjektleder ved Bioforsk Jord og miljø i dette arbeidet. Harald Solberg har vært kontaktperson mot SFT.

Innhold

1.	Sammendrag og konklusjoner	6
2.	Innledning	8
2.1	Bakgrunn.....	8
2.2	Mål for bruk av SFT midler.....	8
3.	Adsorpsjon av TBT	9
3.1	Innledning	9
3.2	Testmaterialer brukt i adsorpsjons-risteforsøk.....	9
3.3	Gjennomføring av risteforsøk	10
3.3.1	Bestemmelse av adsorpsjonsisoterm for testmaterialene	11
3.3.2	Effekt av pH for TBT-adsorpsjon.....	11
3.3.3	Effekt av salinitet på TBT-adsorpsjon	11
3.4	Resultater	11
3.4.1	Adsorpsjonsisotemer for testmaterialer	11
3.4.2	Konklusjoner	13
3.5	TBT og effekten av pH	13
3.6	Effekt av salinitet på adsorpsjon av TBT	15
3.7	Konklusjoner	18
3.8	Adsorpsjon av butyltinn i kolonneforsøk	18
3.8.1	Beskrivelse av forsøk	18
3.8.2	Resultater	19
4.	Desorpsjon av butyltinn fra forurensede sedimenter	20
4.1	Innledning	20
4.2	Testmaterialer brukt i desorpsjons-kolonneforsøk	20
4.3	Forsøksbetingelser	21
4.4	Resultater og diskusjon	22
4.5	Konklusjoner	28
5.	Bruk av eksperimentelle resultater i modellering av TBT-transport.....	29
6.	Modellering av TBT-transport fra sjønære deponier	30
6.1	Innledning	30
6.2	Deponeringsalternativer	30
6.2.1	Deponi på land.....	30
6.2.2	Deponi i strandkanten	30
6.3	Valg av modell for simulering av TBT-spredning fra strandkantdeponier	32
6.4	Parametervalg i modelleringen	34
6.5	Prosessmodellering av TBT fra deponiet	34
6.6	Hva viser modelleringene	35
6.6.1	Koden regner riktig	35
6.6.2	Stasjonær vs. transiente simuleringer	36
6.6.3	Endringer i TBT utlekking over tid	36
6.6.4	Forhold mellom porevannshastigheten og effektiv hydrodynamiske diffusjonen viktig for simuleringene	38
6.6.5	Utlekking av TBT over tid.....	38
6.7	Tiltak for å redusere utlekking.....	39
6.7.1	Reduksjon av inntrengning av ferskvann	39
6.7.2	Permeable barrierer	39
6.8	Diskusjon	40
6.9	Konklusjoner	41
7.	Referanser.....	42
8.	Vedlegg	44

1. Sammendrag og konklusjoner

SFT bevilget i 2006 midler for å supplere arbeidet med butyltinn som pågår i det strategiske instituttprogrammet "Binding og mobilisering av organiske miljøgifter (2002-2006)". Målene for det arbeidet som er gjennomført med SFT midlene har vært å bestemme hvordan surhetsgrad og salinitet påvirker binding og mobilisering av butyltinnforbindelser fra ulike materialer og sedimenter og modellere spredning av TBT fra sjønære deponier over tid under ulike hydrologiske og kjemiske forhold.

For å nå disse målene er følgende arbeid gjennomført: 1) risteforsøk for å undersøke hvordan pH og salinitet påvirker binding av TBT til ulike materialer, 2) kolonneforsøk for å undersøke effekten av salinitet på utlekking av TBT fra to ulike forurensede sedimenter og 3) modellering av TBT-utlekking fra forurenset sediment fra sjønære deponier.

I adsorpsjonsforsøkene (risteforsøk med væske:jord-forhold 40:1) ble gneis, olivin, mellomsand, mellomleire og ferskvannssediment fra Ørsjøen brukt som testmaterialer. Resultatene viser at innholdet av silt, leire og organisk materiale har stor betydning for adsorpsjonen av TBT fra væskefasen. Grove uorganiske materialer som gneis og olivin gir liten adsorpsjon i forhold til jord og sedimenter. Spesifikk overflate gir for disse testmaterialene en god indikasjon på adsorpsjonskapasiteten, mens kationbyttekapasitet og TOC er de beste indikasjonene for adsorpsjonskapasiteten for jord og sediment som er undersøkt i dette prosjektet.

Observasjonene gjort i disse og andre undersøkelser viser at adsorpsjonen av TBT til de fleste materialer er pH-avhengig. Adsorpsjonsmaksimum for de ulike testmaterialene, med unntak av gneis og mellomleire, ligger mellom pH 6 og 7, som er rundt syrekonstanten for TBT (pK_a -verdi for TBT = 6,25). Adsorpsjon av TBT til gneis er i liten grad avhengig av pH, mens adsorpsjonen av TBT til mellomleire er høyest ved pH 8. Adsorpsjonen av TBT til mellomleire har også et maksimum mellom pH 6 og 7. TBT adsorberes ikke optimalt ved pH-verdier som er vanlige i sedimenter og sjøvann.

Bindingskapasiteten for TBT til materialer med lav TOC og kationbyttekapasitet (CEC) øker noe med økende salinitet, mens bindingskapasiteten for TBT avtar med økende salinitet for materialer med høy TOC og CEC. Avtagende binding av TBT til leirmineraler og naturlige sedimenter ved økende salinitet er funnet også i andre undersøkelser. De gjennomførte adsorpsjonsforsøkene viser generelt at det er liten forskjell på bindingen av TBT når saliniteten varierer mellom 8 ‰ og 33 ‰. Forskjellene er betydelig større mellom 0 ‰ og 8 ‰ salinitet.

Saliniteten reduserer bindingen av TBT mer ved pH-verdier 4-6 (nedbør) enn ved pH-verdier som er naturlige for sedimenter og sjøvann (7,5-8). Dette betyr at det kan være ønskelig å opprettholde opprinnelig pH og salinitet i sjønære deponier med TBT-forurensede sedimenter.

Desorpsjonsforsøk i kolonner viser at ferskvann gir betydelig høyere mobilitet og utvasking av TBT, DBT og MBT enn brakkvann (8 ‰) og sjøvann (32 ‰) i begge sedimentene som er undersøkt i kolonneforsøket. Dette kan skyldes høyere kolloidal transport i ferskvann enn i saltvann. Resultatene fra kolonneforsøkene viser at DBT og MBT bindes like godt som TBT.

K_d -verdiene fra kolonneforsøket er betydelig høyere enn K_d -verdier fra adsorpsjonsforsøk med uorganiske testmaterialer som har lavt innhold av silt, leire og TOC. K_d -verdiene beregnet fra desorpsjonsforsøket i kolonner er sammenlignbare med det som er funnet i andre forsøk med sedimenter, både fra Norge og internasjonalt. K_d -verdiene antas å gi de mest realistiske input-verdiene til modellering av TBT-transport fra sjønære deponier.

Modelleringene har tatt utgangspunkt i et tenkt sjønært deponi med utstrekning 30 meter, høyde 10 meter og bredde 1 meter. Massene består av sjøsedimenter med TBT konsentrasjon lik 1000 µg/kg. Fire ulike scenarier er laget for spredningen fra deponiet. På grunn av ulike (tenkte) tiltak er deponiscenariene forskjellige når det gjelder grunnvanns- og nedbørinntrengning. Resultatene fra simulering viser at stor nedbørinntrengning i deponiet (deponiscenario D) vil gi høyest utlekking (worst-case scenario). Disse resultatene er presentert i rapporten.

Sammenligninger av simuleringene som er gjort med Comsol Multiphysics (CM-modell) med simuleringer med andre modeller, viser at CM-modellen gir fysikalsk riktige bilder av strømningsforholdene i et deponi hvor ferskvann trenger inn i et deponi som består av forurensede sjøsedimenter (og mye salt).

Simuleringene av deponiscenario D viser at det vil ta lang tid (> 10.000 år) før saltet i et deponi bestående av sjøsedimenter er lekket ut. Dette resulterer videre i at utlekkingen av TBT blir lav. I løpet av 5500 år vil 4 % av totalt TBT (24 gram av totalt 600 gram) i deponiet ha lekket ut. Selv med en lang halveringstid (20-30 år) for TBT vil derfor nedbrytningen av TBT i deponiet ha større betydning enn utlekking for spredning av TBT fra sedimenter som deponeres i sjønære deponier.

Reduksjon av ferskvannsinntrengning i deponiet, samt etablering av barrierer som inneholder silt, leire og organisk materiale, vil bortimot eliminere spredningen av TBT fra sjønære deponier.

2. Innledning

2.1 Bakgrunn

Konsentrasjonen av tributyltin (TBT) i sedimenter foreligger ofte i så høye konsentrasjoner at tiltak settes i verk. Disponering av sedimenter som er forurenset med tinnorganiske forbindelser gjøres i dag bl.a. i sjønære deponier (strandkantdeponier). Da disse deponiene skal være en permanent løsning for disponering av forurensete sedimenter må miljøkonsekvensene som følge av denne type disponering være kjent og utlekkingen fra deponiet være minimal eller på et nivå som resipienten kan tåle. For å kunne designe optimale disponeringsløsninger i forhold til risikoen som TBT utgjør, er mer kunnskap om hvordan ulike miljøbetingelser påvirker mobilisering, utvasking og transport av TBT, viktig.

Bioforsk Jord og miljø har i forbindelse med pilotprosjektet i Horten (2002-2003) pekt på mulige problemer med mobilisering av tinnorganiske forbindelser og fare for utvasking ved deponering i strandkant eller på land. I dag er forurensete sedimenter som også inneholder tinnorganiske forbindelser tatt på land en rekke steder og det er behovet for å gjøre vurderinger av spredningsfaren. Slike vurderinger kan bl.a. gjøres ved å benytte eksisterende kunnskap om bindings- og mobiliseringsprosesser for tinnorganiske forbindelser i matematisk modellering av spredning fra ulike typer strandkantdeponier. Resultatene fra slike modelleringsforsøk kan være med på å forbedre deponeringsløsningene for forurensete sedimenter.

Bindings- og mobiliseringsprosesser og transport av tinnorganiske forbindelser i ulike materialer ved ulike miljøforhold (nedbør- og grunnvannsinntrengning, pH, salinitet) og for ulike sammensetninger av sediment (organisk materiale, leire, oksider), er problemstillinger som inngår i prosjektet.

Arbeidet med transport av TBT fra sjønære deponier er finansert av strategiske midler fra strategiske program "Binding og mobilisering av organiske miljøgifter". SFT-midler ble gitt i 2006 for å supplere arbeidet i dette instituttprogrammet. Midlene er brukt til 1) riste- og kolonneforsøk for å undersøke hvordan pH og salinitet påvirker binding av TBT til ulike materialer, 2) kolonneforsøk for å undersøke effekten av salinitet på utlekking av TBT fra to ulike forurensete sedimenter, 3) matematisk modellering av TBT-utlekking fra forurenset sediment i ulike typer sjønære deponier.

2.2 Mål for bruk av SFT midler

Overordnede mål for undersøkelsene har vært å:

1. Bestemme hvordan ulike miljøbetingelser påvirker spredning av TBT fra sjønære deponier.
2. Bestemme hvordan ulike materialer binder tinnorganiske forbindelser og hvordan disse materialene kan være med å redusere utslipp fra deponier.
3. Modellere spredning av TBT fra sjønære deponier over tid under ulike hydrologiske og kjemiske forhold.

3. Adsorpsjon av TBT

3.1 Innledning

Fordelingskoeffisienten (K_d - L/kg eller m^3/kg) for en forbindelse, definert som forholdet mellom konsentrasjonen i fast fase (mg/kg) og væskefasen (mg/L), kan beregnes ved risteforsøk (batchforsøk) i laboratoriet. Her blir en gitt mengde av en fast fase ristet med en gitt mengde tinnorganisk forbindelse som er løst i vannfasen. Etter risting bestemmes konsentrasjonen i væskefasen ved analyse og mengden TBT som er adsorbent beregnes.

Den faste fasen i slike forsøk kan være rene mineralske faser (Weidenhaupt *et al.* 1997; Hoch 2004; Hoch og Schwesig 2004), humussyrer (Arnold *et al.* 1998) eller naturlige sedimenter og jord (Burton *et al.* 2004). I risteforsøk studeres også hvordan ulike miljøparametere (for eksempel surhetsgrad og salinitet) påvirker denne adsorpsjonen (Hoch 2004; Hoch og Schwesig 2004).

Resultatene fra risteforsøk er nyttige for å vurdere hvilke materialer som egner seg som barrierer ved deponering på land og eventuelt som materialer for tildekking på sjøbunnen. Det er for eksempel nyttig å sammenligne adsorpsjonsegenskapene til ulike uorganiske materialer med relativt grov tekstur. I utgangspunktet er disse materialer med mindre sorpsjonsevne enn materialer som inneholder mye silt, leire og organisk materiale, men grovere materialer er ofte nødvendig å bruke i barrierer som krever god gjennomstrømming (permeable barrierer). Hvordan salinitet og pH påvirker adsorpsjonen av TBT er særlig viktig under forhold hvor sedimenter tas på land og disse parametrene endres over tid.

I dette kapittelet beskrives framgangsmåte og resultater fra adsorpsjonsforsøk med TBT gjennomført i laboratoriet.

3.2 Testmaterialer brukt i adsorpsjons-risteforsøk

Testmaterialene som ble valgt i risteforsøket var olivin, gneis, mellomsand¹, mellomleire² og sediment fra Ørsjøen (innsjø). Disse testmaterialene har varierende innhold av TOC, spesifikk overflate, kationbyttekapasitet (tabell 1) og tekstur (tabell 2) og gir dermed et godt utgangspunkt for å vurdere effekten av disse parametrene for binding av TBT.

Olivin og gneis er relativt grove materialer og er valgt med tanke på bruk som overdekkingsmaterialet for forurensede sedimenter.

¹ Mellomsand : mindre enn 1/3 av sandfraksjonen er grov sand og mindre enn 2/3 av sandfraksjonen er fin sand (Sveistrup 1984).

² Mellomleire: inneholder fra 25 til 40 % leir og fra 25 til 50 % silt (Sveistrup 1984).

Tabell 1: Fysiske- og kjemiske egenkaper til testmaterialer brukt i adsorpsjons-risteforsøk med TBT.

Stoff	Spesifikk overflate (m ² /g)	TOC (%)	Ombyttbare kationer (mmol _c /kg)					CEC
			H ⁺	K ⁺	Na ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
Olivin	0,91	0,1	<10	<0,64	2,05	39,3	3	44
Gneis	0,47	0,1	<10	1,42	1,95	2,15	96,8	102
Mellomsand	0,70	1,3	14	0,93	2,05	18,1	182	217
Mellomleire	7,45	3,8	97	4,58	0,89	13,3	93,3	209
Ørsjøen-sediment	0,87	4,2	60	2,71	0,81	5,8	31,1	101

Tabell 2: Kornfordeling av testmaterialer brukt i adsorpsjons-risteforsøk med TBT.

Stoff	Kornfordeling (vekt % av materie <2mm)		
	Sand	Silt	Leire
	2 - 0,2 mm	0,06 - 0,006 mm	<0,002 mm
Olivin	89,6	8,6	1,8
Gneis	83,5	14,2	2,3
Mellomsand	89,8	6,2	4,0
Mellomleire	29,3	44	26,6
Ørsjøen-sediment	77,2	18,1	4,6

3.3 Gjennomføring av risteforsøk

Testmateriale (1,0 gram) ble veid ut og blandet med 40,0 ml væske (LS = liquid solid ratio = 40) i 50 ml sentrifugerør. Den naturlige pH til adsorpsjonsmaterialet kan påvirke pH i suspensjonen og adsorpsjonsmaterialet ble stabilisert ved ønsket pH-verdi i 24 timer før tilsetning av TBT-løsning. TBT ble løst i metanol. Arbeid gjort av Bueno *et al.* (1998) viste at lave metanolkonsentrasjoner ikke hadde noen målbar effekt på sorpsjons oppførselen til TBT. TBT-stamløsningene varierte i konsentrasjon mellom 1,35 µg TBT/ml og 27 µg TBT/ml.

Etter 24 timers stabilisering av pH, ble 0,4 ml TBT-løsning tilsatt sentrifugerørene før sentrifugerørene ble ristet ved 200 mpm (motion per minute) i romtemperatur i 24 timer. Utsatt for direkte sollys kan TBT brytes ned ved fotolyse og forsøket ble derfor utført i mørke. Etter risting ble rørene sentrifugert ved 19 000 rpm (rotation per minute) i 15 min. Supernatanten ble overført til medisinflasker og oppbevart ved 4 °C inntil analyse.

Prøvene ble analysert av Bioforsk Lab, Ås, for testforbindelsen TBT samt nedbrytningsproduktene DBT (dibutyltin) og MBT (monobutyltin).

3.3.1 Bestemmelse av adsorpsjonsisoterm for testmaterialene

Adsorpsjonsisotemer for de ulike testmaterialene ble bestemt ved pH 6 og salinitet=0‰. Syrekonstanten (K_a) for TBT er 6,25. MES-buffer ble brukt for å buffre ved pH 6.

3.3.2 Effekt av pH for TBT-adsorpsjon

Risteforsøk ble utført med 0,06 M buffere som varierte mellom pH 5 og 8;

- eddiksyre/natriumacetat-buffer pH=5 og pH=5,5
- MES-buffer pH=6 og pH=6,5
- MOPS-buffer pH=7
- Tricine-buffer pH=8

Stamløsning med konsentrasjon 27 µg TBT/ml ble brukt i adsorpsjonsforsøkene. En høy konsentrasjon ble valgt for lettere å kunne finne igjen TBT i analysen av eluatet etter risting.

3.3.3 Effekt av salinitet på TBT-adsorpsjon

Effekten av salinitet på TBT-adsorpsjonen ble utført ved pH=7,8 (0,06 M Tricine-buffer) og med salinitet 0 ‰, 8,25 ‰, 16,5 ‰, 24,7 ‰ og 33 ‰ kunstig sjøvann. pH på 7,8 ble brukt for å ha en pH-verdi mest mulig lik naturlig sjøvann.

Den samme stamløsningen (27 µg TBT/ml) ble brukt her som i pH forsøkene (kap. 3.3.2). Hvert forsøk ble tilsatt en TBT konsentrasjon på 27 µg (TBT)/ml.

Naturlig sjøvann inneholder partikulære og løste organiske komponenter som humussyre og fulvinsyre. Derfor ble forsøkene gjort med kunstig sjøvann for å unngå interaksjoner med organiske forbindelser og kompleksdannende stoffer.

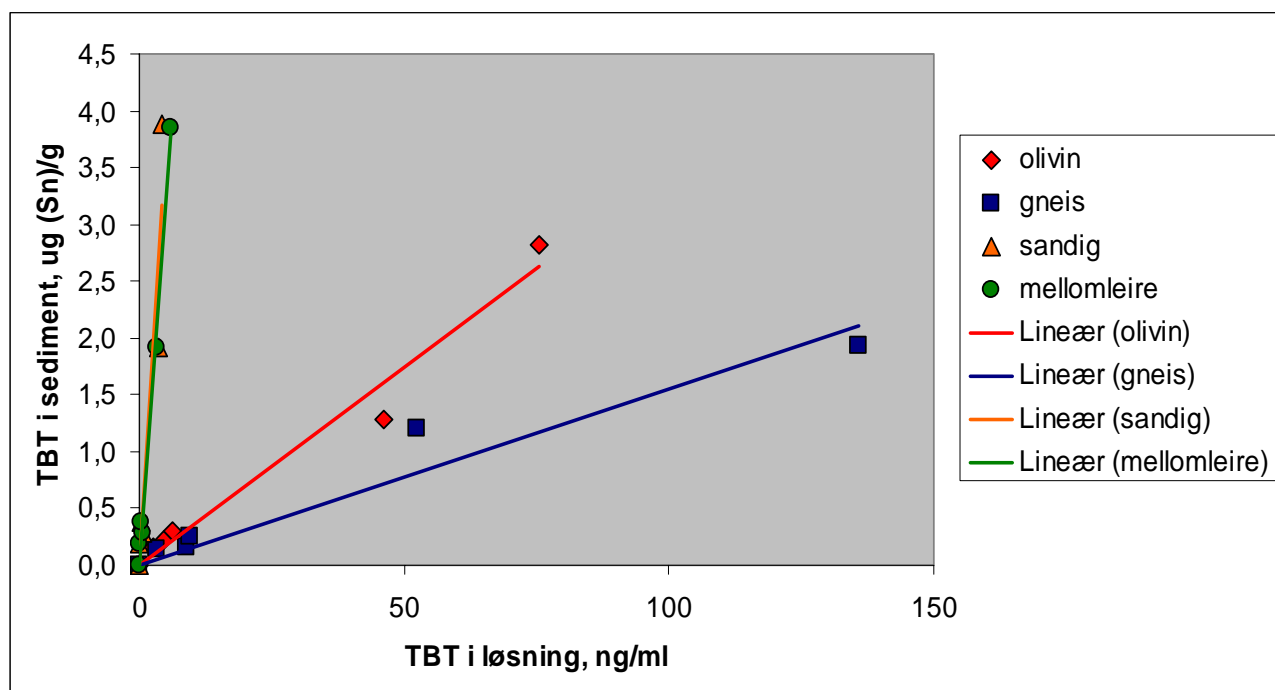
3.4 Resultater

3.4.1 Adsorpsjonsisotemer for testmaterialer

Adsorpsjonsisotermene viser at mellomstrand og mellomleire har langt større adsorpsjonskapasitet for TBT enn olivin og gneis (figur 1). Olivin har større adsorpsjonskapasitet enn gneis. Adsorpsjonskapasiteten for testmaterialene avtar i rekkefølgen mellomstrand ≥ mellomleire > olivin > gneis. Det er ingen tegn til at adsorpsjonskapasiteten for mellomstrand, mellomleire og olivin er brukt opp ved de mengder TBT som er tilsatt (ingen utflatning av isotermer), mens det for gneis er en tendens til metning (dvs. ikke økende binding med økende konsentrasjon i løsning). Den lineære regresjonskurven for gneis er laget for å beregne K_d -verdien ved pH 6 og salinitet 0 ‰.

Isotermene viser (for eksempel) at ved en (likevekts)konsentrasjon på ca. 10 µg/l vil gneis ha adsorbert ca. 0,2 µg Sn/g (eller 0,48 µg TBT), olivin ca. 0,4 µg Sn/g, mens mellomsand og mellomleire vil ha adsorbert ca. 8 µg Sn/g materiale (figur 1) dvs. 20-40 ganger TBT. Adsorpsjonen av TBT i sediment fra Ørsjøen er betydelig høyere enn i mellomsand og mellomleire (ikke vist i figur 1).

Dersom vi antar en konsentrasjon av TBT i sediment på 1 mg/kg TS og en K_d -verdi på 15 l/kg (gneis), gir dette en likevektskonsentrasjon på 67 µg/l en svært høy konsentrasjon i naturlig vann. Antar vi at sedimentet har en sammensetning som mellomsand (K_d lik 700 l/kg), gir dette en konsentrasjon på 1,4 µg/l som er mer i samsvar med det som er funnet i naturlig forurensede sedimenter (Burton *et al.* 2004). Konsentrasjonsnivåene som er målt i løsningene i adsorpsjonsforsøkene er med andre ord høyere enn det som vanligvis finnes i porevann i naturlige sedimenter, men er tilsvarende de konsentrasjoner som er målt i andre adsorpsjonsforsøk. Lineære isotemer for TBT sorpsjon til andre veldefinerte adsorbenter og naturlig sediment, har tidligere blitt rapportert av blant annet Hoch *et al.* (2002), Hoch og Schwesig (2004), Hoch (2004) og Burton *et al.* (2005).



Figur 1: Adsorpsjonsisotemer for TBT til ulike testmaterialer ved pH=6 og salinitet 0‰. (ng/ml = µg/l).

Tabell 3: Tabellen viser adsorpsjonskoeffisientene (l/kg, l/m²) til de ulike sedimentene ved pH 6. (* Verdiene brukt til å beregne K_d -verdien for Ørsjøen-sedimentet var 1,35, 2,025 og 2,7 µg (TBT)/ml)

	Olivin	Gneis	Mellomsand	Mellomleire	Ørsjøen sediment
K_d -verdi, l/kg	35,0	15,5	755	631	2194*
K_d -verdi, l/m ²	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	1,08	$8,4 \cdot 10^{-2}$	2,52

K_d -verdiene for olivin og gneis som er funnet her stemmer godt overens med det som er funnet for kvartssand under tilsvarende forhold (25 l/kg, Hoch og Schwesig 2004). K_d -

verdiene for olivin, gneis og mellomleire beregnet som l/m^2 er sammenlignbare med det som er funnet for kvarts ($8,0 \cdot 10^{-2}$; Hoch og Schwesig (2004)), mens verdiene for mellomsand og sediment fra Ørsjøen har betydelig høyere K_d (l/m^2) enn rapporterte verdier for eksempel kaolinit ($4,7 \cdot 10^{-3}$) og montmorillonitt ($5,8 \cdot 10^{-4}$) (Hoch og Schwesig (2004)). En årsak til dette er at det organiske materialet i mellomsand og sediment fra Ørsjøen ikke synes å gi økt spesifikk overflate for eksempel i forhold til olivin (tabell 1). Da dette organiske materialet bidrar betydelig til bindingen av TBT, resulterer dette i høye K_d -verdier beregnet per overflateenhet.

Generelt er K_d -verdiene (l/kg) funnet i dette arbeidet i samme størrelsesorden som andre dokumenterte verdier i litteraturen. De eksperimentelle betingelser er relativt like de betingelsene som andre forfattere har brukt (Hoch *et al.* (2002), Weidenhaupt *et al.* (1997), Hoch og Schwesig (2004) og Hoch (2004)). Betingelsene som varierer mest i forsøk av denne typen er mengde sediment som brukes, vann-til-sediment forhold, egenskapene til sedimentet og den tilsatte mengden TBT.

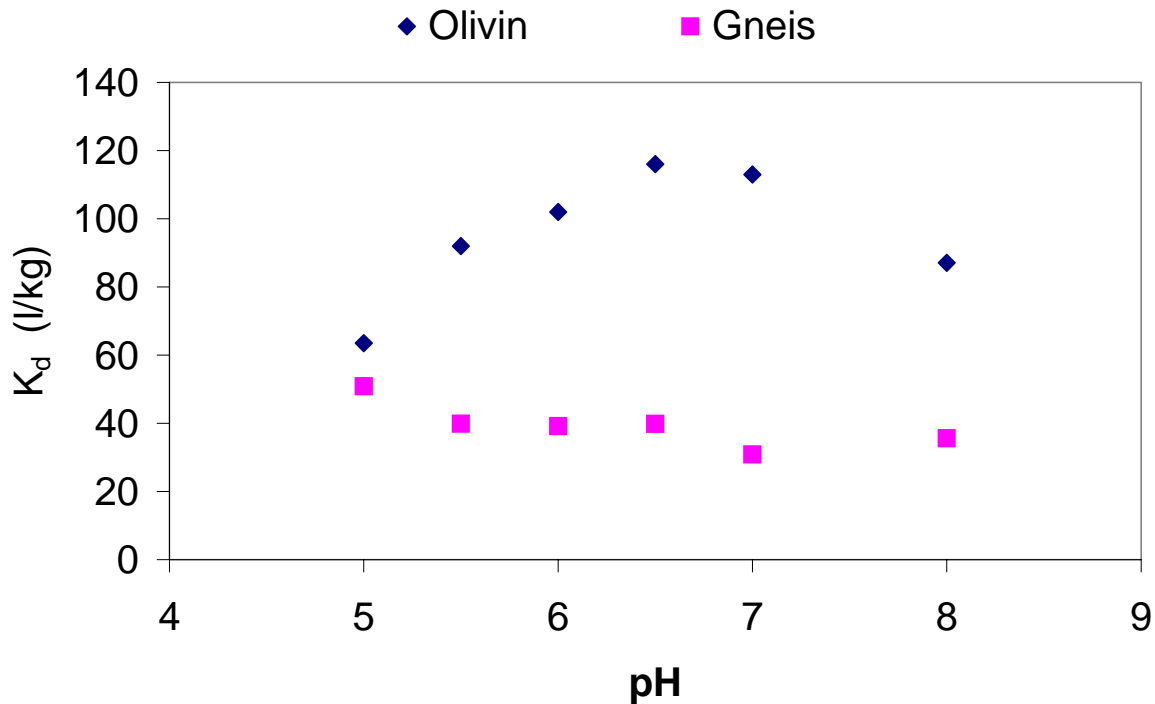
3.4.2 Konklusjoner

- Innholdet av silt, leire og organisk materiale har stor betydning for adsorpsjonen av TBT fra væskefasen.
- Grove mineraler (her: gneis, olivin) gir liten adsorpsjon i forhold til jord og sedimenter. Spesifikk overflate gir for disse testmaterialene en god indikasjon på adsorpsjonskapasiteten. Olivin har rundt dobbel så god adsorpsjonsevne som gneis og vil som tildekkingsmateriale være bedre egnet enn gneis.
- Kationbyttekapasitet og TOC er de beste indikasjonene for adsorpsjonskapasiteten for jord og sediment som er brukt i forsøkene i dette prosjektet.

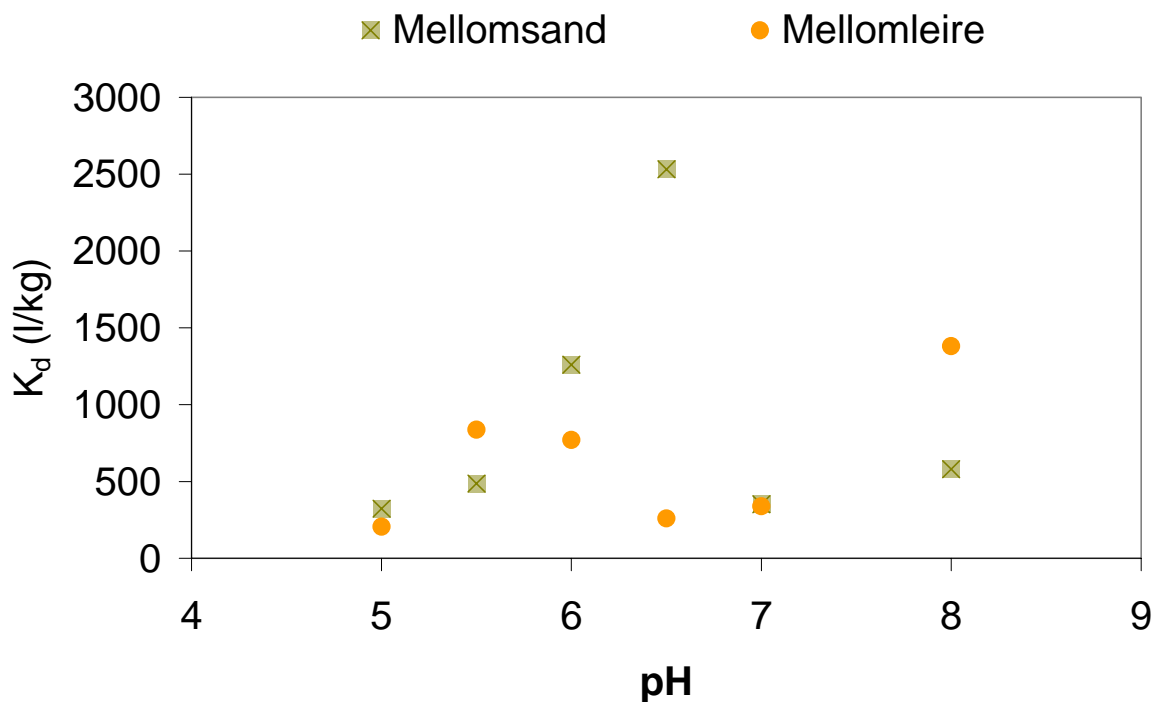
3.5 TBT og effekten av pH

pH er en viktig parameter i adsorpsjonsprosessen ettersom pH som nevnt har innvirkning både på ladningen til organotinnforbindelser (TBT svak base med pK_a 6,25) og overflateegenskapene til adsorpsjonsmaterialet.

Olivin, mellomsand og mellomleire viser en klar pH-avhengighet når det gjelder adsorpsjon av TBT (figur 2 og 3), mens gneis ikke viser noen endring i adsorpsjon som funksjon av pH (figur 2). Olivin, mellomsand og mellomleire har et adsorpsjonsmaksimum som ligger i pH-intervallet 6-7, noe som er forventet i forhold til ladning på TBT og overflater. Både mellomleire og mellomsand har høyere adsorpsjon av TBT ved pH 8 enn ved pH 7. Ved pH 8 finnes TBT først og fremst som nøytralt TBT-OH slik at bindingsmekanismen her er annerledes enn ved pH 6-7.



Figur 2: TBT-adsorpsjon (som K_d -verdi) til olivin og gneis som funksjon av pH.



Figur 3: TBT-adsorpsjon (som K_d -verdi) til mellomsand og mellomleire som funksjon av pH.

TBT-adsorpsjonen til sedimentet fra Ørsjøen viser en klar pH-avhengighet (tabell 4). K_d -verdiene ved pH 6 og 7 er betydelig høyere enn ved pH 5 og 5,5. K_d -verdien ved pH 6,5 er høyere enn ved pH 5,5, men lavere enn ved pH 6 og 7. Dette kan ikke uten videre forklares

og kan skyldes en eksperimentell anomali. En alternativ forklaring kan være at det skjer endringer i løselighet og struktur til organisk materiale i prøvene. Som kjent øker løseligheten til humussyrer ved økende pH noe som trolig vil ha betydning for adsorpsjonen av TBT til materialer som inneholder organisk materiale.

Tabell 4: Beregnede K_d -verdier ved økende pH.

	Olivin	Gneis	Mellomsand	Mellomleire	Ørsjøen sediment
K_d -verdi (l/kg) ved pH=5	63,5	50,9	323	206	2878
K_d -verdi (l/kg) ved pH=5,5	92,0	39,9	486	837	2593
K_d -verdi (l/kg) ved pH=6	102	39,2	1260	771	17959
K_d -verdi (l/kg) ved pH=6,5	116	39,8	2531	259	8267
K_d -verdi (l/kg) ved pH=7	113	30,9	352	339	17959
K_d -verdi (l/kg) ved pH=8	87,1	35,6	580	1380	0

Adsorpsjonsmaksimum for de ulike sedimentene, med unntak av gneis og mellomleire, ligger mellom pH 6 og 7, som er rundt syrekonstanten for TBT (pK_a -verdi for TBT = 6,25³). Generelt gjelder at ved $pH < pK_a$ vil TBT^+ -ionet være den dominerende forbindelsen i løsningen og en kationbytteprosess mellom TBT^+ og negativt ladede overflater (deprotonerte overflateligander) antas å være hovedmekanismen bak adsorpsjon av TBT. Ved $pH > pK_a$ vil den dominerende TBT-forbindelsen i løsning være den nøytrale TBT-OH. Den kontrollerende faktoren for adsorpsjon av TBT ved disse pH-verdiene antas å være elektrostatiske krefter⁴.

Observasjonene gjort her viser at adsorpsjon av TBT er sterkt pH-avhengig. Dette er konsistent med andre undersøkelser av TBT-adsorpsjon til naturlige sedimenter, quartssand og ulike leiremineraller (blant annet Bueno *et al.* 1998, Hoch *et al.* 2002, Hoch 2004, Hoch og Schwesig 2004 og Burton *et al.* 2005).

pH i marine sedimenter ligger oftest rundt 7,5, mens pH i sjøvann kan være noe høyere (7,5-8,3). Forsøkene gjort her og i andre undersøkelser viser at adsorpsjonen er høyest mellom pH 6-7 og avtakende mot pH 7-8. Adsorpsjonen av TBT er for de fleste materialer med andre ord ikke maksimal ved de pH-verdier som råder i sedimenter og sjøvann.

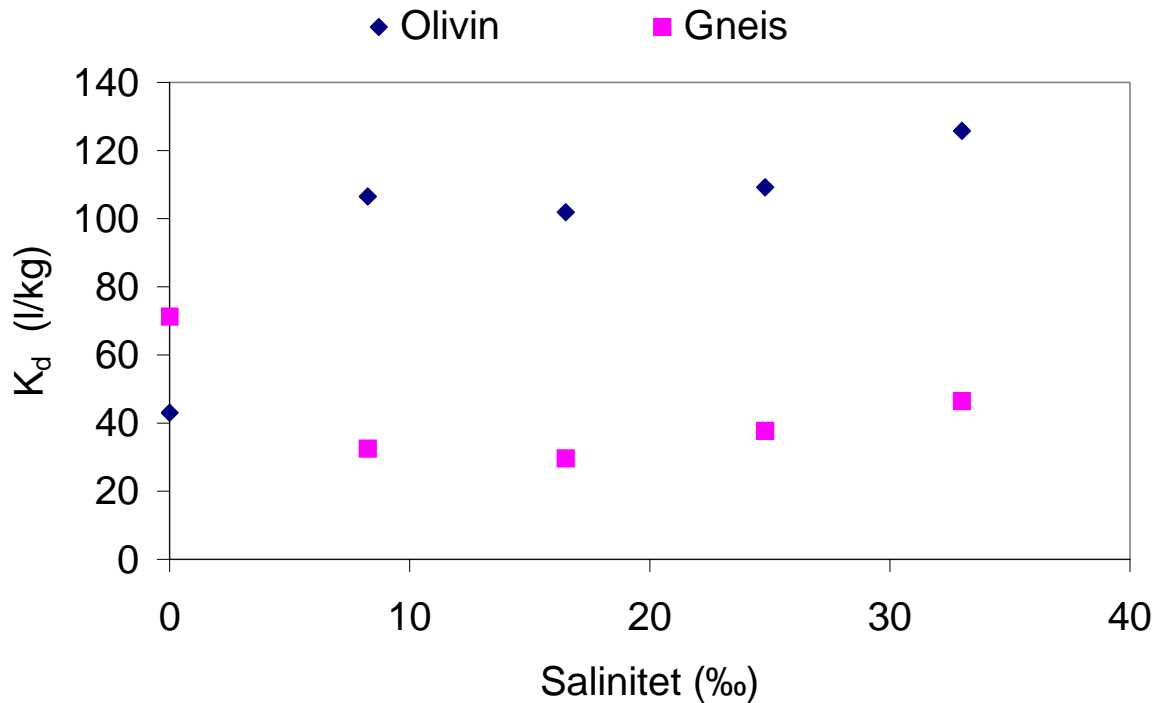
3.6 Effekt av salinitet på adsorpsjon av TBT

TBT adsorberer betydelig bedre til olivin i løsninger som inneholder salt (kunstig sjøvann) enn i løsning uten salt (destillert vann) (figur 4). Økende saltinnhold synes å gi en svak økning i adsorpsjonskapasitet (høyere K_d -verdi), men økningen er neppe signifikant. Gneis,

³ Arnold *et al.* 1997

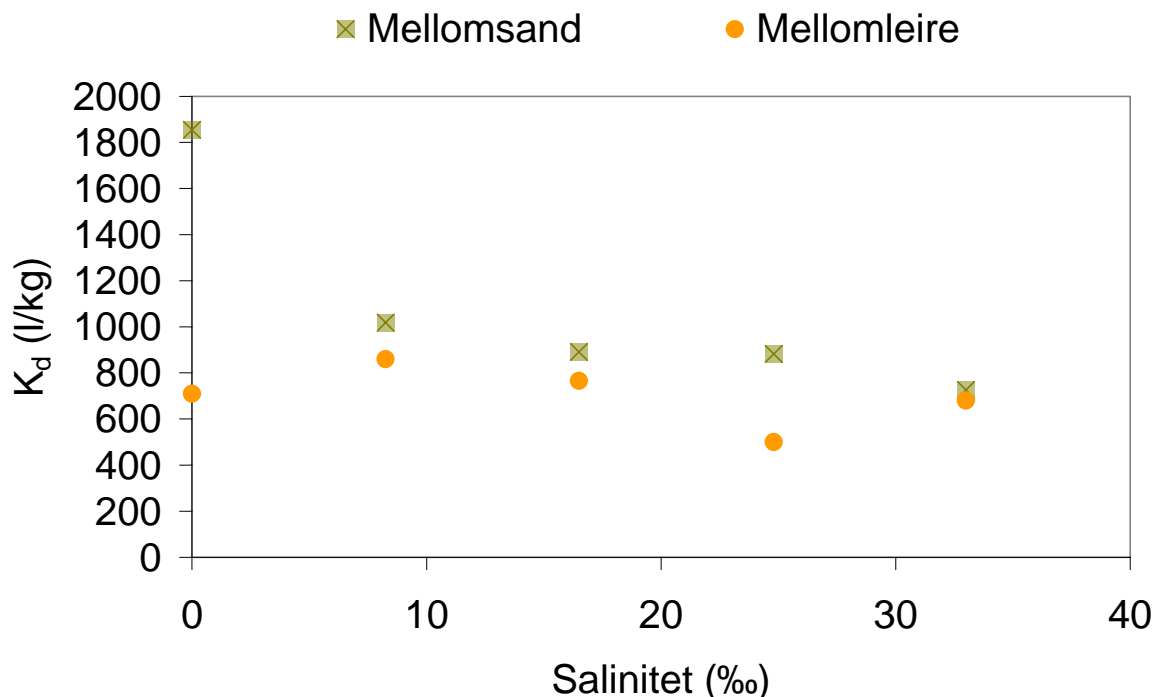
⁴ Hoch *et al.* 2002

som har en lavere adsorpsjonskapasitet for TBT enn olivin, adsorberer mer TBT (høyere K_d -verdi) i ferskvannløsning enn i saltvannsløsningene. Også for gneis er det små forskjeller i adsorpsjonen mellom saltvannsløsningene (figur 4, tabell 5) .



Figur 4: Effekten av TBT adsorpsjon til olivin og gneis ved pH 7,8 og økende salinitet.

Adsorpsjonen av TBT til mellomleire og mellomleire varierer relativt lite i saltvannsgredienten fra 8 til 33 ‰ (figur 5). Mellomsand har en høyere adsorpsjon (høyere K_d -verdi) i ferskvann, mens mellomleire har omtrent samme adsorpsjon i saltvann og ferskvann dvs. liten endring i TBT adsorpsjon ved økning i salinitet.



Figur 5: Effekten av TBT adsorpsjon til sandig og mellomleire ved pH 7,8 og økende salinitet.

Adsorpsjonen til sediment fra Ørsjøen reduseres betydelig ved økende salinitet (tabell 5). Beregnede K_d -verdier varierer riktignok en del, men det er stor forskjell i K_d -verdier mellom salinitet 8,3 ‰ og 33 ‰. Redusert adsorpsjon av TBT til sedimentet skyldes mest sannsynlig økt konkurranse (ionebyttereaksjoner) om de negative ladningene i sedimentet (humus).

Tabell 5: Beregnede K_d -verdier ved pH 7,8 og ved økende salinitet.

	Olivin	Gneis	Mellomsand	Mellomleire	Ørsjøen sediment
K_d -verdi (l/kg) ved salinitet 0	43,0	71,2	1854,3	709,6	-
K_d -verdi (l/kg) ved salinitet 8,25	106,5	32,5	1018,4	859,6	17959,6
K_d -verdi (l/kg) ved salinitet 16,5	101,9	29,6	890,6	765,6	3959,6
K_d -verdi (l/kg) ved salinitet 24,75	109,2	37,7	882,7	499,6	8267,3
K_d -verdi (l/kg) ved salinitet 33	125,8	46,4	725,6	679,6	679,6

Andre undersøkelser av effekten av salinitet på TBT-adsorpsjon gir ikke sammenfallende resultater på dette området. Både Hoch (2004) og Weidenhaupt *et al.* (1997) fant at

økende salinitet minket adsorpsjonen av TBT til bl.a. kaolinitt og montmorillonitt. Weidenhaupt forklarte dette med økende ionebyttekonkurranse mellom TBT⁺-kationer og andre kationer i sjøvannet. I og med at Hoch (2004) fant denne trenden også ved pH 8, hvor TBT-OH^o trolig er den dominerende TBT-forbindelsen, må det finnes også andre forklaringsvariable for redusert binding ved økende saltvannskonsentrasjon.

Burton *et al.* (2005) gjorde tilsvarende undersøkelser med sedimenter. Adsorpsjonen av TBT ble undersøkt ved tre ulike pH-verdier (pH 4, 6 og 8), og to ulike saliniteter (5 ‰ og 30 ‰) til fire sedimenter. Resultatene viste en lavere adsorpsjon ved 30‰ enn 5‰ for både pH 4 og pH 6 (dvs. de samme resultatene som Hoch og Weidenhaupt fant), men for pH 8 observerte Burton *et al.* høyere K_d -verdier ved 30‰ enn ved 5‰. Burton *et al.* (2005) konkluderte med at forskjellen i effekt på salinitet ved de ulike pH-verdiene tyder på at forskjellige mekanismer styrer adsorpsjon av TBT.

3.7 Konklusjoner

Undersøkelsene utført i dette prosjektet viser at bindingskapasiteten for TBT til materialer med lav TOC og lav kationbyttekapasitet (CEC) øker med økende salinitet, mens bindingskapasiteten for TBT avtar for materialer med høy TOC og CEC. Avtagende binding av TBT til leirmineraler og naturlige sedimenter ved økende salinitet er funnet også i andre undersøkelser.

Saliniteten reduserer bindingen av TBT mer ved pH-verdier 4-6 (nedbør) enn ved pH-verdier som er naturlige for sedimenter og sjøvann (7,5-8). Dette betyr at det er ønskelig å opprettholde en høy pH i sjønære deponier med TBT-forurensede sedimenter som påvirkes av sjøvann.

Resultatene fra laboratorieforsøkene er sammenfallende med resultater fra andre undersøkelser. Det er imidlertid fremdeles uklareheter i hvordan bl.a. salinitet påvirker bindingsmekanismene for TBT til sedimenter som gjør at resultatene fra de gjennomførte forsøkene bør verifiseres, eventuelt også med andre materialer.

3.8 Adsorpsjon av butyltinn i kolonneforsøk

3.8.1 Beskrivelse av forsøk

Som en del av arbeidet med å se på hvordan ulike materialer adsorberer tinnorganiske forbindelser ble det gjennomført kolonneforsøk hvor en gitt mengde TBT, DBT og MBT i vannløsning med 8 ‰ kunstig sjøvann ble eluert gjennom glasskolonner med ulike materialer. Beskrivelse av glasskolonnene og elueringshastighet i forsøket er beskrevet i kapittel 4.2.

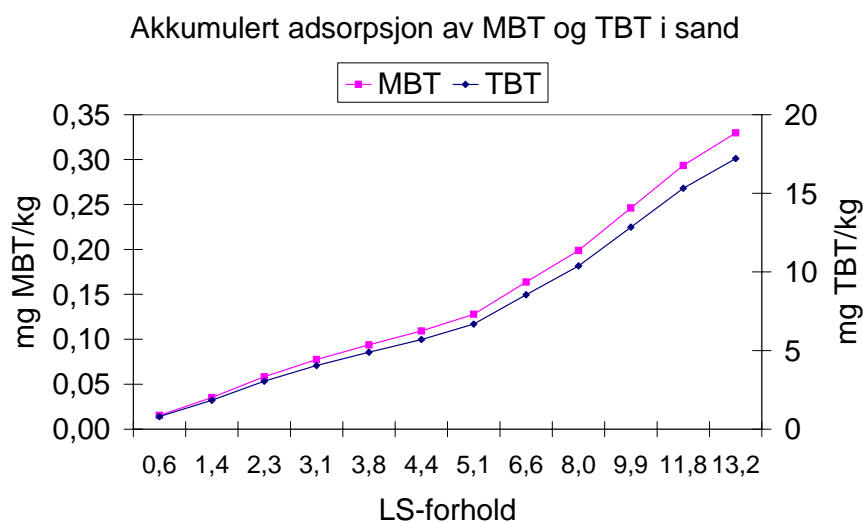
Fire ulike materialer ble brukt: Siltig sand, sandig leittleire, grov sand (99 % sand) og grov sand tilsatt TOC fra marint sediment.

Konsentrasjonene av TBT, DBT og MBT i standardløsningen var 1000, 100 og 50 µg/l.

De fire materialene ble pakket i kolonnene etter en standard prosedyre og mengde tørt materiale ble bestemt. Standardløsningene ble eluert gjennom kolonnene med en hastighet på ca. 15 cm/dag. Totalt ble det eluert gjennom ca. 8 liter væske med de gitte konsentrasjonene gjennom et tidsrom på 4-5 uker. Konsentrasjonene i eluatene fra kolonnene ble samlet opp i 12 ulike fraksjoner og konsentrasjonene bestemt og adsorpsjonskapasiteten til materialet bestemt.

3.8.2 Resultater

Det er kun eluatene fra kolonnen med grov sand og enkelte av eluatene fra kolonnen med sandig leittleire som er analysert med hensyn på butyltin-forbindelser. Resultatene viser at adsorpsjonen av butyltinn-forbindelser til grov sand er svært god og at sanden kan adsorbere store mengder butyltinn-forbindelser (figur 6). Det ble antatt at den grove sanden gav lavest adsorpsjon av de fire materialene. Innholdet av butyltinn i eluater fra de andre kolonnene ble derfor ikke bestemt.



Figur 6: Akkumulert adsorpsjon av MBT og TBT i sand (mg/kg sand).

Adsorpsjonen av MBT, DBT og TBT var høyere enn 99 prosent under de forsøksbetingelser som ble brukt her.

Innholdet av butyltinnforbindelser i eluater fra sandig leittleire viser at adsorpsjonen av MBT, DBT og TBT er tilsvarende høy i dette materialet.

4. Desorpsjon av butyltinn fra forurensede sedimenter

4.1 Innledning

Fordelingskoeffisientene som beregnes på bakgrunn av adsorpsjonsforsøk i laboratoriet er oftest betydelig lavere enn fordelingskoeffisienter som framkommer ved desorpsjonsforsøk på de samme sedimentene (for eksempel Hoch *et al.* 2002). Mindre desorpsjon enn adsorpsjon er typisk for mange organiske og uorganiske forbindelser (hysterese-effekt). Dette betyr at en del av de forbindelsene som bindes i risteforsøk ikke vaskes ut igjen med samme hastighet.

Desorpsjonsforsøk (eller mobiliseringsforsøk) gjort med forurensede sedimenter hvor den tinnorganiske forurensningen kan være flere år eller tiår, gir videre betydelig høyere K_d -verdier (sterkere binding) enn forsøk hvor den faste fasen nylig er forurenset med tinnorganiske forurensninger (ferskt forurenset materiale). To faktorer er med på å forklare dette. Den viktigste er trolig aldringsprosessen som skjer over tid hvor det foregår en langsom sorpsjon av tinnorganiske forbindelser til den faste fasen og hvor bindingene samtidig blir sterkere (Burton *et al.* 2005, 2006). Sterkere bindinger skjer bl.a. ved at det foregår en diffusjon inn i porer i den faste fasen. En annen årsak til at TBT bindes sterkere i forurensede sedimenter kan være at de tinnorganiske forbindelsene finnes i malingspartikler og ikke er sorbert til overflater i sedimentene.

Mobiliseringsforsøk i laboratoriet gir nødvendige input-data til matematisk modellering av TBT-transport fra forurensede sedimenter. I slike forsøk bør naturlige sedimenter brukes fordi disse består av uorganiske og organiske faser som varierer i kvalitet og kvantitet og fordi forurensningen som finnes her er aldret og vil gi et mer realistisk utlekkingspotensial. Bruk av K_d -verdier fra adsorpsjonsforsøk i laboratoriet med rene mineral- eller organiske faser i modellering av spredning fra forurensede sedimenter, vil underestimere bindingen (overestimere transporten) av tinnorganiske forbindelser.

I dette kapittelet beskrives forsøksoppsett og resultater fra kolonneforsøk hvor utvasking av butyltinn-forbindelser ble studert.

4.2 Testmaterialer brukt i desorpsjons-kolonneforsøk

Til desorpsjonsforsøkene ble sedimenter forurenset med butyltin benyttet. Sedimentene ble tatt fra Vessøyneet (småbåthavn i Grimstad) og fra Vikkilen (skipsverft i Grimstad). Disse sedimentene er tidligere brukt i laboratorieforsøk hvor naturlig nedbrytning av TBT er studert (Berge *et al.* 2006). Sedimentene inneholder hhv. 19,5 og 58,2 % silt og begge inneholder 19,1 % leire og medfører at den hydrauliske ledningsevnen er lav. For å oppnå en akseptabel transporthastighet i kolonnene ble sand blandet inn i sedimentene. Sedimentene er forskjellige både når det gjelder innhold av tinnorganiske forbindelser, innhold av organisk materiale (TOC), sand, silt og leire (tabell 6).

Tabell 6: Konsentrasjoner av butyltin-forbindelser (mg/kg TS), TOC, tørrstoff og tekstur i sediment Kilen og Neset, samt i sand brukt i adsorpsjonsforsøk (kap. 3.8).

		Kilen	Neset	Sand
TBT		0,3470	0,011	
DBT		0,0840	0,005	
MBT		0,0390	0,003	
TOC (%)		0,6	1,0	0,1
Tørrstoff (%)		80,1	64,6	100
Sand (%)	2-0,6 mm	62,8	74,8	85,9
	0,6-0,2 mm	6,2	9,7	10,9
	0,2-0,06 mm	6,4	8,2	1,9
Silt (%)	0,06-0,02 mm	12,3	1,9	0,6
	0,02-0,006 mm	4,4	0,6	0
	0,006-0,002 mm	1,7	1,3	0,2
Leire (%)	<0,002 mm	6,2	3,6	0,6

4.3 Forsøksbetingelser

Desorpsjonsforsøket ble gjennomført ved bruk av glasskolonner (Høyde: 20 cm, diameter: 5cm) (figur 7). Elueringsvæske ble eluert igjennom kolonnen fra bunne og opp med en hastighet på ca. 18 cm per dag. I bunnen og toppen av kolonnen ble det brukt glassinterplater for å holde testmaterialene på plass. Mengde tørt sediment i kolonnene var 570 gram for sediment Kilen, 416 gram for sediment Neset.

Hvert av sedimentene ble eluert med tre elueringsvæsker:

1. Destillert vann
2. Kunstig sjøvann - 8 ‰ salinitet
3. Kunstig sjøvann - 35 ‰ salinitet

Vannhastigheten i kolonnene var 0,25 ml/min (15 ml/time, 360 ml/døgn) som tilsvarer ca. 18 cm per døgn i kolonnen. Totalt ble ca. 9 liter væske eluert gjennom hver kolonne. Mengde vann som ble eluert igjennom kolonnene var med andre ord ca. 17 ganger større enn mengde tørt sediment dvs. det ble eluert til LS-forhold 17 (LS=liquid/solid = væskefast fase). Porevolumet ble ikke bestemt i massene.

Kolonneforsøket ble utført ved ca. 10 °C. Eluatene ble samlet opp i medisinflasker (farget glass) for å hindre eventuell nedbrytning av butyltinn som følge av lys. Eluatene ble satt mørkt på kjølerom før analyse. Tilleggsanalyser av prøver under lagring viste at nedbrytning av butyltinn-forbindelser ikke fant sted i lagringsperioden (data ikke vist).



Figur 7: Glasskolonne brukt til mobiliserings- og desorpsjonsforsøk.

Vannmengden som er eluert gjennom kolonnene (gjennomsnitt 8,6 liter) tilsvarer ca. 3500 mm nedbør. Årsnedbør og infiltrasjon i de deponerte massene avgjør hvor mye dette tilsvarer, men antar vi en årsnedbør på 700 millimeter og en infiltrasjon på 50% tilsvarer dette 10 års nedbør.

4.4 Resultater og diskusjon

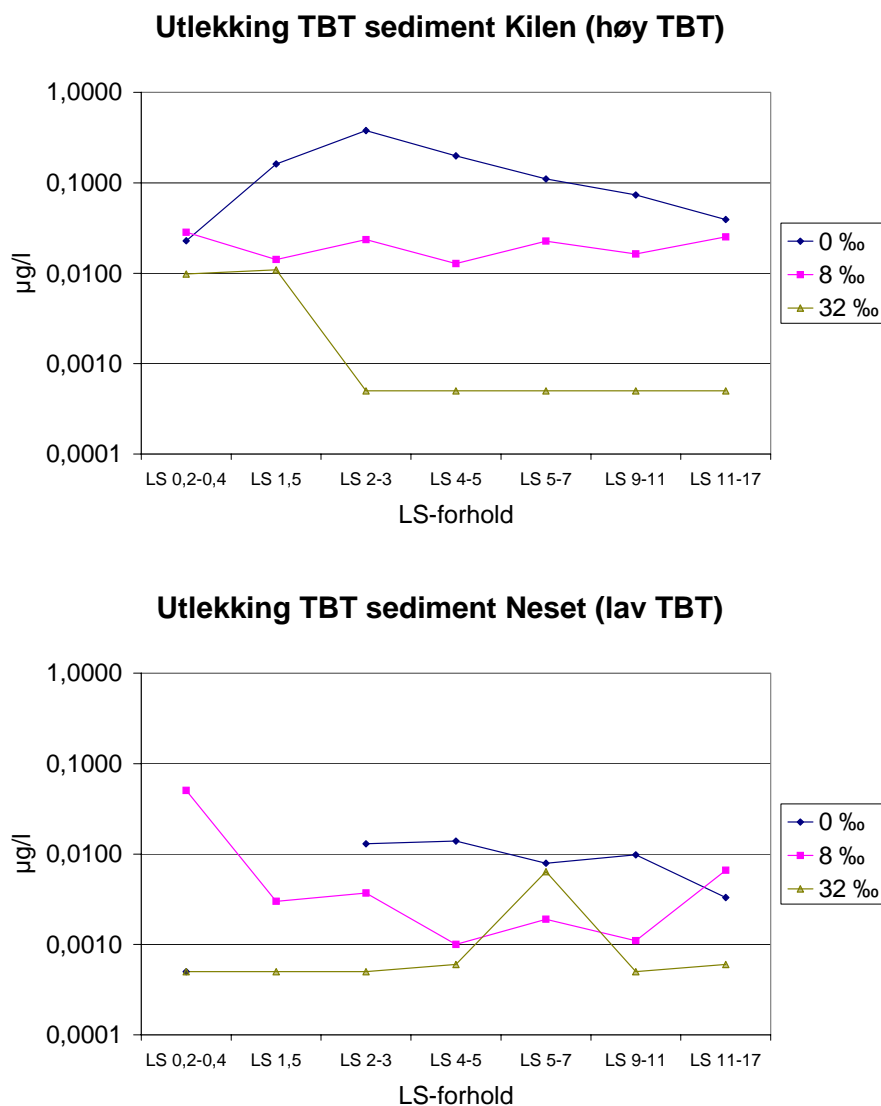
Resultatene fra kolonneforsøkene med de to sedimentene viser at konsentrasjonene i ferskvannseluatene (0 ‰) er større enn i 8 ‰ og 32 ‰ eluatene (figur 8). Økende salinitet reduserer i disse testene mobiliseringen og dermed utlekkingen av TBT.

En faktor som kan være med å forklare at økende salinitet gir redusert utvasking er effekten økende ionestyrke har på kolloid-stabiliteten i vann. Det er kjent at mengden suspendert materiale/kolloider i saltvann er betydelig lavere enn i ferskvann noe som skyldes økende aggregatdannelse i saltvann som følge av reduserte frastøtning mellom kolloider. Økt aggregatdannelse gir økt sedimentasjon og mindre kolloider i løsning.

I kolonneforsøkene er separasjonen av fast fase og væskefase gjort kun ved sedimentasjon gjennom 7-28 dager. Eluatene fra kolonnetestene er ikke sentrifugert eller filtrert. Forskjellene i mengden kolloider i eluatene skyldes derfor forskjeller i transport av kolloider ut av kolonnene og sedimentasjon i den perioden flaskene har stått på kjølerom før analyse.

Konsentrasjonene av tinnorganiske forbindelser som er målt i eluatene gjenspeiler forskjeller som kan overføres til reelle situasjoner i deponier av forurenset sediment.

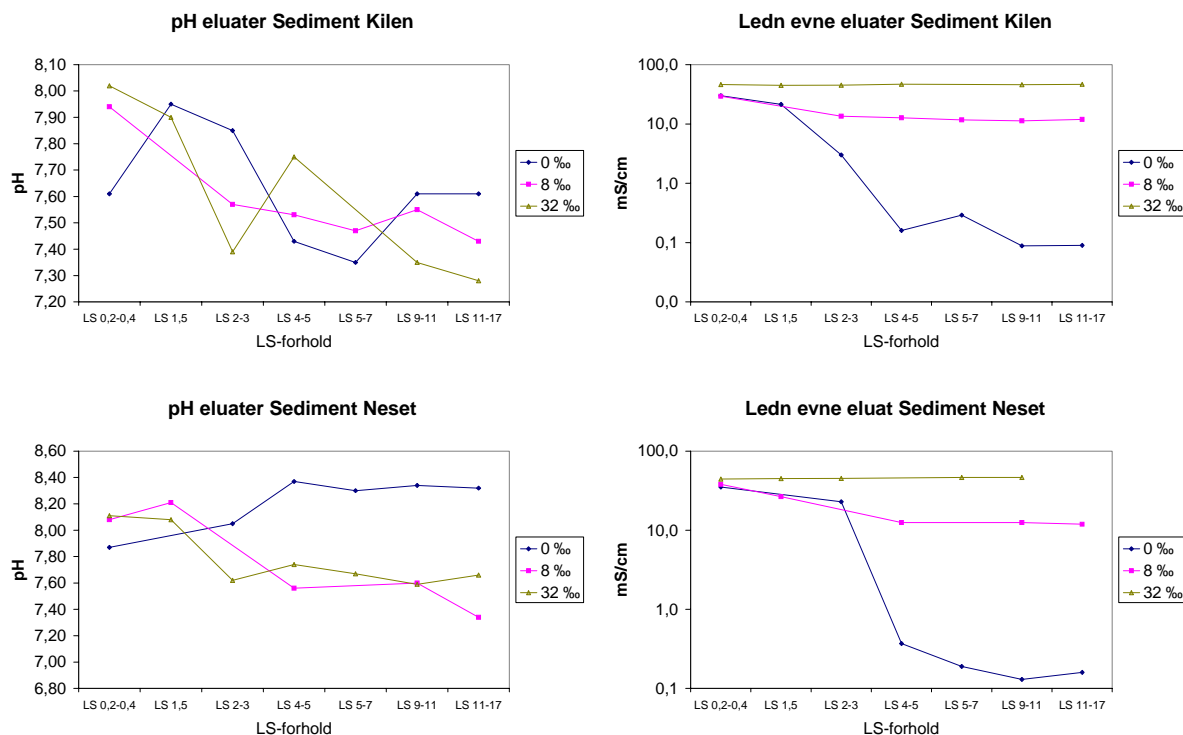
Konsentrasjonene som er målt i eluatene overstiger konsentrasjonene som er vist å medføre bl.a. imposex hos snegler dvs. noen få ng/l (Fent 1996).



Figur 8: Konsentrasjoner av TBT i eluater fra kolonnetester med sediment Kilen og Neset.

pH i eluatene varierer noe. For sediment Kilen avtar pH i alle kolonnene (dest vann, brakkvann og sjøvann) (figur 9). pH øker fra 7,8 til 8,2 i ferskvannseluatet fra sediment Neset, mens pH i brakkvanns- og sjøvannseluatet avtar noe. Ledningsevnen følger det samme mønsteret for begge sedimentene. Rask reduksjon i ledningsevne for ferskvannseluatet skyldes utvasking av salt (figur 9).

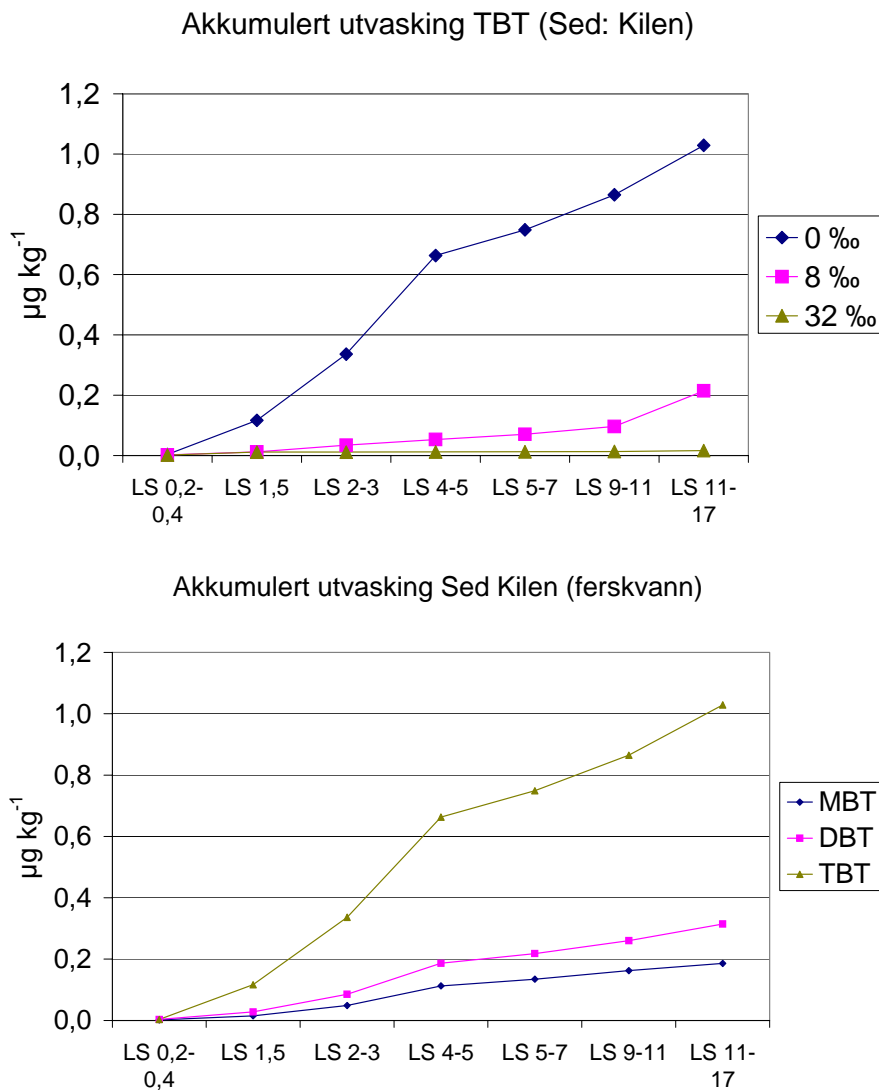
Som nevnt er bindingskapasiteten for TBT antatt å være størst ved pH-verdier mellom 6-7 noe som skyldes at forholdet mellom TBT^+ og negative ladninger på leirmineraler er mest optimalt i dette pH-intervallet. En reduksjon i pH-verdier i eluatene fra nærmere 8 til 7,3-7,5 som sees her, kan på denne bakgrunn medføre økt binding av TBT og lavere utlekking med tiden. Ved pH-verdier over 6,25 finnes TBT i større grad som nøytrale komplekser $TBT-OH^0$ slik at de elektrostatiske og kovalente bindingene mellom TBT og den faste fasen blir mindre dvs. svakere bindinger. $TBT-Cl$ -komplekser vil være dominerende i brakkvanns- og saltvannseluatene ved $pH < pK_a$ (Burton *et al.* 2004).



Figur 9: pH og ledningsevne i eluater fra kolonneforsøk for sediment Kilen og Neset.

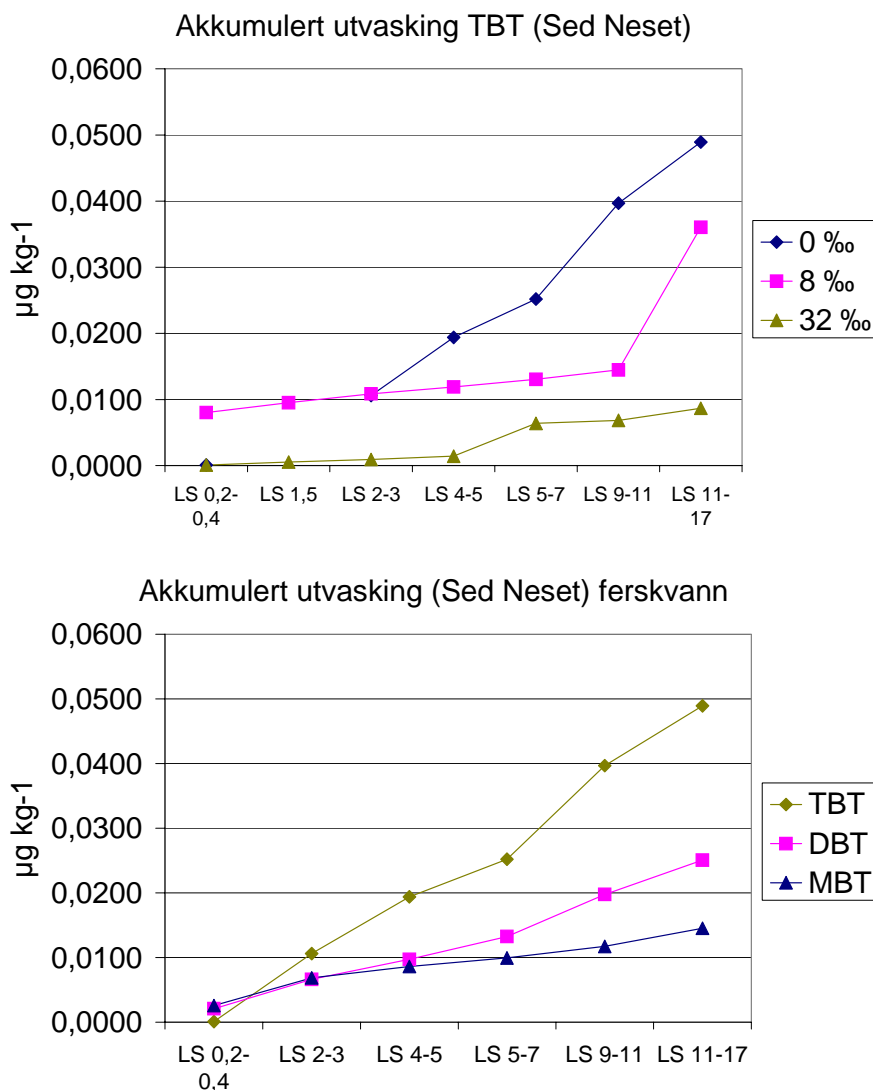
Den akkumulerte utlekkingen av TBT i ferskvanns-kolonnen er ca. 1,0 µg/kg masse (tørrvekt) eller 1,0 mg per tonn sediment. For kolonnene hvor det er eluert med brakkvann og sjøvann er utvaskingen betydelig mindre hhv. 0,21 µg/kg og 0,016 µg/kg (figur 10). For kolonnene med ferskvann, brakkvann og saltvann utgjør dette 0,53 %, 0,11 % og 0,01 % av totalinnholdet i sedimentet. Tilsvarende prosentvis utvasking ble funnet i utvaskingsforsøk med organotin-forurenset sediment fra Horten (Eggen *et al.* 2003).

Mens akkumulert utvasking av TBT med ferskvann er ca. 1,0 µg/kg masse, er utvaskingen for DBT og MBT ca. 0,3 og 0,2 µg/kg masse (figur 10).



Figur 10: Akkumulert utlekking av butyltinn-forbindelser fra sediment Kilen. Figuren øverst viser akkumulert utvasking av TBT i kolonne med ferskvann, brakkvann og sjøvann. Figuren nederst viser utvasking for TBT, DBT og MBT i kolonneforsøket ved bruk av ferskvann.

Noenlunde tilsvarende tidstrender i akkumulert utlekking finnes for sediment Neset (figur 11). Betydelig lavere totalinnhold medfører imidlertid at utvasking fra dette sedimentet er mindre.



Figur 11: Akkumulert utvasking av butyltinn fra sediment Neset. Figuren øverst viser akkumulert utvasking av TBT i kolonne med ferskvann, brakkvann og sjøvann. Figuren nederst viser utvaskingen for TBT, DBT og MBT i kolonneforsøket ved bruk av ferskvann.

Mobiliseringen og utvaskingen av butyltinn som skjer i kolonneforsøket er lav (tabell 7). Som vist ligger konsentrasjonene i eluatene mellom 0,5-0,05 µg/l. Dette gir for eksempel en utvasking på 1,8 µg TBT/kg Kilen sediment dersom ferskvann brukes og kun 0,03 µg TBT/kg sediment dersom saltvann brukes (tabell 7). Utvaskingen per kg sediment er mindre for Neset enn for Kilen-sediment. K_d -verdier er beregnet på bakgrunn av dataene fra kolonneforsøket. Lavest K_d -verdier finnes for eluatene med ferskvann, høyest med saltvann.

Tabell 7 : Mobiliserte mengder butyltinn forbindelser i kolonneforsøk. Beregnet K_d -verdi basert på total mengde i sediment (fra tabell) og konsentrasjoner i eluater fra kolonntesten (figur 8).

Sediment			Mobilisert mengde tinnorg		K_d	
			$\mu\text{g}/\text{kg TS}$	% av total	Snitt	Min-maks
Kilen	TBT	Ferskvann	1,83	0,53	5249	918-15219
		Brakkvann	0,37	0,11	18411	12218-27109
		Saltvann	0,03	0,01	505320	31835-694000
	DBT	Ferskvann	0,56	0,67	2904	848-6462
		Brakkvann	0,20	0,24	8949	6176-13125
		Saltvann	0,07	0,08	76146	5350-168000
	MBT	Ferskvann	0,33	0,85	2466	669-6964
		Brakkvann	0,08	0,20	17769	6000-13125
		Saltvann	0,01	0,03	68123	8864-78000
Neset	TBT	Ferskvann	0,12	1,07	4914	791-22000
		Brakkvann	0,09	0,79	5045	218-11000
		Saltvann	0,02	0,19	18055	1719-22000
	DBT	Ferskvann	0,06	1,21	1189	413-2632
		Brakkvann	0,02	0,32	6123	410-10000
		Saltvann	0,01	0,30	7753	463-10000
	MBT	Ferskvann	0,03	1,17	1501	203-3000
		Brakkvann	0,01	0,35	4948	638-6000
		Saltvann	0,02	0,69	4619	883-6000

Tidligere undersøkelser av TBT-konsentrasjoner i vannfase og sedimentfase (fast fase) gir tilsvarende K_d -verdier som de funnet i disse kolonneforsøkene.

I prosjektet "Naturlig nedbrytning og biotilgjengelighet av tinnorganiske forbindelser i marine sedimenter" (Berge *et al.* 2006) ble innholdet av tinnorganiske forbindelser bestemt både i sedimentet (fast fase) og i væskefasen. Beholderne inneholdt ca. 3,5 gram sediment (tørrvekt) og ca. 10 ml vann (kunstig sjøvann). Beregnede K_d -verdier for TBT, DBT og MBT fra nedbrytningsforsøket er på samme nivå som de målinger som er gjort i kolonneforsøket i dette prosjektet.

Utlekkingstest i kolonne er tidligere gjennomført med TBT-forurensede sedimenter fra Horten (Eggen *et al.* 2003). Kunstig nedbør ble brukt som elueringsvæske i forsøket. Konsentrasjonene av butyltinn i eluater og beregnede K_d -verdier (tabell 8) er relativt likt det som er funnet i kolonneforsøket her.

Burton *et al.* (2004) undersøkte desorpsjon av TBT fra forurensede sedimenter i risteforsøk (fast fase:væske-forhold 1:10) ved pH 4, 6 og 8 og ved salinitet 5 ‰ og 30 ‰ og målte konsentrasjoner i løsning i området 0,59-1,09 $\mu\text{g}/\text{l}$. K_d -verdier beregnet på bakgrunn av forsøkene varierte fra 5100-9400 L/kg (tabell 8).

Tabell 8: Konsentrasjoner av butyltin målt i vannfasen i nedbrytnings- og kolonneforsøk. K_d -verdier er beregnet basert konsentrasjoner i sediment og de målte verdier i væskefasen.

		Kons i løsning ($\mu\text{g/l}$)		Snitt	K_d	
		Min	Maks		Min	Maks
Nedbrytningsforsøk (Berge <i>et al.</i> 2006)	MBT	0,02	0,055	3910	2127	7150
	DBT	0,026	0,118	5791	2200	10308
	TBT	0,113	0,334	5872	2021	12832
Kolonneforsøk (Eggen <i>et al.</i> 2003)	MBT	0,01	0,07		12000	13900
	DBT	0,01	0,1		2900	5800
	TBT	0,05	0,43		660	5660
Burton <i>et al.</i> (2004)	TBT	0,59	1,09		5400	9400

K_d -verdiene som er funnet i forsøk med naturlig forurensede sedimenter er gjennomgående betydelig høyere enn K_d -verdier funnet ved risteforsøk med sandige materialer og også til dels jord, men sammenlignbare med K_d -verdier funnet i risteforsøk med naturlige sedimenter (for eksempel sedimenter fra Ørsjøen).

Kolonneforsøkene viser at ferskvann gir høyere utvasking av butyltin-forbindelser enn dersom salt er tilstede. Forklaringen ligger mest sannsynlig i at den kolloidale transporten er høyere i et ferskvannssystem slik at kolloider inkluderes i analysene. Tidligere arbeide med forurensede sedimenter fra Horten har vist at mye av den totale TBT-mengden i et sediment er knyttet til små partikler. I dette tilfellet var mer enn 50 % knyttet til partikler < 6 μm (Eggen *et al.* 2003).

Det er viktig å skille mellom effekten sjøvann (ionestyrke) har på fordelingen mellom TBT i fast fase og væskefase (reduert binding, økt mengde i væskefase) og effekten sjøvann vil ha på kolloidal transport (reduert transport).

4.5 Konklusjoner

- I kolonneforsøkene gir ferskvann betydelig høyere mobilitet og utvasking av TBT, DBT og MBT enn brakkevann (8 ‰) og sjøvann (32 ‰) i begge sedimentene som er undersøkt i kolonneforsøket. Dette kan skyldes høyere kolloidal transport i ferskvann enn i saltvann.
- K_d -verdiene fra kolonneforsøket er betydelig høyere enn K_d -verdier fra adsorpsjonsforsøk med uorganiske testmaterialer som har lavt innhold av silt, leire og TOC.
- K_d -verdiene beregnet fra kolonneforsøket er sammenlignbare med det som er funnet i andre forsøk med sedimenter, både fra Norge og internasjonalt. K_d -verdiene antas å gi de mest realistiske input-verdiene til modellering av TBT-transport fra sjønære deponier.

5. Bruk av eksperimentelle resultater i modellering av TBT-transport

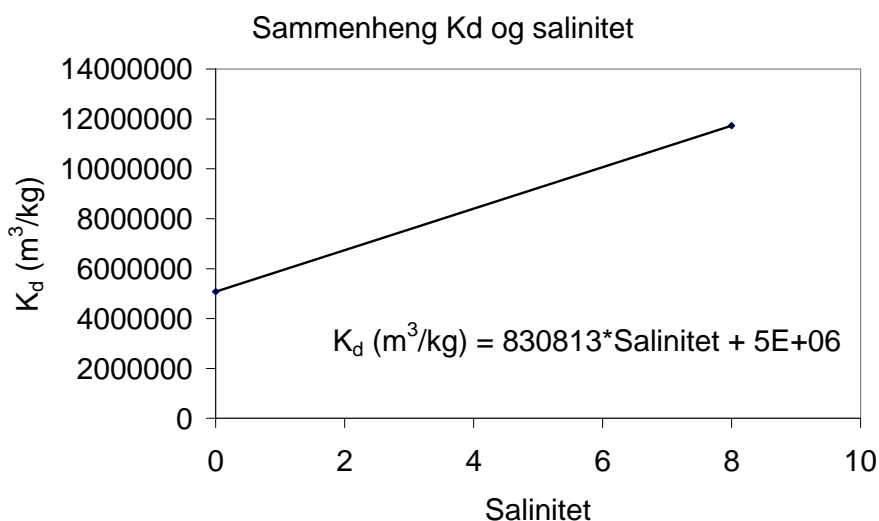
Det er i denne rapporten referert til en rekke undersøkelser hvor adsorpsjon og desorpsjon av TBT er undersøkt. Vedlegg 1 gir en oversikt over disse forsøkene hvor det er fokusert på hvilken type materialer som er brukt og hvilke egenskaper disse har og det er lagt vekt på om forsøkene er gjennomført som adsorpsjons- eller desorpsjonsforsøk. Kort oppsummert viser oversikten at adsorpsjonsforsøk gir lavere K_d -verdier enn desorpsjonsforsøk, høy TOC gir høye K_d -verdier (sterk binding) og at sedimenter som ofte inneholder en del organisk materiale derfor oftest binder TBT sterkere enn ved forsøk med rene uorganiske materialer.

Også forsøkene som presenteres i denne rapporten viser at K_d -verdier beregnet på bakgrunn av resultatene fra kolonneforsøk med forurensede sedimenter er høyere enn K_d -verdier beregnet på bakgrunn av adsorpsjonsforsøk gjort med ristetester.

Kolonneforsøkene viser at utvaskingen fra sedimentene som er undersøkt her er lav og K_d -verdier for TBT i ferskvann er beregnet til ca. 5000 for begge sedimentene, noe høyere for brakkvann og sjøvann (tabell 7). K_d -verdiene fra risteforsøkene er betydelig lavere.

På bakgrunn av disse resultatene og andre resultater fra litteraturen, har vi valgt å bruke K_d lik 200 som en laveste verdi (høyeste mobilitet) og 5000 som høyeste K_d -verdien i modelleringen av TBT-transport fra sjønære deponier.

Et landdeponi av forurensede sedimenter inneholder betydelige mengder salt etter etablering. Saltet vil vaskes ut over tid dersom ferskvann (grunnvann/nedbør) trenger inn i deponiet. Saliniteten i deponiet vil med andre ord reduseres over tid. Resultatene fra kolonneforsøket kan brukes til å angi en sammenheng mellom salinitet og K_d (figur 12) som kan brukes i modelleringen av TBT-transport. Sammenhengen viser at avtagende salinitet gir økende K_d dvs. at utvaskingen av TBT blir større desto mer saltvann som vaskes ut fra deponiet.



Figur 12: Sammenheng mellom salinitet og K_d (m^3/kg) basert på resultater fra kolonnetest.

6. Modellering av TBT-transport fra sjønære deponier

6.1 Innledning

Spredning av TBT fra forurensede sedimenter som tas på land kan skje under deponeringsprosessen og i ferdig deponi. Ved etableringen av et deponi kan spredning skje ved rask porevannsutstrømning (porevannsreduksjon), uttørking, og ev. raske geokjemiske endringer i løsmassene som kan ha betydning for transport eller nedbrytning av TBT før massene er stabilisert. Etter at deponiet er etablert vil spredningen trolig være en mer langsom prosess knyttet til endringer i saltvannskonsentrasjonen i porevannet som følge av diffusjon og langsom strømning av ferskvann gjennom deponiet.

I arbeidet som er utført i dette prosjektet er det fokusert på spredning av forurensninger fra et etablert sjønært sedimentdeponi hvor det i forbindelse med deponeringen er gjennomført enkelte geotekniske tiltak.

6.2 Deponeringsalternativer

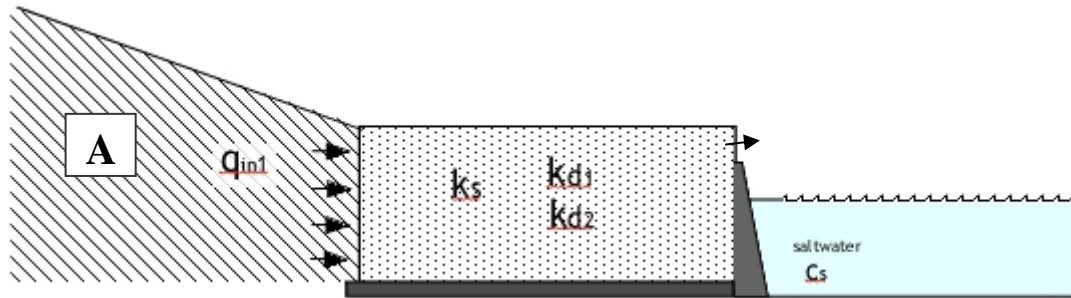
Dersom massene fjernes ved mudring, er det flere aktuelle typer deponi som kan etableres. Massene kan legges i deponi på land eller i strandkanten og de kan tildekkes helt eller delvis.

6.2.1 Deponi på land

Sedimentene tas opp på land og plasseres i et godkjent deponi, for eksempel deponering i fjellrom eller i fylling.

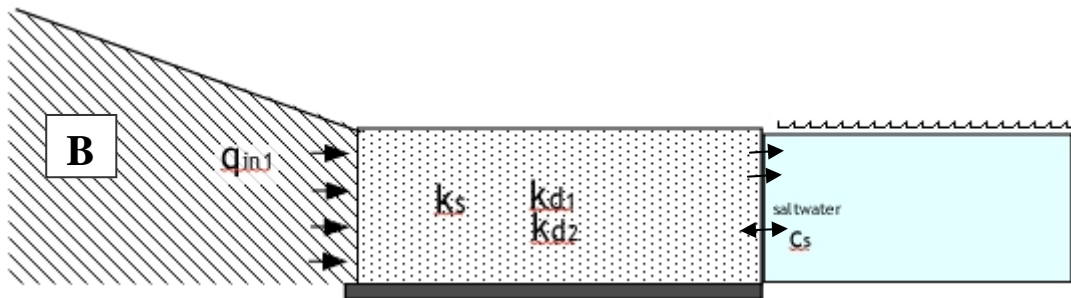
6.2.2 Deponi i strandkanten

Strandkantdeponier kan etableres når det både er behov for å innvinne land og for å deponere sedimenter. Deponiområdet volles først inn og i neste fase plasseres sedimentene på innsiden av vollen. Nedenfor er fire ulike scenarier beskrevet. Scenariene er forskjellige når det gjelder i hvilken grad de deponerte sedimentene er i kontakt med saltvann (sjø) utenfor deponiet og i hvilken grad vann trenger inn i bakkant (grunnvannsinntregning) eller via toppen av deponiet (nedbør og/eller saltvann fra flo sjø).



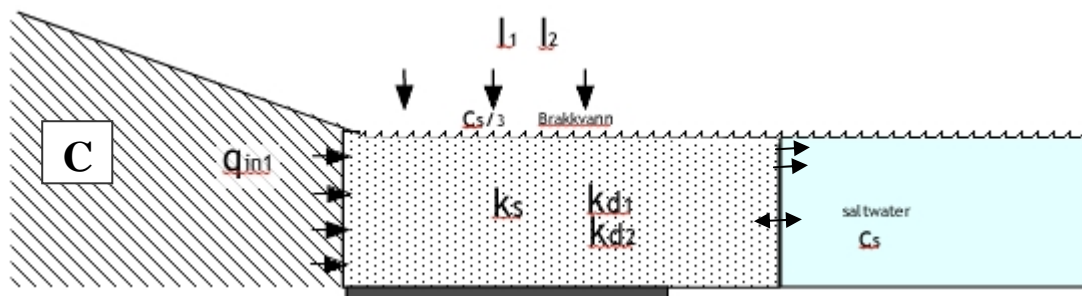
Figur 13: Deponi på land eller tydelig atskilt fra sjø, men med en viss gjennomstrømning av vann (deponialternativ A).

Vannmengden kommer inn i bakkant av deponiet gjennom en nesten tett membran. Nedbør renner av fra deponiet og trenger ikke inn. Videre forutsettes at alt vannet som kommer inn i deponiet presses ut i en mindre sone øverst i utstrømningssonen. Dette sammenfaller med et deponi på land eller i strandsonen med en tett voll. Det er ingen utveksling eller kontakt med saltvannet utenfor deponiet.



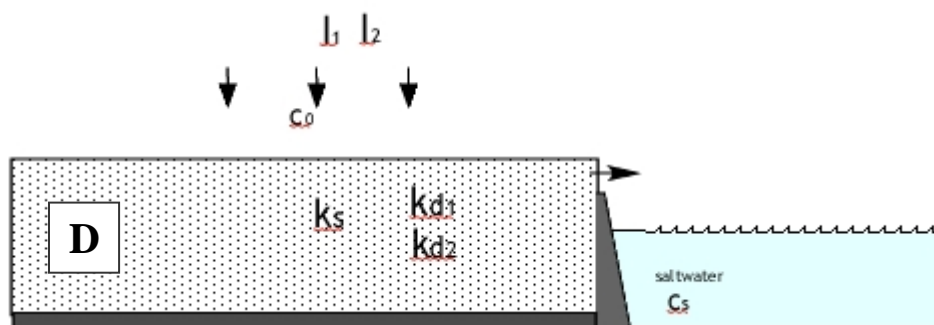
Figur 14: Deponi ved sjø og med en viss gjennomstrømning av vann og med kontakt med sjøvann (deponialternativ B).

Noe vann kommer inn i bakkant av deponiet gjennom en nesten tett membran. Nedbør renner av fra deponiet og trenger ikke inn. Deponiet står i kontakt med sjøvann, slik at diffusjon og tetthetsforskjeller vil presse sjøvann inn/ut i nedre del og deponipåvirket vann presses ut i øvre del av deponiet i utstrømningssonen. Dette sammenfaller med et deponi i sjøkanten der deponimassene står i kontakt med sjøvannet, kun atskilt med en membran.



Figur 15: Deponi ved sjø og med en viss gjennomstrømning av vann og med kontakt med sjøvann. Periodelvis oversvømming av sjøvann ved springflo (deponialternativ C).

Tilsvarende situasjon som i b), men med springfloepisoder som tilfører saltvann / brakkvann inn i toppen på deponiet. I dette deponeringsscenariet infiltrerer også nedbør gjennom deponioverflaten.



Figur 16: Dårlig tildekket deponi på land eller tydelig atskilt fra sjø og med gjennomstrømning av all nedbør (deponialternativ D).

Deponi hvor materialet er lagt på land uten noen form for tildekking og skjerming for nedbør. Deponiet har tette kanter og er ikke i kontakt med saltvann. Blant de alternativene som er beskrevet her er dette verst tenkelig situasjon som vil gi den raskeste utvaskingen av salt.

6.3 Valg av modell for simulering av TBT-spredning fra strandkantdeponier

Den matematiske modellen vi benytter i dette prosjektet er den velkjente adveksjons-diffusjons likningen kombinert med Darcy's lov for strømning i porøse media. I dette tilfellet er strømningsfeltet bestemt av både innstrømningshastighetene til ferskvannet og tetthetskontrasten mellom ferskvannet og saltvannet. Fordi tettheten er en funksjon av saltvannskonsentrasjonen må derfor tetthetsleddene i Darcys lov kobles til konsentrasjonen i adveksjons-diffusjons likningen. I de fleste kommersielle programpakken er tettheten i Darcys lov en konstant. For å simulere tetthetsdrevet strømning kreves derfor en omprogrammering. Til dette prosjektet har vi benyttet en kode som ikke krever slik omprogrammering (Comsol Multiphysics, 2007). I denne programpakken kobles variablene til hverandre i menyer som beskriver de fysiske og kjemiske interaksjonene i simuleringene. I dette tilfellet har vi en dobbelt kobling, først mellom tetthetsleddene i Darcy's lov og saltkonsentrasjonen (c), og dernest en kobling mellom adsorpsjonskonstanten (K_d) og saltkonsentrasjonen i porevannet. D.v.s. at vi implementerer funksjoner mellom tetthet og konsentrasjon: $\rho = \rho(c)$, og mellom fordelingskoeffesienten til TBT og saltkonsentrasjonen: $K_d = K_d(c)$.

For å forklare hvordan simuleringene i dette prosjektet er gjennomført, er det hensiktsmessig å se hvilke parametre som inngår og hvordan de er koblet til hverandre. Konsentrasjonene finner vi ved å løse adveksjonsdiffusjonslikningen:

$$(1) \quad \phi \frac{\partial(\rho c)}{\partial t} + q \frac{\partial(\rho c)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_m \frac{\partial c}{\partial x_i} \right),$$

hvor ϕ er porøsiteten, ρ er porevannstettheten som varierer som en funksjon av saltkonsentrasjonen $c = c_f/c_s$, hvor c_f er massekonsentrasjonen av salt i ferskvannet som strømmer inn i deponiet (0 kg/m^3) og c_s er massekonsentrasjonen i saltvannet (35 kg/m^3),

q er volum hastigheten til porevannet, D_m er den effektive hydrodynamiske dispersjonen. Tettheten til porevannet varierer med saltkonsentrasjonene: $\rho = \rho_f + \gamma c$, hvor $\gamma = (\rho_s - \rho_f)/(c_s - c_f)$, og ρ_f er tettheten til ferskvannet (1000 kg/m^3), og ρ_s er tettheten til saltvannet (1025 kg/m^3).

Volum hastigheten til porevannet q finner vi ved å sette Darcys lov inn i masse konserveringslikningen. Tar vi med tetthetsleddene i Darcys lov får vi:

$$(2) \quad \rho(\zeta(1-\phi) + \zeta\phi) \frac{\partial p}{\partial t} + \phi \frac{\partial \rho}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho q) = 0,$$

hvor tettheten i porevannet ρ er gitt ved likningen ovenfor, ζ er kompressibiliteten i løsmassene og i porevannet. I simuleringene i dette prosjektet har vi latt $\zeta = 0$, d.v.s. at vi ser bort fra kompeksjon og konsolidering av deponimassene. p er trykket i porevannet. Fra likning (1) og (2) er det enkelt å se hvordan tettheten ρ og konsentrasjonen c kan kobles til volumhastigheten q . Volumhastigheten som ofte blir kalt Darcy hastigheten, q er gitt ved:

$$(3) \quad q = \frac{\kappa}{\eta} \nabla(p + \rho g z),$$

hvor κ er premeabiliteten (L^2), η er dynamisk viskositet ($M/L/T$), p er trykket (Pa), g er tyngdens akselerasjon (9.81 m/s^2) og z er høyden over bunnen av deponiet som i dette tilfellet er satt til 0 m.

I dette prosjektet har vi begrenset simuleringene til et vertikalt tverrsnitt gjennom deponiet. Det betyr at vi simulerer den kjemiske transporten langs en strømningslinje med en enhetsbredde (1 m) på strømningslinjen i y-retning. I simuleringene har vi latt den horisontale utstrekningen være 30 m (L1), mens den vertikale dybden er 10 m (L2). Utstrømningsområdet har dermed et areal på 10 m^2 og den totale massen i deponiet er 300 m^3 .

De viktigste grensebetingelsene er innstrømningen i deponiet. Vi har simulert innstrømning i bakkant av deponiet (L1=0) (i) og infiltrasjon fra toppen (ii). Infiltrasjon i bakkant tilsvarer grunnvannstilsig, mens infiltrasjon gjennom toppen tilsvarer nedbør eller lekkasje gjennom barrierer på toppen av deponiet. Konsentrasjonen av salt og TBT i vannet som infiltrerer i bakkant av deponiet har vi latt være 0. Det samme gjelder TBT konsentrasjon i nedbør, mens saltkonsentrasjonen i vannet som infiltrerer gjennom toppen av deponiet har vi latt ha både ferskvannskvalitet ($c=0$) og brakkvannskvalitet ($c=c_s/3$). Brakkvannskvalitet på infiltrasjonsvannet tilsvarer sporadiske tidevannsoversvømmelser av deponimassene.

Vi har simulert tre hovedtyper av grensebetingelsene i utstrømningsområdet av deponiet (L1=30): (i) hydrostatisk ferskvannstrykk i øverste 0,5 m (fra 10 til 9.5 m), $p=p_0 + \rho_f g(10-z)$, og impermeabel grense fra 9.5 til 0 m, og (ii) hydrostatisk ferskvannstrykk fra 10 til 9.5 m, og hydrostatisk saltvannstrykk fra 9.5 til 0 m: $p=p_0 + \rho_f g(10-9.5) + \rho_s g(9.5-z)$. Hydrostatisk ferskvannstrykk i øvre del av deponiet betyr at vannet kan strømme fritt ut i et ferskvannsmiljø. Hydrostatisk saltvannstrykk tilsvarer en strømningsgrense mot havet hvor saltvann kan strømme inn i deponiet avhengig av diffusjonshastigheter og tyngdekontrasten med porevannet i deponiet.

En jevn tidevannsfluktuasjon vil kun fungere som en trykkforplantning inn og ut av deponiet, og ikke påvirke vannstrømmen. På grunn av lange tidssimuleringer, vil ikke trykkforplantningene som følge av tidevannsfluktuasjonen påvirke det generelle strømningsbildet. Tidevannspåvirkningen er derfor ikke med i simuleringene.

6.4 Parametervalg i modelleringen

De viktigste parametrene i simuleringene er infiltrasjonshastigheten, hydraulisk ledningsevne ($K_s=0.0864$ m/dag = $1e-6$ m/s), porøsitet ($n=0.35$), og effektiv hydrodynamisk diffusjon (D_m). I disse simuleringene er hydraulisk ledningsevne og porøsitet holdt konstant, mens det er kjørt modellsimuleringer med infiltrasjonshastighet fra 75 mm/år til 750 mm/år både fra grunnvann (q_{inn}) og fra nedbør (I_{inn}) samt variert effektiv hydrodynamisk diffusjon (D_m) fra $2,4 \cdot 10^{-8}$ til $2,4 \cdot 10^{-9}$ m²/s (Tabell 9).

Tabell 9: Fysiske og kjemiske konstanter brukt i modelleringen av TBT transport fra deponerte sedimenter.

	Forkortelse	Enhet	Nivå
Innstrømning av vann (grunnvann)	q_{inn}	mm/år	75-750
Innstrømning av vann (nedbør)	I_{inn}	mm/år	75-750
Hydraulisk ledningsevne i deponerte masser	K_s	m/s	10^{-6}
Diffusjonskonstant	D_m	m ² /s	$2,4 \cdot 10^{-8}$, $2,4 \cdot 10^{-9}$
Fordelingskoeffisient	K_d	m ³ /kg, L/kg	200, 5000
Saltvannkonsentrasjon	C_f, C_s	Kg/ m ³	0 - 35

6.5 Prosessmodellering av TBT fra deponiet

Modelleringene tar utgangspunkt i et deponi med utstrekning som beskrevet over og hvor ulike geotekniske tiltak er etablert: Begrenset grunnvannsinnstrømning ved avskjæring i bakkant (alternativ A, B, C), ingen infiltrasjon via nedbør (alternativ A, B), avskjæring mot saltvannskontakt (alternativ A, D), og ingen grunnvannsig (alternativ D). Alternativ D er valgt i de endelige kjøringene med TBT da dette alternativet representerer det verst tenkelige tilfelle ved en konsentrert deponering bak tette voller av sjøsedimenter på land.

I simuleringene er det lagt vekt på å ha en kobling mellom strømningsfelt og kjemiske reaksjoner:

- stasjonær tetthetskobling mellom ferskvann og saltvann med idealiserte grensebetingelser, og materialverdier, dvs. med gitt permeabilitet, gitt utstrømningsrate og forenklet geometri (se over). I praksis innebærer det en "benchmark" modellering, dvs. at vi dokumenterer at vi får samme resultat som et dokumentert problem. I dette tilfellet tilsvarer det såkalte Henrys problem for saltvannsinnregning.
- Sammenhengen som er brukt mellom sorpsjon og salinitet er vist tidligere (figur 12).

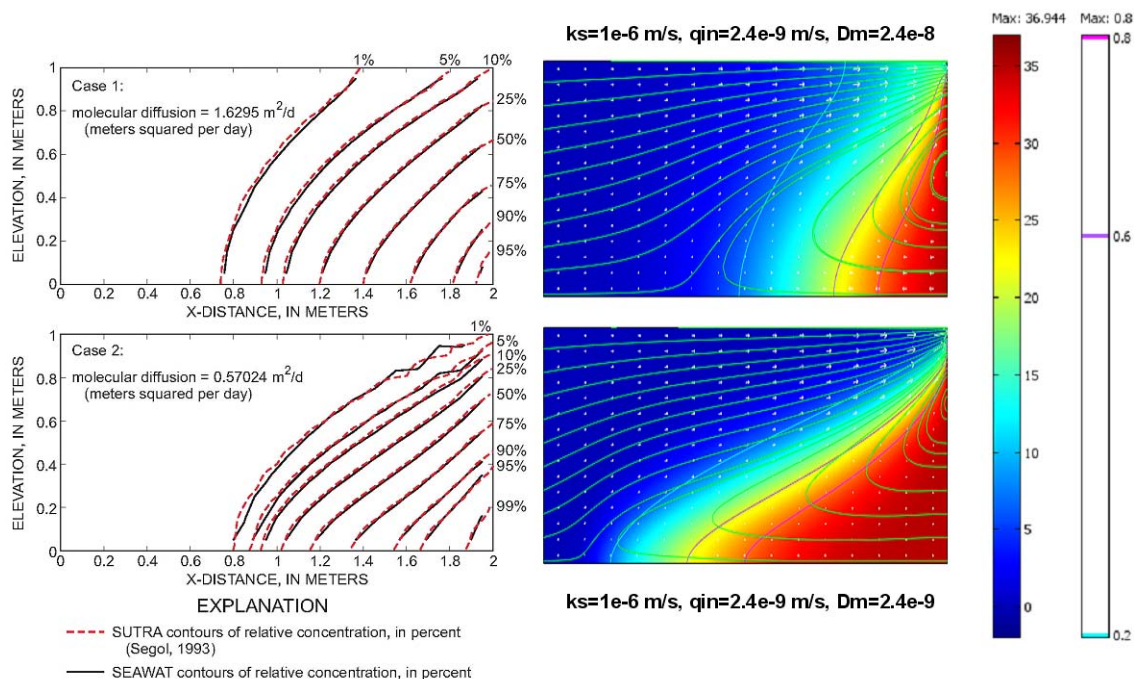
Første fase i simuleringene er beregning av saliniteten i porevannet. I kystnære deponier blir saliniteten bestemt av ferskvannsinnstrømningen i deponiet I_{in} , permeabiliteten i

massene, tetthetsforskjellen mellom ferskvannet og saltvannet $\Delta\rho = \rho_s - \rho_f$, hvor ρ_s er saltvannstettheten og ρ_f ferskvannstettheten. I simuleringene som er vist nedenfor, har vi latt den hydrodynamiske dispersjonen bli bestemt av den effektive diffusjonskonstanten (D_m). Det vil si at den naturlige heterogeniteten i deponiet er slått sammen med molekylær diffusjon. Fordi tettheten av porevannet er bestemt av saltvannskonsentrasjonen, må tettheten i disse simuleringene kobles til transport av saltvann.

6.6 Hva viser modelleringene

6.6.1 Koden regner riktig

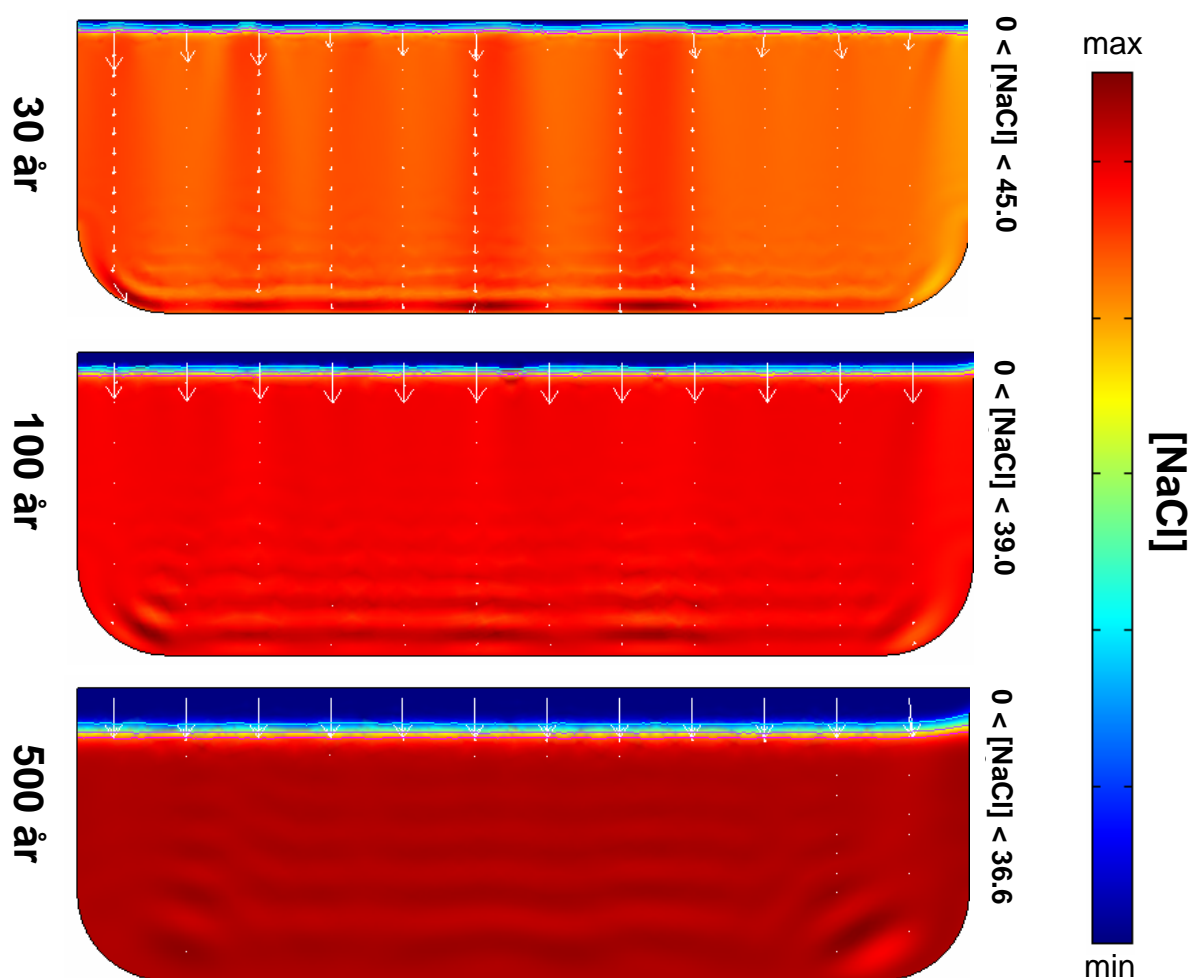
For å kontrollere at simuleringene gir fysisk riktige bilder av strømningsforholdene har vi reprodusert publiserte simuleringer av koblingen mellom Darcy lov og tetthetsdrevet strøm. Problemet med saltvannsinntregning i kystsedimenter ble først løst analytisk av Henry (1964) og blir omtalt som Henrys problem i litteraturen. Henrys (1964) beregninger har siden blitt brukt som standard (eng. benchmark) for å kontrollere numeriske koder. Vi har sammenlignet våre simuleringer av Henrys problem med simuleringer som er foretatt med andre kjente numeriske koder som SEAWAT (Langevin et al, 2000; Simpson, 2004) og SUTRA (Voss and Souza, 1987), og som vist i Figur 17 reproduserer vi fysikken i Henrys problem med minst like god presisjon som andre numeriske koder.



Figur 17: Stasjonære simuleringer med ferskvannsinntregning fra venstre kant av modellen og saltvannsinntregning fra høyre. Til høyre er vist simuleringer med SUTRA og SEAWAT, mens simuleringene til venstre er med Comsol Multiphysics. Parameterene er ikke de samme, men simuleringene viser det samme resultatet, nemlig at saltvannet trenger dypere inn dersom den hydrodynamiske diffusjonen minker. Økt diffusjonskonstant øker blandvannssonen.

6.6.2 Stasjonær vs. transiente simuleringer

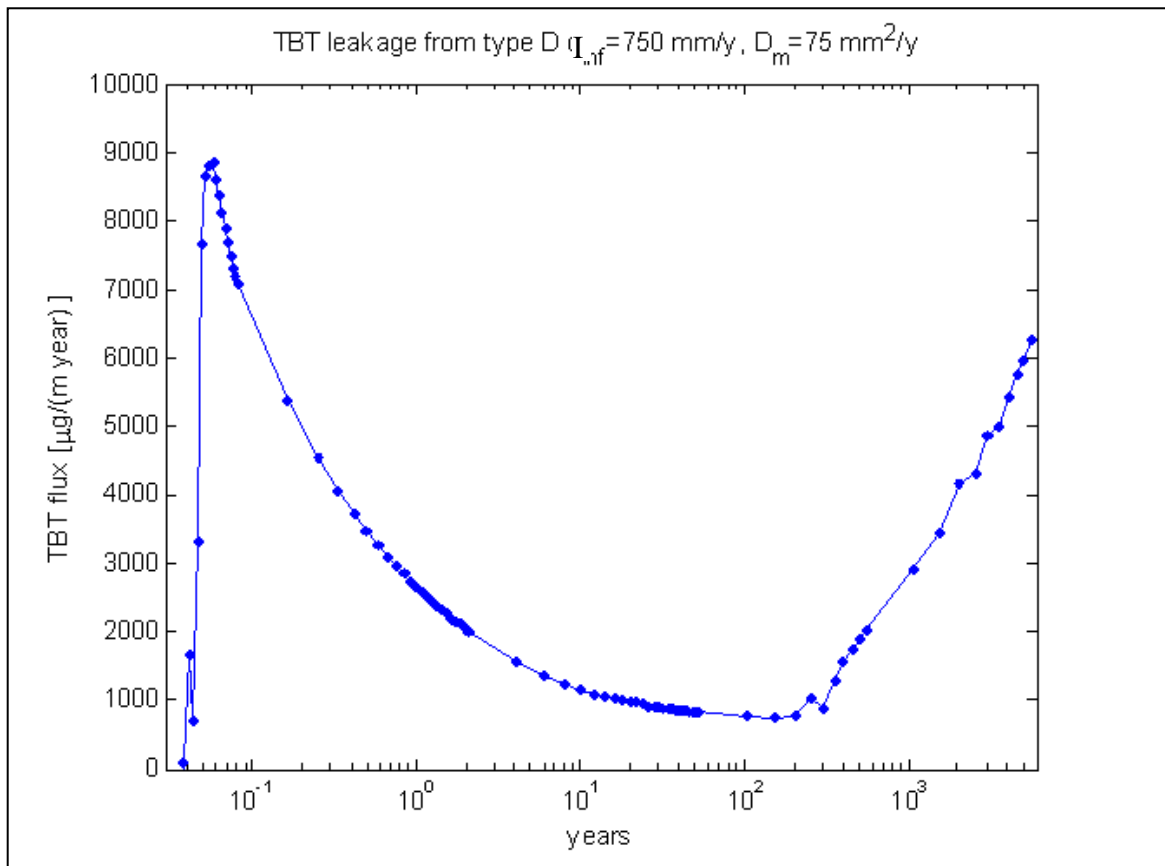
De fleste publiserte arbeidene viser kun stasjonære strømningsforhold. Med konstante grensebetingelser i permeable løsmasser (hydraulisk ledningsevne $\gg 100$ m/d) oppnås stasjonære strømningsforhold i løpet av relativt kort tid. I lavpermeable løsmasser (hydraulisk ledningsevne $\ll 100$ mm/d) slik vi har i typiske fjordsedimenter, vil det ta mer enn 10.000 år før alt saltvannet er vasket ut med nedbøren. Initialbetingelsen i simuleringene tilsvarer porevann med saltkonsentrasjon på 35 kg/m^3 , og med tetthet lik sjøvann $\rho_s = 1025 \text{ kg/m}^3$. Nedenfor er vist et eksempel på hvordan saltet vaskes ut av et deponi type D (vollet mot saltvannsinntregning) i h.h.v. 30, 100 og 500 år (Figur 18).



Figur 18: Utvasking av saltvann med infiltrasjon fra toppen i et deponi som er vollet opp mot saltvannsinntregning (deponi type D). Fargeskalaen er relativ, men max og min salkonsentrasjon (kg/m^3) er angitt til høyre for hvert tildsbilde..

6.6.3 Endringer i TBT utlekking over tid

Simuleringene viser høyest TBT flux ut av deponiet årene etter at sedimentene legges på land. Denne effekten forventer vi er enda større dersom det skjer en konsolidering av løsmassene. I gjennombruddskurven for deponi type D, avtar utlekkingen i omlag 100 år, men øker ettersom deponiet mister salt (Figur 19). Dette skyldes koblingen mellom saltvannskonsentrasjon og mobiliseringen av TBT fra fast fase.



Figur 19: Masseflux av TBT ut av deponi. Utlekkingen er simulert fra deponi type D med infiltrasjon av nedbør tilsvarende 750 mm/år og hydronymisk diffusjon $D_m = 75 \text{ mm}^2/\text{år}$. Størst utlekking skjer like etter at simuleringene starter og avtar i 100 - 200 år. Når større deler av deponiet har mistet salt i porevannet skjer en gradvis økning av masseflux ut av deponiet.

6.6.4 Forhold mellom porevannshastigheten og effektiv hydrodynamiske diffusjonen viktig for simuleringene

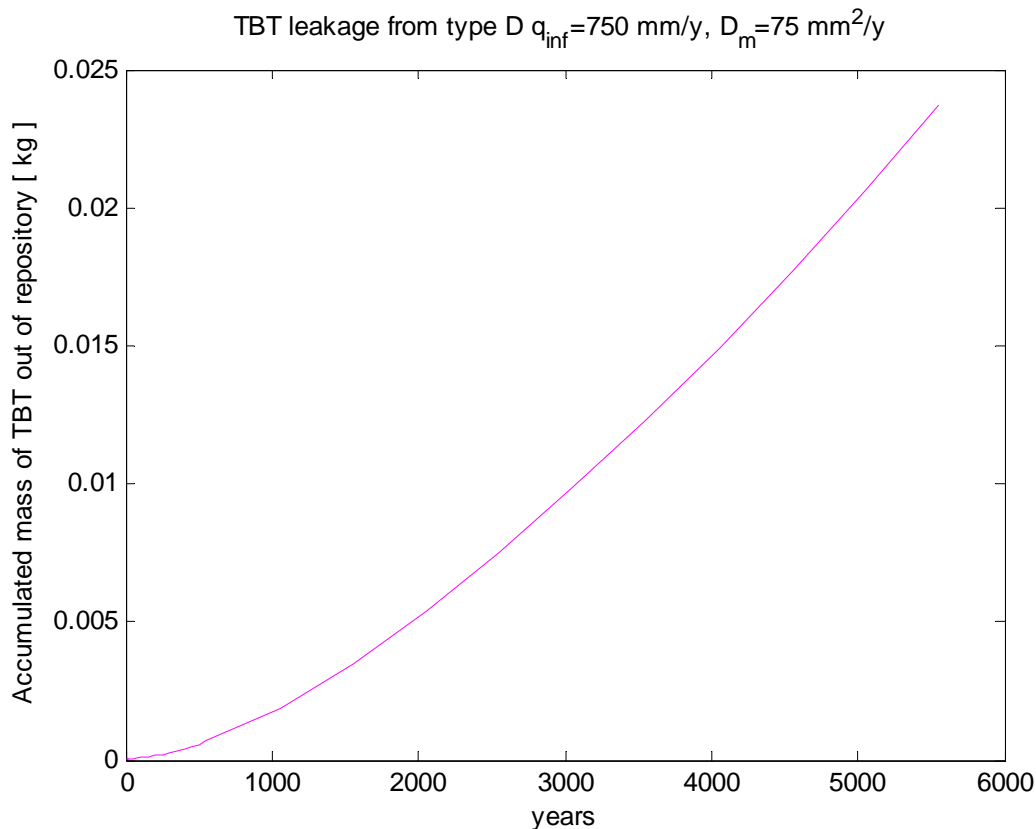
Vi gjennomførte simuleringer med varierende innstrømningshastighet og effektiv hydrodynamisk diffusjon. I slike typer simuleringer er det vanlig å karakterisere dette forholdet med en dimensjonsløs faktor som kalles Peclet tallet, Pe som er gitt ved:

$$Pe = uL/D_m,$$

hvor u er porevannshastigheten, L er lengste transportvei (30 m i vårt eksempel), og D_m er den effektive hydrodynamiske diffusjonskonstanten. I disse simuleringene beskriver D_m både heterogeniteten i deponiet og den molekylære diffusjonen. Dette tallet er derfor en ukjent størrelse i disse simuleringene. Dersom D_m er mye større enn u , diffunderer saltet for raskt ut av deponiet, og de numeriske beregningene er ikke realistiske. Resultatene som er vist ovenfor er gjort med $Pe = 8.5714e+005$. I praksis betyr det at lekkasjen blir bestemt av porevannshastigheten. Dette gir relativt skarpe overganger mellom ferskvann og saltvann.

6.6.5 Utlekking av TBT over tid

Vi har simulert infiltrasjon av ferskvann via nedbør inn i deponimassene på 750 mm/år. Dette tilsvarer en årsnedbør på 1500 mm hvor 50 % av nedbøren infiltrerer. Med de TBT konsentrasjonene som er målt i stedege masser (1000 µg/kg) tilsvarer det totalt ca. 600 gram TBT i et deponi med dimensjon 30x10x1 m. På grunn av de sterke adsorpsjonsegenskapene til TBT har vi beregnet akkumulert lekkasje av TBT gjennom en simuleringsperiode tilsvarende 5.500 år. Simuleringene gir en akkumulert utlekking av TBT tilsvarende 24 gram, eller 4% av totalt tilgjengelig TBT i deponiet.



Figur 20: Akkumulert utlekking (kilo) av TBT fra deponialternativ D gjennom 5500 år. Beregningene er basert på en totalkonsentrasjon på $1000 \mu\text{g TBT/kg}$ sediment (totalt 600 gram i hele deponiet).

6.7 Tiltak for å redusere utlekking

6.7.1 Reduksjon av inntrengning av ferskvann

Tildekking av deponiet og avskjæring i bak-kant vil redusere vanngjennomstrømningen betydelig i forhold til deponialternativ D hvor 50 % av nedbøren infiltrerer deponiet. Redusert vanngjennomstrømning vil redusere saltutvaskingen og (basert på resultatene fra kolonneforsøkene) dermed redusere utvaskingen av TBT. Dette er også vist i det modelleringsarbeidet som er utført (ikke vist her).

6.7.2 Permeable barrierer

Modelleringen av deponiscenario D viste at 4 % av totalinnholdet i det tenkte deponiet med dimensjon 30 m x 10 m x 1 m ville kunne lekke ut i løpet av 5500 år (tilsvarende 24 gram TBT). I dette scenariet var utstrømningsområdet 1 m^2 . Brukes resultatene fra adsorpsjonstestene (risteforsøkene) kan vi regne ut hvor tykk en permeabel barriere laget av de ulike materialene må være for å adsorbere mengden TBT som i gjennomsnitt vil lekke ut per år (tabell 10). I beregningene er det tatt utgangspunkt i beregnede K_d -verdier ved pH 7,8 og salinitet 24 ‰.

Tabell 10: Tykkelse (meter) på permeabel barriere for å fange opp TBT som lekker fra deponi i løpet av et år. Beregningene er basert på K_d -verdi ved pH 7,8 og salinitet 24

Olivin	Gneis	Mellomsand	Mellomleire	Ørsjøen sediment
0,6	1,7	0,07	0,13	0,008

Beregningene viser at bindingskapasitetene til testmaterialene får stor betydning for tykkelsen på en barriere. Brukes kun gneis i barrieren må den være 1,7 meter tykk, mens en barriere av mellomsand må være 7 cm for å adsorbere et års utlekking av TBT. En barriere bestående av sediment fra Ørsjøen må være 8 millimeter tykk.

6.8 Diskusjon

Deponering av sedimenter med grovere masser (sandige masser) med hydraulisk ledningevne 10^{-4} - 10^{-5} m/s vil gi høyere vanngjennomstrømning. Dersom massene legges rett på sandbunn (eller grovere masser) vil gjennomstrømningen av vann også øke i forhold til et deponi med tett bunn. Økt vanngjennomstrømning vil også være tilfellet dersom det ikke anlegges en barriere i fronten for å holde massene på plass. Hvor mye større utvaskingen vil være i et slikt deponi i forhold til deponiscenario D (siltige masser, tett bunn og avgrenset mot sjøen) er vanskelig å anslå. Et slikt ekstremtilfelle er ikke modellert. Årsaken til dette er at deponering av forurensede sedimenter i et strandkantdeponi vil innebære at det settes krav til selve deponeringen. Tetting i bunn og avgrensning mot sjøen enten med en permeabel eller tett barriere, vil etter vår mening være et minstekrav til denne type deponier slik at deponeringsscenario D på denne bakgrunnen er et realistisk deponeringsscenario.

Betydningen av høyere nedbørinfiltrasjon og mer permeable masser i deponeringsscenario D er ikke modellert. Begge disse faktorene vil bidra til å redusere tiden det tar å mobilisere de angitte mengder TBT. Tidsperspektivet for utlekking av TBT fra sjønære deponier er usikkert. Usikkerheten er likevel ikke så stor at tidsaspektet vil endres fra 5500 år til bare noen tiår (som jo vil være mer alvorlig). Utlekking av 4 % av totalt TBT i deponert sediment over for eksempel 50-500 år vil i de fleste tilfeller likevel være akseptabelt.

En av konsekvensene på lang utlekkingstid er at nedbrytning av TBT til DBT og MBT (og videre til uorganisk tinn) som nevnt blir viktig. DBT og MBT er mindre giftig enn TBT (Fent 1996) og med tiden vil derfor utlekkingen bli mindre giftig. Med det tidsperspektivet som utlekkingen av TBT ifølge spredningsmodelleringen har, er det grunn til å tro at utlekkingen av TBT vil reduseres betydelig i forhold til de 4 % som er simulert her.

Som et eksempel på at det skjer en nedbrytning av TBT i sedimenter kan nevnes analyser fra grunnvann i sedimentdeponi i Laukvik. I en analyse av grunnvann fra september 2006 ble MBT funnet i en konsentrasjon på 0,040 µg/l, 7 ganger høyere enn TBT-konsentrasjonen (0,0064 µg/l). Konsentrasjonen av DBT var 0,0027 µg/l. Dersom disse konsentrasjonene er representative for fordelingen av butyl-forbindelser i deponiet i dag gir de en klar indikasjon på at det foregår en nedbrytning av TBT i deponiet. Nedbrytningen kan selvfølgelig også ha pågått i sedimentet før det ble deponert på land.

Det er en tendens til at K_d -verdien for TBT er noe høyere (bedre binding) enn for DBT og MBT, spesielt i ferskvann (tabell 7). Dette er også gunstig med tanke på effekten utlekkingen har i resipienten.

6.9 Konklusjoner

Sammenligninger av simuleringene som er gjort med Comsol Multiphysics (CM-modell) med simuleringer med andre modeller, viser at CM-modellen gir fysikalsk riktige bilder av strømningsforholdene i et deponi hvor salte sjøsedimenter bli påvirket ved inntrengning av ferskvann.

Simuleringen viser at det vil ta lang tid (> 10.000 år) før saltet i et deponi bestående av sjøsedimenter er lekket ut. Utvaskingen av salt får dermed stor betydning for mobilisering og utvasking av TBT fra et sjønært deponi med forurensede sedimenter.

Simuleringene viser at utlekkingen av TBT er relativt lav. I løpet av 5500 år vil 4 % av totalt TBT (24 gram av totalt 600 gram) i deponiet ha lekket ut. Selv med en halveringstid på 20-30 år for TBT vil nedbrytning ha større betydning enn utlekking for skjebnen til TBT i sedimenter som tas på land og deponeres i sjønære deponier.

Reduksjon av ferskvannsinntrengning i deponiet, samt etablering av permeable barrierer som inneholder silt, leire og organisk materiale, vil bortimot eliminere spredningen av TBT fra sjønære deponier.

7. Referanser

- Arnold, C.G., Ciani, A., Müller, S.R., Amirbahman, A. og Schwarzenbach, R.P. 1998. Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2976-2083.
- Berge, J.A., Amundsen, C.E., Eggen, T., Hylland, K. og Bøe, E. 2006. Naturlig nedbrytning og biotilgjengelighet av tinnorganiske forbindelser i marine sedimenter. TA-nr 2091/2005. SFT, Pb 8100 Dep, 0032 Oslo.
- Burton, E.D., Phillips, I.R. og Hawker, D.W. 2004. Sorption and desorption of tributyltin with natural sediments. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6694-6700.
- Burton, E.D., Phillips, I.R. og Hawker, D.W. 2005. In-situ partitioning of butyltin compounds in estuarine sediments. *Chemosphere* 59, 585-592.
- Burton, E.D., Phillips, I.R. og Hawker, D.W. 2006. Tributyltin partitioning in sediments: effects of aging. *Chemosphere* 63, 73-81.
- Eggen, T., Stuanes, A., Munitz, I., Amundsen, C.E. og Sverdrup, L. 2003. TBT i forurensede sedimenter. Potensiell utlekking fra deponier og toksiske virkninger ovenfor jordlevende organismer. Jordforsk-rapport 68/03. Bioforsk, Fredrik A. Dahlsvei 20, 1432 Ås.
- Fent, K. 1996. Ecotoxicity of organotin compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* 26, 1-117.
- Henry, H.R. 1964. Effects of dispersion on salt encroachment in coastal aquifers. In *Sea Water in Coastal Aquifers*, ed. H.H. Cooper et al., US Geological Survey Water Supply Paper, 1613-C,
- Hoch, M. og Schwesig, D., 2004. Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. *Applied Geochemistry*, 19, 323-334.
- Hoch, M., 2004. Assessment of salinity variations in TBT adsorption onto kaolinite and montmorillonite at different pH levels. *Water, Air, and soil Pollution*, 152, 349-362.
- Hoch, M., Alonso-Azcarate, J. og Lishick, M. 2002. Adsorption behaviour of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions. *Environmental Toxicology and chemistry* 21, 1390-1397.
- Huang, J.-H. og Matzner, E. 2004. Adsorption and desorption of organotin compounds in organic and mineral soils. *European Journal of Soil Science* 55, 693-698.
- Langevin, C.D, W. Barclay Shoemaker, W.B, and Guo W. 2000. SEAWAT-2000: A Version of MODFLOW-2000 with the Variable-Density Flow Process and the Integrated MT3DMS Transport Process, U.S. Geological Survey, Fort Lauderdale, Florida
- Simpson, M.J. 2004. Software Spotlight/SEAWAT-2000: Variable-Density Flow Processes and Integrated MT3DMS Transport Processes: *Ground Water* V. 42, no. 5, p. 642-645
- Sveistrup, T. 1984. Retningslinjer for beskrivelse av jordprofil. *Jord og Myr* 2, 30-77.

Voss C.I., Souza, W.R. 1987. Variable density flow and solute transport of regional aquifers containing a narrow freshwater- saltwater transition zone, *Water Res. Res.*, 1851-1866.

Weidenhaupt, A., Arnold, C., Müller, S.R., Haderlein, S.B. og Schwarzenbach, R.P. 1997. Sorption of organotin biocides to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2603-2609.

8. Vedlegg

Oversikt over vedlegg

Nr Emne

1 Oversikt over Kd-verdier og egenskaper til testmaterialer i forsøk fra litteratur

Vedlegg 1

Testmateriale	adsopsjon		desorpsjon	Forsøksbetingelser		Karakterisering av materiale						Ref	Comments	
	Kd (l/kg)	Kd' (l/m ²)		pH	Salinitet	% TOC	CEC (meq/kg)	Overfl. areal (m ² /g)	pH	Sand	Silt			Leir
Kaolinite (Kga)	51	2,79E-03			6		0,022	20	10,1					
Montmorillonite (Swy)	89	5,07E-03			6		0,02	764	31,8					
Quartz	25	8,04E-02			6		0,04	5,8	0,31					
Particulate organic matter (POM)								274		3,3			Hoch and Schwesig, 2004	Used to measure the effect of adsorbed organic matter (AOM) on the sorption of contaminants to soil minerals
Dissolved organic matter														
Kaolinite (Kga)	47	4,70E-03			4			20	10,1					
Montmorillonite (Swy)	63	1,98E-03			4			764	31,8					
Kaolinite (CCS)	83	6,90E-03			4	0		25	12					
Montmorillonite (Saz-1)	57	5,80E-04			4	0		1200	97,4				Weidenhaupt (1995)	
Illite (Sillite)	50	7,10E-04			4	0		158	70					
								CEC mmolc kg-1						
Wetland (Fen)	15200				99,6	0	44,3	106,5	4,63				Huang&Matzner,2004	
Upland Oa	5610				99,1	0	31,4	274,2	3,5					

Testmateriale	adsorpsjon		desorpsjon	Forsøksbetingelser		Karakterisering av materiale						Ref	Comments	
	Kd (l/kg)	Kd' (l/m ²)		pH	Salinitet	% TOC	CEC (meq/kg)	Overfl. areal (m ² /g)	pH	Sand	Silt			Leir
Upland A	1320		96,5		0	4,82	97,6		3,7	51,6	38	10,4	Huang&Matzner,2004	
Upland Bw-C	21,4		37,2		0		42,5		4,5	45,8	43,4	10,8		
Smectite SED-M	47			4	32	0,006	53,7 (meq/100g)	77,7					Hoch et al., 2002	
SED-M	72			5	32									
SED-M	150			6	32									
SED-M	161			7	32									
SED-M	63		143	8	32									
SED-M	177			8	15									
SED-M	529			8	0									
Kaolinit SED-K	45			4	32	0,16	8,6	28,5						
SED-K	45			5	32									
SED-K	47			6	32									
SED-K	58			7	32									
SED-K	29		185	8	32									
SED-K	71			7	15									
SED-K	78			7	0									
Kaolinit SED-K1	28			4	32	0,06	8,7	18,5						
SED-K1	47			5	32									
SED-K1	85			6	32									
SED-K1	138			7	32									
SED-K1	59		137	8	32									
SED-K1	138			8	15									
SED-K1	271			8	0									
Illite SED-I	70			8	32	0,25	11,6	14						

Testmateriale	adsopsjon		desorpsjon	Forsøksbetingelser		Karakterisering av materiale						Ref	Comments
	Kd (l/kg)	Kd' (l/m ²)		pH	Salinitet	% TOC	CEC (meq/kg)	Overfl. areal (m ² /g)	pH	Sand	Silt		
Naturlig sediment MM	172			4	30	4,8	15,2	7,5	70	26	4	Burton et al., 2004	
Naturlig sediment MM	3080			4	5	4,8	15,2	7,5	70	26	4		
Naturlig sediment MM	5210			6	30	4,8	15,2	7,5	70	26	4		
Naturlig sediment MM	4760			6	5	4,8	15,2	7,5	70	26	4		
Naturlig sediment MM	4590			8	30	4,8	15,2	7,5	70	26	4		
Naturlig sediment MM	239			8	5	4,8	15,2	7,5	70	26	4		
Naturlig sediment FS	66,4			4	30	2,6	7,9	7,5	85	13	2		
Naturlig sediment FS	82,8			4	5	2,6	7,9	7,5	85	13	2		
Naturlig sediment FS	900			6	30	2,6	7,9	7,5	85	13	2		
Naturlig sediment FS	1217			6	5	2,6	7,9	7,5	85	13	2		
Naturlig sediment FS	854			8	30	2,6	7,9	7,5	85	13	2		
Naturlig sediment FS	156			8	5	2,6	7,9	7,5	85	13	2		
Naturlig sediment CS	10,5			4	30	0,2	0,3	8	98	2	0		
Naturlig sediment CS	18			4	5	0,2	0,3	8	98	2	0		
Naturlig sediment CS	18,7			6	30	0,2	0,3	8	98	2	0		

Testmateriale	adsopsjon		desorpsjon	Forsøksbetingelser		Karakterisering av materiale						Ref	Comments
	Kd (l/kg)	Kd' (l/m ²)		pH	Salinitet	% TOC	CEC (meq/kg)	Overfl. areal (m ² /g)	pH	Sand	Silt		
Naturlig sediment CS	24,7			6	5	0,2	0,3	8	98	2	0	Burton et al., 2004	
Naturlig sediment CS	6,3			8	30	0,2	0,3	8	98	2	0		
Naturlig sediment CS	6,1			8	5	0,2	0,3	8	98	2	0		
Naturlig sediment SP	30,3			4	30	2,2	8,7	7,5	87	12	1		
Naturlig sediment SP	50,2			4	5	2,2	8,7	7,5	87	12	1		
Naturlig sediment SP	39			6	30	2,2	8,7	7,5	87	12	1		
Naturlig sediment SP	65,4			6	5	2,2	8,7	7,5	87	12	1		
Naturlig sediment SP	27			8	30	2,2	8,7	7,5	87	12	1		
Naturlig sediment SP	20,8			8	5	2,2	8,7	7,5	87	12	1		