

Eksponeringsrisici ved deponering af forurenede havnesediment

Lizzi Andersen, Jesper Holm og Jan Rønberg
DHI- Institut for Vand og Miljø

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
KLAPNING	7
KLAPNING MED BEGRÆNSNING AF PARTIKELFJERNELSEN	7
DEPONERING EFTER DEPONERINGSBEKENDTGØRELSENS BESTEMMELSER	8
DEPONERING I ET KYSTDEPOT	8
SUMMARY AND CONCLUSIONS	10
1 BAGGRUND	13
2 BESKRIVELSE AF SCENARIER	15
2.1 SCENARIO 1. TRADITIONEL KLAPNING	15
2.2 SCENARIO 2. KONTROLLERET KLAPNING	16
2.3 SCENARIO 3. DEPONERING I ET KYSTNÆRT SPECIALDEPOT	16
2.4 SCENARIO 4. DEPONERING PÅ KONTROLLERET LOSSEPLADS	16
3 EKSPONERING VED TRADITIONEL KLAPNING	19
3.1 FORURENINGSSPREDNING VED KLAPNING	19
3.2 SCENARIETS FORUDSÆTNINGER	19
3.3 RESULTATER	21
4 EKSPONERING VED KLAPNING MED BEGRÆNSNING AF PARTIKELTRANSPORT	25
4.1 BEREGNINGSFORUDSÆTNINGER	25
4.2 BEREGNINGSRISULTATER	27
5 EKSPONERING VED DEPONERING UNDER VANDSPEJLET I ET KYSTDEPOT	29
5.1 ADMINISTRATIVE FORUDSÆTNINGER FOR DENNE TYPE DEPOT	29
5.2 BEREGNING AF UDSIVNING FRA DEPOTET	30
6 EKSPONERING VED DEPONERING I EN KONTROLLERET LOSSEPLADS	35
6.1 ADMINISTRATIVE BESTEMMELSER	35
6.2 GEOKEMISK MODELLERING AF UDVASKNING	35
6.3 VURDERING AF PERKOLATKONCENTRATIONER UNDER FORSKELLIGE REDOX-FORHOLD	37
7 SAMMENLIGNING OG DISKUSSION	39
7.1 SAMMENLIGNING MELLEM FLUX FRA KLAPNING MED RESUSPENSION OG KUN MED DIFFUSION	39
7.2 KYSTNÆR DEPONERING I SPECIALDEPOT EFTER MILJØRISIKOVURDERING	40
7.3 DEPONERING PÅ KONTROLLERET LOSSEPLADS	40
8 REFERENCER	41

BILAG A. MODELLERING AF POREVANDSKONCENTRATIONER UNDER FORSKELLIGE REDOX-FORHOLD	
39	
BILAG B. MODELLERING AF PARTIKELTRANSPORT	45
BILAG C. DATA VEDR. TILSYN MED SEDIMENTDEPONERING SAMT PERKOLAT DATA	51

Forord

Miljøstyrelsen har igangsat en række projekter, som fra forskellig vinkel skal belyse forureningssituationen knyttet til forurenede sedimenter (primært havnesedimenter), mulige metoder til vurdering, deponering og nyttiggørelse af sedimenterne samt den dertil knyttede økonomi. Projekterne skal udgøre baggrundsmateriale for en handlingsplan vedrørende fremtidig håndtering af forurenede havnesedimenter.

I den forbindelse er følgende bortskaffelsesmetoder oplistet som de for tiden mest relevante metoder i Danmark:

- klapning
- kontrolleret klapning
- deponering

Der er endvidere opstillet forslag til niveaukrav til sedimentets indhold af forureningskomponenter relevant for den ene eller anden type af bortskaffelse. Disse er typisk udtrykt i relation til baggrundsniveauet for de pågældende stoffer.

Nærværende projekt, som er en del af den nævnte projektgruppe har til formål at give en overslagsmæssig vurdering af forskellen i eksponering mellem de listede bortskaffelsesmetoder, idet der i deponeringssceneriet dels indgår deponering i henhold til Bek. nr. 650 af 29. juni 2001 om deponeringsanlæg (Deponeringsbekendtgørelsen), dels et modificeret scenarie med deponering i et kystnært depot, forudsat at en miljørisikovurdering godtgør, at dette er acceptabelt.

Projektet er udarbejdet af DHI - Institut for Vand & Miljø af Lizzi Andersen, Jan K. Rønberg, Jesper Holm og Nikolaj Lehmann. Projektets resultater er beskrevet i nærværende rapport.

Sammenfatning og konklusioner

Valget af metode til at bortskaffe havnesedimenter, der fjernes af hensyn til havnenes drift, bør afhænge af den miljøpåvirkning, som metoden medfører. Og valget af metode vil derfor også afhænge af sedimentets forureningsgrad. I nærværende projekt har det været opgaven at søge at belyse recipientpåvirkningen eller eksponeringen af recipienten som følge af en række metoder, der hidtil og/eller fremover vil være fremherskende afhængigt af de lovgivningsmæssige og administrative bestemmelser, som er under udarbejdelse.

Følgende metoder er blevet vurderet i projektet:

- Klapping
- Klapping med begrænsning af partikeltransporten
- Deponering i henhold til deponeringsbekendtgørelsen
- Deponering i et kystdepot (primært under vand).

Klapping

Ved traditionel klapping sker spredningen af forureningskomponenter på forskellig måde:

- Under selve klappingen, hvor partikulært bundet stof transporteres af strøm og bølger bort fra klapplassen for siden at aflejres et andet sted. Her vil en del af de bundne forureninger blive genopløst og dermed lettere kunne transporteres omkring, inden der igen sker en binding af en del af forureningen til partikulært materiale i vandet og en aflejring. Evt. vil stofferne undervejs blive optaget i levende organismer.
- Efter bundfældningen på klapplassen vil der afhængigt af strøm- og bølgeforskel kunne ske en resuspension af partiklerne, hvorefter de transporteres bort fra klapplassen som beskrevet ovenfor
- Forureningskomponenter i porevandet vil ligeledes kunne fjernes fra det klappede materiale p.g.a. diffusion forårsaget af koncentrationsforskelle og/eller strømning af porevand i sedimentet forårsaget af tidevand, bølger m.m.
- Endelig kan tilstedeværelsen af bunddyr øge både vandstrømningen i sedimentet (bioturbation) og den direkte fjernelse af opløst og partikulært bundet stof fra sedimentet.

De udførte beregninger viser, at fjernelsen af forurenede stof fra en traditionel klapping vil afhænge fuldstændigt af de lokale bund- og strømforhold. I værste fald kan fjernelsen være op til 100 % over forholdsvis kort tid.

Klapping med begrænsning af partikel fjernelsen

Såfremt fjernelsen af partikelbundet materiale ved resuspension reduceres eller helt stoppes, vil stoffjernelsen blive begrænset væsentligt. Til belysning af en sådan mulighed er opstillet et eksempel med udgangspunkt i et tidligere anvendt sedimentationsbassin etableret ved Århus Havn. Her har man begrænset ind- og udsejlingsmulighederne og dermed strøm og bølger i bassinet,

hvilket reducerer resuspensionen kraftigt. Det er så primært diffusionen samt strømbevægelserne i sedimentet, der fjerner opløst stof.

Sammenlignes stoffjernelsen fra en traditionel klapning, hvor resuspensionen er sat til at svare til en årlig fjernelse af den øverste ene cm af sedimentlaget, med stoffjernelsen fra klapningen, hvorfra der i princippet ikke foregår resuspension, ses det, at en begrænsning af resuspensionen kan reducere stoffjernelsen med mellem 50 og >99 % afhængigt af, hvilken forureningskomponent, der er tale om. Reduktionen er størst for metallerne og mindst for TBT, hvor diffusionen spiller en større rolle.

Deponering efter deponeringsbekendtgørelsens bestemmelser

For dette scenarie er der set på, hvilke koncentrationer man kan forvente i perkolatet fra et sedimentdepot set i forhold til perkolatkoncentrationer fra almindeligt blandet affald. Sammenligningen viser, at koncentrationerne er i samme størrelsesorden. Til dette skal bemærkes, at deponier med blandet affald formentlig vil være på vej ud, da de nye deponeringsbestemmelser kræver, at affaldet skal være omsat, således at udvaskningen er kraftigt reduceret indenfor en periode på ca. 30 år. Dette vil betyde, at affald med højt organisk affald fremover må forventes at blive forbehandlet i større eller mindre omfang, inden det deponeres, hvilket vil medføre lavere perkolatkoncentrationer. Dette kan tilsvarende også medføre krav til forbehandling af havnesedimenter, såfremt langtidsreduktionen i udvaskningen ikke er tilstrækkelig.

De perkolatkoncentrationer, der opstår ved oxidering af sedimentet ved anbringelse over vandspejlet og infiltration af regnvand, er forsøgt estimeret ved geokemiske beregninger, men p.g.a. manglende datamateriale er ved kvantificeringen af perkolatkoncentrationerne i stedet benyttet målte ligevægtskonstanter for partikulært materiale i vandfasen (som må forventes at være oxideret).

Deponering i et kystdepot

Deponeringsbekendtgørelsen giver mulighed for, at et deponeringsanlæg kan etableres med reducerede krav til perkolatopsamling m.m., såfremt det ved en miljørisikovurdering kan godtgøres, at deponeringen kan foretages, uden at dette giver anledning til potentiel fare for jord, grundvand og overfladevand. På denne baggrund er det fundet relevant at estimere den potentielle udvaskning fra et kystnært depot uden membran, hvor havnesedimentet er placeret under vandspejlet. Sidstnævnte forudsætning er taget, da især metallerne ofte er hårdere bundet til det partikulære materiale under iltfrie (reducerede) forhold.

På baggrund af litteraturværdier for ligevægtskonstanterne mellem fast fase og porevand for en række relevante forureningskomponenter, er en potentiel udsivning fra depotet estimeret og sammenholdt med recipientkvalitetskravene. Det ses heraf, at udsivningen af metaller næppe bliver et problem, men at specielt TBT kan give anledning til udsivningskoncentrationer, som overstiger kvalitetskravene væsentligt. Til resultaterne skal bemærkes, at det næppe er fuldstændig realistisk at opretholde strengt anaerobe forhold i et depot, og at en oxidering som tidligere nævnt må formodes at øge udsivningen af metallerne.

Vurderingerne er foretaget ud fra foreliggende data, og her er det generelt et problem, at mængden af data, som er relevante for denne type betragtninger

er begrænsede, og at det ofte er vanskeligt at afgøre, under hvilke redoxforhold, dataene er registreret, hvilket kan være af afgørende betydning. Sammenfattende kan det dog konkluderes, at metoder, der reducerer resuspensionen, samt søger at holde sedimentet under reducerede forhold, giver den mindste miljøpåvirkning.

Summary and conclusions

The choice of method for disposal of sediment, which needs to be dredged from harbours in order to secure their normal operation, should take in to consideration the environmental impact caused by the method. Consequently, the choice of method can depend on the degree of pollution of the sediment. This project seeks to analyse the impact on the surface water recipient, or the exposure, resulting from a number of methods that have been or will be predominant depending on the legal and administrative regulations currently being prepared.

The following methods have been evaluated as part of the project:

- Dumping
- Dumping with limited particle transportation
- Disposal according to the statutory order on landfills
- Disposal in a coastal disposal site (primarily under water).

Dumping

In the case of traditional dumping the dispersion of pollutants takes place in different ways:

- During the dumping itself, where particle-bound contaminants are transported by current and waves away from the dumping site to settle at other sites. Here part of the sorbed contaminants will desorb and consequently more easily be transported until they are again bound to particulate matter in the water and settle. During this process the contaminants might be taken up by living organisms.
- After sedimentation at the dumping site a resuspension of the particles may take place depending on the current and wave conditions and then the particles with the sorbed contaminants will be transported from the dumping site as described above.
- Contaminants in the pore water may also be removed from the dumped material due to diffusion caused by differences in concentration and/or flow of pore water caused by tide, waves, etc.
- Finally, the presence of benthic fauna may increase the water flow in the sediment (bioturbation) and the direct removal of dissolved and particle bound material from the sediment.

According to the calculations carried out the removal of polluted matters during a traditional dumping is totally dependent on the local conditions. At worst, the removal can reach 100% in a relatively short time.

Dumping with limited resuspension of particles

If removal of particle bound material by resuspension is reduced or completely stopped, the removal of contaminants will be reduced considerably. In order to illustrate this possibility, an example has been set up based on a previous sedimentation basin established at the harbour of Århus. Here the entry possibilities have been reduced – and as a result also the current and waves in the basin – which has caused a substantial reduction of the resuspension.

Consequently, the contaminants are primarily removed by the diffusion and by tidal currents moving through the sediment.

Comparing the removal of contaminants from a traditional dumping, where the resuspension is set as the annual removal of the uppermost centimetre of the sediment layer, to the removal of material from a dumping with in principle no resuspension, it can be seen that a reduction of the resuspension may reduce the overall removal of contaminants by 50-99% depending on the contaminant. The greatest reduction is seen for metals while the lowest is seen for TBT where diffusion plays a more important role.

Disposal according to the statutory order on landfills

This scenario examines which concentrations are to be expected in the leachate from a sediment disposal site compared to leachate concentrations from ordinary mixed waste. The comparison shows that the concentrations are of the same order of magnitude. In this connection it should be noted that landfills for mixed waste will probably disappear within a number of years since the new disposal regulations require degradation/stabilisation of all waste ensuring substantially reduced leaching of contaminants within a period of approximately 30 years. This means that in the future waste with a high content of organic matter is expected to undergo pre-treatment before disposal resulting in lower leachate concentrations. This may also lead to requirements as to pre-treatment of harbour sediments if the long-term reduction of the contaminant leaching is not deemed satisfactory.

Geochemical calculations have been used to estimate the leachate concentrations from oxidised sediments due to location above the water table and infiltration of rainwater. Due to insufficient data the final quantification of the leachate concentrations has been based on measured partitioning coefficients for contaminants in particulate matter in the water phase (which is assumed to be oxidised).

Disposal in a coastal disposal site

The statutory order on landfills allows the establishment of a landfill with reduced requirements with respect to leachate collection etc. if an environmental risk assessment shows that the disposal will cause no potential risk to soil, groundwater and surface water. On this basis it has been deemed relevant to carry out an assessment of the potential leaching from a coastal disposal site without membrane where the harbour sediments are placed below the water level. The assessment is based on this assumption because especially metals are often harder bound to the particulate matter under reduced conditions.

Based on values taken from literature for the equilibrium between solid phase and pore water for a number of relevant contaminants the potential leaching from the sediment disposal has been estimated and compared to quality criteria for surface water. It is seen that the leaching of metals will not become a problem while particularly TBT may cause leachate concentrations that exceed the quality criteria considerably. It should be noted that it is not quite realistic to maintain strict anaerobic conditions in a landfill even under water, and that oxidation can be expected to increase the leaching of metals as mentioned previously.

All assessments have been based on available data and it is in general a problem that the amount of data applicable for this type of evaluations is limited and it is often difficult to tell under which redox conditions the data have been

registered, which may be of major importance. It is, however, possible to conclude that disposal methods, which reduce the resuspension and try to maintain the sediment under reduced conditions, cause the least environmental impact.

1 Baggrund

Der er i Danmark behov for deponering af ca. 300.000 m³ havnesediment pr. år. En del af dette volumen må forventes at indeholde væsentligt forhøjede koncentrationer af miljøfremmede stoffer. Implementeringen af EU's affalds-direktiv har endvidere medført, at havnesediment uanset forureningsniveau er at regne som affald, hvilket bevirker at håndteringen af sedimentet fremover skal ske efter reglerne for håndtering af affald. I Danmark er deponering af affald reguleret i Bek. nr. 650 af 29. juni 2001 om deponering (Deponerings-bekendtgørelsen), som er den danske implementering af EU's direktiv om deponering. Heri er der ikke specifikt taget stilling til evt. specielle forhold, som knytter sig til håndteringen af havnesediment eller lignende, og der er således heller ikke specifikt taget stilling til, hvorvidt Deponeringsbekendtgørelsens bestemmelser kan modificeres under hensyntagen hertil. Der er dog i Deponeringsbekendtgørelsen anført, at f.eks. for kystnære depoter kan bekendtgørelsens krav reduceres, såfremt der foretages en miljørisikovurdering, der godtgør, at der kan foretages deponering med reducerede krav, uden at dette giver anledning til potentiel fare for jord, grundvand og evt. overfladevand.

For nærværende er der i dag stort set et depot for havnesediment knyttet til enhver havn i Danmark, medmindre sedimentet herfra hidtil er blevet accepteret klappet på traditionel vis. I alt er der 17 større depoter for havnesediment i Danmark, primært knyttet til de større havne. Over halvdelen af disse depoter er etableret før 1995 og ingen af dem efter ikrafttrædelsen af Deponeringsbekendtgørelsen. Udformningen af nye depoter vil fremover skulle ske i henhold til denne bekendtgørelses bestemmelser.

Der er i forbindelse med udarbejdelsen af baggrundsmateriale som grundlag for en handlingsplan for forurenede sedimenter stillet forslag om niveaukrav til sedimentets indhold af forureningskomponenter som grundlag for valg af disponeringsform. Dette er f.eks. sket i form af en angivelse af, hvor mange gange baggrundsniveauet for de pågældende stoffer må være overskredet for at en given disponeringsform kan anvendes uden forventelige u hensigtsmæssige miljøpåvirkninger (se f.eks. Miljøstyrelsen, 2001c).

Nærværende projekt skal forsøge at give en overslagsmæssig vurdering af, hvilken størrelsesorden af eksponering, der kan forventes ved de forskellige eksponeringsformer i relation til sedimentets indhold af forskellige forureningskomponenter.

Som eksempler på forureningskomponenter, der typisk kan forventes at forekomme også på væsentligt forhøjet niveau i havnesedimenter er følgende stoffer valgt: TBT, PAH, Cd, Hg, Cu og Pb. Miljøprojekt nr. 627 om "Havnesedimenters indhold af miljøfremmede organiske forbindelser" viser, at det kan variere betydeligt fra havn til havn, hvilke forureningskomponenter der forekommer i høje koncentrationer, og at der ikke er nogen væsentlig korrelation mellem indholdene af de enkelte komponenter (Miljøstyrelsen, 2001a). Som grundlag for at vurdere eksponeringen ved forskellige disponeringsformer er indsamlet tilsynsdata fra forskellige af de eksisterende depoter.

De indsamlede data (anført i Bilag C) er anvendt i sammenhæng med modelresultater dels vedr. forventelig spredning af stof via resuspension af partikler (primært relevant for traditionel klapning), dels vedr. speciering og dermed opløselighed og fasefordeling mellem stof bundet i sedimentet og stof opløst i porevandet (og dermed tilgængeligt for transport med dette som udsivende vand eller opsamlet perkolat).

Det er forholdsvis forskelligt for de enkelte eksisterende depoter, hvilke forureningskomponenter der foreligger data for. Det vil således sjældent være muligt at have et tilstrækkeligt datagrundlag til at belyse eksponeringen fra en given disponeringsform for alle de nævnte komponenter, men ved at vælge et bredt udsnit et det søgt at give et så bredt dækkende billede som muligt.

Kapitel 2 i rapporten giver en beskrivelse af de fire opstillede scenarier, som hver skal illustrere eksponeringsforholdene for en af de nævnte disponeringsformer, mens de fire følgende kapitler forsøger at kvantificere eksponeringen fra hver sin disponeringsform. Endelig sammenfatter kapitel 7 de fundne resultater.

I bilag A og B er beskrevet henholdsvis specieringsberegninger mellem fast og opløst fase i sedimentet under forskellige redox-forhold samt modelleringsforudsætninger og -resultater vedr. resuspension, transport og genopløsning af forurenede stof.

2 Beskrivelse af scenarier

De 4 scenarier, der er opstillet som grundlag for en vurdering af eksponeringen fra de forskellige relevante disponeringsformer, er følgende:

- et scenarie, der typificerer en traditionel klapning
- et scenarie, der typificerer en kontrolleret klapning, hvor hovedsigtet er at reducere partikeltransporten
- et scenarie, der typificerer deponering i et regionalt depot med deponering under overvejende reducerede forhold, eksempelvis under et vandspejl.
- et scenarie, der typificerer deponering i et regionalt deponi med deponering overvejende over grundvandspejlet, altså under primært aerobe forhold, og i henhold til Deponeringsbekendtgørelsens specifikationer

For de 2 førstnævnte scenarier vurderes eksponeringen i relation til kvalitetskrav for overfladevandsrecipienter. For de 2 sidstnævnte scenarier vurderes eksponeringen i relation dels til disse krav, dels til typiske værdier for perkolat for affaldsdeponeringsanlæg.

2.1 Scenarie 1. Traditionel klapning

Klapning kan foregå som:

- klapning direkte på havbunden
- klapning direkte på havbunden, men mellem undersøiske dæmninger
- klapning i hul på havbunden
- kontrolleret klapning
- klapning med kapning (overdækning)

Da formålet med sammenligningen mellem de 2 klapningsscenarier netop er at se på forskellen mellem klapning med og uden transport af partikulært materiale, er det valgt som scenarie 1 at tage udgangspunkt i en klapning direkte på havbunden uden nogen form for afgrænsning, hverken til siderne eller opadtil. Ved en klapning af denne art ligger sedimentet helt ubeskyttet. Sedimentet er specielt på lavt vand udsat for påvirkninger fra strøm og bølger.

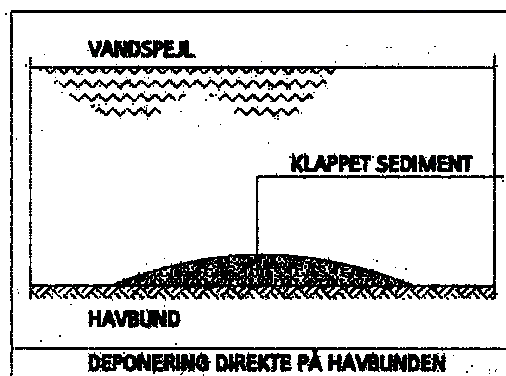


Fig.2.1. Klapning direkte på havbunden. Tegnet efter PIANC (1986). Miljøstyrelsen (2001 b)

Scenariet er typificeret ved en klappning i Århus Bugt i et område med begrænset vandudveksling.

2.2 Scenarie 2. Kontrolleret klappning

Scenarie 2 er typificeret ved placering af det optagne sediment under vandoverfladen i et åbent havnebassin, som i hvert fald i første omgang ikke opfyldes til eller over vandoverfladen, således at sedimentet og især det overliggende vandvolumen stadig er udsat for en vis påvirkning fra tidevand og bølger. Dette svarer ikke til det, der almindeligvis kaldes kontrolleret klappning, hvor kontrollen omfatter selve klapprocessen med henblik på at begrænse partikelpredningen forbundet med selve klappningen (f.eks. ved anvendelse af siltgardiner). Scenariet skal eksemplificere en situation, hvor transporten af partikulært materiale er reduceret til et minimum. De tidligere nævnte metoder for begrænsning af partikeltransport fra klapplassen enten ved inddæmning eller overdækning kan ses som mellemløsninger mellem de her bekræftede scenarier.

Scenariet er typificeret med udgangspunkt i et tidligere åbent bassin etableret i tilknytning til Århus Havn.

2.3 Scenarie 3. Deponering i et kystnært specialdepot

Dette scenarie skal illustrere situationen, hvor sedimentet deponeres under vandoverfladen, men i en situation, hvor hverken partikeltransport eller vandbevægelse forårsaget af strøm eller bølger er mulig. Dette vil svare til en række af de eksisterende depoter ved eller nær havnene, hvor depoterne er etableret som lukkede depoter, og hvor vandudveksling med de tilgrænsende vandområder er søgt minimeret.

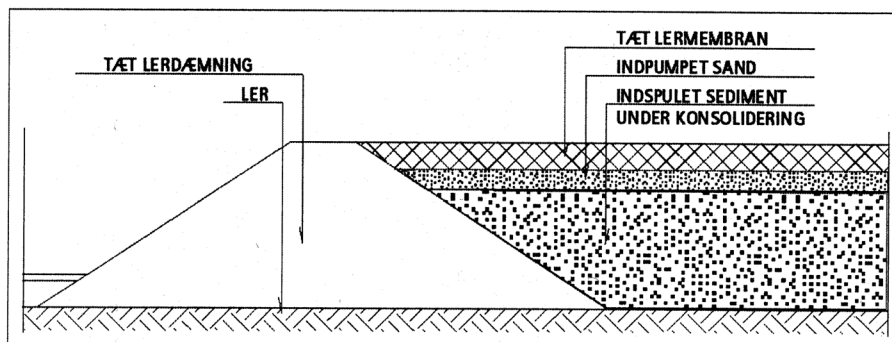


Fig.2.2. Deponering på kystnært depot. Miljøstyrelsen (2001 b)

Det er her forudsat, at der er reducerede forhold i depotet, hvilket vil bevirke at en del af metallerne vil være bundet som sulfider. Det er således forudsat, at der foretages en overdækning af depotet efter opfyldning, og at overfladevand afledes i væsentligt omfang.

2.4 Scenarie 4. Deponering på kontrolleret losseplads

Deponering kan foregå enten i et deponi specifikt etableret til modtagelse af forurenede sedimenter eller i et eksisterende affaldsdepot, evt. i et særskilt afsnit. Inden deponeringen forudsættes sedimentet afvandet på et tørrefelt. Selve depotet etableres i henhold til Deponeringsbekendtgørelsen.

Det deponerede sediment forudsættes udsat for gennemsvivende regnvand, som opsamles i bunden som perkolat, der enten afledes direkte til recipient eller tilføres et renseanlæg sammen med affaldsdepotets øvrige perkolat. Vurderingen foretages således med udgangspunkt i, at porevandet/perkolatet er oxideret.

Dette vil i virkeligheden næppe være fuldstændigt tilfældet, da omsætningen af det organiske materiale i sedimentet vil bruge noget af den med regnvandet tilførte ilt.

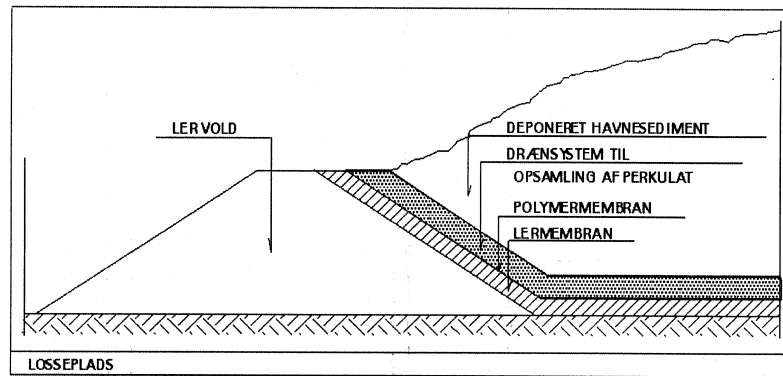


Fig.2.3. Deponering på kontrolleret losseplads. Miljøstyrelsen (2001 b)

3 Eksponering ved traditionel klappning

3.1 Forureningsspredning ved klappning

Ved traditionel klappning af et givet forurenede materiale sker spredningen af de miljøfremmede stoffer på forskellig måde:

- De miljøfremmede stoffer spredes som partikulært bundet stof under selve klappningen, hvor strøm og bølgeforhold under klappningen forhindrer det partikulære materiale i at bundfældes. Transporten af det partikulære materiale kan beskrives som transport under strøm/bølgeforhold med en given faldhastighed. Faldhastigheden er relateret til det partikulære materials vægtfylde og vil i sidste ende resultere i, at det partikulære materiale bundfældes.
- Under transporten af det partikulære materiale vil en del af de miljøfremmede stoffer frigives via genopløsning. Hastigheden for dette, desorptionsraten, vil afhænge af, hvilket stof der er tale om, sedimentets karakteristika, samt makrokemiske parametre såsom redox, pH, salinitet, etc.
- Efter bundfældningen af materialet på klapppladsen vil resuspension kunne forekomme, såfremt der sker en forøgelse af strøm og/eller bølger. Afhængigt af tidsintervallet mellem klappning og resuspension vil der dannes en zone under det øvre sedimentlag, hvor redox-forhold, herunder sulfidforekomst, etc. vil betyde en øget binding af de miljøfremmede stoffer i dette sedimentlag. Ved resuspension af materiale vil de miljøfremmede stoffer i første omgang bevæge sig som partikulært bundet, men ved gradvis desorption og/eller ændring i redox-forhold for det dybereliggende sediments vedkommende, vil stofferne med tiden kunne genopløses og tillige bevæge sig på opløst form.
- I situationer uden resuspension af det aflejrede materiale, vil diffusionen af miljøfremmede stoffer fra porevandet i sedimentet forekomme kontinuerligt. Diffusion forårsaget af vandbevægelse i sedimentet (p.g.a. tidevand og bølger i det overliggende vandvolumen) og/eller kemisk koncentrationsforskel mellem porevand og det overliggende vandvolumen er dog relativt begrænset. Forekomst af bunddyr (benthiske organismer) kan ved bioturbation øge diffusionen betragteligt. Ved tilstrækkelig høj koncentration af benthiske organismer kan de øvre 5 - 10 cm af sedimentlaget reelt tømmes for indhold af miljøfremmede stoffer. Dette forudsætter dog, at koncentrationen af de tilstedeværende stoffer ikke når et niveau, der er toksisk for organismene.

3.2 Scenariets forudsætninger

For at kunne beskrive spredningen af klappet kontamineret materiale er der i det følgende lavet et regneeksempel baseret på en simpel hydrografi omkring Århus Bugt. Scenariet tager udgangspunkt i materiale, der er klappet og har aflejret sig på bunden. Den initiale spredning, som sker under selve klappningen, indgår således ikke i beregningerne. I bilag B, er vist en illustration af

variationen i sedimentspredningen ved selve klapningen som følge af strømpåvirkning. Heraf fremgår, at der er tale om en potentielt stor spredning.

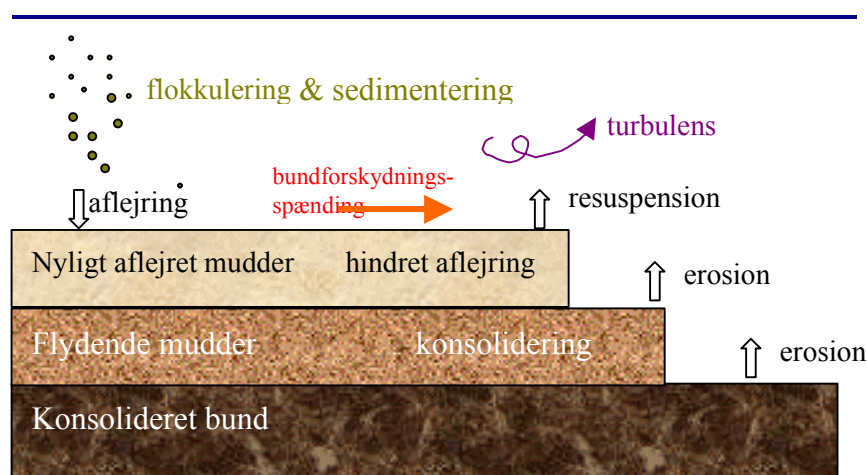
Der er opsat en hydrografisk beskrivelse af Århus bugt, baseret på beregnede vandstandsvariationer fra Helgenæs, Samsø og kysten ud for Odder. Vandstandene er påført lineært varierende over de to rande ud fra beregnede vandstande hentet fra DHI's farvandsmodel.

Hydrografien er beregnet med DHI's MIKE21 HD, hydrodynamiske model der beregner dybdemidlede strømforhold. Der er således ikke taget hensyn til lagdeling og variationer i saliniteten i øvrigt.

Der er foretaget beregninger for en periode i Juli og August måned 2001.

En egentlig kalibrering af strømmen ved sammenligning med målte strømtids-serier er ikke foretaget. Ved kvalitativ sammenligning med den i Miljøstyrelsen (1995) refererede målte strømhastighed og retning i station 6 mellem Mols Hoved og Århus Havn for vinter halvåret 1990-91, fandtes en tilfredsstillende overensstemmelse. Vinterperioden giver dog som regel anledning til højere strømhastigheder grundet de stærkere vinde, hvilket også afspejles i de lavere beregnede strømhastigheder for Juli - August perioden.

De hydrodynamiske beregninger ligger til grund for en beregning af den partikulære transport med DHI's MIKE21 MT, sediment transport model for kohæsivt materiale. Modellen beskriver strøm- og bølgedrevet transport af fint materiale i vandfasen, samt interaktionen med sedimentbunden via aflejring og resuspension. Dynamikken i denne interaktion beskrives v.h.a. dybdevarierende styrkeparametre for sedimentbunden, samt faldhastigheden for sediment.



Figur 3.1 Skematisk fremstilling af den i MIKE21 MT anvendte beskrivelse af interaktion mellem bundsediment og suspenderet sediment.

Både det suspenderede sediment og bundsedimentet beskrives ved 2 fraktioner, en uorganisk og en organisk. Den uorganiske fraktion er karakteriseret ved en højere faldhastighed, samt en højere bundforskydningspænding for aflejring.

Til brug for beregningerne er det antaget, at sedimentbunden kan beskrives ved 3 lag. Der er ikke anvendt målte data til opsætning af sedimenttransport-

modellen, men lagenes styrke og densitet er defineret således, at modelområdet ved start er tæt på dynamisk ligevægt. Herved forstås, at bunden ikke umiddelbart resuspenderes under de almindeligt forekommende strømhastigheder i simuleringsperioden, men ved strømhastigheder over det normale, vil der ske en vis interaktion med det suspenderede sediment. I Tabel B.1 i Bilag B er karakteristika for de 3 anvendte lag angivet.

Transportbeskrivelsen af de miljøfremmede stoffer beror dels på en beskrivelse af de opløste miljøfremmede stoffers advektive transport som følge af strømforholdene, dels en beskrivelse af transporten af partikulært materiale med adsorbere miljøfremmede stoffer. Denne transportbeskrivelse beregnes ved DHI's MIKE21 XE model, hvori opløst og partikelbundet transport beskrives sideløbende på baggrund af MIKE21 HD og MIKE21 MT. En illustration af modellens principper er givet i figur B.2 i Bilag B.

Beregningerne beskriver en ligevægts kinetik, baseret på målte K_d koefficienter, og deres variation med de makrokemiske forhold. I scenariet er salinitet og pH antaget konstante i simuleringsperiodens længde, hvorfor der er set bort fra en evt. indflydelse af variation i disse 2 parametre på K_d . K_d antages at variere med redox-forholdene, som er belyst for Århus Bugt i Miljøstyrelsen (1995).

Kobber er som et udbredt stof i bundsedimenter generelt såvel som i Århus valgt som grundlag for scenariets beregning af resuspensionens indflydelse på spredningen. Initialkoncentrationen af kobber i vandfasen er sat til 0.0001 mg/l. I Århus Amt (1995) er indholdet af kobber i Århus Bugt rapporteret til gennemsnitlig 200-250 mg/kg glødetab, taget som middel over Århus Bugt. Glødetabet i bundsedimentet er i middel ca. 10 %. Dybdevariationen af initialkoncentrationen af kobber adsorberet til både den uorganiske og organiske del sat til 0,00002 – 0,000023 mg/l.

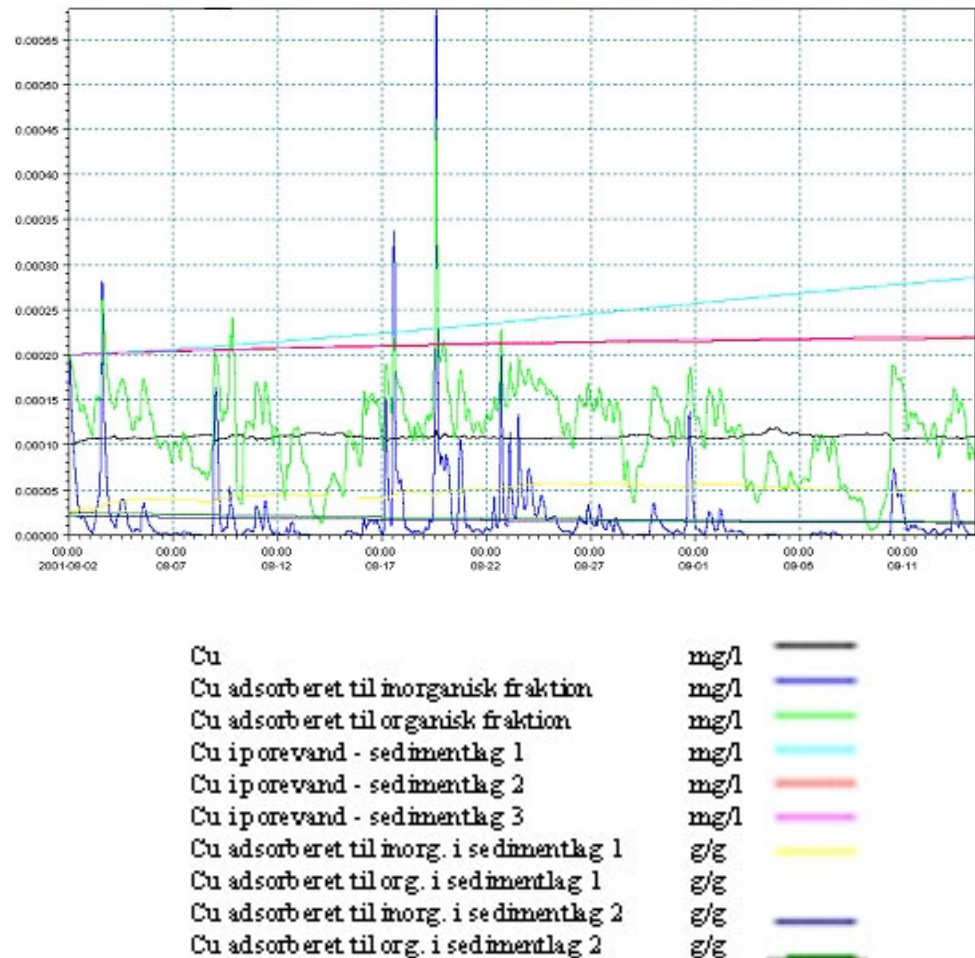
Den anvendte K_d værdi for kobber er baseret på målte værdier af kobbersorption i Østersøen og Kattegat. De her anvendte værdier er midlede værdier for området. Målingerne er rapporterede i Brüggmann et al (1992). Desorptionsraten for kobber er baseret på studier af kobbertransport i Yangtze estuariet, (DHI, 1996). Her har man ved sammenligninger af målte og beregnede kobberkoncentrationer fundet en desorptionsrate for på 0.1 d^{-1} .

Redox-forhold for havbunden i Århus Bugt er beskrevet i (Miljøstyrelsen, 1995). De her fundene variationer i redox, svarer til en variation fra 400 mV i vandet og det øverste sedimentlag til ca. 0 mV i 2-6 cm's dybde i sedimentet. Da redox-forholdene varierer med årstiden, er der i simuleringerne anvendt et redoxpotentiale på 400 mV ved sedimentoverfladen og på 0 mV i lag 3, der starter i 20 mms dybde. Det er således valgt at anvende en stor variation i redoxpotentialet over dybden, men indenfor de målte værdigrænser. De præcise værdier er angivet i Tabel B.2 og B.3 i Bilag B.

3.3 Resultater

Figur 3.2 viser den tidlige udvikling af kobberkoncentrationen i vand og adsorberet til de 2 fraktioner samt koncentrationerne i porevandet i et enkelt punkt i modellen. Af figuren ses, at den største variation i koncentrationerne udvises af kobber adsorberet til fraktion 1 og 2 og i vandfasen. Ved resuspen-

sion af bundmaterialet stiger koncentrationen af kobber adsorberet til partikulært materiale, hvorefter det ledes med strømmen til fornyet aflejring. I det her viste punkt afspejler den forhøjede koncentration af adsorberet kobber sig også i koncentrationen af opløst kobber, der langt nemmere transporteres rundt i systemet.



Figur 3.2 Tidslig udvikling af kobberkoncentrationen i vand og adsorberet til de 2 fraktioner samt koncentrationerne i porevandet udtaget i et enkelt punkt i modellen.

Ved betragtning af resultaterne i planet, se figurerne i Bilag B, ses situationen dog at være mere dynamisk. Det kan her iagttages, at der optræder tilfælde, hvor den forøgede koncentration af adsorberet kobber foranlediger en forøget koncentration af opløst kobber i vandfasen. Det opløste kobber transporteres herefter videre, når det partikulære materiale er aflejret. Herved øges spredningen af kobber signifikant.

På baggrund af de beregnede resultater fremstår umiddelbart den hovedkonklusion, at transporten af både det partikulære materiale og de miljøfremmede stoffer er meget dynamiske størrelser og fuldstændigt afhængige af de givne steds geografi/-bathymetri, hydrodynamiske forhold (herunder vind), sedimentkarakteristika, karakteristisk adsorptions/desorptionsrater og K_d værdier for det miljøfremmede stof, etc.

Traditionel klappning kan således medføre spredning af miljøfremmede stoffer i størrelsesordenen fra 0 til 100 % af det i det klappede materiale indeholdte stof, og det område, som de miljøfremmede stoffer vil spredes i, kan være vilkårligt stort. En beskrivelse af spredningen af miljøfremmede stoffer fra en traditionel klappning vil således kræve en individuel beskrivelse af forhold og dynamik, for at man kan kvantificere spredningens omfang.

For at kunne give en størrelsesorden for spredningen som følge af resuspension, kan det dog estimeres, at resuspensionen i et område som det anvendte modelområde vil svare til en fjernelse af 1 - 10 cm af det øverste sedimentlag på et år. Koncentrationen af miljøfremmede stoffer i sedimentet sættes i denne sammenhæng til de koncentrationer, der er målt i sedimentet i bassinet i Århus Havn. Dette medfører de i tabel 3.1. angivne fluxe (forudsat at der ikke på klapplassen sker en genaflejring af materiale).

Tabel 3.1. Flux fra resuspension (antaget densitet af sedimentet 1,5 kg/l).

Stof	Cd	Cu	Hg	Pb	PAH	TBT
Koncentration i sediment (mg/kg)	0,84	62	0,36	62	6,8	0,42
Fjernelse/år (resuspension)						
1 cm (mg/m ² /år)	12.6	930	5.4	930	102	6.3
10 cm (mg/m ² /år)	126	9300	54	9300	1020	63

4 Eksponering ved klapning med begrænsning af partikeltransport

Der regnes her på udveksling fra en kontrolleret klapning, dvs. fra et område hvor der ikke forventes nogen resuspension af materialet. Til at illustrere scenariet er anvendt opfyldningen i et havnebassin med begrænsede ind- og udsejlingsmuligheder, svarende til et tidligere depot beliggende ved Århus Havn. Bassinets dimensioner er nærmere givet i tabel 4.1.

To mekanismer tænkes at kunne stå for udvekslingen med det umiddelbart omkringstående vand: diffusion og udveksling som følge af generering af bundstrømning ved bølgepassage. Bølgepassagen vil skabe en alternerende strøm ind og ud af det deponerede materiale. Den lodrette komponent af hastigheden for den lodrette strømning (udenfor brydningszonen) kan beregnes ved Yamamoto et al. (1978):

$$v = -\exp(ky) k K (H/(2\cosh(2\pi D/L))) \cos(kx - wt)$$

hvor

k er bølgetallet ($=2\pi/L$)

y er højden over bunden (m)

K er bundmaterialets permeabilitet (m/s)

D er middelvanddybden (m)

w er $2\pi/T$

L er bølgelængden (m)

Cosinus-leddet angiver, at hastigheden svinger mellem en maksimal opadrettet og nedadrettet amplitude. Der vil altså i halvdelen af en bølgeperiode være en opadrettet transport på et givent sted og den anden halvdel en nedadrettet transport. Ud fra en forventning om en permeabilitet for bundmaterialet på omkring 10^{-5} m/s; en bølgehøjde på ca. 0,5 m og en middelvanddybde på 5 m fås en amplitude på hastigheden i størrelsesordenen 10^{-7} m/s. Den udveksling, der vil ske som følge af den bølge-genererede bundstrømning er således så lille, at den ikke tages med i betragtning. Udveksling med den omkringliggende bassin antages således at ske alene gennem diffusion. Der er således ikke regnet på indvirkningen fra f.eks. bioturbation, skruebevægelser fra skibe eller kraftig opstuvning under stærk vind.

4.1 Beregningsforudsætninger

Som grundlag for beregningerne opstilles en række forudsætninger vedr. bassinets dimensioner samt diverse koefficienter:

Tabel 4.1 Forudsætninger for beregninger

Parameter	Værdier	Enhed
Diffusionskoeff. i vand (alle stoffer), D_w	10^{-5}	cm^2/s
Diffusionskoeff i porevand, $D_{pw} = D_w * \theta_w^{3.33} / \theta_{tot}^2$ (a)	$2,5 \cdot 10^{-6}$	cm^2/s
K_{oc} PAH (b)	100.000	-
K_{oc} TBT (c)	4.000	-
f_{oc} - sediment (d)	3,4	%
Tykkelse af grænselag (diffusionslængde) (e)	1	cm
Areal sedimentoverflade	100.000	m^2
Areal bassinoverflade	100.000	m^2
Tidevandsudsving (f)	0,6	m

- (a) Diffusionstransporten i porøst materiale formindskes pga. den længere transportvej gennem snoede poresystemer
 (b) Data fra Miljøstyrelsen (1996)
 (c) Data fra Extoxnet (<http://ace.orst.edu/info/extoxnet/>)
 (d) Gennemsnitlig værdi for sediment i tabel C.2
 (e) Estimeret - diffusionstransporten er omvendt proportional med denne længde
 (f) Oplyst for Århus havn

Ved beregningerne antages baggrundskoncentrationen i bassinet at være 0 som en konservativ antagelse. Denne antagelse vil kun spille en væsentlig rolle for beregningen, i det øjeblik at koncentrationen i det omkringliggende vand i bassinet er af samme størrelsesorden som koncentrationen i porevandet. Diffusionstransporten (koncentrationsgradienten) er omvendt proportional med tykkelsen af grænselaget (diffusionslængden), og den antagne tykkelse er dermed yderst vigtig for resultaterne.

Det antages, at koncentrationen i bassinet til enhver tid er homogen (total opblanding) og dermed, at det tidevand, som forlader bassinet, har samme koncentration som det tilbageværende vand i bassinet. Den asymptotiske koncentration i bassinet vil alene afhænge af udskiftningen af vandet i bassinet og dermed ikke af størrelsen af bassinet, så længe udskiftningen er betydelig. Beregningerne antages udført i et senere stadium af opfyldningen, hvor sedimenterne dækker hele bunden af bassinet.

Ved beregningen af den diffusive flux ud af sedimentet, antages sedimentkoncentrationerne at være lig gennemsnittet af sedimentblandprøverne (se tabel C.1 i Bilag C), og porevandskoncentrationen estimeres ud fra K_d -værdier fra Miljøstyrelsen (1996b), som er udledt for metaller i danske sedimenter. Disse K_d -værdier ses i Tabel 4.2.

Tabel 4.2. K_d -værdier for sediment/porevand fra Miljøstyrelsen (1996b)

Lokalitet	Cd	Cu	Hg	Pb
Roskilde Fjord 1995	6.840	10.200	253.640	-
Frederiksværk 1995	13.470	91.070	30.250	72.790
Frederiksværk 1993	2.530	22.990	-	159.180
Øresund 1993	26.830	38.820	311.750	-
Interval	2.500-25.000	10.000-100.000	30.000-300.000	75.000-150.000

4.2 Beregningsresultater

I Tabel 4.3 er vist de resulterende koncentrationer og den resulterende kilde til omkringliggende hav.

Tabel 4.3. Diffusionsfluxe for porevandskoncentrationer estimeret ud fra sedimentkoncentrationer og Kd-værdier.

	Cd	Cu	Hg	Pb	PAH	TBT
Sedimentkonc. (mg/kg)	0,84	62	0,36	62	6,8	0,42
Kd (l/kg)	12.500	50.000	150.000	100.000	3.400	136
Est. porevandskonc (µg/l)	0,067	1,2	0,002	0,62	2,0	3,0
Flux (mg/m ² /d)	0,00015	0,0027	0,000005	0,0013	0,0043	0,0067
Asymp konc. bassin (µg/l)	0,001	0,02	0,0004	0,01	0,03	0,05
Målt i Århus Havn (µg/l)	0,01	0,1	0,005	0,18	0,04	5,2
Bidrag til hav (g/d)	0,014	0,26	5,2E-4	0,13	0,43	0,67

Spredningen på Kd-værdierne kan ses af Tabel 4.2. Spredningen på sedimentkoncentrationerne ligger i intervallet 50-100 % af den i tabel 4.2 viste værdi.

De estimerede koncentrationer for bassinet ligger generelt en faktor 1 - 100 under de målte værdier for Århus Havn's sedimentationsbassin. Sedimentkoncentrationerne stammer dog ikke alene fra Århus Havn, og der skal således ikke nødvendigvis være overensstemmelse.

Det må understreges, at diffusionsberegningerne og opblandingsberegningerne er forenkede på en sådan måde, at diffusionen maksimeres, den resulterende koncentration i bassinet minimeres, og bidraget til den omkringliggende havn maksimeres. Generelt er de udførte beregninger behæftet med betragtelige usikkerheder i form af antagelsen om total opblanding i bassinet samt et forholdsvist beskedent datamateriale for sedimentkoncentrationerne. Der opnås dog værdier, som er sammenlignelige med de observerede niveauer i Århus Havns sedimentations-bassin. De diffusive fluxe kan derfor med rimelighed anvendes til sammenligning med fluxe for resuspension.

5 Eksponering ved deponering under vandspejlet i et kystdepot

Dette scenarie er illustreret som et kystnært depot, hvor vandstanden i havområdet uden for depotet tilnærmelsesvist er lig vandstanden i depotet. Hensigten her er, såvidt muligt at opretholde reducerede forhold i depotet, således at den opløste fraktion af de miljøfremmede stoffer minimeres. Depotet tænkes opfyldt til omkring vandoverfladen og efterfølgende afdækket med jord. Regnvand søges afdrænet i væsentligt omfang, således at der ikke via gennemsvivning med regnvand sker en oxidering af sedimentet. En vis oxidering af de øverste lag må dog forventes i praksis

Figur 5.1. skitserer et eksisterende depot ved Lynetten, Københavns Havn, som er anlagt efter de skitserede retningslinjer.

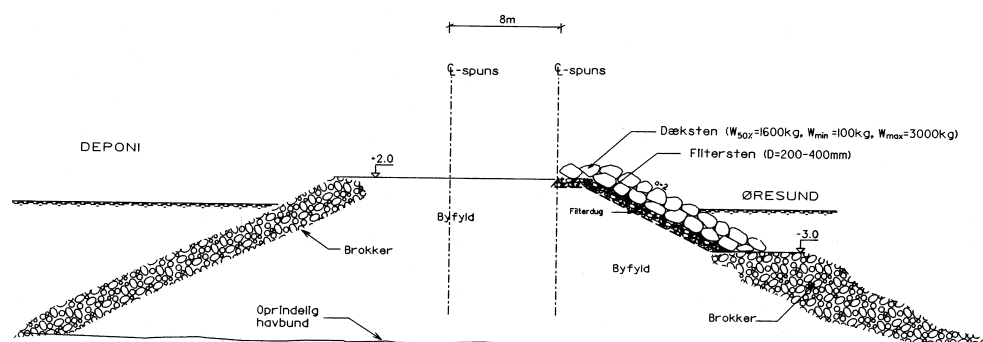


Fig. 5.1. Eksempel på et kystnært depot, Lynette depotet ved Københavns Havn. Digeren er lavet af byfyld. Den hydrauliske ledningsevne gennem dette dige er beregnet til 10⁻⁶ m/sekund).

5.1 Administrative forudsætninger for denne type depot

I forhold til Deponeringsbekendtgørelsens bestemmelser vil et sådant depot kun kunne accepteres, såfremt en konkret miljørisikovurdering kan godtgøre, at deponeringen af sediment under sådanne forhold ikke giver anledning til potentiel fare for den tilgrænsende overfladevandsrecipient.

En miljørisikovurdering, der skal ligge til grund for tilladelse til at deponere under reducerede krav, skal foretages på grundlag af en række bestemmelser, som er nærmere angivet i Deponeringsbekendtgørelsens bilag 3. Det er bl.a. angivet, at deponeringsanlæggets membransystem kan reduceres væsentligt, såfremt perkolatet fra det deponerede affald ikke, hverken på kort eller langt sigt overstiger de i tabel 5.1. anførte koncentrationer.

Tabel 5.1. Krav til perkolatkoncentrationen, såfremt Deponeringsbekendtgørelsens krav skal kunne reduceres

	Krav, $\mu\text{g/l}$	Estimerede porevandskoncentrationer, Århus	Målte porevandskoncentrationer, (MST, 1996b)
Cd	2	0,7	0,01 - 1,1
Cu	100	1,2	0,3 - 2,6
Pb	10	0,6	0,5 - 1,0
PAH	0,2	2,0	-

Der er ikke anført krav til Hg og TBT. I tabel 5.1 er til sammenligning anført de estimerede porevandskoncentrationer fra Århus Havn samt målte porevandskoncentrationer fra Miljøstyrelsen (1996b).

Såfremt der ikke stilles krav om etablering af membran og perkolatopsamling, skal der fastsættes krav om skærpet kontrol med det affald, der modtages til deponering på det pågældende anlæg. Deponeringsbekendtgørelsen indeholder tillige en række bestemmelser vedr. egenkontrol og afrapportering af driftsforhold samt bestemmelser vedr. nedlukning og efterkontrol.

5.2 Beregning af udsivning fra depotet

Der gennemføres en beregning af udsivningen fra et depot placeret i et inddæmnet havområde, f.eks. som udvidelse af havneareal. Formålet er at estimere hvor høje koncentrationer, der kan tillades i det deponerede materiale, såfremt der ikke påregnes udført opsamling af perkolat fra deponeringen. Der er foretaget en række grundlæggende antagelser:

- Depotet anlægges på en i praksis impermeabel bund, dvs. der sker ingen ud- eller indsivning gennem bunden.
- Transport ud af depotet sker udelukkende gennem dæmninger ud mod havet
- Dæmningerne er udført af materiale, der opfylder krav til filtrering, således at partikulært materiale ikke kan passere dæmningerne
- Tidevandssvingninger har ingen indflydelse på udvekslingen mellem depot og omgivende hav.
- Alt vand, som tilføres det inddæmmede område over en periode, kan passere gennem dæmningen eller via overløb i løbet af den samme periode (til opretholdelse af samme trykniveau på begge sider af dæmningen).
- Opfyldning af depotet sker til en kote, der er 1 meter under den initiale vandstand i det inddæmmede areal. Herover opfyldes med ren jord.
- Opfyldningen af depotet sker over en årrække på 10 år. Herefter foretages den endelige opfyldning med ren jord, og der udføres befæstning af arealet.

Antagne værdier for depotet og opfyldningen er angivet i tabel 5.2

Tabel 5.2. Data for depot og opfyldning

Parameter	Symbol	Værdi	Enhed
Areal depot	A_D	125.000	m^2
Initiel vanddybde	H_{mi}	6	m

Total påfyldt volumen af sediment	M	625.000	m ³
Sedimentvolumen påfyldt pr år i 10 år	J	62.500	m ³ /år
Porøsitet af sediment	θ	0,35	
Vandmængde påfyldt med sediment pr. År	Q_{sed}	21.875	m ³ /år
Bulk densitet af sediment	ρ_B	1,5	kg/l
Nettonedbør	R_N	300	mm/år

Fremgangsmåde ved beregningen:

For perioden 0-10 efter start:

1. Der indpumpes J m³/år sediment med koncentration af stoffer som angivet i tabel 5.3
2. Vandspejlshævningen udregnes som summen af vandspejlshævningen forårsaget af aflejringen af sedimentet, nettonedbøren, og porevandet i det indpumpede sediment.
3. Det antages, at porevandet i det aflejlrede sediment står i ligevægt med koncentrationen af stoffer i sedimentet, og at den gennemsnitlige koncentration for vandet i depotet kan beskrives som forholdet mellem det indpumpede sedimentvolumen og det samlede initiale vandvolumen ganget med denne ligevægtskoncentration:

$$C_w^{mid} = \frac{VOL_{sed}}{VOL_{vand}^{ini}} \cdot \frac{C_s}{K_d}$$

hvor C_s er koncentrationen af stoffet i sedimentet

4. For at estimere koncentrationen af det udsivende vand opblandes dette vand med porevandet fra det indpumpede sediment:

$$C_w^{ud} = \frac{W \cdot C_w^{mid} + Q_{sed} \cdot C_w^{sed}}{W + Q_{sed}}$$

hvor W er mængden af vand i depotet (fraset det indpumpede vand)
 C_w^{sed} er porevandskoncentrationen i det indpumpede sediment

5. Udsivningen beregnes som trykforskellen mellem depotet og det omgivende hav ganget med overfladearealet af depotet ganget med koncentrationen i det udsivende vand.
6. Den tilbageværende mængde af hver komponent fordeles i sedimentet som en gennemsnitskoncentration.
7. Punkt 1-6 gentages årligt til og med det tiende år.

For år 11 opfyldes resten af depotet med ren jord, og i de efterfølgende år giver kun nettoinfiltrationen grund til udsivning. Det antages, at befæstningsgraden af arealet er 50 %. Det antages, at der ikke sker nogen nedbrydning af komponenterne.

I tabel 5.3 er angivet koncentrationerne i sedimentet og anvendte K_d -værdier for de enkelte stoffer.

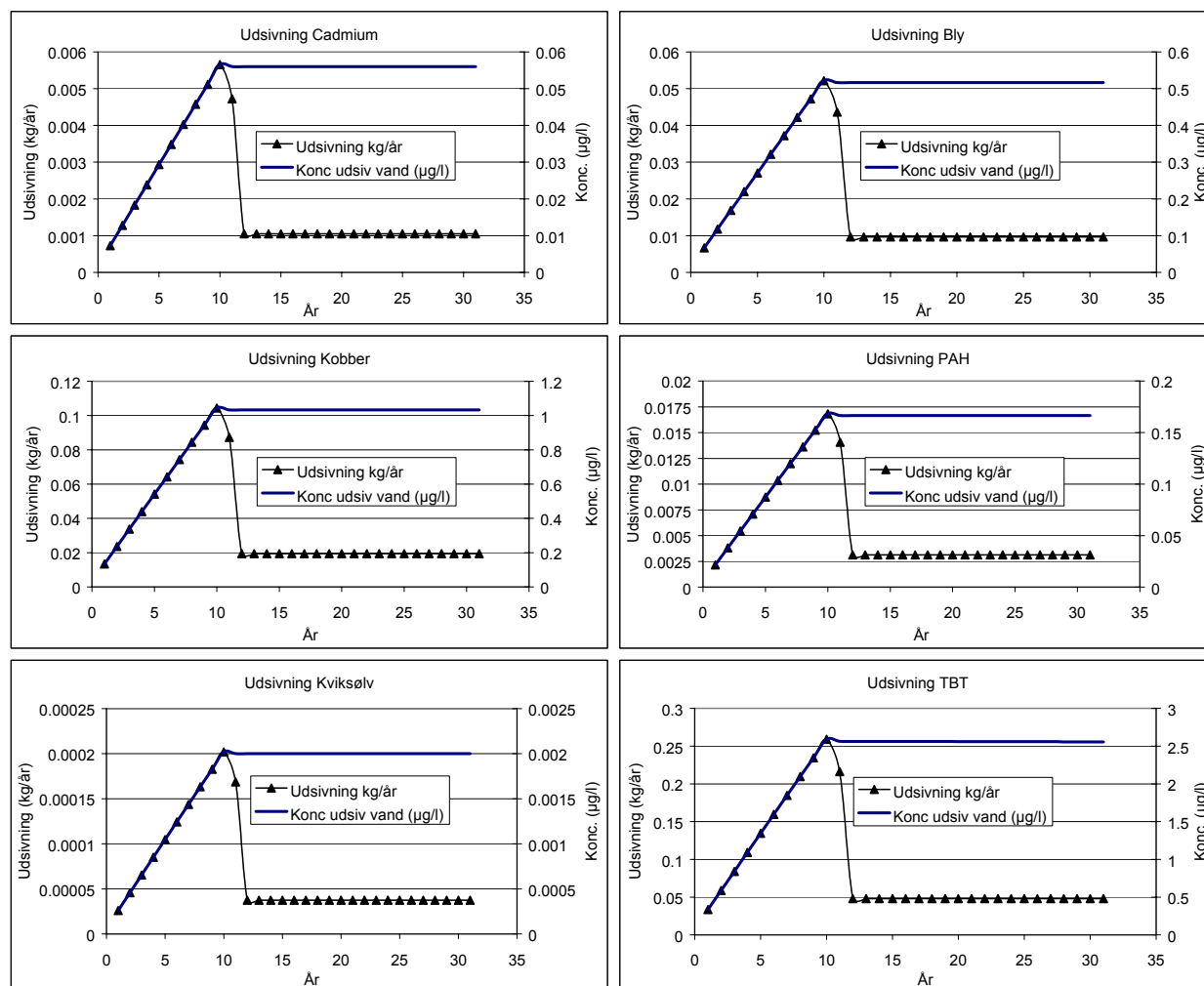
Tabel 5.3. Anvendte koncentrationer i sedimentet, K_d -værdier

Stof	Konc. i sediment (mg/kg)	K_d -værdi (l/kg)
Cd	0,84	12.500
Cu	62	50.000

Hg	0,36	150.000
Pb	62	100.000
PAH	6,8	34.000
TBT	0,42	136

I figur 5.2 er gengivet forløbet i koncentrationen af det udvaskede vand samt mængden af udvasket stof per år over en periode på 30 år.

Figur 5.2. Koncentration i det udsivende vand fra depotet og udsivningen i kg/år for de seks stoffer



For alle stoffer ses en stigende koncentration i udvaskningen hen over opfyldningsperioden. Da den udsivende vandmængde efter denne periode aftager, aftager den udvaskede mængde også, mens koncentrationen i det udsivende vand aftager meget langsomt, efterhånden som stofferne udvaskes. For metallerne overholdes kvalitetskravene til havmiljø under hele perioden, mens de for PAH og TBT overskrides betragteligt.

I tabel 5.4 er gengivet hvad den tilladelige koncentration af stofferne vil være for det givne scenarium, hvis det påregnes, at det udsivende vand fra depotet fortyndes med en faktor 10. For alle stoffer benyttes den asymptotiske værdi

efter 30 år, hvilket samtidig er tilnærmelsesvis lig med maksimumkoncentrationen.

Tabel 5.4. Maksimale tilladelige koncentrationer i sediment for det givne scenarium og med en fortynding på en faktor 10 ved udløb i havet.

Stof	Koncentration i udsivning ($\mu\text{g/l}$) a)	Kvalitetskrav ($\mu\text{g/l}$) (Miljøministeriet, 1996)	Max. tilladelig konc. i sed. (mg/kg)
Cd	0,055	2,5	380
Cu	1,0	2,9	1800
Hg	0,002	0,3	540
Pb	0,5	5,6	7000
PAH	0,17	0,001	0,4
TBT	2,5	0,001	0,002

a) fra fig. 5.2.

6 Eksponering ved deponering i en kontrolleret losseplads

I dette scenarie foretages en beregning af udvaskningen fra et sedimentdepot, hvor regnvand tænkes at infiltrere depotet, og perkolatet opsamles og bortpumpes i overensstemmelse med Deponeringsbekendtgørelsens bestemmelser.

6.1 Administrative bestemmelser

Ifølge Bek. nr. 619 af 27. juni 2000 om affald er klapmateriale defineret som affald (under koden 17 05 02 00), såfremt at indehaveren skiller sig af med, agter at skille sig af med eller er forpligtet til at skille sig af med det (bekendtgørelsens definition af affald). Klapp materialet kan i henhold til Deponeringsbekendtgørelsen i princippet håndteres som inert affald, såfremt indholdet af TOC ikke overstiger 0,5 vægt %. Dette vil formentlig sjældent være tilfældet (jvf. f.eks. tabel C.2). Indholdet af organiske sporelementer (f.eks. PAH) skal endvidere overholde jordkvalitetskriterierne i Miljøstyrelsens vejledning nr. 6/1998 om "oprydning på forurenede lokaliteter (PAH: 1,5 mg/kg). Endvidere skal indholdet af uorganiske sporelementer ligge under en række grænseværdier anført i bekendtgørelsen (Cd: 0,5 mg/kg, Cu: 500 mg/kg, Hg: 1 mg/kg, Pb: 40 mg/kg).

Klapp materialet kan håndteres som mineralsk affald i henhold til Deponeringsbekendtgørelsens definition, såfremt indholdet af TOC ikke overstiger 3 vægt %. Det vil være opfyldt for en del af klapp materialet. Såfremt TOC overstiger 3 vægt %, skal klapp materialet deponeres som blandet affald.

Afhængigt af hvilken affaldskategori, sedimentet kan henføres til, vil der være forskellige krav til permeabilitet og lagtykkelse af den geologiske barriere, der omgiver deponiet.

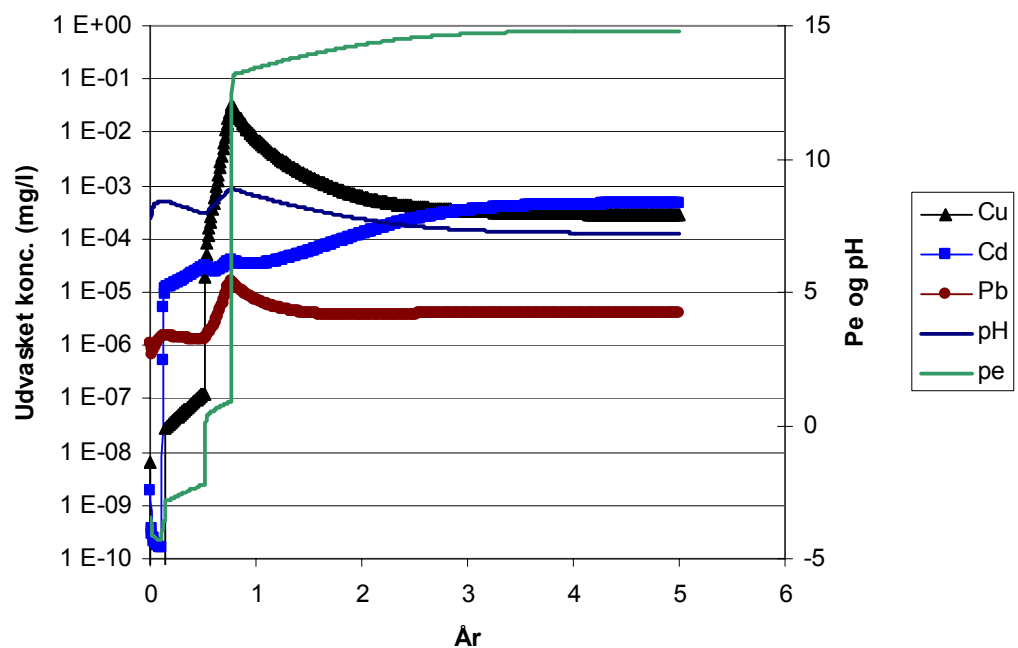
6.2 Geokemisk modellering af udvaskning

Det deponerede sediment antages at have geokemisk sammensætning svarende til det reducerede sediment, der er beskrevet i Bilag A. Der foretages i beregningen først en fordampning af vand, svarende til en tørring af sedimentet, og efterfølgende beregnes sammensætningen af perkolatet skabt af infiltrerende regnvand. En målt sammensætning af regnvand kan ses i Tabel 6.1. Simuleringen gennemføres dog med den ændring, at pH af det infiltrerende regnvand sættes til at være den samme som i sedimentet, da der forventes at være en vis bufferkapacitet i sedimentet, som vil forhindre en forsurening af sedimentet til pH-værdien for regnvandet. Der regnes endvidere med, at regnvandet står i ligevægt med atmosfærisk ilt.

Tabel 6.1. Sammensætning af infiltrerende regnvand (Miljøstyrelsen, 1990)

Komponent	Koncentration (mmol/l)
pH	4,63 (pH=8,2)
Ionstyrke	0,32 meq/l
Na	0,103
K	0,0047
Mg	0,0121
Ca	0,0112
NH ₄ ⁺	0,073
Cl	0,116
SO ₄ ²⁻	0,042
NO ₃ ⁻	0,048
HCO ₃ ⁻	0,000158

Koncentrationen af metaller i perkolatet som funktion af tiden (og pe og pH) kan ses i Figur 6.1. Figuren viser forskellen i koncentrationen af Cd, Cu og Pb (Hg er ikke medtaget, da den p.g.a. ringe sorption hurtigt udvaskes totalt), hvis hele sedimentmængden går fra en reduceret tilstand til en oxideret tilstand samt fra saltvands- til ferskvandsforhold. En sådan ændring gennem hele sedimentet vil dog næppe forekomme, blandt andet p.g.a. den relativt store mængde af organisk stof (1 - 6 % TOC), som vil forbruge en del af ilten i vandet. Figuren illustrerer en kraftig stigning i koncentrationerne på grund af ændringen.



Figur 6.1. Koncentrationsændringer i porevandet som funktion af oxidering i forbindelse med gennemskylning med regnvand.

6.3 Vurdering af perkolatkoncentrationer under forskellige redox-forhold

For at disse geokemiske beregninger skal kunne bruges til bedømmelse af udvaskningen og dens variation over tiden kræves mere detaljerede oplysninger om sedimentet. På grund af usikkerhederne ved beregningerne baseres estimererne af eksponeringen fra deponering i en kontrolleret losseplads derfor i stedet på en sammenligning af K_d -værdier for oxiderede og reducerede miljøer. K_d -værdier for reducerede miljøer er angivet i tabel 4.2. (hentet fra Miljøstyrelsen, 1996b). I samme rapport er tillige opgivet estimerede K_d -værdier for formodet oxiderede miljøer (bestemt som forholdet mellem koncentrationerne i suspenderede partikler og i havvandet). Endelig kendes K_d -værdier for jord deponeret i lossepladser (med bl.a. let forhøjede saltindhold) (Miljøstyrelsen, 1994). Alle værdier er gengivet i tabel 6.2. På denne baggrund er en "forøgelsesfaktor" i den opløste fraktion ved at gå fra reducerede til oxiderede forhold skønnet. Det skal bemærkes, at de angivne K_d -værdier ikke er sande K_d -værdier alene relateret til sorption, men også indeholder fasefordeling i forhold til en udfældet fraktion.

Tabel 6.2 K_d -værdier for sedimenter (og jord) under reducerede og oxiderede forhold

Redox-forhold	Cd	Cu	Hg	Pb
Sediment, reduceret	2.500 - 25.000	10.000 - 100.000	30.000 - 300.000	75.000 - 150.000
Sediment, oxideret	3.000	3.000 - 50.000	10.000	30.000 - 100.000
Jord i lossepladser	500	6.000	1.000	5.000
Forøgelsesfaktor for den opløste fraktion	5	2	15	2 - 15 ≈ 5

Af tabel 6.2. fremgår det, at mobiliteten af i hvert fald metallerne vil være forøget, såfremt sedimentet oxideres. Anvendes de skønnede forøgelsesfaktorer på de ud fra sedimentet fra Århus Havn beregnede porevandskoncentrationer (tabel 4.2), fås de i tabel 6.3. angivne "perkolatkoncentrationer" for sediment deponeret i en kontrolleret losseplads (forudsat at sedimentet har samme koncentration). For PAH (og TBT) vil K_d -værdier afhænge af indholdet af organisk kulstof, som kun langsomt vil falde p.g.a. nedbrydning. K_d for disse stoffer regnes derfor uændret ved deponering i en losseplads. Disse "perkolatkoncentrationer" kan så sammenlignes med "typiske" perkolatkoncentrationer hentet fra tabel C.3.

Der findes ikke tal for TBT i perkolat fra affald i almindelighed, men indholdet må forventes at være meget lavt.

Tabel 6.3 Skønnede perkolatkoncentrationer

	Enhed	Cd	Cu	Hg	Pb	PAH	TBT
Sediment	mg/kg	0,84	62	0,36	62	6,8	0,42
Porevand	µg/l	0,07	1,2	0,002	0,6	2,0	3,0
Perkolat	µg/l	0,4	2,5	0,03	3,0	2,0	3,0
"Lossepladsperkolat"	µg/l	0,1	5	0,05	1	1	~0

Det ses af tabel 6.3, at perkolat fra sediment kan forventes at indeholde koncentrationer af de pågældende stoffer, som er af samme størrelsesorden som "typisk" lossepladsperkolat fra blandet affald. Perkolatet må således forventes at skulle håndteres på tilsvarende måde som perkolatet fra blandet affald (selvfølgelig forudsat at sedimentet indeholder koncentrationer af de pågældende stoffer svarende til sedimentet fra Århus Havn).

7 Sammenligning og diskussion

De udførte scenarieberegninger har haft til formål at vurdere forskellen i eksponering fra nogle forskellige potentielt relevante disponeringsformer for mere eller mindre forurenede sediment. De indsamlede oplysninger vedr. de administrative bestemmelser, der knytter sig til håndtering af sediment som affaldskategori (klapningsmateriale), giver et overblik over, hvad de affaldsrelaterede grænser for indholdet af miljøfremmede stoffer i sediment og "perkolat" vil betyde for kravene til håndtering af sediment i forhold til de forventelige koncentrationer i sediment og dets porevand (se kapitel 5 og 6).

Generelt ses det i alle scenarierne, at de organiske forureningskomponenter tilsyneladende udgør et større problem end metallerne. Det skal dog bemærkes, at indholdet af PAH og TBT ifølge Miljøstyrelsen (2001b) er højt i Århus Havn, hvorfra data er anvendt i scenarierne, i forhold til en række andre danske havne. De organiske stoffer synes dog hurtigere at støde mod de fastsatte grænseværdier for opløst indhold i bl.a. havvand, uanset at der f.eks. ved beregning af fordelingskoefficienter er anvendt forholdsvis høje indhold af organisk kulstof, hvilket vil medvirke til at begrænse mobiliteten.

7.1 Sammenligning mellem flux fra klapning med resuspension og kun med diffusion

De 2 første scenarier illustrerer betydningen af at mindske resuspensionen og giver en forventelig størrelsesorden på de krav, der kan stilles til indholdet i sediment, såfremt det skal disponeres med og uden kontrol af resuspension. For at kunne give retningslinier omkring forskellen i eksponering fra pladser, hvor resuspension kan forventes at forekomme, og pladser hvor resuspension ikke forventes (og diffusion derfor forventes at være eksponeringsmekanismen), foretages en sammenligning af eksponeringen som følge af resuspension og diffusion. Resuspension beskrives her som en total fjernelse af det øverste sedimentlag indtil en vis dybde. Mængden af stoffer i dette sediment kvantificeres ud fra de observerede sedimentkoncentrationer i Tabel 4.2. Rimelige estimater for dybden af sedimentfjernelse over ét år er 1-10 cm. I Tabel 7.1 er de resulterende minimumsfjernelser sammenlignet med fjernelserne estimeret ud fra diffusionsfluxene beregnet i Tabel 4.2.

Tabel 7.1. Sammenligning mellem flux fra resuspension og fra diffusion (Antaget densitet 1,5 kg/l).

Stof	Cd	Cu	Hg	Pb	PAH	TBT
Sedimentkonc. (mg/kg)	0,84	62	0,36	62	6,8	0,42
Fjernelse/år (resuspension) (mg/m ² /år)	12.6	930	5.4	930	102	6.3
Diffusiv flux ^(a) (mg/m ² /år)	0.05	1.0	0.0019	0.47	1.6	2.4
Resuspension/diffusion (-)	250	900	2.800	2.000	60	2

(a) fra Tabel 4,2

Resultaterne i Tabel 7.1 kan anvendes som en vejledning til sammenligning af eksponering fra pladser med og uden begrænsning af resuspension. Den diffusive flux vil være tiltagende med aftagende K_d -værdi, mens resuspensionen vil være tiltagende med tiltagende K_d -værdi.

Det må dog understreges, at beregningerne er forenkledede og ikke skal opfattes som absolutte estimater på egentlige værdier, men som en sammenligning af størrelsesordener for fluxene forårsaget af de to mekanismer, og at scenariet, der kun indeholder diffusion, er meget "optimistisk", da det næppe er realistisk at opnå sådanne forhold i virkeligheden

7.2 Kystnær deponering i special depot efter miljørisikovurdering

Scenarie 3 giver et overslag, igen under forenkledede antagelser, over hvilke koncentrationer, der kan accepteres i et kystnært depot. Igen må det understreges, at forudsætningen om at opretholde strengt anaerobe forhold i et sådant depot, næppe er realistisk. De i kapitel 6 skønnede "forøgelsesfaktorer" for mobiliteten som følge af oxidering kan evt. lægges til grund ved indlæggelsen af en sikkerhedsfaktor i forhold til denne usikkerhed.

Endvidere skal der gøres opmærksom på, at en opblandingsfaktor på 10 ikke vil forekomme umiddelbart uden for depotet, hvorfor der vil kunne opstå en stærkere påvirket zone omkring depotet, i hvert fald i en periode.

7.3 Deponering på kontrolleret losseplads

Scenarie 4 illustrerer, at "perkolat" fra sediment, deponeret på hvad der svarer til en kontrolleret losseplads, kan forventes at indeholde koncentrationer af miljøfremmede stoffer, svarende til hvad der kendes fra perkolat fra blandet affald. Håndteringen af sedimentperkolatet må derfor forventes at skulle følge tilsvarende retningslinjer.

8 Referencer

- AV-Miljø (2001). Pekolatdata for perioden 2000-2001 fremsendt af Jonas Nedenskov.
- Boutin, R. (2000): Dragage et rejets en mer, Les produits de type vase, Pressess de l'école nationale de Ponts et chaussées.
- Brannon, J.M., R.H. Plumb Jr and I. Smith Jr (1980): Long term release of heavy metals from sediments. Contaminants and Sediments, Vol 2. Analysis, Chemistry, Biology. Ed. Robert A. Baker. Ann Arbor Science Publishers.
- Brüggmann, L. et al (1992): Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea, 2. Results of bulk trace metal analysis by AAS, Marine Chemistry, 38, pp. 303-323.
- Christensen, T.H. (1998): Affaldsteknologi. 1. udgave, Teknisk Forlag
- DHI (1996): MIKE21 ME, User manual, pp. 52-58.
- Di Toro, D. et al. (1986): Effects of non-reversibility, particle concentration and ionic strength on heavy metals sorption, Environ. Sci. Technol., Vol 20, no. 2, pp.55-61.
- Gomez-Martin, M.A., I. Antiguada and I. Ansoleaga (1999): Physico-chemical evolution of leachate from MSW landfills in the Basque country (Spain). In Christensen, T.H., R. Cossu, R. Stegmann. Leachate, gas, operation and health effects in landfills. Proceedings of the 7th International Waste Management and Landfill Symposium 4-8 Oktober 1999, Sardinia, Italy. Vol. II, s.89-96. CISA
- Gromadecki, F. (1995): Changing og leachate properties of newer sanitary landfills and the importance for treatment. In Christensen, T.H., R. Cossu, R. Stegmann. Concepts processes technologies and operation. Proceedings of the 5th International Waste Management and Landfill Symposium, 2-6 Oktober 1995, Sardinia, Italy. Vol. I, s. 391-395. CISA
- Isotopcentralen (1989): Undersøgelse af frigivelse af kviksølv fra forurennet havnesediment til havvand. Rapport til Københavns Havnevæsen maj 1998.
- Miljøministeriet (1996). Bekendtgørelse om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet. BEK nr. 921 af 08/10/1996, LBK nr. 753 af 25/08/2001.
- Miljøministeriet (2000): Bekendtgørelse nr. 619 af 27. juni 2000 om affald
- Miljøministeriet(2001): Bekendtgørelse nr. 650 af 29. juni 2001 om deponering.
- Miljøstyrelsen (1990). Atmosfærisk nedfald af næringsalte i Danmark. NPO-forskningen, 1990.
- Miljøstyrelsen (1994): Deponering af lettere forurennet jord. Vurdering af tungmetalforurennet jord. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 50, 1994.
- Miljøstyrelsen (1994): Deponering af lettere forurennet jord. Vurdering af gasværksforurennet jord. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 49, 1994.
- Miljøstyrelsen (1995): Kildestyrkevurdering af gamle lossepladser. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 16.
- Miljøstyrelsen (1995): Stoftransport og stofomsætning i Århus Bugt, Bo B. Jørgensen, Havforskning fra Miljøstyrelsen, Nr 59.
- Miljøstyrelsen (1996a). Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20, 1996.

- Miljøstyrelsen (1996b). Fordelingen af udvalgte metaller i sediment og vand. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 70, 1996.
- Miljøstyrelsen (1996b). Fordelingen af udvalgte metaller i sediment og vand. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 70, 1996.
- Miljøstyrelsen (1998): Oprydning på forurenede lokaliteter. Hovedbind. Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 6, 1998.
- Miljøstyrelsen (2001a): Bortskaffelse af havnesediment. Miljøprojekt nr. 663.
- Miljøstyrelsen (2001b): Havnesediments indhold af miljøfremmede organiske forbindelser. Miljøprojekt nr. 627.
- Miljøstyrelsen (2001c): Vurderingsstrategier i forbindelse med håndtering af forurenede sedimenter. Miljøprojekt nr. 631.
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Wolery, T.J., Ball, J.W., Jenne, E.A., Bassett, R.L., Crerar, D.A., Florence, T.M., Fritz, B., Hoffman, M., Holdren, G.R., Jr., Lafon, G.M., Mattigod, S.V., McDuff, R.E., Morel, F., Reddy, M.M.,
- PIANC (2001): Environmental Guidelines for Aquatic, Nearshore and Upland Confined Disposal Facilities for Contaminated Dredged Material. ENVICOM Report of Working Group 5.
- Ribe Amt (2002): Data for tørrefelt og sedimentdepot for perioden 1994-2000 fremsendt af Mette Kjær Paulsen.
- Rijkswaterstaat (1997): Baggerspeciedepot Hollandsch Diep Ontwerp en bestek Compartiment I, Depotontwerp. Bouwdienst Rijkswaterstaat 1997.
- Ringkøbing Amt (2002): Sediment data for Thyborøn Havn for perioden 1993-1999 fremsendt af Bodil Thorsen.
- Rowe, R.K. (1995): Leachate characteristics for MSW landfills. In Christensen, T.H., R. Cossu, R. Stegmann. Concepts processes technologies and operation. Proceedings of the 5th International Waste Management and Landfill Symposium, 2-6 Oktober 1995, Sardinia, Italy. Vol. I, s. 327-344. CISA
- Sammenslutningen af Danske Havne (2000): Undersøgelse af deponering af oprenset sediment. Notat 21. november 2000.
- Santchi, P.H. et al. (1986): Radionuclide cycling in natural waters: Relevance of scavenging kinetics, i: Proc. of 3rd intl symp. on sediment/water interaction, pp.183-191.
- Sposito, G., and Thraillkill, J., 1979, A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems, i Jenne, E.A., ed.: Chemical Modeling in aqueous systems, speciation, sorption, solubility, and kinetics,., Series 93, American Chemical Society, p. 857-892.
- Tappin, A.D. et al (1995): Trace Metals in the Central and Southern North Sea, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 41, pp. 275-323.
- Yamamoto et al. (1978). Journal of Fluid Mechanics, vol. 87, part 1, pp. 193-206.
- Århus Amt (1995): Tungmetaller i Århus Amts kystvande, Udvikling og status 1974 til 1994, Chr. A. Jensen, Natur og Miljø, Århus Amt.
- Århus Amt (2002): Sediment data for Århus Havn i 2001 fremsendt af Christian A. Jensen.

B I L A G A

Modellering af porevandskoncentrationer under forskellige redox-forhold

Modellering af porevandskoncentrationer under forskellige redoxforhold

For at belyse fordelingen af metaller i sedimentet mellem sorberet, udfældet og opløst fase foretages specieringsberegninger med PHREEQC. Sådanne specieringsberegninger tillader en kvantificering af indvirkningen af redoxforhold og koncentrationen af øvrige komponenter på fordelingen.

Sorption kan i PHREEQC modelleres som overfladekompleksring, dvs kompleksring mellem opløste kationer og partikeloverfladens hydroxider. Denne type overfladekompleksring beskriver altså ioniserbare sorptionspladser (type 2 under nedenstående beskrivelse af sorptionstyper). Kalibrering af modellen består normalt i en tilpasning af antallet af aktive overfladesites, således at den resulterende fordeling mellem overfladekomplekseret og opløst koncentration passer med observerede koncentrationer. Ved initiale beregninger blev det fundet, at udfældning styrer fordelingen mellem fast og vandig fase ved reducerede forhold og overfladekompleksring styrer fordelingen ved oxiderede forhold. Da der ikke findes data for fordelingen mellem opløst og sorberet koncentration for oxiderede forhold, hvor sorptionen er den styrende mekanisme, er det ikke muligt at foretage en kalibrering af overfladesitene i modellen. Der foretages derfor en beregning af sorptionen under oxiderede forhold under antagelser om forskellige antal overfladeaktive sorptionsites.

Databasen for PHREEQC indeholder overfladekomplekseringsreaktioner for Cd, Cu og Pb, men ikke for Hg. Overfladekompleksring af Hg optræder heller ikke i andre undersøgte databaser (MINTEQ og WATEQ4F). Overfladekompleksring af Hg medtages derfor ikke i beregningerne.

Sorption af metaller til sediment kan tilskrives tre hovedegenskaber for sedimentet (Miljøstyrelsen, 1996):

1. Permanente negative ladninger i lerminerale og i tungt opløselige salte pga. isomorfe substitutioner i krystalgitteret. Substitution er kun relevant for illit, vermiculit og smektit.
2. Ioniserbare funktionelle grupper på selve partikeloverfladen (f.eks. $-OH$, $COOH$, OPO_3H_2), som på grund af dissociation ved højere pH-værdier antager negative ladninger. Hydroxylgrupper på mange oxider kan ved lave pH-værdier optage en proton og antage positive ladninger. Disse sorptionspladser er dominerende for bl.a. oxiderne og organisk stof.
3. Adsorption af hydrofobiske eller overfladeaktive stoffer, hvorved overfladens ladning ændres. Organiske kompleksers hydrofobe grupper kan bindes til en partikeloverflade, mens dens hydrofile gruppe udgør det sorptionsaktive element.

Sorption af tungmetaller til partiklers overflade er i høj grad styret af partiklernes overvejende negative ladning og deraf følgende affinitet for positive metalioner (dette gælder især for lerpartikler). Jord (og havnesediment) indeholder en lang række komponenter, der udviser sorptionsegenskaber overfor tungmetaller. Det drejer sig om primære og sekundære lerminerale, organisk stof, oxider af silicium, jern, aluminium og mangan m.m. og tungtopløselige salte som f.eks. carbonatforbindelser.

Ved beskrivelse af fordelingen af metaller mellem opløst og fast fase vil udfældning af metaller som mineraler ofte spille en stor rolle. Det kan ofte i praksis være svært at skille de to mekanismer ad. Her følger en kort beskrivelse af de betragtede metaller og deres sorption og udfældning (Miljøstyrelsen, 1996).

Cadmium (Cd)

Sorption er den mest betydningsfulde proces for cadmiums opførsel i jord (og sediment). Den styrende parameter for sorptionen er pH. I anaerobe sulfidholdige miljøer vil lave koncentrationer af sulfid fælde cadmium og således kontrollere opløseligheden. I aerobe miljøer kan cadmium potentielt findes som carbonater og fosfater. Ved pH under 8 vil fordelingen (i jord) dog typisk være styret af sorption.

Kobber (Cu)

Sorption er en betydningsfuld proces for kobbers tilbageholdelse i jord (og sediment). Sorptionen er pH afhængig og tilskrives primært organisk stof og jern/mangan-oxider. Under aerobe forhold kan kobber udfældes som oxider, hydroxider og carbonater. Under anaerobe forhold kan kobber fældes som kobbersulfid.

Kviksølv (Hg)

Kviksølv kan udfældes som Hg^{2+} primært i form af sulfider. Kviksølv i form af Hg^{2+} sorberer kraftigt til jord og andre overflader. Sorptionen menes specielt at være relateret til jordens indhold af organisk stof, men vil også være afhængig af pH og redoxforhold på en sådan måde, at sorptionen mindskes ved stigende pH.

Bly (Pb)

Sorption af bly vil være afhængig af pH samt jordens (sedimentets) indhold af jern- og manganoxider, lermineraler og organisk stof. Herudover er sorptionen påvirket af konkurrerende kationer som calcium og magnesium i opløsning (Miljøstyrelsen, 1996). Udfældningsreaktioner er meget betydelige for opløseligheden af bly. I anaerobe sulfidholdige miljøer vil selv lave koncentrationer af sulfid fælde bly som PbS og opløseligheden af Pb vil være ubetydelig. I aerobe miljøer kan Pb potentielt fælde som carbonater, fosfater og hydroxider. Tilbageholdelse af Pb i sediment er således styret af både udfældning og egentlig sorption. K_d -værdier i litteraturen vil således ofte være påvirkede af, hvorledes forholdene for udfældning har været under forsøget. Beskrivelse af tilbageholdelse af Pb i sediment kan således være noget usikre.

Fordelingen mellem opløst og fast fase kan estimeres ud fra K_d -værdier, observeret i felten eller frembragt ved forsøg. Ofte vil der ved observationer i felten ikke være opgivet redox-forhold ved målinger og de observerede værdier dækker over både egentlig sorption og udfældning.

Specieringsberegninger for sediment i havnebassin

Som medium for beregningerne benyttes en modelsammensætning af saltvand (Nordstrom et al., 1979). Sammensætningen kan ses i tabel A.1. Det antages at porøsiteten er 0,35 og at vægtfylden af sedimentet er 1,5 kg/l. Der tilføres mængder af metallerne svarende til de gennemsnitlige totalkoncentrationer fra undersøgelser af amerikanske sedimenter (se tabel C.2). Udfældning af alle relevante mineraler tillades. Oxiderede forhold opretholdes ved at indføre en ligevægt med

atmosfærisk ilt og der gennemføres en række beregninger med forskellige overfladesammensætninger. Resultaterne er vist i Tabel A.2.

Tabel A.1. Saltvandssammensætning (Nordstrom et al., 1979)

Komponent	Koncentration (ppm)
pH	8,22
pe	8,45
Alkalinitet	144,682 (som HCO ₃)
Ca	412,3
Mg	1291,8
Na	10768,0
K	399,1
Fe	0,002
Mn	0,0002
Si	4,28
Cl	19353,0
SO ₄ ²⁻	2712,0
NO ₃ ⁻	0,29
NH ₄ ⁺	0,03
O ₂	1,0

Tabel A.2. Fasefordeling af elementer under oxiderede forhold og forskellige overfladesammensætninger.

	Vandig opl. (mg/l)	Sorberet (mg/kg)	Udfældet (mg/kg)
Sites = 0,02 mol			
Cd	0,16	8,19	0
Cu	0,0025	175	0
Pb	8,1E-5	144	0
Sites = 0,002mol			
Cd	33,4	0,43	0
Cu	724	5,6	0
Pb	5,39	143	0
Sites = 0,1 mol			
Cd	6,29e-4	8,2	0
Cu	2,16e-5	175	0
Pb	4,1e-7	144	0

Som det ses varierer den opløste koncentration proportionalt med antallet af tilgængelige overfladesites for alle tre metaller. Da kalibrering af modellen ikke er mulig er det dermed heller ikke muligt at angive den 'korrekte' værdi af antallet af

overfladesites. I de vandige opløsninger optræder metallerne som kloridkomplekser i saltvandet. Sorptionspladserne (overfladekomplekseringspladserne) domineres af Cu, Ca, Pb og Cd i nævnte rækkefølge.

Under reducerede forhold er udfældning af sulfider den dominerende mekanisme for fordelingen mellem opløst og fast fase for metallerne. Der foretages en beregning af fasefordelingen for metallerne under reducerede forhold. Antallet af sorptionssites sættes til 0,02 mol, men denne størrelse har kun begrænset indflydelse på resultatet under reducerede forhold, da udfældning i højere grad styrer fasefordelingen. De beregnede fordelinger kan ses i Tabel A.3. Som det ses optræder stort set 100 % af den tilførte mængde af Cd og Cu som sulfider, mens det for Pb er ca. 50 %. De estimerede vandige koncentrationer ligger betydeligt under observerede værdier for porevand.

Udfældningsreaktionerne er vel beskrevet termodynamisk og uoverensstemmelserne med målingerne kan skyldes, at der ikke er overensstemmelse mellem redox- og pH- forholdene ved målingerne og ved specieringsberegningerne. Det kan også tænkes, at udfældningen af mineraler i sedimentet besværliggøres af andre mekanismer, og der kan være øvrige forskelle i sammensætningen af porevandet og den anvendte modelsammensætning af saltvandet.

Tabel A.4 Fordeling af elementer under reducerede forhold i havvand.

Komponent	Vandig opl (mg/l)	Sorberet (mg/kg)	Udfældet (mg/kg)
Cd	1,8E-9	2,87E-6	8,23
Cu	6,5E-9	2,88E-12	175
Hg	3,3E-5	-	0,55
Pb	1,1E-6	83,2	60,9

Ved sammenligning af de beregnede koncentrationer for hhv. oxiderede og reducerede forhold (Tabel A.2 og Tabel A.3) ser man betydeligt højere opløste koncentrationer af specielt Cd og Cu ved oxiderede forhold end ved reducerede.

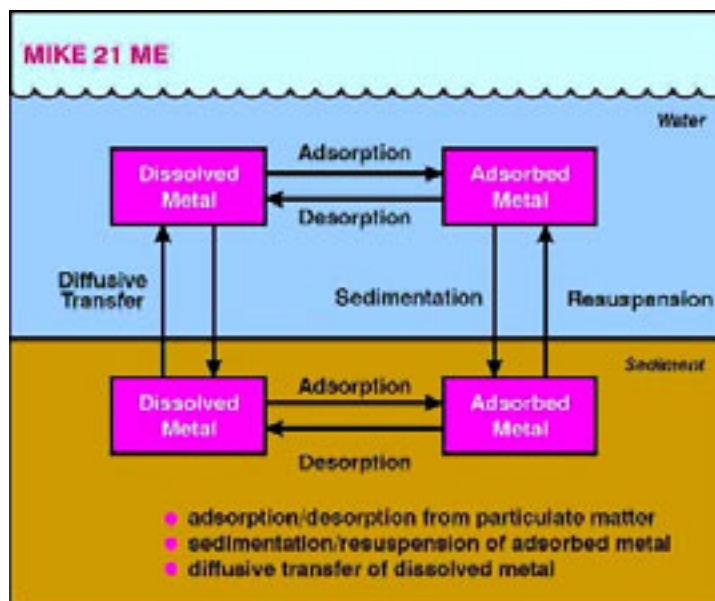
De gennemførte beregninger, inkl. de i kapitel 6 beskrevne beregninger vedr. udvaskningen fra et kontrollret depot, viser teoretiske forskelle mellem oxiderede og reducerede forhold for metallerne og kan således tjene som en rettesnor for hvorledes udvaskningen af metaller fra sedimenter kan formodes at ændre sig hvis redox-orholdene ændres.

B I L A G B

Modellering af partikeltransport

Modellering af partikeltransport

I nærværende bilag er principperne og diverse forudsætninger for modelberegningen af den samlede partikelbårne og diffusive transport af forureningskomponenter ved en eksemplificeret traditionel klappning angivet tillige med illustrationer af resultaterne.



Figur B.1 Adsorption-desorption beskrives i MIKE21 XE ved ligevægtskinetik. Beskrivelsen af bundsedimentet følger lagdelingen i MIKE21 MT.

I det følgende er diverse beregningsforudsætninger angivet i tabelform.

Tabel B.1 Karakteristika for de 3 lag i bundsedimentet

Lag, nummer	Tykkelse (mm)	Densitet (kg/m ³)	Forskydningsstyrke (N/m ²)
1	5	150	0.08
2	15	250	0.10
3	500	500	0.12

Følgende fælles parametre er anvendt for lagene:

Erosionskoefficient

$$E_0 = 0.00005$$

Kritisk bundforskydningspænding for aflejring:

$$1. \tau_{e,c} = 0.06 \text{ N/m}^2$$

$$2. \tau_{e,c} = 0.05 \text{ N/m}^2$$

Bundruhed

$$N_k = 0.001 \text{ m}$$

Faldhastighed:

$$D 1 = 0.0003 \text{ m/s}$$

$$D 2 = 0.0001 \text{ m/s}$$

Tabel B.2 Specificering af initialkoncentrationer og redox potentiale (Miljøstyrelsen, 1995).

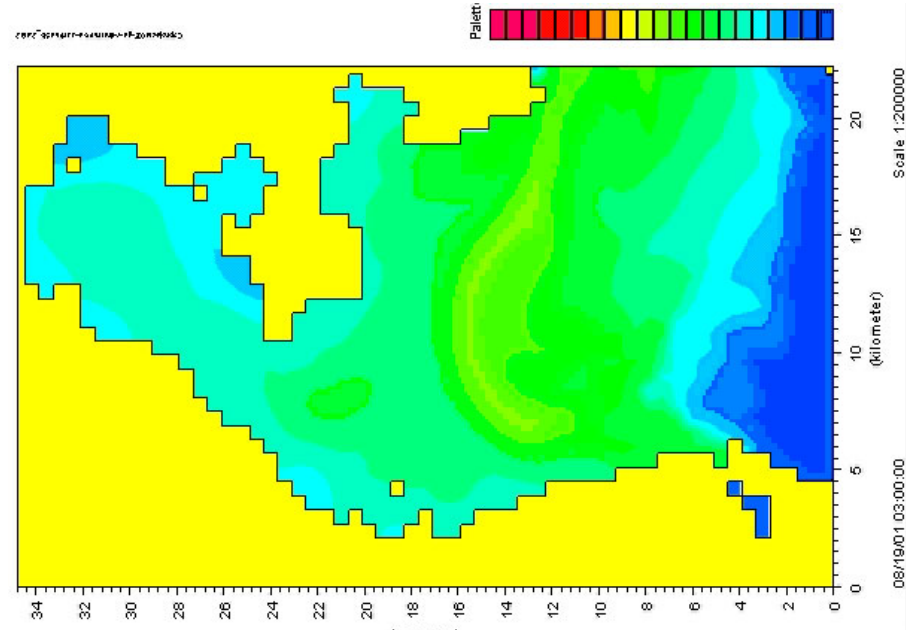
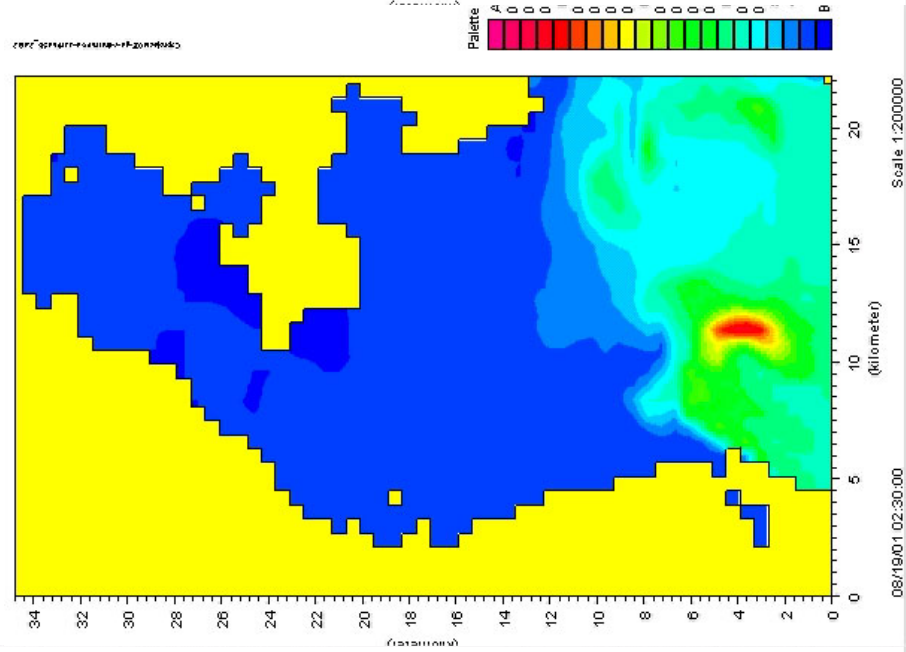
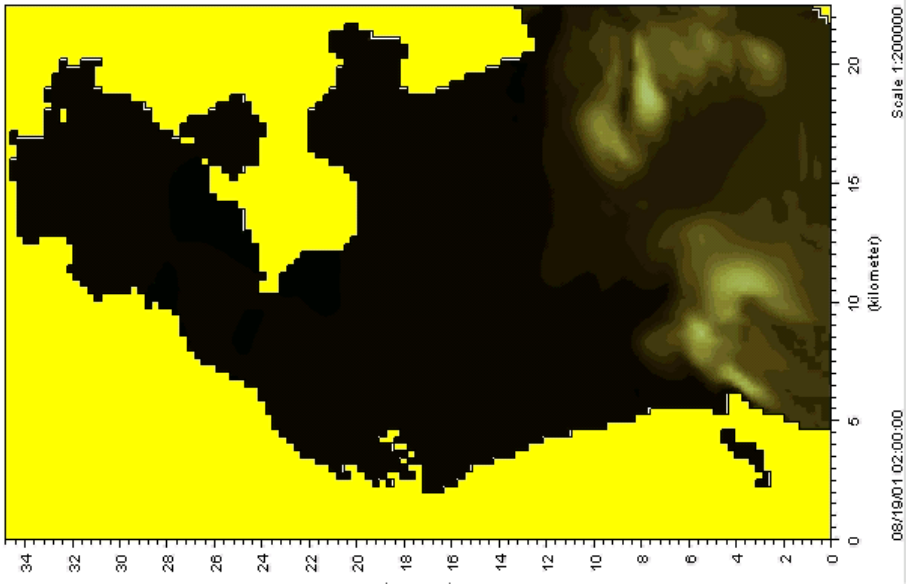
Lag (No)	Initialkoncentration (mg/L)			Redox (mV)
	Opløst	Adsorb. 1	Adsorb. 2	
vand	0.0001	0.0005	0.0005	400
1	0.0002	0.00002	0.00002	400
2	0.0002	0.000021	0.000025	300
3	0.0002	0.000023	0.000026	0

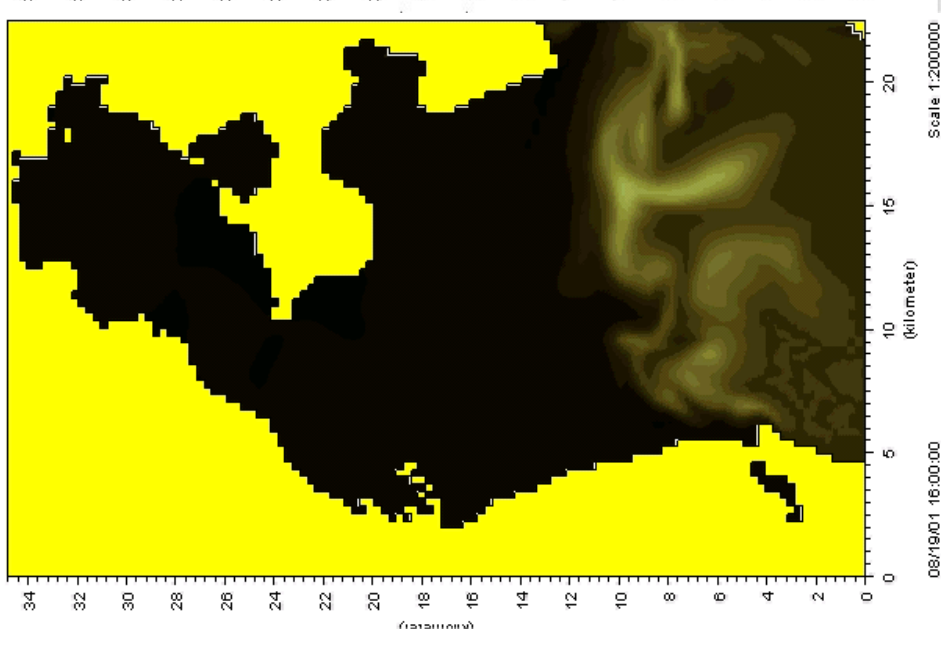
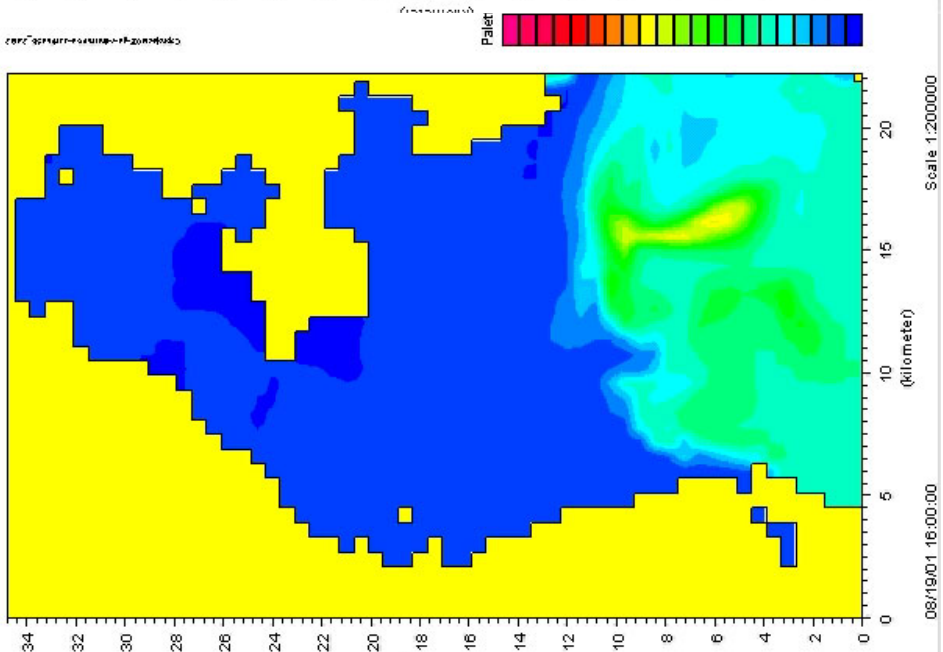
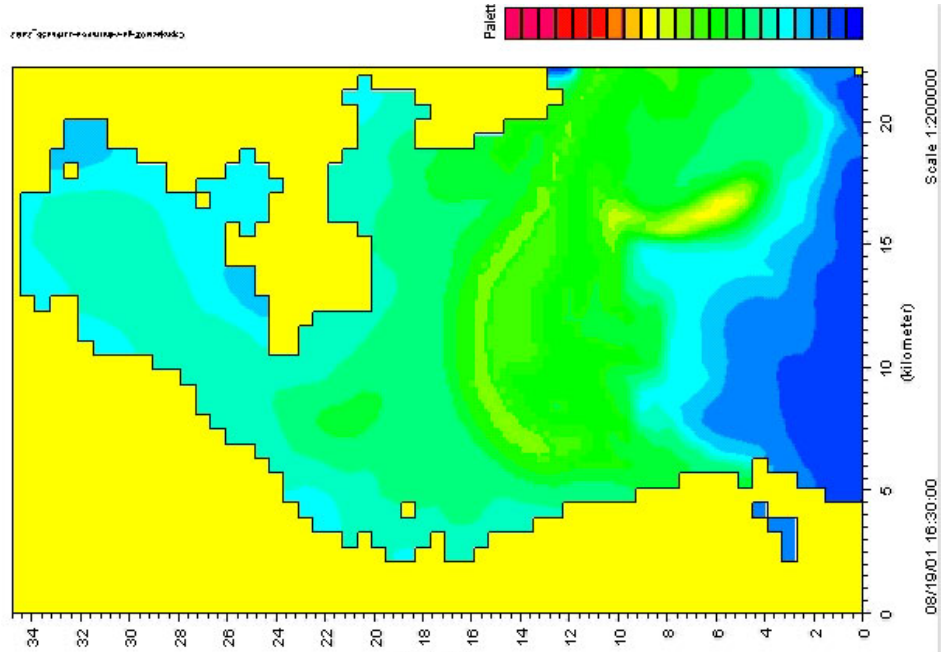
Tabel B.3 K_d og desorptionsrate for de 2 sedimentfraktioner baseret på målinger og tidligere studier af kobber transport (Brüggmann et al, 1992 og Tappin et al, 1995).

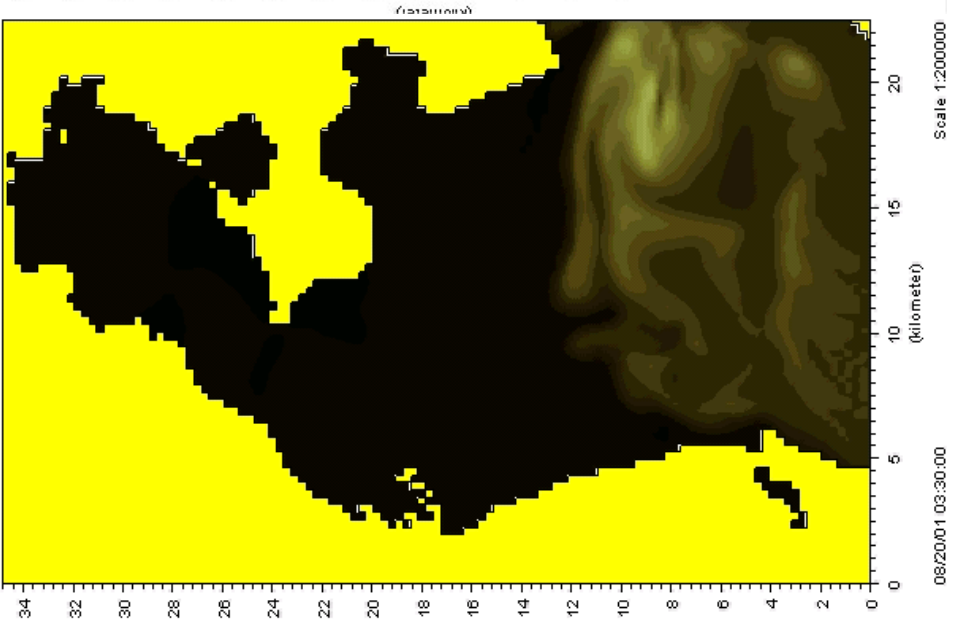
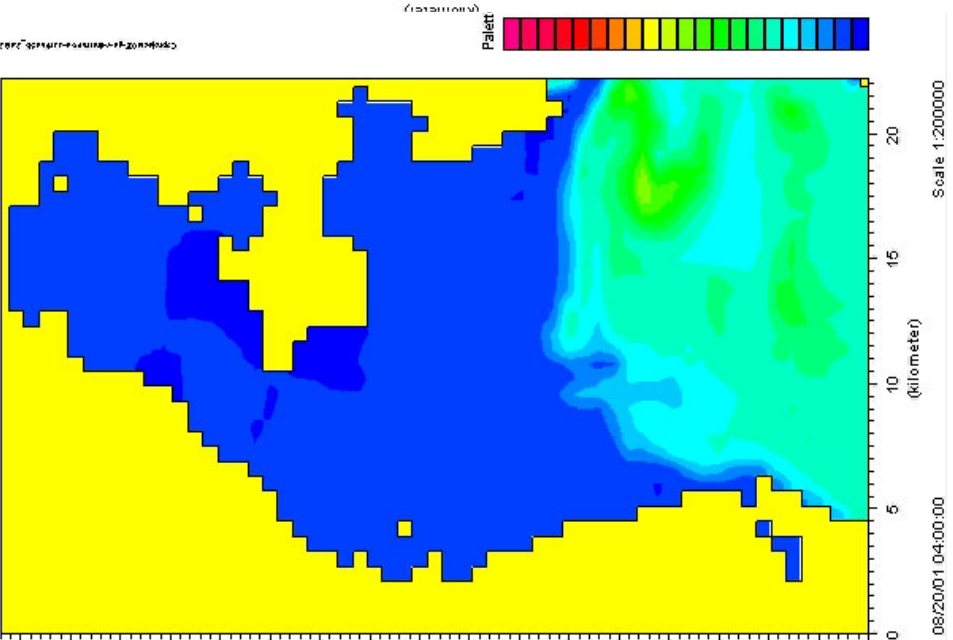
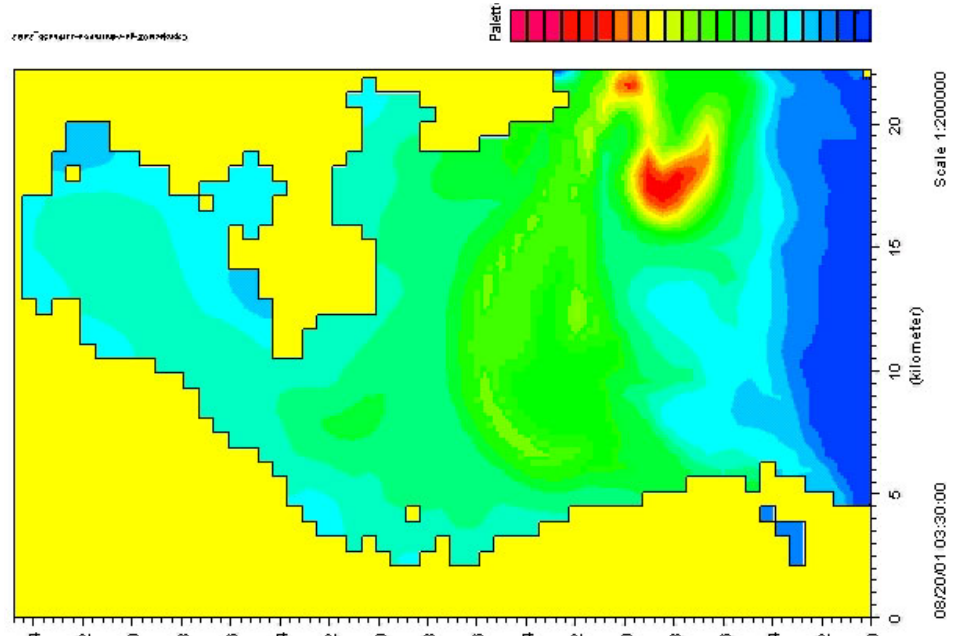
Fraktion	K_d (g/g)	Desorp.rate, k_1 (d ⁻¹)	
		water	Sedi.
1	0.05	0.05	0.03
2	0.05	0.05	0.03

De følgende figurer viser modelresultaterne i planet. Det kan her ses, at der optræder tilfælde hvor den forøgede koncentration af adsorberet kobber foranlediger en forøget koncentration af opløst kobber i vandfasen. Den opløste kobber transporteres herefter videre, når det partikulære materiale er aflejret. Herved øges spredningen af kobberet signifikant. De tre serier af figurer afbilder en fortløbende sekvens over ca. 24 timer.

For hvert tidspunkt viser figuren henholdsvis suspenderet koncentration for fraktion 2, kobber adsorberet til fraktion 2 og opløst kobber i vandfasen.







B I L A G C

***Data vedr. tilsyn med sedimentdeponering
samt perkolatdata***

Data vedr. tilsyn med sedimentdeponering samt perkolatdata

Tabel C.1. Tilsynsdata fra diverse sedimentdepoter,

Pb	Sted								
	Århus Amt			Ribe Amt 1994-2000		Ringkøbing Amt 1993-1999		USA	
Prøvetype	Sedimentprøver - blandprøver fra flere bassiner	Vandprøver fra bassiner - kun 2 prøver	Vandprøver udenfor havnen - kun 2 prøver	Tørrefelt - drænvand	Depot på land - perkolat	Tørrefelt - sedimentprøver	Tørrefelt - drænvand	Sedimentprøver	Porevand i sedimentprøver
Enhed	mg/kg TS	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/kg TS	mg/l	mg/kg TS	mg/l
min	32	0,000076	0,000038	<0,002	<0,002	7,4		15	0,002
maks	170	0,00028	0,000094	0,045	0,004	46		520	0,25
Gennemsnit	62	0,00018	0,000066	0,0061	0,0025	21		144	0,034
Spredning	61	0,00014	0,000040	0,00808	0,00074	12		148	0,056
Cd	Sted								
	Århus Amt			Ribe Amt 1994-2000		Ringkøbing Amt 1993-1999		USA	
Prøvetype	Sedimentprøver - blandprøver fra flere bassiner	Vandprøver fra bassiner - kun 2 prøver	Vandprøver udenfor havnen - kun 2 prøver	Tørrefelt - drænvand	Depot på land - perkolat	Tørrefelt - sedimentprøver	Tørrefelt - drænvand	Sedimentprøver	Porevand i sedimentprøver
Enhed	mg/kg TS	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/kg TS	mg/l	mg/kg TS	mg/l
min	0,32	0,000011	0,000014	<0,00013	<0,00011	0,1	<0,0005	0,12	0,001
maks	2,1	0,000014	0,000017	0,0061	0,004	2,3	0,0024	53	0,03
Gennemsnit	0,84	0,000013	0,000016	0,0006	0,0006	0,7	0,00064	8	0,006
Spredning	0,73	0,000002	0,000002	0,0012	0,0013	0,57	0,00042	11	0,007
Cu	Sted								
	Århus Amt			Ribe Amt 1994-2000		Ringkøbing Amt 1993-1999		USA	
Prøvetype	Sedimentprøver - blandprøver fra flere bassiner	Vandprøver fra bassiner - kun 2 prøver	Vandprøver udenfor havnen - kun 2 prøver	Tørrefelt - drænvand	Depot på land - perkolat	Tørrefelt - sedimentprøver	Tørrefelt - drænvand	Sedimentprøver	Porevand i sedimentprøver
Enhed	mg/kg TS	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/kg TS	mg/l	mg/kg TS	mg/l
min	32	0,001	0,00075	<0,001	<0,002	2	<0,001	7,1	0,001
maks	170	0,0015	0,0011	0,13	0,28	200	0,014	1400	0,04
Gennemsnit	62	0,0013	0,00093	0,010	0,035	43	0,0049	175	0,006
Spredning	61	0,00035	0,00025	0,025	0,092	50	0,0032	310	0,009
Hg	Sted								
	Århus Amt			Ribe Amt 1994-2000		Ringkøbing Amt 1993-1999		USA	
Prøvetype	Sedimentprøver - blandprøver fra flere bassiner	Vandprøver fra bassiner - kun 2 prøver	Vandprøver udenfor havnen - kun 2 prøver	Tørrefelt - drænvand	Depot på land - perkolat	Tørrefelt - sedimentprøver	Tørrefelt - drænvand	Sedimentprøver	Porevand i sedimentprøver
Enhed	mg/kg TS	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/kg TS	mg/l	mg/kg TS	mg/l
min	0,11	0,0000005	0,0000009	<0,0002	<0,0002	0,006	0,00029	0,10	0,0010
maks	1,2	0,0000005	0,0000011	0,002	0,002	1,9	0,0023	2,0	0,011
Gennemsnit	0,36	0,0000005	0,000001	0,0004	0,0004	0,21	0,0011	0,55	0,0041
Spredning	0,47	0	0,0000001	0,0005	0,0006	0,38	0,0005	0,49	0,0026
Reference	Århus Amt (2002)			Ribe Amt (2002)		Ringkøbing Amt (2002)		Brannon et al. (1980)	

Tabel C.1. Tilsynsdata fra diverse sedimentdepoter, fortsat

PAH	Sted								
	Århus Amt			Ribe Amt 1994-2000		Ringkøbing Amt 1993-1999		USA	
Prøvetype	Sedimentprøver - blandprøver fra flere bassiner	Vandprøver fra bassiner - kun 2 prøver	Vandprøver udenfor havnen - kun 2 prøver	Tørrefelt - drænvand	Depot på land - perkolat	Tørrefelt - sedimentprøver	Tørrefelt - drænvand	Sedimentprøver	Porevand i sedimentprøver
Enhed	µg/kg TS	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/kg TS	mg/l	mg/kg TS	mg/l
min	1650	0,000042	0,000032						
maks	19300	0,000047	0,000037						
Gennemsnit	6772	0,000045	0,000035						
Spredning	7426	0,000004	0,0000035						
TBT	Sted								
	Århus Amt			Ribe Amt 1994-2000		Ringkøbing Amt 1993-1999		USA	
Prøvetype	Sedimentprøver - blandprøver fra flere bassiner	Vandprøver fra bassiner - kun 2 prøver	Vandprøver udenfor havnen - kun 2 prøver	Tørrefelt - drænvand	Depot på land - perkolat	Tørrefelt - sedimentprøver	Tørrefelt - drænvand	Sedimentprøver	Porevand i sedimentprøver
Enhed	µg/kg TS	µg/l	µg/l			mg/kg TS	mg/l		
min	110	0,0012	<0,001						
maks	880	0,0092	<0,001						
Gennemsnit	418	0,0052	<0,001						
Spredning	326	0,0057	0						
Reference	Århus Amt (2002)			Ribe Amt (2002)		Ringkøbing Amt (2002)		Brannon et al. (1980)	

Tabel C.2. Målinger af metaller i havnesediment fra USA (Brannon et al, 1980)

Prøve nr.	Cd			Cu			Hg			Pb		
	mg/l	mg/kg	"Kd"	mg/l	mg/kg	"Kd"	mg/l	mg/kg	"Kd"	mg/l	mg/kg	"Kd"
2	0.002	0.12	60	0.004	7.1	1775	0.002	0.3	150	0.005	18	3600
3	0.003	0.33	110	0.001	16	16000	0.003	0.11	37	0.008	15	1875
4	0.013	0.54	42	0.023	190	8261	0.003	2	667	0.042	170	4048
5	0.003	3.68	1227	0.002	260	130000	0.003	1.4	467	0.007	250	35714
6	0.003	3.07	1023	0.003	150	50000	0.004	1	250	0.063	260	4127
8	0.006	7.9	1317	0.002	370	185000	0.004	0.3	75	0.007	120	17143
9	0.006	6.7	1117	0.003	280	93333	0.003	0.6	200	0.007	94	13429
10	0.007	19	2714	0.003	1400	466667	0.004	0.36	90	0.007	520	74286
11	0.003	53	17667	0.003	670	223333	0.001	0.64	640	0.022	310	14091
12	0.005	16	3200	0.04	60	1500	0.011	0.6	55	0.098	130	1327
13	0.003	3.7	1233	0.003	23	7667	0.007	0.15	21	0.006	27	4500
15	0.003	5.3	1767	0.003	32	10667	0.008	0.8	100	0.028	32	1143
16	0.003	4.8	1600	0.005	35	7000	0.002	0.3	150	0.007	78	11143
17	0.002	5	2500	0.012	26	2167	0.002	0.3	150	0.25	45	180
18	0.02	4.8	240	0.001	31	31000	0.003	0.2	67	0.022	39	1773
19	0.003	5.9	1967	0.013	220	16923				0.017	500	29412
20	0.003	5.3	1767	0.007	33	4714				0.022	57	2591
21	0.001	15	15000	0.003	26	8667	0.002	1	500	0.002	110	55000
22	0.008	4.6	575	0.001	18	18000	0.002	0.2	100	0.01	20	2000
23	0.008	4.6	575	0.001	14	14000	0.007	0.1	14	0.021	22	1048
25	0.005	3.2	640	0.005	17	3400	0.007	0.2	29	0.01	23	2300
26	0.03	9	300	0.002	65	32500	0.004	0.5	125	0.12	230	1917
27	0.006	7.8	1300	0.005	71	14200				0.01	250	25000
Min	0.001	0.12	42	0.001	7.1	1500	0.001	0.1	14	0.002	15	180
Max	0.030	53	17667	0.04	1400	466667	0.011	2.0	667	0.25	520	74286
Gns	0.006	8.2	2519	0.006	175	58555	0.0041	0.55	194	0.034	144	13376
Stdev	0.007	11	4460	0.009	310	107623	0.0026	0.49	205	0.056	148	19174

Tabel. C.3. Data vedr. perkolats indhold af de vurderede stoffer, mg/l

	Reaktor-deponering		AV-Miljø - DK		Gamle lossepladser - DK		Lossepladser - Spanien		Lossepladser - USA		Lossepladser - Tyskland		Lossepladser	
	min	maks	min	maks	min	maks	min	maks	min	maks	min	maks	min	maks
Cd	0,0001	0,4	0,0001	0,0012	0,00002	0,03	<0,02	0,22	0,0002	0,14	0,0005	0,53	0,00002	0,53
Cu	0,005	10	0,006	0,053	0,0005	0,67	<0,02	9,8			0,004	1,4	0,0005	10
Hg	0,00005	0,16	<0,00005	0,0005	0,00005	0,019	<0,0001	0,031	0,00004	0,05			0,00004	0,16
Pb	0,001	5	<0,001	0,005	0,0005	1,5	<0,02	8	0,001	3,1	0,008	1	0,0005	8
PAH					0,0015	0,014							0,0015	0,014
TBT														
Ref.	Christensen (1998)		AV-Miljø (2000-2001)		Miljøstyrelsen (1995)		Gomez-Martin (1999)		Rowe (1995)		Gromadecki (1995)			