

Metallspeciering i överkalkade sjöar

Carin Sjöstedt och Teresia Wällstedt

Rapportering av specialprojekt S8-07 inom IKEU,
Integrerad Kalknings Effekt Uppföljning

Sammanfattning av examensarbetet
”Metal speciation in excessively limed lakes”
av Carin Sjöstedt

Sammanfattning

Syftet med detta projekt var att studera förekomsten av de toxiska oxyanjonerna aluminat ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$), arsenat (HAsO_4^{2-}), kromat (CrO_4^{2-}) och molybdat (MoO_4^{2-}) i överkalkade sjöar med höga pH-värden. För att göra detta utfördes provtagning med separation av löst metallfraktion med hjälp av jämviktsdialys i yt- och bottenvatten i två överkalkade sjöar (pH 7,1-7,7) och en sur referenssjö (pH 5,4) inom det nationella övervakningsprogrammet IKEU. De dialyserbara koncentrationerna av respektive metall jämfördes med fördelningen av metallspecier beräknade med det jämviktskemiska programmet Visual Minteq. Adsorptionen till organiskt material modellerades med Stockholm Humic Model, vilken finns inlagd i Visual Minteq. För att undersöka hur stor andel av metallerna som kan förväntas föreligga som oxyanjoner vid högre pH-värden än de som uppmättes i de undersökta sjöarna modellerades även metallspecieringen vid högre pH-värden.

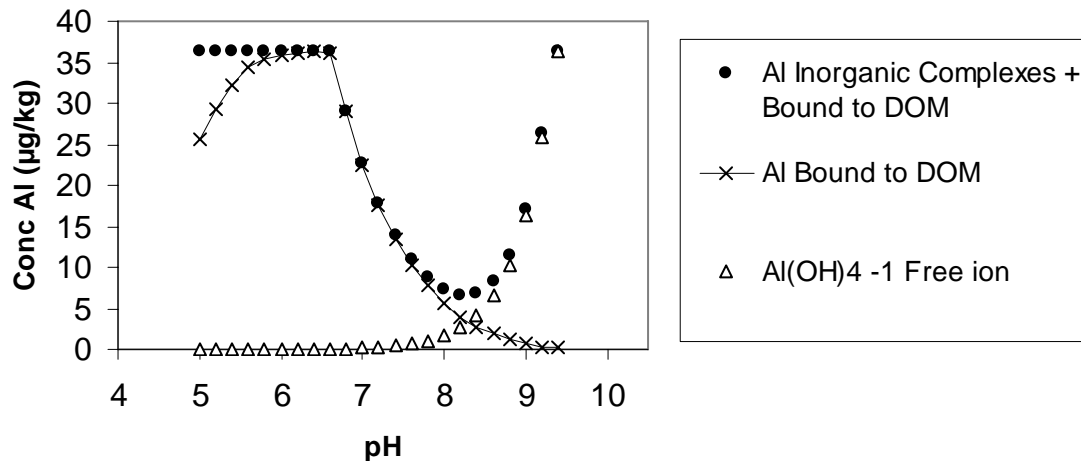
As, Cr och Mo förekom i stor utsträckning (>79%, >63% respektive >92%) i den dialyserbara fraktionen i de undersökta överkalkade sjöarna. Enligt modellen skulle dessa metaller föreligga till stor del som fria oxyanjoner, förutom när det gäller Cr i bottenvatten som modellerades som Cr(III) bundet till organisk material. De totala koncentrationerna av dessa metaller var låga i de undersökta sjöarna jämfört med toxiska nivåer för akvatiska organismer. När det gäller Al var totalkoncentrationerna i de undersökta sjöarna högre, men den största andelen Al (51-82%) förekom i den icke dialyserbara fraktionen, vilket även bekräftades av modellberäkningarna som indikerade att Al förekom som kolloider eller bundet till humus, medan bara en liten andel förelåg som $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ enligt modellen.

Modellen predikterade de lösta fraktionerna av Al i de undersökta sjöarna relativt väl. För As och Mo överskattades adsorptionen till ferrihydrit och därmed underskattades den dialyserbara fraktionen. För Mo gällde detta dock bara i den sura referenssjön, medan modellresultaten för Mo stämde väl överens med den dialyserbara fraktionen i de överkalkade sjöarna. När det gäller Cr stämde modellresultaten väl överens med den dialyserbara fraktionen i väl syresatt ytvatten. I bottenvattnet i de kalkade sjöarna modellerades Cr som Cr(III) bundet humus, vilket inte stämmer överens med resultaten från dialysen, där högre koncentrationer än totalkoncentrationer uppmättes i den dialyserbara fraktionen.

Modellering med högre pH-värden visar att koncentrationen av aluminat, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, börjar stiga vid pH-värden över 8 (Figur 1). Så höga pH-värden är ovanliga i svenska sjöar. Vid riksinventeringen 2005 låg 95%-percentilen för pH i knappt 2800 sjöar på 7,69, men pH-värden upp till 8,5 eller högre kan förekomma i kalkade sjöar (Persson, Wilander et al. 2007). I en studie av (Hörnström, Harbom et al. 1995) var en total Al-koncentration på 300 $\mu\text{g/l}$ toxisk för algen *Monoraphidium griffithii* vid pH 8,5 och det ligger nära till hands att

misstänka att toxiciteten berodde på att $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ då nått en toxisk nivå. I riksinventeringen 2005 hade ca 12% av de drygt 600 sjöar där aluminiumhalten analyserades totala aluminiumkoncentrationer på 300 $\mu\text{g/l}$ eller högre och medelkoncentrationen låg på 130 $\mu\text{g/l}$.

Al Motjärn surface pe 13

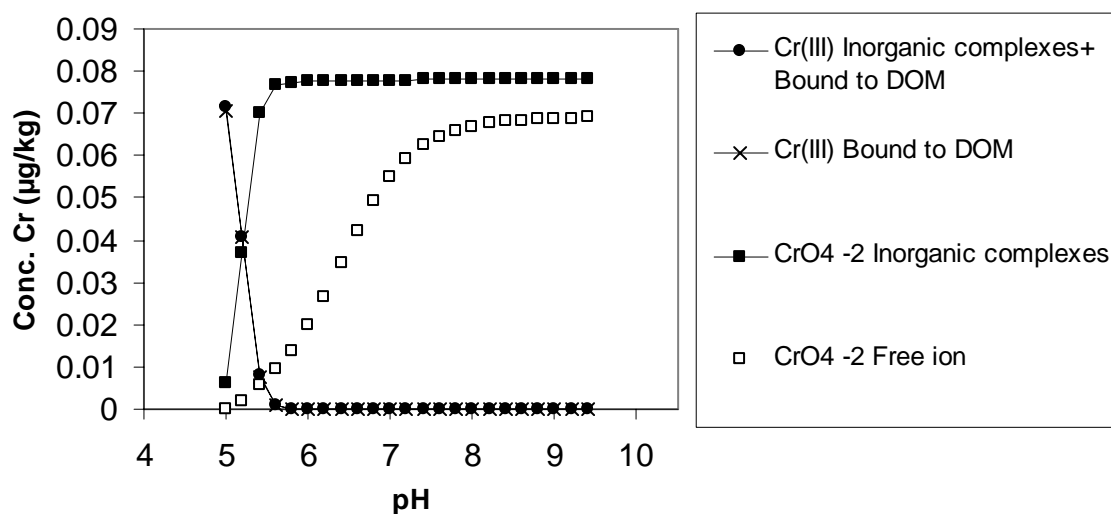


Figur 1. Modellberäkning av Al-specier utgående från modellen för ytvatten i Motjärn. pH varierar mellan 5,0 till 9,4. Fraktionen "Al Inorganic complexes + Bound to DOM" innehåller alla komplex med oorganiska och organiska ligander, inklusive den fria aluminatjonen. Även andelen Al bundet till organiskt material och koncentrationen av den fria $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ jonen visas i figuren.

As föreligger till stor del i den dialyserbara fraktionen och både modellen och den höga andelen dialyserbar fraktion antyder att As troligen förekommer som toxiska former i alla tre sjöarna. De totala As-koncentrationerna är dock så låga att de inte når toxiska nivåer. Den högsta As-koncentration som uppmättes vid Riksinventeringen (2005) var 1,1 $\mu\text{g/l}$ att jämföra med den toxiska koncentrationen för *Hyalella azteca* på 420 $\mu\text{g/l}$ As(V) (Norwood et al, 2006). Vid en sådan jämförelse bör man dock ta hänsyn till OECD's riktlinjer som säger att man bör ha en säkerhetsmarginal på 1000 ggr (dvs koncentrationen bör hållas minst 1000 ggr lägre än den kända toxiska koncentrationen) om toxicitetsdata finns endast för ett fåtal organismer, 100 ggr om toxicitetsdata finns för minst en alg, ett kräftdjur och en fiskart och 10 ggr om data på icke skadliga koncentrationer finns för minst en alg, ett kräftdjur och en fiskart.

Enligt modellen dominerar CrO_4^{2-} alltmer över Cr(III) vid pH över 5 i Motjärns yta (Figur 2) och dominerar totalt i ytvattnet i Rotehogstjärnen redan vid låga pH-värden. Eftersom det var svårt att analysera och modellera Cr på ett tillförlitligt sätt är det svårt att säga i hur stor utsträckning Cr förelåg som kromatjon i de undersökta sjöarna, men det är inte alls otroligt att andelen kromat är ganska hög i samtliga sjöar. Den högsta totala koncentration av Cr som uppmättes vid riksinventeringen 2005 var 2 $\mu\text{g/l}$, att jämföra med den toxiska koncentrationen för *Ceriodaphnia dubia* på 37 $\mu\text{g/l}$ Cr(VI) enligt en studie av Baral et al. (2006). Utifrån detta skulle CrO_4^{2-} kunna utgöra en risk i sjöar där totalkoncentrationerna av Cr är höga, speciellt med OECD's riktlinjer i åtanke (se ovan).

Cr Motjärn surface pe 13



Figur 2. Modellberäkning av Cr-specier utgående från modellen för ytvatten i Motjärn. pH varierar mellan 5,0 till 9,4. Fraktionen "CrO₄²⁻ Inorganic complexes" innehåller alla kromatkomplex med oorganiska ligander, inklusive den fria kromatjonen. Även andelen Cr(III) bundet till organiskt material och summan av alla oorganiska Cr(III)-komplex och Cr(III) bundet till organiskt material visas i figuren.

MoO₄²⁻ förekommer som löst form, till största delen som fri jon, vid pH-värden över 6 och skillnaden mellan ytvatten och bottenvatten är liten. Trots att Mo till största delen förekommer i löst form är risken för toxiska effekter på akvatiska organismer troligen liten, då Mo förekommer i låga koncentrationer i svenska vatten jämfört med toxiska halter.

Resultaten i den här studien tyder på att pH-värden under 8 inte ger upphov till toxiska nivåer av någon av de undersökta metallerna i de studerade sjöarna. Vid pH 8,5 skulle halterna av Al kunna nå nivåer som visat sig toxiska för alger i en studie av (Hörnström, Harbom et al. 1995).

Då totalkoncentrationerna av As och Cr ofta är låga i svenska vatten är risken för att uppnå toxiska nivåer av arsenat och kromat troligen små, även vid kalkning till höga pH-värden, men man bör vara extra försiktig vid kalkning i sjöar där man vet att koncentrationerna av As eller Cr är höga.

Aluminium utgör därmed troligen det största problemet vid kalkning till höga pH-värden i svenska sjöar, då höga totalkoncentrationer av aluminium är relativt vanligt. Eftersom det finns mycket få studier av aluminats toxicitet är det svårt att ange ett pH-värde där aluminatkoncentrationerna riskerar att bli så höga att de utgör en risk för organismerna i sjön. men så länge pH hålls under 8 är risken troligen mycket liten, då Al i detta intervall till allra största delen förekommer som kolloider eller bundet till organiskt material.