



Miljø- og Fødevareministeriet  
Miljøstyrelsen

# Lermineralers evne til at sorbere og tilbageholde forurenings- komponenter

Med fokus på klorerede opløsningsmidler

Miljøprojekt nr. 1854, 2016

**Titel:**

Lermineralers evne til at sorbere og tilbageholde forurenings-komponenter

**Redaktion:**

Mette Christophersen, Rambøll  
Britt Boye Thrane, Rambøll

**Udgiver:**

Miljøstyrelsen  
Strandgade 29  
1401 København K  
www.mst.dk

**År:**

2016

**ISBN nr.**

978-87-93435-68-1

**Ansvarsfraskrivelse:**

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.

Må citeres med kildeangivelse.

# Indhold

<b>Forord</b> .....	<b>4</b>
<b>Sammenfatning</b> .....	<b>5</b>
<b>Summary</b> .....	<b>6</b>
<b>1. Indledning</b> .....	<b>7</b>
1.1 Baggrund .....	7
1.2 Formål .....	7
1.3 Aktiviteter.....	8
<b>2. Lermineralers sammensætning</b> .....	<b>9</b>
2.1 Lertyper .....	9
2.2 Lermineraler .....	9
2.3 Kortlægning af lers mineralogiske sammensætning i Danmark.....	11
<b>3. Sorption til lermineraler</b> .....	<b>14</b>
3.1 Binding på overfladen.....	14
3.2 Bindinger i lermineralers interlayer positioner.....	14
3.3 Mekanismer som kontrollerer svulning af ler .....	15
3.4 Forskellige stoffers binding til lermineraler .....	16
<b>4. Klorerede opløsningsmidlers generelle egenskaber</b> .....	<b>18</b>
4.1 Anvendelse .....	18
4.2 Klorerede opløsningsmidlers egenskaber .....	19
4.3 Nedbrydning af klorerede opløsningsmidler .....	20
<b>5. Klorerede opløsningsmidlers binding til lermineraler</b> .....	<b>22</b>
5.1 Effekten af klorerede opløsningsmidler på permeabiliteten af ler .....	22
5.2 Sorption af klorerede stoffer på smectiter .....	22
5.3 Sorption af klorerede opløsningsmidler i naturlige morænejorder.....	24
<b>6. Opsamling og konklusion</b> .....	<b>25</b>
<b>7. Anbefaling til opfølgende aktiviteter</b> .....	<b>27</b>
<b>8. Referencer</b> .....	<b>28</b>

# Forord

Dette litteraturstudie er udført under Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram for jord- og grundvandsforurening.

Tilskudsmodtager og bygherre er Region Syddanmark og projektet er udført som et samarbejde mellem Rambøll A/S og Region Syddanmark. Følgende medarbejdere har været tilknyttet projektet:

Region Syddanmark:  
Jørgen F. Christensen

Rambøll:  
Britt Boye Thrane, projektleder  
Søren Bent Torp  
Mette Christophersen  
Lars Bennedsen  
Anne Tipsmark Ottosen

Herudover takkes Mette Broholm, DTU Miljø og Knud Erik Klint, GEUS for input til projektet.

Det overordnede formål med udredningsprojektet er, ved et litteraturstudium, at belyse lermineralers evne til at absorbere og fastholde forureningskomponenter under forskellige forhold.

# Sammenfatning

Lerminerale adskiller sig fra andre mineraler ved at kunne optage og afgive bl.a. vand, klorerede opløsningsmidler og metaller i lermineralets interne struktur (interlayer position) og ikke kun på overfladen, som andre mineraler. Denne evne kan variere meget fra en lermineralgruppe til en anden, og det er en egenskab, som er overset i jordforureningssammenhæng. F.eks. kan det tænkes, at dominerende tilstedeværelse af lermineralgruppen smectit, som er en 2:1 lermineral, der kan svulle op ved at sorberer væske i interlayer position, vil medføre meget langsom afgivelse af klorerede opløsningsmidler, og måske irreversibel tilbageholdelse af klorerede opløsningsmidler i smectitene, afhængigt af hvilken in-situ afværgemetode, der anvendes. Derved kan kendskabet til lermineralogien muligvis influere på, hvilken in situ-metode, der skal anvendes i en given sag - eller at det må accepteres, at der efterlades utilgængelige klorerede opløsningsmidler i jorden (i f.eks. smectitene), da de ikke udgør en fare pga. utilgængeligheden for udvaskning til grundvandet eller afdampning til eksempelvis indeklima.

Formålet med dette litteraturstudie er at afklare hvilke egenskaber forskellige lerminerale har mht. optagelse og afgivelse af klorerede opløsningsmidler, hvor stor en andel der sorberer i hhv. interlayer position og på overfladen, og om der er forskel på hvor stærkt de klorerede stoffer er bundet i hhv. interlayer position og på overfladen.

Gennemgangen af litteraturen viser, at der er brugt mange ressourcer på at kortlægge de forskellige jordtyper i Danmark, men ikke særlig mange af undersøgelserne har haft fokus på indholdet af forskellige lerminerale. De undersøgelser, som har inkluderet undersøgelser af lermineralsammensætningen viser, at generelt er smectit den dominerende lermineral og jo yngre moræner jo højere indhold af smectit.

Gennem tiden er der udført mange forsøg – især i laboratoriet – med sorption af forskellige stoffer på forskellige lerminerale; både 2:1-lerminerale som smectit, og 1:1-lerminerale som kaolinit, som ikke kan svulle. Disse litteraturstudie har vist, at der er rigtig mange faktorer, der har indflydelse på sorption af forskellige stoffer på ler f.eks. ladning, hvilke ioner lerminerale er mættede med, overfladespænding, kationbytningskapacitet, ionladningen i væsken, pH, temperatur, tilstedeværelsen af cosolventer, koncentration af stofferne osv.

Det har ikke været muligt at finde meget litteratur om sorption af klorerede stoffer på forskellige lerminerale herunder om sorptionen sker på overfladen eller i interlayer positionerne for de svulende lerminerale. Gennemgang af litteraturen har ikke givet entydige svar på de i formålet opstillede spørgsmål. Forsøg viser bl.a., at det er vigtigt at skelne mellem studier af organiske væskers interaktioner med dehydreret (tør) ler og studier med vand-vådt ler (ler som har vand som porevæske, hvilket er tilfældet i næsten alle feltsituationer). Når en organisk fase gennemtrænger en vandmættet ler vil overfladespændinger begrænse flowet af den organiske fase til de største porer i leren.

Sorption af klorerede opløsningsmidler på lerminerale afhænger af rigtig mange faktorer, og ved gennemgang af litteraturen har ikke været muligt at kortlægge de mest betydende faktorer. Dog antyder resultaterne fra litteraturen, at der ikke kan forventes så stor sorption på lerminerale for klorerede opløsningsmidler, som er neutrale, som det kan være tilfældet for andre positiv ladede stoffer som f.eks. nogle pesticider.

# Summary

Clay minerals differs from other minerals by being able to absorb and release e.g. water, chlorinated solvents and metals in their inner structure (inter-layer position) and not just on the surface, as other minerals. This ability can vary highly from one group of clay minerals to another, and is a characteristic that is overlooked in connection with soil pollution. Eg. it is possible that the dominant presence of the clay mineral group smectite, which is a 2:1 clay mineral that can swell by sorbing liquid in the inter-layer, will result in a very slow release of chlorinated solvents, and possibly irreversible retention of chlorinated solvents in the smectites, depending on the applied in-situ remediation technology. Thus, the knowledge of the clay mineralogy may affect the in-situ remediation technology to be used in a given case - or the fact that inaccessible chlorinated solvents are left in the ground (e.g. the smectites), must be accepted, as they do not pose a threat due to their unavailability of leaching to groundwater or evaporating to the indoor climate.

The purpose of this literature study is to clarify the characteristics of various clay minerals in respect to sorption and release of chlorinated solvents, the proportion absorbed in respectively inter-layer and on the surface, and if there are differences in how strongly the chlorinated substances are sorbed in the inter-layer and on the surface.

Review of the literature shows that much effort has been laid in identifying the different soil types in Denmark, but not very many of the studies have focused on the content of various clay minerals. The investigations that have included studies of the distribution of various clay minerals show that in general smectite is the dominant clay mineral, and the younger the clay till the higher the content of smectite.

Throughout the years many experiments have been made - especially in the laboratory - with sorption of various substances in various clay minerals; both the 2:1 clay minerals as smectite, and 1:1 clay minerals as a kaolinite clay minerals which cannot swell. This literature review has shown that a high number of factors influence the sorption of various substances on clay for example ion charge, which ions saturate the clay minerals, surface tension, cation exchange capacity, ion strengths in the liquid, pH, temperature, the presence of co-solvents, concentration of the substances etc.

Not a lot of literature has been found on the subject of sorption of chlorinated compounds in various clay minerals including whether the sorption takes place on the surface or in the inter-layer of the swelling clay minerals. Review of the literature has not come up with clear answers to the questions stated in the scope. Experiments show that it is important to distinguish between studies of the interaction of organic liquids with dehydrated (dry) clay and studies of water-wet clay (clay that has water as pore liquid, which is the case in almost all field situations). When an organic phase penetrates a water saturated clay surface, the surface tension will restrict the flow of the organic phase to the largest pores in the clay.

Sorption of chlorinated solvents in clay minerals depends on many factors, and in the review of literature it has not been possible to identify the most important factors. However, results from the literature indicates that due to the neutral charge of the chlorinated solvents not much sorption on clay minerals can be expected. For some positively charged compounds, as some pesticides, you might expect more sorption.

# 1. Indledning

## 1.1 Baggrund

Ler betragtes generelt som en kornstørrelse i forbindelse med forureningsundersøgelser og afværgetiltag. Ler er imidlertid ikke kun en kornstørrelse, men er også en betegnelse for en mineralgruppe, der har meget store mineralogiske forskelle og dermed meget varierende egenskaber.

Lermineraller adskiller sig fra andre mineraler ved at kunne optage og afgive bl.a. vand, klorerede opløsningsmidler og metaller i lermineralets interne struktur (interlayer position) og ikke kun på overfladen, som andre mineraler. Denne evne kan variere meget fra en lermineralgruppe til en anden. Der er f.eks. stor forskel på montmorillonits evne til at binde stoffer i mineralets interne struktur i forhold til f.eks. illits og kaolonits evne. Det er en egenskab, som er speciel for lermineraller, og en egenskab som er overset i jordforureningsammenhæng. Både montmorillonit, kaolinit og illit er lermineraller, der er almindeligt forekommende i den danske undergrund, f. eks. i moræneler.

Lermineraller har også den egenskab, at de ved en lav pH-værdi har en positivt ladet overflade og ved høj pH-værdi negativt ladet overflade (protoniseres eller deprotoniseres). Dette har f.eks. stor betydning for, hvilke stoffer der kan sorbere til lerminerallerens overflade. Samlet set kan disse forhold have stor betydning for udvaskning af forurening og dermed for de risikovurderinger overfor både grundvand, arealanvendelse og overfladevand, der er en essentiel del af den offentligt finansierede indsats over for jordforurening.

Der har i Danmark ikke tidligere været lavet en samlet opgørelse over lermineralleres adsorberende og frigivende evner, som dette litteraturstudium lægger op til.

F.eks. kan det tænkes, at dominerende tilstedeværelse af lermineralgruppen smectit vil medføre meget langsom afgivelse af klorerede opløsningsmidler, og måske irreversibel tilbageholdelse af klorerede opløsningsmidler i smectiterne, afhængigt af hvilken in-situ afværget metode, der anvendes. Derved kan kendskabet til lermineralogien muligvis influere på, hvilken in situ-metode, der skal anvendes i en given sag - eller at det må accepteres, at der efterlades utilgængelige klorerede opløsningsmidler i jorden (i f.eks. smectiterne), da de ikke udgør en fare pga. utilgængeligheden for udvaskning til grundvandet eller afdampning til eksempelvis indeklima.

Et muligt perspektiv i forlængelse af dette er, at det kan blive relevant at afklare lermineralogien i forbindelse med undersøgelse, risikovurdering og valg af in situ-oprensning metode af forurening med f.eks. klorerede opløsningsmidler.

## 1.2 Formål

Formålet med udredningsprojektet er at forbedre risikovurdering af jordforurening og give et bedre grundlag for valg af afværgetiltag. Det sker ved et litteraturstudium, der belyser lermineralleres evne til at sorbere og fastholde forureningskomponenter i forskellige naturligt forekommende kemiske miljøer med fokus på klorerede opløsningsmidler. Det vil i denne sammenhæng være relevant at afklare, hvor stor en del af en evt. forurening, som binder sig til overfladen, og hvor meget forurening, der sidder bundet i lerminerallerens interne struktur. Herudover vil det være

relevant, at få afdækket hvor stærkt en evt. forurening er bundet i lermineralernes interne struktur i forhold til den forurening, som er bundet til lermineralets overflade.

### **1.3 Aktiviteter**

For at opnå formålet med udredningsprojektet, er der udført et litteraturstudie med følgende fokus:

- Det skal afklares, hvilke egenskaber de forskellige lermineraler har mht. optagelse og afgivelse af forureningskomponenter, der er bundet i lermineralernes interne struktur. Der vil være fokus på de klorerede opløsningsmidler.
- Det skal undersøges, hvor stor en andel af en evt. forurening der binder sig til de forskellige lermineralers overflade, og hvor stor en andel, der binder sig til de forskellige lermineralers interne struktur.
- Det skal undersøges, om der er forskel på bindingsstyrken mellem forurening, der er bundet til lermineralernes overflade, og forurening, der er bundet i lermineralernes interne struktur.
- Det skal søges afklaret, om f.eks. bakteriers nedbrydning af klorerede opløsningsmidler kun er virksom på overfladisk forurening eller om nedbrydningen også er aktiv på interlayer-positionerede klorerede opløsningsmidler. Tilsvarende vil det være interessant at afklare, hvilken betydning temperaturniveauet har ved ISTD (In-Situ Termal Desorption) i forhold til, om de klorerede opløsningsmidler er placeret på lermineralernes overflade, eller om de er bundet i lermineralernes interne struktur.

Det er muligt, at problemstillingerne ikke kan afklares ved litteraturstudier, og i projektet vil forslag til metoder til afklaring i givet fald blive foreslået.



# 2. Lermineralers sammensætning

## 2.1 Lertyper

Geologisk set betragtes ler som en bjergart. Det vil sige, at ler består af forskellige ler- og andre mineraler i varierende mængdeforhold. Lermineralerne udgør dog ofte under halvdelen af bjergarten, ligesom den andel der kornstørrelsesmæssigt falder i lerfraktionen, det vil sige  $< 2 \mu\text{m}$  ( $0,002 \text{ mm}$ ), vil udgøre en mindre del af bjergarten. Den del af bjergarten, der ikke udgøres af lermineraler består væsentligst af kvarts, feldspat, calcit (kalk), glimmer, svovlkis og jernoxider. Mængden af og forholdet mellem disse mineraler er ligeledes af stor betydning for lerbjergartens keramiske egenskaber /GEUS, 2001/.

Ler findes i naturen med mange forskellige sammensætninger; rene er kaolin, der er dannet ved forvitring af feldspat og næsten udelukkende består af mineralet kaolinit. I den anden ende af skalaen findes moræneler, der er usortet og kan indeholde silt, sand, grus og sten og som regel også kalk og jernudfældninger. Da der næppe to steder i verden findes ler med helt de samme egenskaber, findes der mange måder at betegne ler på. Man kan fx gøre det efter mekanisk eller kemisk *sammensætning*: surt ler, glimmerler; *farve*: rødler, blåler, *konsistens*: plastisk ler, skiferler; *termiske egenskaber*: ildfast ler, rød- eller gulbrændende ler; *oprindelsessted*: Brandenler, Cilleborgler, Kalbyler eller efter *anvendelse*: klinkerler, pottemagerler. Indeholder leret kalk i større mængde, kaldes det mergel, og er det imprægneret med jernspat, opstår lerjernsten. Indeholder leren meget smectit, kaldes det *fedt ler*; er der grove indblandinger af sand, kaldes det *magert ler*.

Der skelnes i denne rapport mellem ler og lermineraler, hvor ler er en kornstørrelse og en sedimentær jordtype/bjergart og lermineraler er et forvittringsprodukt fra de primære silikatmineraler.

## 2.2 Lermineraler

Til de vigtigste ved forvitring opståede mineraler er lermineralerne. Lermineralerne giver jorden dens plasticitet, dens evne til at kvelle og skrumpe og bibringer jordens meget af dens evne til at adsorbere og afgive ioner og molekyler.

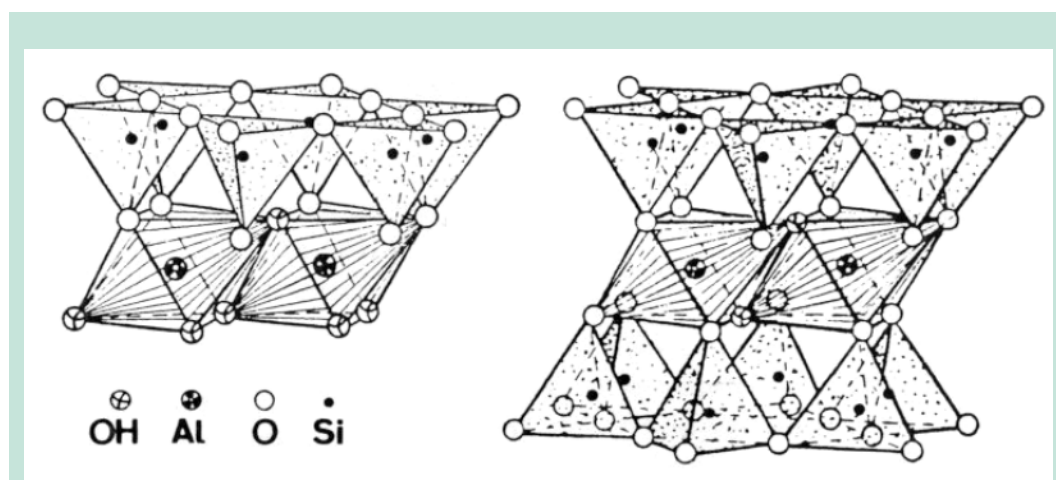
Lermineralerne er mere eller mindre godt krystalliserede O- og OH-holdige aluminiumssilikater, der tilsammen opbygger mikroskopiske pladeformede krystaller. Tværsnittet af de enkelte plader er under  $2 \mu\text{m}$ , og lermineralets samlede tykkelse er typisk mellem  $2 - 50 \text{ nm}$ . Lermineralerne tilhører således fortrinsvis til lerfraktionen indenfor kornstørrelsesklasserne, hvor ler udgør størrelsen fra  $0$  til  $2 \mu\text{m}$ .

Beroende på kemisk form, bliver lermineraler inddelt i 1:1-lermineraler (også kaldet 2-lagsmineraler) og 2:1-lermineraler (også kaldet 3-lagsmineraler). 1:1 lermineraler består af et tetraedisk siliciumlag og et oktaedrisk aluminiumslag, som holdes sammen ved hydrogenbinding med fælles syreatomer. Således er det begrænset hvor meget vand eller kationer der kan komme ind mellem de to lag. Disse lermineraler er bløde mineraler, og de er kendetegnet af en lav kation-

byttekapacitet, beskeden specifik overflade og fravær af krympende og opsvulmende egenskaber. De almindeligste 1:1-lermineralet er kaolinit, men også halloysit, nakrit og dickit hører til disse.

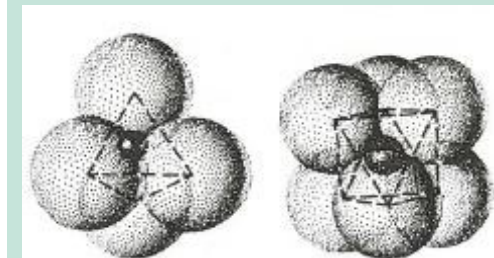
2:1 lerminerale kendetegnes af et oktaedisk lag mellem to tetraediske lag. Man skelner mellem tre hovedgrupper af 2:1-lerminerale: smectit, vermiculit og illit. Denne gruppe af minerale er karakteriseret ved at kunne sorbere f. eks. vandmolekyler i strukturen.

Lermineralestrukturen består af tætpakkede O- og OH-ioner (ligander), der deler et fælles O eller OH molekyle og tilsammen opbygger komplekser af pladeformede lag af tetraeder og oktaeder. Hvert tetraeder består af fire iltatomer, der deler tre hjørner med de hosliggende nabo-iltatomer og tilsammen dannes et hexagonalt mønster. Oktaederne deler hver to fælles iltatomer i hjørnerne og danner lag af hexagonal og pseudo-hexagonal symetri. Tetraedernes frie hjørner peger alle i samme retning, og tilsammen med oktaederne forbindes de til et fælles lagplan med oktaedral anion opbygning. Denne opbygning kaldes en 1:1 lagstruktur. Oktaederne har mulighed for at tilknytte endnu et lag af tetraeder modsat det første, da der også her kan deles iltatomer. Denne opbygning kaldes en 2:1 lagstruktur, se Figur 1.



**FIGUR 1**  
DEN STRUKTURELLE OPBYGNING AF LERMINERALER. 2-LAGSMINERALER (1:1 LERMINERALER) TIL VENSTRE OG 3-LAGSMINERALER (2:1 LERMINERALER) TIL HØJRE. FRA /GEUS, 2001/.

I mellemrummene mellem O- og OH-ionerne findes mindre, i sammenligning; positivt ladede ioner (kationer), der neutraliserer den negative ladning fra O- og OH-ionerne helt eller delvist, se Figur 2. Disse centralkationer kan udgøres af forskellige ioner af grundstoffer, hvoraf en række er almindeligt forekommende og deres størrelse kan ses i Tabel 1.



**FIGUR 2**  
MOLEKYLESTRUKTUR FOR ET SILICIUMOXID-TETRAEDER OG ET ALUMINIUM-OKTAEDER. DE STORE KUGLER ER O- OG OH-IONER, OG DE CENTRALE KATIONER ER SI I TETRAEDERET OG AL I OKTAEDERET /SCHEFFER ET AL., 2010/.

Ioner	Radius	Ioner	Radius	Ioner	Radius	Ioner	Radius
Na	1,02	Al <sup>IV</sup>	0,39	C <sup>4+</sup>	0,15	P <sup>5+</sup>	0,38
K	1,38	Al <sup>VI</sup>	0,535	Si	0,26	O	1,40
NH <sub>4</sub>	1,47	Fe <sup>2+</sup>	0,78	Ti	0,42	OH	1,37
Mg	0,72	Fe <sup>3+</sup>	0,645			S <sup>6+</sup>	0,12
Ca	1,00	Mn <sup>2+</sup>	0,83			Cl	1,53
		Mn <sup>3+</sup>	0,53				

**TABEL 1**  
RADIUS FOR FORSKELLIGE IONER DER KAN VÆRE KATION CENTRALT I KRISTALGITTERET OPDELT EFTER KORDINATIONSTALLET. STØRRELSEN I ÅNGSTRØM (Å). EFTER SHANNON (1976).

### 2.3 Kortlægning af lers mineralogiske sammensætning i Danmark

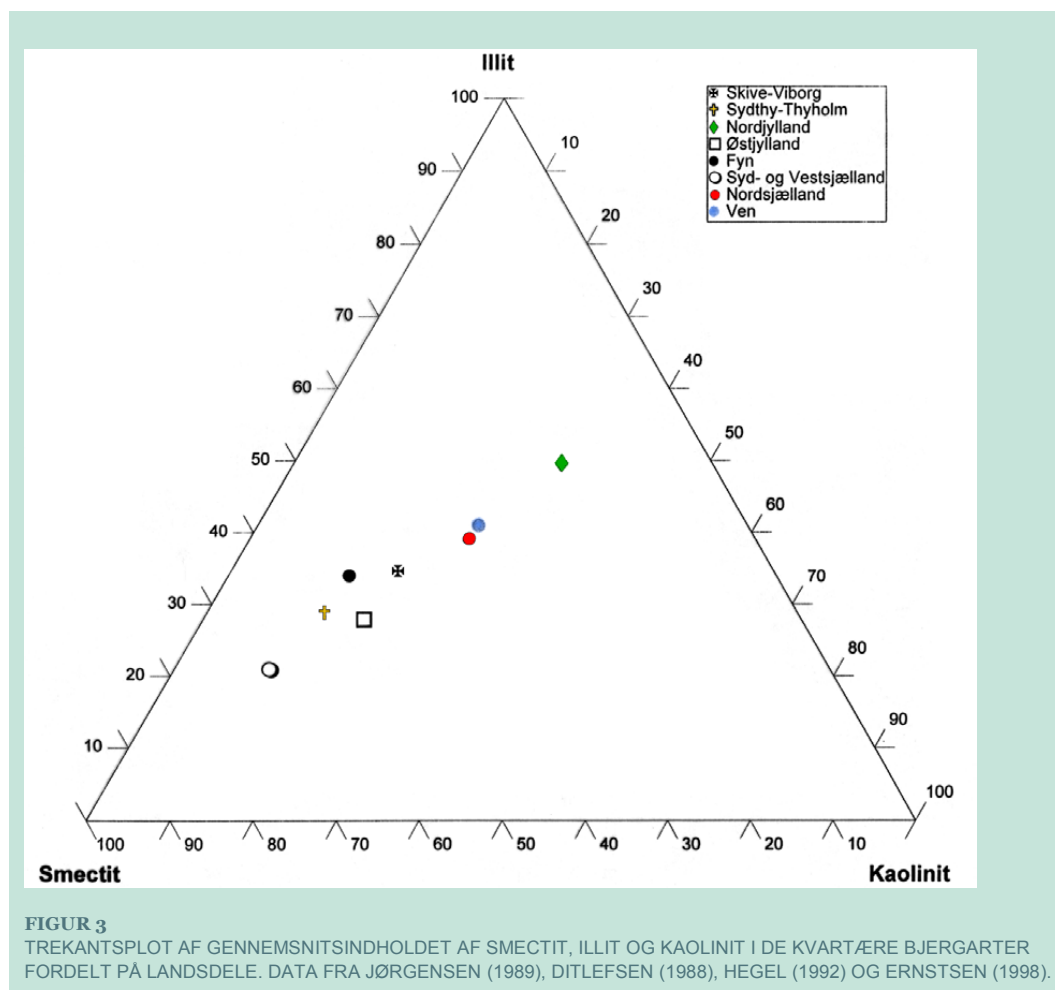
Moræneler er afsat direkte fra gletscheris, typisk ved smeltning, og kendetegnes ved at være usorteret til dårligt sorteret og stenholdig. Morænelerets bestanddele er dels materiale transporteret over store afstande – blandt andet fra områder i Fennoskandia – og dels materiale af mere lokal karakter. Således vil moræneler nær kalkundergrunden ofte være mere kalkrig end moræneler, der ligger over leret eller sandet undergrund.

Aflejringen af moræneler er kompleks, og der findes et omfattende begrebsapparat, der beskriver de mange forskellige aflejningsprocesser og de dertil knyttede bjergarter. Materiale der transporteres med en gletscher vil potentielt være udsat for mekanisk knusning og abrasion eller slibning, hvor knusningen er mest fremtrædende fra de største partikler ned til en vis kornstørrelse, hvorefter slibningen bliver den mest fremtrædende. På grund af det komplekse aflejningsmønster kan der være store variationer i morænelers kornstørrelses- og mineralsammensætning, såvel vertikalt, fra bund til top, og lateralt indenfor samme morænelerenhed, som mellem forskellige morænerenheder.

I /GEUS, 2001/ er der en sammenstilling af lermineralogiske resultater af kvartære bjergarter, som er gennemgivet herunder. Fobian (1966) fandt, at illit er det hyppigst forekommende lermineral i morænemateriale på Sjælland, samt at illitindholdet stiger og smectit indholdet falder ned gennem jordprofilerne. Møbjerg (1975) fandt ligeledes, at illitandelen af lerfraktionen stiger nedad, hvilket er koblet med stigende kaliumindhold i lerfraktionen. Dette er i overensstemmelse med Bjørnslevs observationer og erfaringer /Bjørnslev Nielsen, 2015/opnået bl.a. i forbindelse med SeSam-projektet, hvor det er observeret, at jo yngre moræneler jo højere indhold af smectit.

Hegel (1992) har fundet regionale variationer af lermineralsammensætningen med relativt højt indhold af smectit i Østjylland sammenlignet med Nordsjælland og Nordjylland. Ernstsens (1998) har ligeledes vist, at lermineralselskaberne varierer regionalt på Sjælland og Fyn. Ernstsens (1998) fandt, at smectit er det hyppigst optrædende lermineral, og at enten veksellagsminerale eller illitminerale er de næsthypigst forekommende lerminerale. Såvel Jørgensen (1989) som Ditlefsen (1988) har undersøgt en række lerforekomster i Viborg Amt, og finder at smectit også her er det hyppigst optrædende, med illit som det næsthypigst forekommende. Dette er ligeledes tilfældet i en række lerforekomster i den østlige del af Sønderjyllands Amt /Sønderjyllands Amt 1998/. Dette stemmer godt overens med sammensætningen af de tertiære lerbjergarter i de østlige og nordlige egne af Danmark, der er domineret af smectit og illit /Tank 1963, Heilmann-Clausen 1995/. Kun i de bornholmske lerforekomster /Graff-Petersen 1961/ samt i Gramleret /Bacher et al. 1986 og Rasmussen og Larsen 1989/ er der observeret højt indhold af kaolinit.

Resultaterne er sammenstillet i nedenstående Figur 3. Som det fremgår, varierer indholdet af forskellige lermineraller en del i moræneaflejringer forskellige steder i Danmark.



Der er ikke foretaget egentlige undersøgelser af lermineralsammensætningen i danske leraflejringer hverken på regionalt eller landdækkende niveau med henblik på forureningsundersøgelser. I det følgende skal kort nævnes en række kortlægninger og undersøgelser der omfatter undersøgelser af moræners lermineralogi.

”Den danske jordklassificering” 1:50.000 fra 1970erne og -80erne havde det formål at kortlægge de bedste landbrugsjorder for at undgå, at de gik tabt ved en stigende urbanisering. Der blev udtaget prøver i 0 – 20 cm dybde som efterfølgende blev analyseret for indholdet af ler, silt, sand og humus. Jordklassificeringen er senere udbygget med temakort om jordbund og landskabstyper. Kortlægningen er landdækkende /AU 2015/. Greve et al. (2007) præsenterede i 2007 et stærkt forbedret jordtypekort baseret på polygon og punktinformationer.

I en række rapporter under NPO-forskningsprogrammet indsatsområde nr. 2; ”Undergrundens evne til at fjerne nitrat og forskellige grundvandsmagasiners følsomhed for et givet kvælstoftab” er der foretaget analyse af lermineralsammensætningen af finler og grovler. Undersøgelserne er foretaget bl.a. ved Langvad Å og i fire boreriger ved Sparresholm, Ravnsbjerg Løjed, Denderup Vænge og Storskov på Sjælland. Der er lavet lermineralogi ved røntgendiffraction på moræneler og smeltevandsler /Erntsen, 1989 og Erntsen et al., 1990/.

I 2001 indgik de jysk-fynske amter og Afdelingen for Sediment-Geologi, Geologisk Institut,

Aarhus Universitet en samarbejdsaftale om kortlægning af de øvre grundvandsførende sedimenter, kaldet SeSam-projektet. Formålet med samarbejdet var at sikre en bedre korrelation mellem borer og derved en mere sikker kortlægning af grundvandsmagasinerne, og dels at styrke den glacialgeologiske forskning. I forbindelse med projektet blev der lavet 70 rapporter fra lige så mange borer. I nogle af borerne blev der bl.a. lavet fingrusanalyse og lermineralogi. Der kan hentes brugbare oplysninger om isfremstød og de forskellige tillenheders lermineralindhold i /Krohn et al., 2005/.

I projekterne KUPA ler (Koncept for udpegning af pesticidfølsomme arealer/Gravesen et al., 2009/) og KUPA-sand /Nygaard et al., 2004/ forsøger man at tilvejebringe det manglende vidensgrundlag til kortlægning af følsomheden overfor udvaskning af pesticider. I KUPA-ler foretages omfattende beskrivelser og karakteristik af morænejord på udvalgte lokaliteter i Danmark /Gravesen et al., 2009/. Efterfølgende har man prøvet at vurdere, hvordan eksisterende data og nye forskningsresultater fra forskellige opgaver kan anvendes målrettet i forhold til vurderingen af sprøjtefølsomheden for ca. 36 % af Danmarks areal (moræneler). Ved modelsimulering er dette areal fundet følsomt for pesticidudvaskning gennem aflejringer af moræneler fra bunden af rodzonen /Gravesen et al., 2014/.

Adhikari et al. (2013) har arbejdet med en rumlig digital analyse af 1958 danske jordbundprofiler og har bl.a. set på den teksturelle variation i en højopløselig 3D model fra 0 op til 2 meters dybde. Variationen i lerindholdet og udvaskningen i overjorden og den underliggende lerakkumulationshorisont for de øst-danske morænejorder er bl.a. konstateret. 3D analysen er en lovende metode til rumlig forudsigelse af de teksturelle forhold på tværs af Danmark.

Foruden de ovennævnte undersøgelser er der lavet en række enkelt undersøgelser på forskellige danske kvartære og tertiære jordarter i Danmark. Der er bl.a. foretaget lermineralogiske undersøgelser af kvartærbjergarterne ved Røjle Klint på Fyn af Poul Graff-Petersen i 1958.

# 3. Sorption til lermineraller

## 3.1 Binding på overfladen

Sorption er en fællesbetegnelse for alle de processer, der binder sporstoffer til partikler som lermineraller. Processer, der bidrager til sorption kan blandt andet være udfældningslignende bindinger til specifikke pladser, overfladekompleksring, ionbytning samt diffusion og absorption ind i matrixen. Lermineraller har en stor overflade og er derfor vigtige i sorptionsammenhænge.

Sorption beskrives ofte ved hjælp af sorptions-isotermer, som udtrykker sammenhængen mellem stof sorberet og stof opløst i væsken. Flere ligninger eksisterer, men mest almindelig er Langmuir-isoterme, Freundlich-isoterme og den lineære isotherm, hvis hældningskoefficient kaldes distributionskoefficienten ( $K_d$ ), som er forholdet med det sorberede stof og koncentrationen i vandfasen/Miljøstyrelsen, 1996/.

Foruden bindinger til den ydre overflade på lermineraller kan der bindes molekyler og ioner til den indre overflade i lerminerallerne krystalgitter, som beskrevet i nedenstående afsnit. De kræfter, der binder andre stoffer til lerminerallerne ydre overflade, er bl.a. elektrostatiske kræfter og Van der Waal kræfter /Scheffer et al., 2010/.

Generelt er der skrevet rigtig meget om sorption af organiske stoffer til sediment og organiske materiale (f.eks. humus). Delle Site (2001) er et meget omfattende review (681 referencer) af faktorer som påvirker sorption af organiske forureninger og sorptionskoefficienter. De mest signifikante aspekter ved sorptionsprocesserne er diskuteret: sorptionsisotermer, sorptionskinetik, effekten af fysisk-kemiske parametre (pH, kationsbytningskapacitet, ionstyrke, overfladeareal osv.), effekt af temperatur, sorption af flygtige komponenter, effekten af tilstedeværelsen af en cosolvent, osv. De klorerede opløsningsmidler er blandt de stofgrupper, der er inkluderet i reviewet og der henvises til reviewet for en nærmere gennemgang af overstående faktorer /Delle Site, 2001/.

## 3.2 Bindinger i lerminerallers interlayer positioner

De centrale kationer i lermineraller kan blive replaceret eller udbyttet med andre kationer eller med forureningskomponenter med positiv ladning, hvis der er en ledig plads til den tilkommende ions ladning. Denne evne til replacering af de centralt placerede kationer kaldes lermineralets kationbytningskapacitet. Udbytningskapacitetens størrelse er afhængig af, om jorden er sur eller basisk (pH), og jordens udbytningskapacitet er for det meste stigende med stigende pH /Scheffer et al., 2010/. Ionbytningen kan fungere på følgende vis:

- den kan være irreversibel - det vil sige, at den substituerede kation ikke kan fjernes igen
- den er diffusionskontrolleret - det vil sige, at ionbytningen er afhængigt af kationernes ladningsbalance (diffusion af kationer fra høj til lave koncentration)
- den er støkiometrisk – det vil sige afhængig af mængdeforholdet mellem de kemiske grundstoffer og forbindelser eller
- som det er i de fleste tilfælde ved at der er en selektivitet af en kation i forhold til en anden - f.eks. vil en kation som aluminium ( $Al^{3+}$ ) først bytte, når calcium, magnesium og kalium er byttet ud/Brigatti et al., 2006/).

I denne sammenhæng er det interessant at forstå hydrering af lerminerallerne, da den har betydning for f.eks. smectits videre reaktioner med andre stoffer bl.a. de klorerede opløsningsmidler. Emmerich et al. (2015) beskriver interaktionerne og kræfterne for hvert vandmolekyle, der indgår i kvelle-processen i en kunstigt Na-udbyttet montmorillonit. Na-udbyttet montmorillonit er et 2:1 smectit-lermineral, hvor Al er udbyttet med Mg. De ydre lag er tetrahedrale med et centralt Si atom, og det indre oktaedrale lag er opbygget med et Al atom. Det dioktaederiske montmorillonit er negativt ladet ved kunstig udbytning af Al med Mg og kræver således en tilsluttet ion for at blive neutraliseret. Emmerich et al. (2015) finder, at de første vandmolekyler, der hydrolyseres i interlayer laget, er et resultat af hydrolysning af Na-ionen ved interaktion med hydrogenbindingerne; overflade- vand. Efterhånden som Na-ionerne mættes, begynder der også at opstå vand – vand bindinger, og flere og flere vandmolekyler bindes i interlayer position laget til det, de kalder en "supercelle". De opstiller følgende hypotese for rækkefølgen i kræfter og interaktioner, der binder vand i montmorillonit: hydrolyseringsenergi fra Na-ioner, vand-vand binding, vand-overflade tiltrækning og tiltrækning fra det elektriske dobbeltlag. I undersøgelsen antages det, at der ikke er nogen afhængighed af pH, hvilket kan gøres med rimelighed, da de reaktive grupper for det meste bindes til hjørnerne af partiklerne.

### 3.3 Mekanismer som kontrollerer svulning af ler

Svulning og hydrering af lermineraller afhænger af mange termodynamiske og sammensætningsvariable som temperatur, tryk og vandkemi samt ionstørrelse og ladning. Det er velkendt at saltopløsninger og andre væsker med høj elektrolyt koncentration kan forøge permeabiliteten af lerede jorde ved kemisk at forårsage krympning og revner. Der er to typer af processer, som kan komme i spil: interlayer processer, som forekommer i lere, der kan svulme op og interpartikel processer på overfladen, som kan forekomme i alle lertyper. Begge processer kan forårsage krympning af lerede jorde og som resultat forstørrelse af porerumfanget /Middelton & Cherry, 1996/.

Ved interlayer processen bliver den svulmende ler udsat for intrakrystallisk ekspansion eller kontraktion, hvilket kan resultere i store volumen ændringer i leren. Den basale spacing, som er graden af intrakrystallisk ekspansion af leren, kan blive påvirket af organiske væsker. Graden af svulning afhænger bl.a. af antal og type af molekyler, der bliver adsorberet mellem de strukturelle lag i leren. Indtrængningen af organiske molekyler i interlayer positioner kan potentielt resultere i både øgning og formindskelse af den basale spacing.

Den interpartikulære proces påvirker alle lere – ikke kun 2:1 lermineraller. Overfladen af ler er negativ ladet. Kationer akkumuleres ved leroverfladen pga. elektrostatisk tiltrækning, men der er også en tendens til at kationerne diffunderer væk fra overfladen til områder med lavere kation koncentration. Anioner bliver frastødt af den negative ladet leroverflade. Herved dannes et diffust dobbeltlag om lerpunktet. En af de faktorer, der påvirker tykkelsen af dobbeltlaget er den dielektrisk konstant af den omgivende væske. En polær væske vil have en høj dielektrisk konstant, som vil resultere i et tykt dobbeltlag. Vand har en høj dielektrisk konstant, hvorimod både LNAPL og DNAPL har lave dielektriske konstanter. Hvis en organisk væske med en lav dielektrisk konstant kommer ind i en lers porerumfang og erstatter vand molekyler i dobbeltlaget omkring lerpunktet, så forudsiger teorien, at der vil ske en krympning af dobbeltlaget omkring hver lerpunkt, hvilket kan medføre, at partiklerne flytter tættere sammen.

Det er vigtigt at skelne mellem studier af organiske væskers interaktioner med dehydreret ler og studier med vand-vådt ler (ler som har vand som porevæske, hvilket er tilfældet i næsten alle feltsituationer). Når en organisk fase penetrerer en vandmættet ler, vil overfladespændinger begrænse flowet af den organiske fase til de største porer i leren. Selvom en organisk væske erstatter vand i midten af porerne, vil der stadig være en film af vand på lerpunktens overflade, som

medfører, at de organiske stoffer skal opløses i vandet for at komme ind i dobbeltlaget omkring lerpartiklerne.

### 3.4 Forskellige stoffers binding til lerminerale

Da forskellige lertyper er vigtige materialer til f.eks. fiksering af affald herunder radioaktivt affald, lossepladsmembraner mv. er der udført en del undersøgelser af fysiske egenskaber som f.eks. hydraulisk konduktivitet, svulningstryk og bufferkapacitet. Et eksempel på dette er Pusch et al (2015), som har undersøgt potentialet for anvendelse af den danske Holmehus ler fra Lillebælt som barriere til isolering af farligt affald. Holmehus ler er en tertiær ler som tilhører gruppen af illite/smectit mixed-layer ler i det Nordlige Europa.

Der er lavet mange forsøg med sorption af forskellige ioner på forskellige lerminerale. Et eksempel på dette er Tertre et al. (2015) som har studeret sorptionsprocesserne for  $\text{Ca}^{+2}$  på vermiculite – herunder sorption i interlayer positioner og opstillet komplicerede sorptionsmodeller for dette.

Et andet eksempel er Gehin et al. (2007), som har undersøgt den specifikke sorption af Fe(II) på en syntetisk Fe-fri montmorillonit (Ca-mættet) som funktion af pH under strengt anaerobe forhold. Vandig ferrous jern ( $\text{Fe}^{2+}$ ) er en vigtig kation og en vigtig reduktant i mange naturlige omgivelser, også i reaktive vægge med jern. Transporten af Fe(II) i vandige opløsninger er som for de fleste andre kationer tilbagholdt af sorption på mineraler med en stor overflade som lerminerale. Gehin et al. (2007) fandt, at ved lav pH er processen domineret af kationbytning. Ved neutral pH foregår et kompleks sammenspil af mange processer, som gør det svært at forudsige hvilke processer, der er dominerende. I det iltfri forsøg opstår Fe(III) ved en redox proces, når pH nærmer sig 7. Fe(II)/Fe(III) forholdet falder igen ved stigende pH efterhånden som protoner fjernes fra lerens hjørneplaceringer. Mekanismen er fuldt reversibel og mængden af sorberet Fe reduceres, når pH igen falder.

Clausen et al. (2001) undersøgte adsorption af forskellige pesticider (både anioniske og neutralt ladede) på fire almindeligt forekommende mineraler i grundvandsmagasiner (kvarts, calcit, kaolinit og  $\alpha$ -alumina), hvoraf kun kaolinit er et lermineral, og det eneste negativ ladet mineral. Undersøgelserne viste, at adsorptionen var afhængig af mineralernes specifikke overflade og ladning, således at de negativt ladede pesticider mecoprop, 2,4-D og bentazon kun sorberede på de positiv ladede mineraler. Adsorption af de uladede pesticider atrazin og isoproturon forekom kun på kaolinit, som er negativ ladet, og var uafhængig af ionstyrken. Samlet viste resultaterne, at kvarts og calcit spiller en mindre rolle sammenlignet med lerminerale.

Barrer & Millington (1967) lavede en sammenligning af sorption- og svulningsegenskaber for organo-montmorillonitter. Damp af benzen, n-heptan, acetonitril og diaminopropan blev undersøgt. Det blev observeret, at når langkædede organiske kationer var til stede, blev kun en del af den interlamellare porøsitet tilgængelig. Andelen af utilgængelig porøsitet steg hurtigt med længden af kulstofkæden.

Broholm et al. (1999) undersøgte sorption og desorption af fire tjærestoffer i naturlig moræneler fra Ringe. Den fine fraktion af leren ( $< 0,0002$  mm) var domineret af smectit, men indeholdt også kaolinit, illite og mindre mængder vermiculit. Den grove del af leren (0,0002-0,002 mm) bestod af ca. lige dele smectit, vermiculite, illite og kaolinite. Dette er et eksempel på, at almindelig dansk moræneler indeholder mange forskellige lerminerale. De fire tjærestoffer benzofuran, debenzofuran, benzothiophen og debenzothiophen er DNAPL'er. Sorption af de fire stoffer er påvirket af de andre stoffer i opløsningen (mindre sorption når flere stoffer er til stede), som indikerer konkurrerende sorption. Effekten af sorptionen af de enkelte komponenter er ikke relateret til opløselighed eller hydrofobicitet af stofferne. Ved høje koncentrationer blev der observeret en dramatisk forøgelse i sorptionen tilsyneladende som et resultat af multilags sorption



eller kondensation på overfladen af leren /Broholm et al., 1999/. Der er ikke undersøgt sorption i interlayer positioner for lerminerale i dette studie.

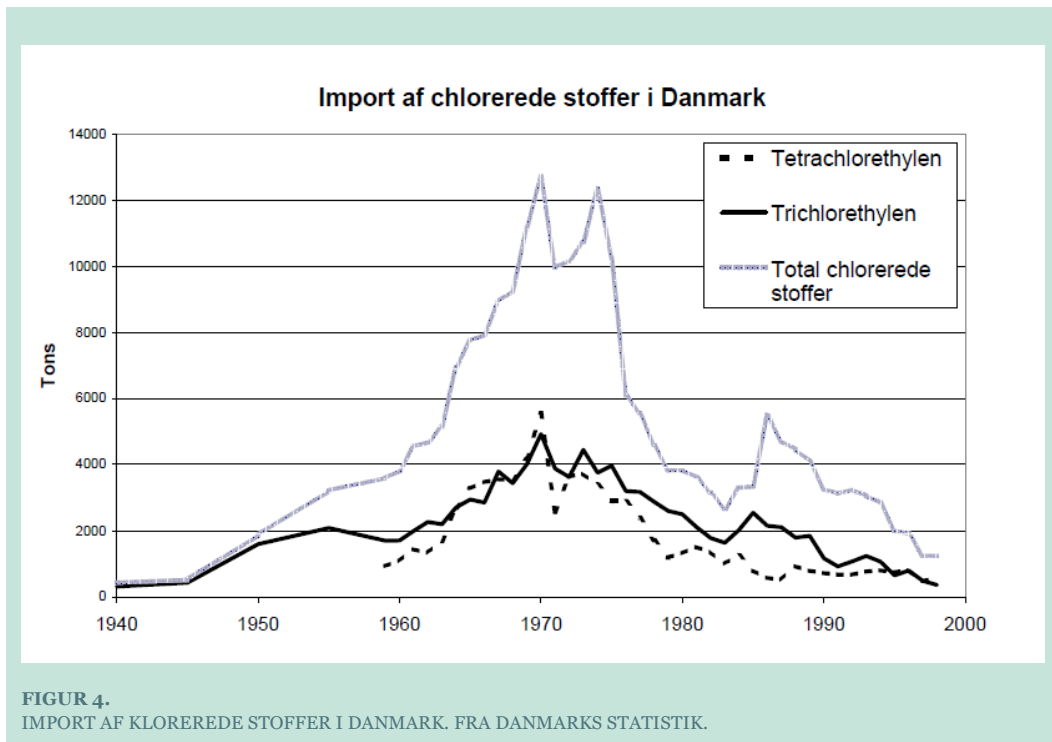
# 4. Klorerede opløsningsmidlers generelle egenskaber

Jord- og grundvandsforurening med klorerede stoffer udgør et stort problem, dels fordi stofferne har været anvendt hyppigt i Danmark gennem en længere årrække, dels pga. stoffernes særegne fysisk-kemiske karakteristika. Forurening med klorerede stoffer udgør potentielt et problem i relation til indeklima, arealanvendelse og drikkevandsindvinding. De klorerede opløsningsmidler finder anvendelse til mange forskellige industrielle og kommercielle formål. Især deres affedtende virkning har gjort dem populære indenfor metalindustrien og på renserier.

## 4.1 Anvendelse

Stofferne bruges primært som affedtningsmidler i metal- og elektronikindustrien, som kølemidler, til kemisk tøjrensning og som opløsningsmidler i malinger og lakker. Importen af klorerede stoffer i Danmark i perioden 1940 – 1998 er afbildet på Figur 4. Den importerede stofmængde vurderes at svare omtrent til forbruget, idet den eksporterede mængde af de enkelte stoffer hhv. stofgrupper udgør mindre end 10 % af den importerede mængde /Danmarks Statistik/. Stofferne blev introduceret i efterkrigstiden og importen toppede i 1960'erne og 1970'erne, hvorefter forbruget faldt jævnt til ca. en tiendedel (ca. 1.200 tons) i slut 90'erne. Forbruget af stofferne er stærkt på retur, da man har erkendt deres uheldige miljømæssige egenskaber.

Som det fremgår af figuren, udgør tetrachlorethylen (PCE) og trichlorethylen (TCE) størstedelen af den importerede mængde klorerede stoffer gennem hele perioden. Herudover har forbruget i perioden omfattet mættede klorerede kulbrinter (stoffer med kun enkeltbindinger), såsom trichlorethan, tetrachlormethan mv. PCE kom først på markedet omkring 1960 i modsætning til TCE, der har været importeret fra før 1940.



#### 4.2 Klorerede opløsningsmidlers egenskaber

Overordnet karakteriserer de klorerede alifater sig ved at være flygtige (Henrys konstant  $>0,1$ ), densiteten er større og viskositeten lavere end vands, og de fleste stoffer har relativt lave vandopløseligheder. De er neutrale hydrofobe stoffer, som forventes at have samme sorptionsegenskaber som andre neutrale organiske stoffer, hvor sorptionen forventes at være en funktion af indholdet af organisk kulstof i jorden. I jorde med lavt indhold af kulstof kan der dog være andre faktorer såsom mineralogi, kationbytningskapacitet og pH, der har væsentlig indflydelse på sorptionen /Lu et al., 2011/. Generelt bindes de klorerede stoffer ikke særligt kraftigt til jord og akvifermaterialer.

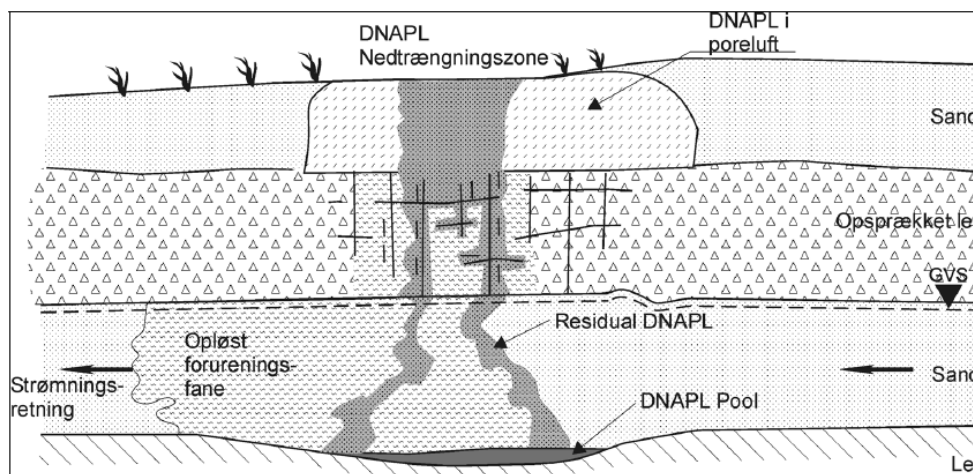
De klorerede stoffer er apolære stoffer, hvorfor stoffernes sorption er direkte korreleret til jordens indhold af organisk stof. Stofferne har lave  $\log K_{ow}$ -værdier, dvs. at de kun i ringe grad sorberes til jordpartiklerne /AVJ, 2001/.

Vinylchlorid adskiller sig fra de øvrige komponenter ved en væsentlig højere vandopløselighed, højere flygtighed og lavere sorption. Desuden har vinylchlorid, som det eneste af de klorerede stoffer, en densitet, der er mindre end vands /AVJ, 2001/.

Stoffernes densitet og viskositet bevirker, at de opfører sig ganske særligt i jord- og grundvandsmiljøet sammenlignet med andre stofgrupper. At stofferne har en større densitet end vand bevirker, at de, når de optræder i ren form (fri fase) er tungere end vand. Den relativt lave opløselighed medfører desuden, at stofferne i fri fase ikke er blandbare med vand. På fri fase betegnes stofferne derfor DNAPLs; Dense Non-Aqueous Phase Liquids.

Således kan stofferne i fri fase transporteres uafhængigt af grundvandets bevægelse, men i stedet afhængigt af tyngdekraft og kapillarkræfter, herunder overfladespænding mellem vand og fri fase, og kan dermed trænge ned under grundvandsspejlet. Den lave viskositet øger den fri fases mobilitet og bevirker, at den fri fase hurtigt kan trænge ned i dybden. Et eksempel på en spredningssituation med fri fase DNAPL er vist på Figur 5. Spildet sker i dette tilfælde direkte på jorden, og den fri fase

vil begynde at trænge ned gennem den umættede zone. Da den fri fase er tungere end vand vil den fortsætte den nedadrettede transport igennem vandspejlet og ned i grundvandszonen.

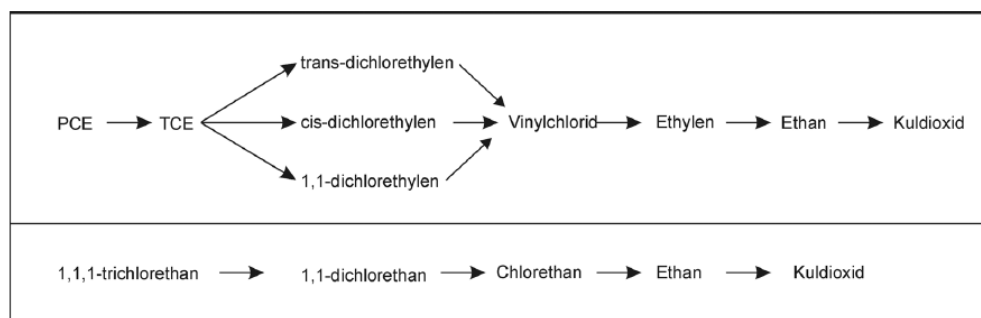


FIGUR 5  
KONCEPTUEL SKITSE AF DNAPL SPREDNING. FRA /AVJ, 2001/.

Mange forurenede lokaliteter findes i områder med opsprækket leret geologi, hvor DNAPL kan trænge ind i de præferentielle strømningsveje formet af sprækker, og derfra kan de hurtigt opløses og diffundere fra sprækkerne og ind i matrix. Selv efter fjernelse af kilden til forureningen vil forurening diffundere tilbage fra netværket af sprækker i århundreder og give anledning til en langvarig forurening af den underliggende akvifer /Chambon et al., 2010/.

### 4.3 Nedbrydning af klorerede opløsningsmidler

Nedbrydning af klorerede stoffer er ofte ufuldstændig og betydelig langsommere end for andre forureningskomponenter som f.eks. BTEX'er. Reduktiv deklorering er den hyppigt forekommende nedbrydningsmekanisme for klorerede alifater. Reaktionen foregår ved at et kloratom erstattes af et brintatom hvorved stoffet reduceres. Processen foregår sekventielt, således at kun et kloratom fjernes ad gangen. Den reductive deklorering af PCE er vist på Figur 6.



FIGUR 6  
REDUKTIV DEKLORERING AF PCE OG 1,1,1-TCA. FRA /AVJ, 2001/.

Det klorerede stof fungerer som elektronacceptor i processen. For at den reductive deklorering kan forløbe, kræves tilstedeværelse af en donor – typisk brint, som kan komme fra mange forskellige

kulstofkilder f.eks. olie, melasse osv. Herudover forløber dekloreringen bedst under strengt anaerobe forhold.

Nedbrydningsraten for de højest klorerede stoffer (PCE og TCE) er væsentligt højere end for de lavere klorerede stoffer, hvilket i mange tilfælde kan føre til ophobning af dichlorethtlen (DCE) og vinylklorid (VC). De første trin i den reductive deklorering kan udføres af mange forskellige bakterier, men for at dekloreringen forløber helt til ende kræves tilstedeværelsen af bakterier af stammen *Dehalococcoides*.

# 5. Klorerede opløsningsmidlers binding til lerminerale

## 5.1 Effekten af klorerede opløsningsmidler på permeabiliteten af ler

I 1996 har Middelton & Cherry lavet et kapitel med titlen "The effect of chlorinated solvents on the permeability of clay" i den såkaldte DNAPL-bog /Middelton & Cherry, 1996/. I introduktionen til kapitlet er det nævnt, at i de tidlige 1980'ere var der udført laboratorieforsøg, som indikerede, at nogle typer af industrielle organiske kemikalier, inkluderende klorerede opløsningsmidler, kemisk kunne interagere med de lerholdige materialer på en sådan måde, at der kunne opstå krympning og revner i de lerholdige materialer, hvilket kunne give store problemer for de mange udlagte lermembraner på f.eks. lossepladser.

Kapitlet indeholder et review af den publicerede litteratur på dette område. Det konkluderes, at gennemtrængningen af lere med vandige opløsninger af klorerede opløsningsmidler i koncentrationer under vandopløseligheden ikke har indflydelse på permeabiliteten af ler. DNAPL forøger tilsyneladende ikke permeabiliteten af vand-våd ler ved dobbeltlagseffekt eller ændringer i den intrakrystalinske svelning. DNAPL kræver et vist tryk – større end der vil kunne forekomme under naturlige forhold - for at overkomme overfladespændingen og trænge ind i den vand-våde ler. Baseret på laboratoriestudier kan det konkluderes, at eksponering for klorerede opløsningsmidler ikke forventes at forårsage krympning og revner i naturlige leraflejringer og konstruerede lermembraner /Middelton & Cherry, 1996/.

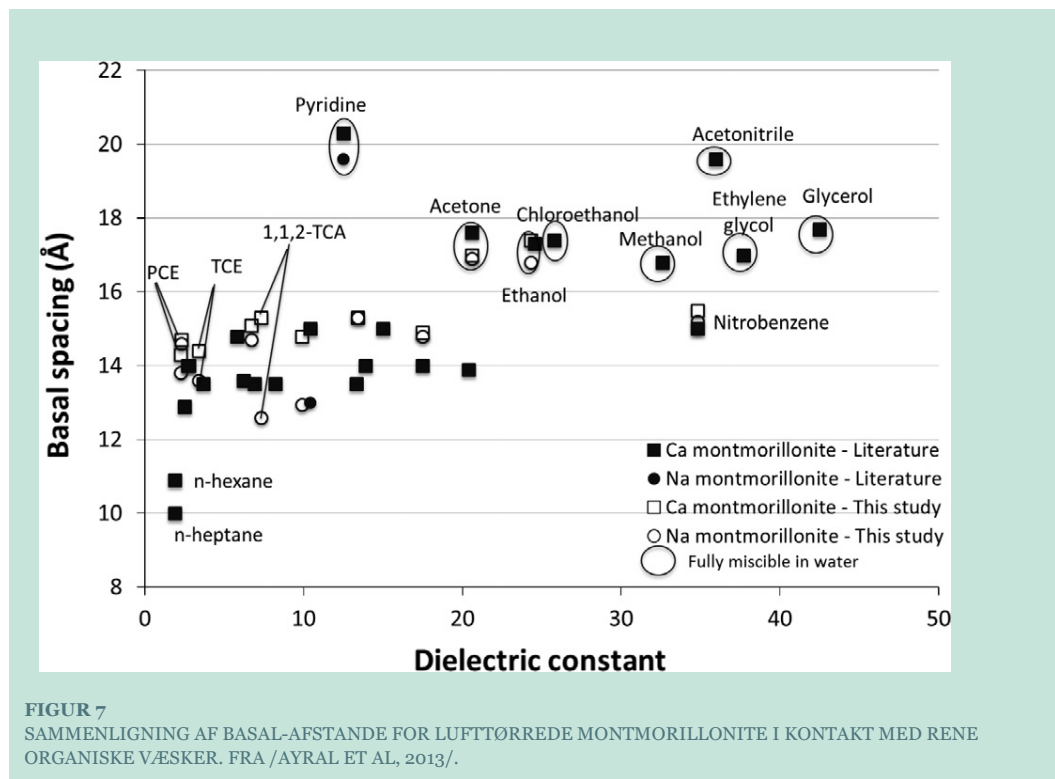
Som tidligere nævnt indeholder Delle Site (2001) et omfattende review af sorptionslitteratur for forurenende stoffer inklusiv klorerede opløsningsmidler. Dog er der ingen referencer til undersøgelser, som direkte handler om sorption af klorerede stoffer i interlayer positioner på lerminerale.

## 5.2 Sorption af klorerede stoffer på smectiter

Smectiter har fleksible struktur (kan skrumpes og svulme afhængig af hvilke væsker de er i kontakt med), har en stor overflade, er normalt forekommende i moræneaflejringer, har stor affinitet for organiske stoffer, og derfor kan de potentielt have indflydelse på transporten af de organiske stoffer, som er til stede i jord og grundvand. De udskiftelige kationer, som er til stede nær smectiter, kan have stor indflydelse på sorptionen af organiske forureninger på lerminerale.

Ayral et al. (2013) har undersøgt, om der er forskel på om smectiter udsættes for rene DNAPL (PCE og TCE) sammenlignet med affalds-DNAPL (TCE og PCE affaldsvæsker) udtaget på forurenede lokaliteter, som kan have andre egenskaber (lavere overfladespænding og densitet pga. indholdet af andre stoffer). Undersøgelserne er udført ved at måle basal-afstanden med røntgen for smectiterne; Ca-montmorillonit og Na-montmorillonit og for en kommerciel Na-bentonit.

Artiklen starter med en gennemgang af litteraturen med hensyn til målinger af basal-afstande for smectiter i kontakt med forskellige organiske væsker som alkohol, acetone og nogle få organiske opløsningsmidler, se Figur 7. Gennemgangen viser, at alle målingerne af basal-afstand er næsten ens sammenlignet med målinger af basal-afstand for lerene i kontakt med luft. Så kontakten med ovenstående organiske væsker øger ikke basal-afstanden ifølge resultaterne fra denne undersøgelse.



I lufttørret tilstand er interlayerafstanden for Ca- og Na-montmorillonit, når de er udsat for affalds-DNAPL lidt større (15 og 14,7 Å) end når de er udsat for ren DNAPL (14,4 og 14,7 Å) /Ayril et al., 2013/. Det viser, at affalds-DNAPL har nogenlunde samme virkning på basalafstanden som deres rene udgaver. Det er konstateret, at basalafstanden for henholdsvis lufttørre lerprøver og for de prøver, der udsættes for ren DNAPL, ikke har ændret sig, selv efter 319 dage, og er på samme niveau.

Forsøgene viste dog at Na- montmorillonit i vandmættet tilstand (0,005 M CaSO<sub>4</sub> opløsning) i kontakt med affalds-DNAPL medførte sprækker i Na-montmorilloniten allerede efter 18 dage. Efter 18 dage ses der to toppe i røntgen diffraktogrammet: en for de dele af lagene, hvor der stadig er vand, og en med lavere antal Å, hvor DNAPL er trængt ind i interlayer strukturen. Dette var ikke tilfældet i forsøgene, hvor Ca-montmorillonit i vandmættet tilstand var i kontakt med affalds-DNAPL.

Forsøgene viser, at passiv kontakt med DNAPL over tid kan lede til ændringer i basal-afstanden i Na-montmorillonit, som kan indikere transport af DNAPL ind i interlayer positioner og dermed medvirke til den langsomme tilbagediffusion, som ofte observeres på lerede forurenede lokaliteter.

Aggarwal et al. (2006) undersøgte effekten af Cs<sup>+</sup> og andre almindelige interlayer position kationer som K<sup>+</sup> og Ca<sup>2+</sup> på sorptionen af TCE på smectit-leren saponite. Cs- mættet ler sorberede mest TCE – op til 3500 mg/kg, mens Ca-mættet ler sorberede mindst. Forfatterne antager, at den stærkere sorption af TCE i Cs smectit kan tilskrives den lavere hydreringsenergi og dermed mindre hydrerede radius af Cs<sup>+</sup>, hvilket udvider den laterale leroverflade, som er tilgængelig for sorption.

Undersøgelserne viste også, at TCE-molekylerne er små nok til at kunne indlejres i interlayer positioner.

### 5.3 Sorption af klorerede opløsningsmidler i naturlige morænejorder

Undersøgelser af klorerede opløsningsmidlers sorption i naturlige danske lavpermeable moræneaflejringer er udført af Lu et al. (2011). På en lokalitet på Fyn og to på Sjælland er der udtaget prøver fra borer i både forurenede og ikke forurenede morænejorder. Der er taget prøver fra både den oxiderede zone og fra den reducerede zone. I alt er 7 jordprøver undersøgt ved batch forsøg i laboratoriet. Indholdet af organisk kulstof er bestemt til at være lavt fra 0,02 % til 0,08 %. På lerfraktionen blev der foretaget røntgendiffraction til bestemmelse af lermineralene, der hovedsageligt bestod af kaolinit, illit, smectit og chlorit. Sorptionsforsøgene er udført på afdampede prøver for vinylklorid, cis-DCE, TCE, PCE, CA, 1,1-DCA og 1,1,1-TCA (Lu et al., 2011).

Ved laboratorieforsøg er fordelingskoefficienten  $K_d$  bestemt for jorde fra tre forurenede lokaliteter i Danmark. Lu et al. (2011) fandt, at 70 % af sorptionen af de klorerede opløsningsmidler var sket indenfor et døgn, og at der var etableret en stabil ligevægt indenfor tre dage, hvilket stemmer overens med lignende resultater for hurtig stabilisering af ligevægt i ler- rige materialer, set ved tidligere studier af f.eks. Allen-King et al. (1995).

Sorptionsisotermer for alle komponenter var næsten lineære men passede lidt bedre til Freundlich isotermer over hele koncentrationsintervallet. Af klorethener var PCE det mest sorberende stof med  $K_d$ -værdier på 0,84 – 2,45 l/kg efterfulgt af TCE, ( $K_d = 0,62-0,96$  l/kg), cis-DCE ( $K_d = 0,17-0,82$  l/kg) og VC med  $K_d$  på 0,12-0,36 l/kg. For chlorethenerne var TCA det mest sorberende stof ( $K_d = 0,2-0,45$  l/kg) efterfulgt af DCA ( $K_d = 0,16-0,24$  l/kg) og CA ( $K_d = 0,12-0,18$  l/kg). Dette er i overensstemmelse med stoffernes hydrofobicitet.

De fundne  $K_d$ -værdier for klorerede ethener og ethaner viser højere værdier (større sorptionskapacitet) sammenlignet med de estimerede værdier beregnet med de normalt anvendte empiriske sammenhænge mellem log  $K_d$  og log  $K_{oc}$  /Miljøstyrelsen, 1996/. Den bedre korrelation mellem log  $K_d$  og log  $K_{ow}$  end mellem log  $K_{oc}$  og log  $K_{ow}$  antyder at  $K_d$ 's afhængighed af foc er minimal, når foc er mindre end 0,1 % (Lu et al., 2011). Resultaterne illustrerer, at estimerer af sorption i lerede jorde med foc < 0,1 % for klorerede stoffer og nedbrydningsprodukter baseret på de kendte empiriske ligninger kan underestimere sorptionen.

Matthieu et al. (2013) har undersøgt potentialet for indlejring af TCE i de lermineraler, som findes i akvifermateriale. Der er indsamlet akvifermateriale i Tucson, AZ, og der er anvendt to ofte brugte Montmorillonitter som kontrol/baggrunds materiale. Montmorillonite tilhører smectit-gruppen, som kan svulle op. Interlayer afstanden (d-spacing) blev målt med røntgendiffraction for tre forskellige behandlinger: lufttørret prøve, prøve blandet med syntetisk grundvand og prøve blandet med TCE-mættet syntetisk grundvand. Resultaterne viser, at den målte d-spacing var ~ 26 % større for prøven blandet med TCE-mættet grundvand sammenlignet de andre prøver – både for det naturlige akvifermateriale og for Montmorillonite prøverne. Forfatterne mener, at resultaterne indikerer, at TCE blev indlejret i lermineralerne, og at det kan medvirke til den meget lange elueringshale, som er observeret med dette sediment.



# 6. Opsamling og konklusion

Gennemgangen af litteraturen viser, at der er brugt mange ressourcer på at kortlægge de forskellige jordtyper i Danmark, men ikke særlig mange af undersøgelserne har haft fokus på indholdet af forskellige lermineraller. De undersøgelser, som har inkluderet fordeling på forskellige lermineraller, viser, at generelt er smectit det dominerende lermineral og jo yngre moræneler jo højere indhold af smectit.

Gennem tiden er der udført mange forsøg – især i laboratoriet – med sorption på forskellige lermineraller; både 2:1-lermineraller som smectit, der kan svulle og 1:1-lermineraller som kaolinit, som ikke kan svulle. For 2:1-lerminerallerne kan sorption ske både på overfladen og i interlayer positioner.

Dette litteraturstudie har vist, at der er rigtig mange faktorer, der har indflydelse på sorption af forskellige stoffer på ler. En af de vigtigste faktorer er stoffernes ladning, da de fleste lermineraller er negativt ladede. Dog er der rigtig mange andre faktorer, der også spiller ind, f.eks. hvilke ioner lerminerallerne er mættede med, overfladespænding, kationbytningskapacitet, ionladningen i væsken, pH osv.

Formålet med dette litteraturstudie var at afklare hvilke egenskaber forskellige lermineraller har mht. optagelse og afgivelse af klorerede opløsningsmidler, hvor stor en andel der er sorberet i hhv. interlayer positioner og på overfladen og om der er forskel på hvor stærkt de klorerede stoffer er bundet i hhv. interlayer positioner og på overfladen.

Det har ikke været muligt at finde meget litteratur om sorption af klorerede stoffer på forskellige lermineraller, herunder om sorptionen sker på overfladen eller i interlayer positioner for de svullende lermineraller. Der er fundet enkelte relevante undersøgelser, hvis hovedkonklusioner er gengivet nedenfor.

Forsøg viser, at det er vigtigt at skelne mellem studier af organiske væskers interaktioner med dehydreret (tør) ler og studier med vand-vådt ler (ler som har vand som porevæske, hvilket er tilfældet i næsten alle feltsituationer). Når en organisk fase gennemtrænger en vandmættet ler vil overfladespændinger begrænse flowet af den organiske fase til de største porer i leren. Selvom den organiske fase erstatter vand i midten af porerne, vil der stadig være en film af vand på lerpartiklerne, som medfører at de organiske stoffer skal opløses i vandet for at komme ind i interlayer positioner i lerpartiklerne.

I forbindelse med undersøgelser af lermembraner på f.eks. lossepladser er der udført mange undersøgelser af forskellige lertyper egenskaber herunder gennemtrængning med DNAPL. Det konkluderes, at gennemtrængningen af lere med vandige opløsninger af klorerede opløsningsmidler i koncentrationer under vandopløseligheden ikke har indflydelse på permeabiliteten af ler. DNAPL forøger tilsyneladende heller ikke permeabiliteten af vand-vådt ler. Baseret på laboratoriestudier kan det konkluderes, at eksponering for klorerede opløsningsmidler ikke forventes at forårsage krympning og revner i naturlige leraflejringer og konstruerede lermembraner /Middelton & Cherry, 1996/.

Andre forsøg /Ayril et al., 2013/ viser, at passiv kontakt med DNAPL over tid kan lede til ændringer i basal-afstanden i Na-montmorillonit, som kan indikere transport af DNAPL ind i interlayer

positioner og dermed medvirke til den langsomme tilbagediffusion, som ofte observeres på lerede forurenede lokaliteter. Dette var dog ikke tilfældet for Ca-montmorillonit, som også var undersøgt i forsøgene. Forskellene på resultaterne for de to montmorillonitter er ikke forklaret i artiklen /Ayril et al., 2013/.

Lu et al. (2011) har undersøgt sorptionen af klorerede opløsningsmidler i naturlige danske lavpermeable moræneaflejringer. De fundne  $K_d$ -værdier for klorerede ethener og ethaner viser højere værdier sammenlignet med de estimerede værdier beregnet med de normalt anvendte empiriske sammenhænge. Resultaterne antyder, at  $K_d$ 's afhængighed af  $f_{oc}$  er minimal, når  $f_{oc}$  er mindre end 0,1 %. Resultaterne illustrerer, at estimater af sorption i lerede jorde med  $f_{oc} < 0,1$  % for klorerede stoffer og nedbrydningsprodukter baseret på de kendte empiriske ligninger kan underestimere sorptionen.

Som det fremgår af ovenstående giver litteraturen ikke entydige svar på de i formålet opstillede spørgsmål. Sorption af klorerede opløsningsmidler på lerminerale afhænger af rigtig mange faktorer, og indtil nu har det ikke været muligt at kortlægge de mest betydende faktorer. Dog antyder resultaterne fra litteraturen, at der ikke kan forventes så stor sorption på lerminerale for klorerede opløsningsmidler, som er neutrale, som det kan være tilfældet for andre positiv ladede stoffer som f.eks. nogle pesticider.

Ved litteratursøgningen har det ikke været muligt at finde artikler, der har undersøgt om bakteriers nedbrydning af klorerede opløsningsmidler kun er virksom på forurening sorberet på lerminerale overflade, eller om nedbrydningen også er aktiv på interlayer-positionerede klorerede opløsningsmidler, som også var en del af formålet. Tilsvarende har det heller ikke været muligt at afklare, hvilken betydning temperaturniveauet har ved ISTD (In-Situ Thermal Desorption) i forhold til om de klorerede opløsningsmidler er placeret på lerminerale overflade, eller om de er bundet i lerminerale interne struktur.

# 7. Anbefaling til opfølgende aktiviteter

Da litteraturstudiet ikke har givet et entydigt svar på hvilke faktorer, der er bestemmende for lermineralers evne til at sorbere og fastholde klorerede opløsningsmidler, og om sorption i interlayer positioner for 2:1 lermineraler som smectiter har betydning, foreslår vi, at litteraturstudiet følges op af nogle forsøg i laboratoriet.

Naturlige morænelere vil indeholde meget forskellige mængder ler, og det vil være meget svært at skelne effekten af forskellige mængder ler fra den eventuelle effekt af forskellig lermineralsammensætning. Derfor foreslås det, at forsøgene udføres med kunstige lermineraler bestående af kun et lermineral f.eks. smectit for at kunne vurdere resultaterne fra forsøgene så optimalt som muligt.

Det foreslås, at første runde af forsøg udføres som batch forsøg med forskellige kunstige lere (f.eks. smectit og kaolinit), der tilføres klorerede opløsningsmidler, f.eks. PCE, i forskellige koncentrationer fra de lave koncentrationer, som ofte findes på konkrete forurenede sager (omkring 10 µg/l) til koncentrationer tæt på mætning (omkring 1.700 mg/l). Enkelte forsøg udføres med fri fase.

Efter at batchene har roteret en periode med vand indeholdende PCE, udtages en vandprøve til analyse. Derefter udskiftes vandet i batchene med rent vand, og batchene roteres igen en periode, hvorefter der analyseres på vandet. Analyser af indholdet af PCE i vandet i batchene vil give input til at kunne vurdere, om der er forskel på sorption på overfladen af 1:1 lermineraler og om sorption i interlayer positioner har betydning.

Næste skridt vil være opsætning af nogle kolonneforsøg med udvalgte lere, som gennemstrømmes med grundvand indeholdende forskellige koncentrationer af klorerede opløsningsmidler.

# 8. Referencer

- Adhikari, Kabindra, Bou Kheir, Rania; Greve, Mette Balslev; Bøcher, Peder Klith; Malone, Brendan P.; Minasny, Budiman; McBratney, Alex B.; Greve, Mogens Humlekrog. High-Resolution 3-D Mapping of Soil Texture in Denmark. *Soil Science Society of America. Journal*, Vol. 77, Nr. 3, 2013, s. 860-876.
- Aggarwal, V. Li, H., Boyd, S.A. & Teppen B.J. (2006). Enhanced Sorption of Trichloroethylene by Smectite Clay Exchanged with Cs<sup>+</sup>. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 894-899.
- Allen-King, R. M., Groenevelt, H. & Mackay, D. M. (1995). Analytical method for the sorption of hydrophobic organic pollutants in clay-rich material. *Environ. Sci. Technol.* 29, 148-153.
- Amternes Videncenter for Jordforurening (AVJ), (2001). Håndbog om undersøgelser af chlorede stoffer I jord og grundvand, teknik & administration, nr. 5.
- Ayral, D., M. Otero, M. N. Stoltz & A. H. Demond (2013). Impact of DNAPL contact on the structure of smectitic clay materials. *Water Research*, 45(9), 2701-23.
- Bacher, V., Ernstsén V., Jeppesen, K. G., Kristiansen, H. og Madsen, P. (1986). Flyveaske i tegl. Råstofkontorets genbrugsserie nr. 4, Miljøministeriet. 106 pp.
- Barrer, R., M. & Millington, A. D. (1967). Sorption and Intracrystalline Porosity in Organo-Clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359-372.
- Bjørnslev Nielsen, O. (2015). Personlig kommunikation
- Brigatti, M.F., E. Galan & B. K. G. Theng (2006). *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, Vol. 1, Chapter 2, Elsevier.
- Broholm, M.M, Broholm, K. & Arvin, E. (1999). Sorption of heterocyclic compounds from a complex mixture of coal-tar compounds on natural clayey till. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 201-226.
- Chambon, J.C., Broholm, M.M., Binning, P.J. & Bjerg, P.L. (2010). Modeling multi-component transport and enhanced anaerobic dechlorination processes in a single fracture-clay matrix system. *J. Contam. Hydrol.*, 112, 77-90.
- Clausen, L, Fabricius, I & Madsen L. (2001). Adsorption of Pesticides onto Quartz, Calcite, Kaolinite, and  $\alpha$ -Alumina. *J. Environ. Qual.* 30:846-857.
- Danmarks Statistik. Danmarks vareindførsel- og udførsel 1940, 1945, 1950, 1955, 1959-1998.
- Delle Site, A. (2001). Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 30, no 1, 187-439

- Ditlefsen, C. (1988). Kortlægning af ler til teglproduktion. Råstofkontorets kortlægningsserie nr. 6. Miljøministeriet. 101 pp.
- Emmerich, K., Koeniger, F., Kaden, H. & Thiessen, P. (2015). Microscopic structure and properties of discrete water layer in Na-exchanged montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 448, 24-31.
- Ernstsen, V. (1989). Nitratreduktion i moræneler. Kemiske og lermineralogiske ændringer. Intern rapport nr. 40. Danmarks Geologiske Undersøgelse. 69 s.
- Ernstsen, V. (1998). Clay minerals of clayey subsoils of Weichselian Age in the Zealand-Fuene area, Denmark. *Bull. Geol. Soc. Denmark*. 45, pp. 39-51.
- Ernstsen, V., & Rosenberg, P. (2004). Geologi, geokemi, mineralogi og sorption af pesticider i unge lerholdige sedimenter. i GEUS & DJF (red.: Ernstsen, V.), 2004b: Afprøvning af undersøgelsesmetoder med henblik på etablering af et zoneringskoncept for danske lerjorde: Statusrapport. Koncept for Udpegning af Pesticidfølsomme Arealer, KUPA, Bilag 11, 32 sider.
- Ernstsen, V., P. Gravesen, B. Nielsson, J. Fredericia, W. Brüsck & S. Genders (1990). Transport og omsætning af N og P i Langevad Å's opland. Baggrundsrapport – Databilag. Intern rapport nr. 44. Danmarks Geologiske Undersøgelse. 63 s. + bilag
- Fobian, A. (1966). Studie über Parabraunerden in Dänemark. *Pedologie*. 16, pp. 183-198.
- Géhin, A., Grenéche, J.-M., Tournassat, C., Brendlé, J., Rancourt, D.G. & Charlet, L. (2007). Reversible surface-sorption-induced electron-transfer oxidation of Fe(II) at reactive sites on a synthetic clay mineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007) 863-876.
- GEUS (2001). Teglværker i Danmark. Torsten Holmboe. Rapport 2001/92.
- Graff-Petersen, P. (1958). Lermineralogiske undersøgelser af kvartærbjergartene i Røjle Klint. *Medd. Fra Dansk Geol. Forening. København*. Bd. 13 (1958).
- Graff-Petersen, P. (1961). Lermineralogien i de limniske jura-sedimenter på Bornholm. *Doktordisputats*. 149 pp.
- Gravesen, P. & Rosenberg, P. (2009). Særligt pesticidfølsomme lerområder: Datagrundlag og mulige veje mod zoneringskoncept. Koncept for Udpegning af Pesticidfølsomme Arealer, KUPA. GEUS, Klima- og Energiministeriet, DJF, Videnskabsministeriet, Århus Universitet.
- Gravesen, P., Balling, I. L., Vignoli, G., Klint, K. E. S., Brüsck, W., Nilsson, B., Larsen, C.L., Hjuler, R. & Rosenbloom, A. E. (2014). Vurdering af mulighederne for udpegning af pesticidfølsomme lerområder (SFO-ler) på grundlag af eksisterende data. Udarbejdet for Naturstyrelsen. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse Rapport. 2014/2. GEUS, 302 pp.
- Greve, M. H., Greve, M.B., Bøcher, P. K., Balstrøm, T., Breuning-Madsen, H. & Krogh, L. (2007). Generating a Danish raster-based topsoil property map combining choropleth maps and point information. In: *Geografisk Tidsskrift*, Vol. 107, No. 2, 2007, p. 1-12.

- Hegel, P. (1992). Materialefordelingen i en isstrøm, belyst ved studier af den norske moræne i Danmark og Vestskåne. Dansk geol. Foren. Årsskr. 1990-91, pp. 1-12.
- Heilmann-Clausen, C. (1995). Palæogene aflejringer over Danske kalken. Danmarks geologi fra Kridt til i dag. Pp. 69 - 114, Aarhus Universitet.
- Jørgensen, E. L. (1989). En råstofgeologisk undersøgelse af lerforekomster i Viborg Amt. 45 pp. Viborg Amtskommune.
- Klint, K. E. S., Nilsson, B., Troldborg, L., & Jakobsen, P. R. A (2013). Poly morphological landform approach for hydrogeological applications in heterogeneous glacial sediments. *Hydrogeological Journal*, 21:1247-1264
- Knud Erik Klint, Personlig kommunikation, 2015, GEUS.
- Krohn, C., Kronborg, C., Nielsen, O. B., Knudsen, K. L., Kristensen, P., Larsen N. K. & Sørensen, J. (2005). Boring DGU. Nr.: 16.1022, Brønderslev, Rapport nr. 05NJ-02, Nordjyllands Amt.
- Lu, C., Bjerg, P. L., Zhang, F. & Broholm, M. M. (2011). Sorption of chlorinated solvents and degradation produkts on natural cleyey tills. *Chemosphere*, 83 1467 – 1474.
- Matthieu, D.E., Brusseau, M.L., Johnson G.R., Artiola, J.L, Bowden M.L., & Curry J.E. (2013). Intercalation of Trichloroethylene by Sediment-Associated Clay Minerals. *Chemosphere*; 90(2): 459-463
- Middelton, T.A. & Cherry, J.A. (1996). The effect of chlorinated solvents on the permeability of clay. In: Pankow, J.F., Cherry, J.A. (Eds). *Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLS in Groundwater: History, Behavior, and Remediation*. Waterloo Press, Portland, OR, pp. 313-335.
- Miljøstyrelsen (1996). Kemiskes stoffers opførelse i jord og grundvand: Bind 1. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20.
- Møbjerg, J.P. (1975). Mineralogical composition of a danish soil developed on young morainic material. *Kgl. Vet.- og Landbohøjsk. Årsskr. 1975*. Pp. 91-110.
- Nygaard, E.et al. (2004). Koncept for Udpegning af Pesticidfølsomme Arealer, KUPA. Særligt pesticidfølsomme sandområder: Forudsætninger og metoder for zonerig. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse og Danmarks JordbrugsForskning.
- Pusch, R. Kasbohm, J., Hoang-Minh,T., Knutsson, S. & Nguyen-Thanh (2015). Holmehus clay – A Tertiary smectite clay for potential use for isolation of hazardous waste. *Eng. Geology*, 188, 38-47.
- Rasmussen, E.S. og Larsen, O.H. (1989). Mineralogi og geokemi af det Øvre Miocæne Gram ler. DGU, Serie D. Nr. 7.81 pp.
- Scheffer, F., Blume, H. P., Brümmer, G. W., Horn, R., Schachtschabel, P., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzmar, R., Stahr, K. & Wilke, B., (2010). *Lehrbuch der Bodenkunde*. Scheffer/Schachtschabel. Spectrum Akademisher verlag.

- Scheutz, C., Durant, N. D., Hansen, M. H., & Bjerg, P. L. (2011). Natural and enhanced anaerobic degradation of 1,1,1-trichloroethane and its degradation products in the subsurface--a critical review. *Water Research*, 45(9), 2701–23.
- Shannon, R.D., (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* A32, 751-767.
- Sønderjyllands Amt. (1998). Råstofkortlægning. Rødbrændende lerforekomster. Teknisk Forvaltning. 33 pp.
- Tank, R. W. (1963). Clay mineralogy of some Lower Tertiary (Paleogene) sediments from Denmark. DGU., IV Række, Bind 4, no. 9.
- Tertre, E., Delvill, A., Prêt, D., Hubert, F. & Ferrage, E. (2015). Cation diffusion in the interlayer space of swelling clay minerals – A combined macroscopic and microscopic study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 149, 251-267.
- Weidemeier, T., H., Rifai, H., S., Newel, C., J. & Wilson, J., T. (1999). *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. John Wiley & Sons, Inc.







### **Lermineralers evne til at sorbere og tilbageholde forurenings-komponenter**

Dette litteraturstudie søger at afklare, hvilke egenskaber forskellige lermineraller har med hensyn til optagelse og afgivelse af klorerede opløsningsmidler, hvor stor en andel der sorberer i henholdsvis interlayer position og på overfladen, og om der er forskel på hvor stærkt de klorerede stoffer er bundet i henholdsvis interlayer position og på overfladen.



**Miljø- og  
Fødevareministeriet**  
Miljøstyrelsen

Strandgade 29  
1401 København K  
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

**[www.mst.dk](http://www.mst.dk)**