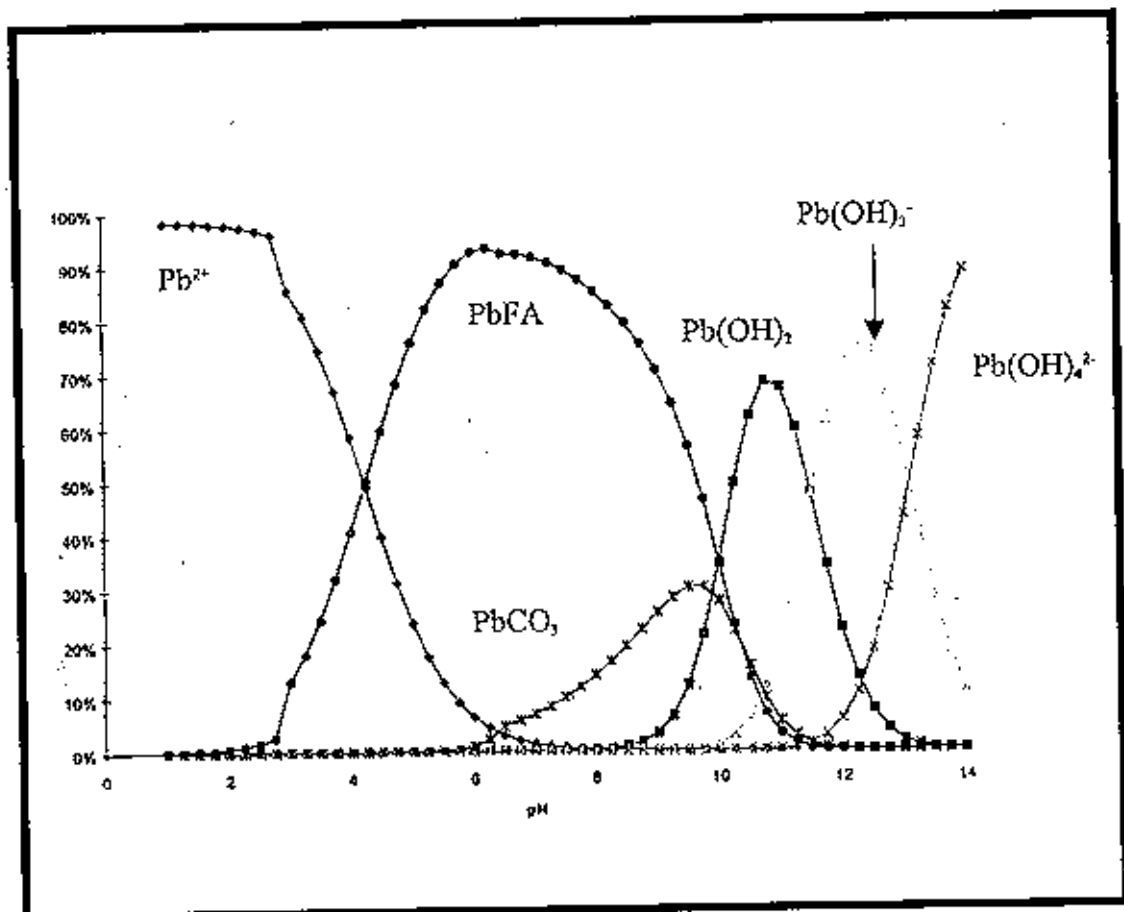


Vätternvårdsförbundet

Bly- Förekomst och fördelning i naturen

en litteratursammanställning



Rapport nr 56 Från Vätternvårdsförbundet

Mattias Bäckström
MTM-centrum, Örebro

Rapport nr 56

Från Vätternvårdsförbundet*

Beställningsadress: Vätternvårdsförbundet
Länsstyrelsen i Jönköping
551 86 Jönköping
tel 036-1570000
Fax 036-167183

ISSN: 1102-3791

Jönköping 1999-09-08

Rapporten har utarbetats av:

Mattias Bäckström
MTM-centrum
Inst. för Teknik och Naturvetenskap
Högskolan i Örebro
701 82 Örebro
Telefon: 019-30 39 65
Telefax: 019-30 34 63

*Rapport 1-29 utgavs av kommittén för Vätterns vattenvård. Kommittén ombildades 1989 till Vätternvårdsförbundet som fortsätter rapportserien fr o m Rapport 30.

Förord

Måns Lindell, Vätternvårdsförbundet

Föreliggande rapport skiljer sig något från de senare som utgivits inom Vätternvårdsförbundets regi då den inte behandlar specifika undersökningar eller redovisar några konkreta resultat. Rapporten är istället en litteratursammanställning över blyets kända egenskaper i naturen. Studien är tänkt att utgöra ett objektiva diskussionsunderlag i den fortsatta debatten om bly i Vättern. Dyliga sakunderlag saknas alltför ofta varför Vätternvårdsförbundet väljer att publicera sammanställningen i sin rapportserie med författarens medgivande i förhoppning att nå en vidare målgrupp.

Författaren till litteraturstudien, Mattias Bäckström, är doktorand på forskningscentrumet Människa-Teknik-Miljö (MTM) vid Örebro Högskola. Hans forskning fokuserar på blyets källor och rörlighet i samhället och är en del av ett större EU-finansierat rörande bl a bly. Då en del kritik har rests mot utskjuten ammunition i Vättern från militär verksamhet har även försvarsmakten delfinansierat experimentella studier berörande hur bly från enskilda projektiler kan lösas ut i vattenfasen och kan, åtminstone teoretiskt, utgöra en källa i Vättern. Vätternvårdsförbundet hoppas återkomma med en senare redovisning över dessa experiment.

Varje år beräknas Vättern tillföras ca 10 ton bly (se rapport 39). Av detta beräknas försvaret bidra med ca 6 ton bly i fast form (kulor etc). I Rapport 39 beräknas grovt att ca 1% av utskjuten ammunition kan gå i lösning till vattenfasen vilket betyder ca 50-60 kg per år. Detta i sin tur motsvarar knappt 1% av den totala tillförseln av bly till Vättern. Övriga betydande källor är vattendragen (17%), dagvatten (11%), gruvavfall (3%). Störst andel har den atmosfäriska depositionen vilken beräknas vara nästan 3 ton bly per år, motsvarande 66% av totaltillförseln. På grund av Vätterns långa omsättningstid beräknas ca 95% av tillförd bly stanna i sjön och anrikas i sedimenten. Detta leder givetvis till konsekvenser för de organismer som har sitt livsutrymme där. Proportioner och källfördelningar är viktiga underlag för att förbättra vattenkvaliteten i Vättern.

Av litteratursammanställning kan man dra slutsatsen att i de förhållande som råder i Vättern vad beträffar pH, organisk halt, jonstyrka mm så är det troligt att bly har låg rörlighet och löslighet. Däremot kan det som tillförs direkt i jonform, t ex via deposition, kan under viss tid vara åtkomligt och därmed skadligt för organismer.

Det är Vätternvårdsförbundets förhoppning att rapporten kan bidra med kunskap för just Vätterns del även om den är generellt skriven. Författaren står själv för sakinnehållet i texten.

BLY

Förekomst och fördelning

Mattias Bäckström
Forskningscentrum Människa-Teknik-Miljö
Örebro Universitet

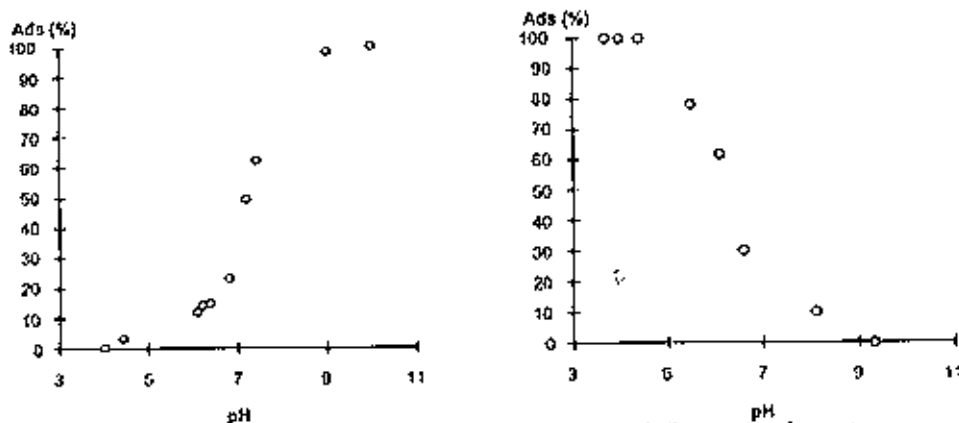
1. Inledning

Vid analys av tungmetaller i Grönlandsis fann man att halten hade ökat under de senaste 200 åren. Den metall som hade ökat mest var bly som hade ökat från 10 pg/g på 1700-talet till 200 pg/g på 1960-talet (Boutron *et al.*, 1995). Halten bly i Grönlandsisen har dock minskat under de senaste 20 åren. Förmodligen beroende på den minskade användningen av bly i bensin.

Att bly är ett stort miljöproblem inser man när det visar sig att det i starkt förorenade områden inte är ovanligt med blykoncentrationer på mellan 20 000 och 30 000 ppm (mg/kg) i de översta jordlagren (Lin, 1996; Mäminen och Tanskanen, 1993; Maskall *et al.*, 1995). Extremvärden på uppåt 160 000 ppm har uppmätts på gamla skjuthanor (Whitehead *et al.*, 1997). Här ska också nämnas som jämförelse att den normala bakgrundskoncentrationen för bly i mark är mellan 5 och 30 ppm (mg/kg) (Arrouays *et al.*, 1996; Howard och Sledzinski, 1996; Maskall *et al.*, 1995; Whitehead *et al.*, 1997). Trots att man under 60- och 70-talen blev medveten om föroreningsproblemen minskade inte utsläppen. Anledningen till detta var att man i början bara såg föroreningsproblemet vid produktionen (punktkällor) och inte vid användandet och återvinningen av produkten (diffusa utsläppskällor) (Eklund, 1995). Mellan 1880 och 1980 står nämligen ammunition och bensin för 31% respektive 28% av den totala blyemissionen (159 300 ton) i Sverige (Bergbäck och Lohm, 1997). Den största delen av blyemissionen hamnar förr eller senare i marken och bottensedimenten. Frågan är nu vad som händer med blyet i marken och i sedimenten. Vilka processer och faktorer påverkar blyet? En del av dessa processer hoppas jag kunna sammanställa här.

2. Adsorption

Naturliga ytor spelar en viktig roll när det gäller tungmetallers rörlighet i marken. Den relativt höga hydrolyskonstanten för bly ($\log K_1=6,1$) (Baes och Mesmer, 1986) har stor betydelse för att bly kommer att adsorbera starkt till olika ytor (Rodda *et al.*, 1993). De flesta menar att över pH 6-7 är nästan allt bly adsorberat till olika naturliga ytor (Amfalk *et al.*, 1996; Yong *et al.*, 1990). Typexempel för adsorptionskurvor för positiva och negativa joner finns i figur 1 (Theis *et al.*, 1988). Försumning minskar adsorptionen och ökar med andra ord rörligheten.



Figur 1: Adsorption av Cd^{2+} (vänster) och ferricyanid (höger) på götit som en funktion av pH. Efter Theis *et al.* (1988).

En av de fasta faser som har studerats är götit (α -FeOOH) (Rodda *et al.*, 1993) och man har funnit att inte bara pH spelar en stor roll för adsorptionen. Det har även visats att temperaturen (Rodda *et al.*, 1993), organiska/oorganiska komplexbildare (Barrow och Cox, 1992; Dürker *et al.*, 1995), jonstyrkan (Spark *et al.*, 1995) och redoxpotentialen påverkar adsorptionen.

Apatit verkar dock vara ett undantag från andra fasta faser när det gäller adsorption eftersom allt bly är adsorberat vid nästan alla pH. Detta tros dock bero på att mineralet går i lösning och blyet faller ut som ett svårslösligt fosfatsalt (Chen *et al.*, 1997; Ma *et al.*, 1994). Se vidare under fasta faser.

3. Bildning av blykomplex

Komplexbildning med organiska föreningar har i naturen en stor betydelse för metaller eftersom det påverkar exempelvis följande (Nimmo och Fones, 1997):

- biologiskt upptag
- biotoxicitet
- adsorption/desorption
- utfällning
- transport
- fördelningen mm

Detta har för bly en särskilt stor betydelse eftersom bly binder väldigt starkt till organiska föreningar (Jaffé och Walters, 1977; Krosshavn *et al.*, 1993; Nimmo och Fones, 1997). Bly binder ungefär lika hårt till organiska föreningar som koppar (Choi *et al.*, 1994). Som en konsekvens av detta föreligger också den största andelen (95%) av blyet i naturen bundet till organiska föreningar (Krosshavn *et al.*, 1993). Att de organiska föreningarna spelar en stor roll för bly visar inte minst Johansson *et al.* (Johansson *et al.*, 1995). De menar när det kommer till transport av tungmetaller är det pH som har störst betydelse för kadmium och zink medan det för koppar och bly är halten av organiska föreningar som är viktigast. Detta visar att blys och koppars starka bindning till organiska föreningar också kommer att påverka deras rörelse i naturen.

Bly binder starkt till organiska föreningar men gör det inte till många oorganiska komplexbildare. De enda anjoner som bildar någorlunda starka komplex med bly är hydroxid-, karbonat- och fosfatjonerna.

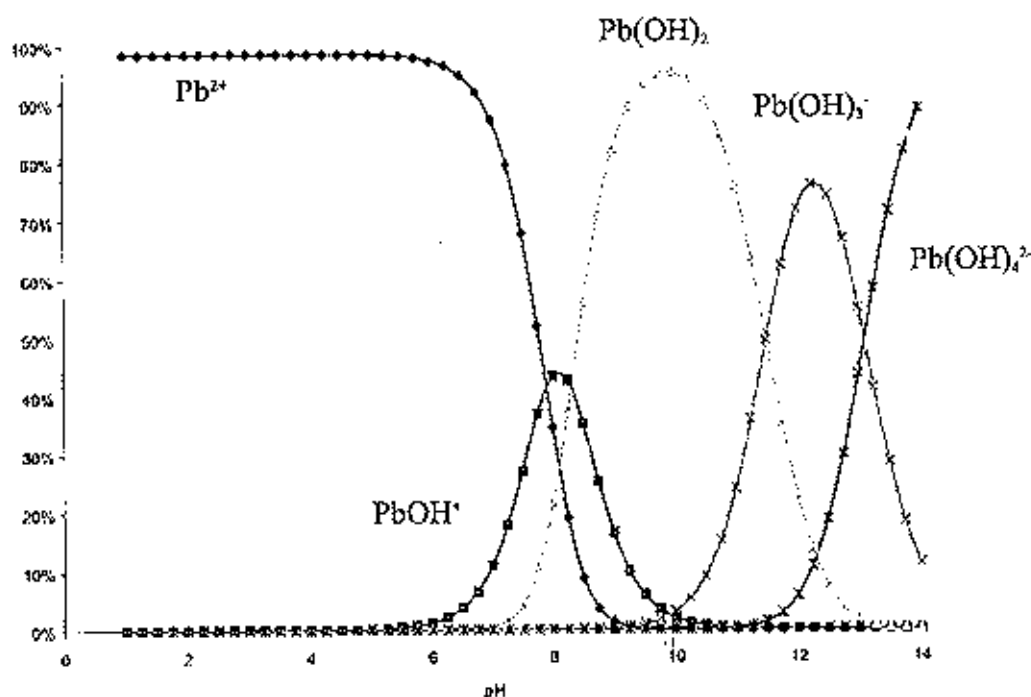
4. Mineralfaser

Även om inte bly bildar så starka oorganiska komplex så bildar bly mycket svårslösliga salter med en del anjoner. De mest svårslösliga salterna bildar bly tillsammans med fosfat och sulfid (Högfeldt, 1983). Även vissa blandsalter är också mycket svårslösliga. Exempel är $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Blandsalter såsom kloropyromorfit, $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$, och fluoropyromorfit bildas när hydroxyapatit, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, löses upp i närvaro av bly (Ma *et al.*, 1995). Dessa mineral är så svårslösliga att i system med mycket fosfat kontrolleras den fria blykoncentrationen av dessa mineral. I naturen är det också mycket vanligt att olika karbonat- och sulfatmineral är löslighetsbegränsande och då främst hydrocerussit ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$), cerussit ($PbCO_3$) och anglesit ($PbSO_4$) (Lin, 1996).

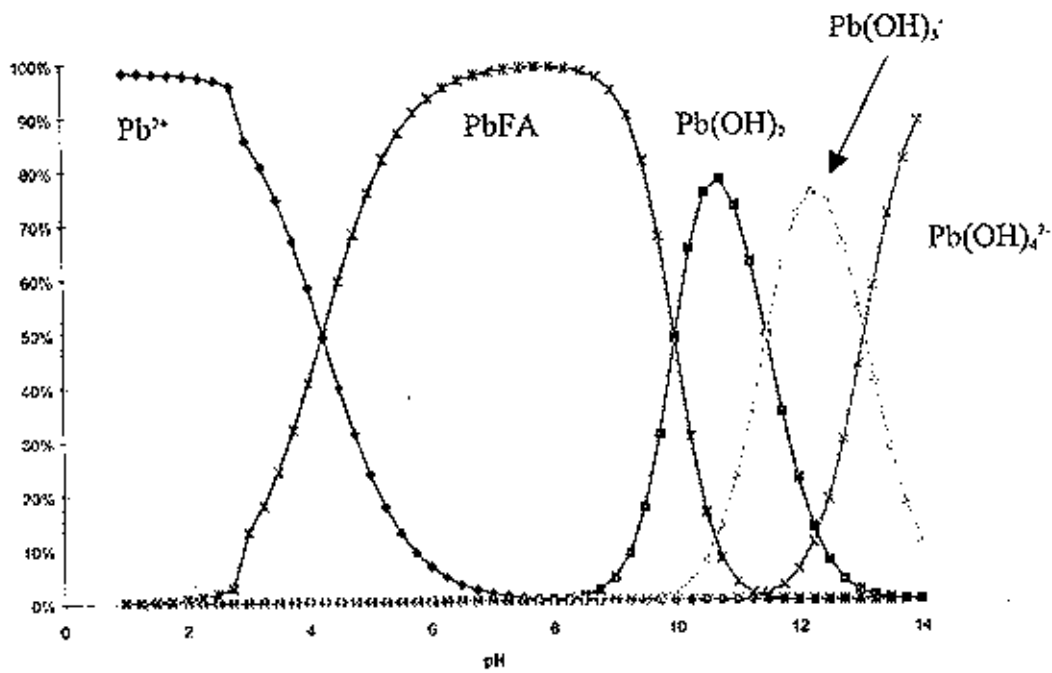
5. Fördelning

Fördelningen (mellan olika kemiska former av exempelvis en metall) påverkas exempelvis av redox, pH, koncentration av ligander och fotoreduktion (Hill, 1997). Många har visat att fördelningen av metallen har mycket stor betydelse för biotillgänglighet (Hill, 1997; Winistörfer, 1995), toxicitet, mobilitet (Hill, 1997; Reddy *et al.*, 1995), bioackumulering och omsättningstid i naturen (Hill, 1997). Metaller som har stor komplexbildningsförmåga har en lägre biotillgänglighet. En del menar också att biotillgängligheten för bly till stor del styrs av pH, humuskoncentrationen och karbonatkoncentrationen (Campbell och Evans, 1987). Förekomsten av neutrala komplex kan öka risken för mobilitet och läckage eftersom de inte adsorberar så starkt till olika ytor (Reddy *et al.*, 1995).

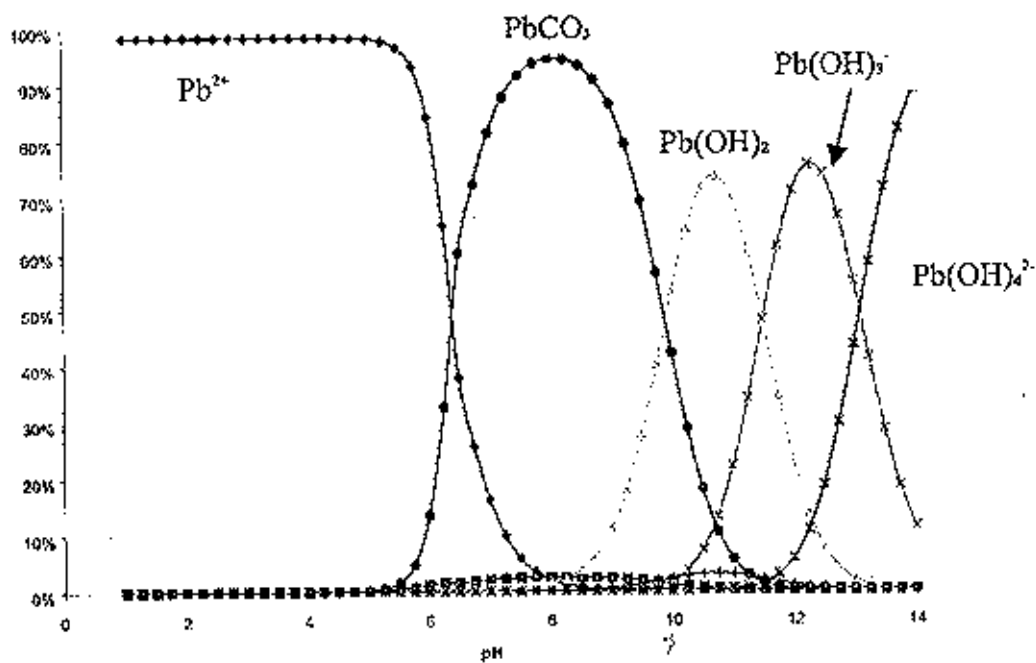
I vattenlösningar har många visat att bly till största delen är bundet till olika organiska föreningar (Asami *et al.*, 1995; Bubb *et al.*, 1991; Campbell och Evans, 1987; Jaffé och Walters, 1977; Martincic *et al.*, 1990; Tarvainen *et al.*, 1997). I figurerna 2-5 kan man se resultatet av de teoretiska beräkningar som visar fördelningen av olika blykomplex både i närvaro och i frånvaro utav karbonat och organiskt material (FA). Totalhalterna för de olika jonerna vid beräkningarna var $[Pb^{2+}] = 10^{-8}$ M (2 ppb), $[FA] = 20$ ppm, $[SO_4^{2-}] = 5$ ppm, $[NO_3^-] = 0,1$ ppm, $[F^-] = 0,1$ ppm och $[Cl^-] = 10$ ppm. Halterna får anses representera naturliga halter i svenska naturvatten. Figur 2 och 3 är beräknade utan karbonat och i figur 4 och 5 är karbonatkoncentrationen uppskattad enligt följande empiriska funktioner $\log [CO_3^{2-}] = 2 \cdot pH - 19,8$ ($pH < 6,5$) och $\log [CO_3^{2-}] = pH - 13,3$ ($pH > 6,5$) (Karlsson, 1987).



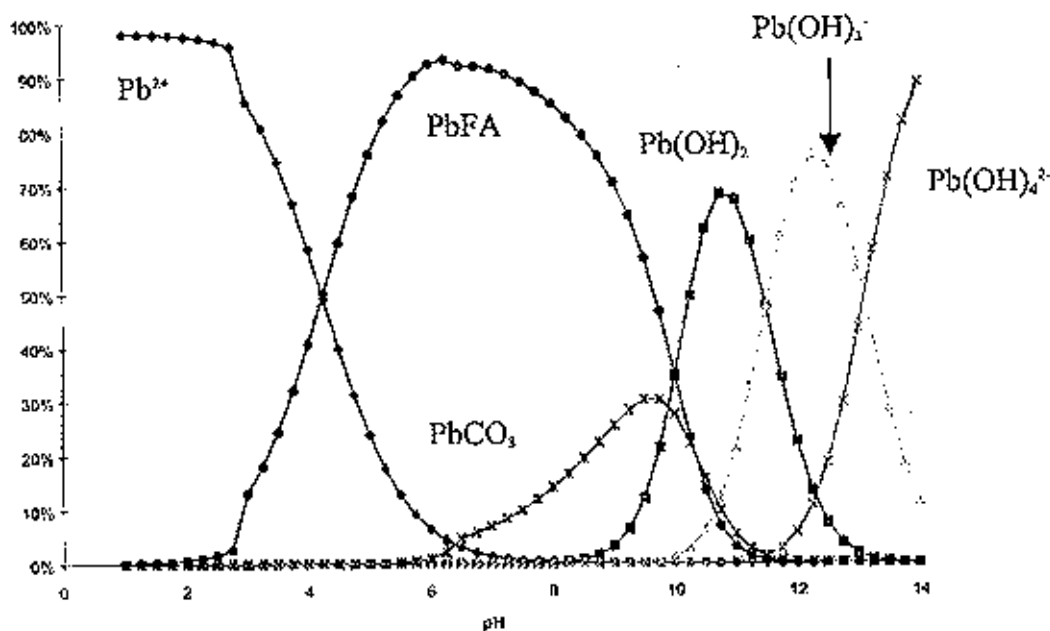
Figur 2: Fördelningen av bly i frånvaro utav koldioxid och fulvosyra



Figur 3: Fördelningen av bly i frånvaro utav koldioxid och i närvaro utav fulvosyra



Figur 4: Fördelningen av bly i jämvikt med atmosfären och i frånvaro utav fulvosyra



Figur 5: Fördelningen av bly i jämvikt med atmosfären och i närvaro utav fulvosyra

I vattenlösningar är de mest förekommande formerna av bly Pb^{2+} , $Pb(OH)_2^0$ och $PbCO_3^0$ beroende på pH och koldioxidtryck (se figur 2 och 4). Finns organiskt material närvarande kommer dock den dominerande formen vid naturligt pH vara den organiska formen ($PbFA$) (se figur 3 och 5). Konsekvensen blir ofta att rörligheten för bly bestäms av rörligheten för det organiska materialet.

När det gäller förekomstformen av bly i sediment och liknande är man tydligen inte lika överens som när det gäller vattenlösningar. De flesta har använt sig av sekventiell lakning i fyra eller fem steg för att studera blyns fördelning i mark och sediment. Det enda man verkar vara överens om är att bly inte är jonbytesbart i sedimenten. Medan Stone och Marsalek (Stone och Marsalek, 1996) menar att bly är starkast förenat med järn- och manganfasen och den organiska fasen menar Clevenger (Clevenger, 1990) att den största andelen är mycket hårt bunden till residualfasen (mycket svårslösliga mineralfaser). Däremot verkar många vara överens om att bly binder mycket starkt till karbonatfasen (Al-Chalabi och Hawker, 1996; Suriya och Branica, 1995; Yarlagadda *et al.*, 1995). Anledningen till dessa skillnader kan vara att sedimenten var olika varandra och att bly binder starkt till de flesta fraktionerna varför det kan vara svårt att rangordna dem.

6. Organiska former

När man studerar bly måste man också ta hänsyn till de organiska formerna som finns. Ursprungligen för de organiska formerna är med största säkerhet till största delen från bilavgaser. Av den totala blyhalten i mark och sediment utgörs så mycket som 5% av de organiska formerna (Hewitt och Rashed, 1991). De former som oftast finns i bensin var olika tetraalkylblyer (exempelvis tetraetylbley och tetrametylbley). Trots att blyet från bilavgaserna släpps ut bara ett par decimeter från markytan verkar det som om de största mängderna går upp i atmosfären och transporteras bort långa sträckor (Lobinski

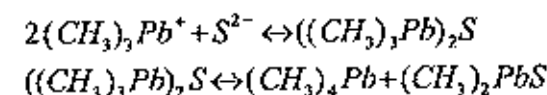
et al., 1994; Rosman *et al.*, 1993). Tarvainen *et al.* (1997) resultat från Finland stödjer också detta. De fann nämligen att koncentrationen av bly var högre i sjöar än i floder helt i motsats till andra metaller. De förklarar detta med att sjöar har större yta mottaglig för atmosfärsdeposition.

Enligt Little och Wiffen (Little och Wiffen, 1977) fann man bara 10% av det uppskattat utsläppta blyet närmare än 30 meter från en motorväg. Ändå menar många (Bubb *et al.*, 1991; Harrison, 1979; Stone och Marsalek, 1996) att den mängd som hamnar på och i närheten av vägen kan bidra avsevärt till den mängd bly som finns i närliggande vattendrag och sediment. Vid hårt regn kan alltså vägarna bli betydande punktutsläpp till den omgivande miljön.

Det mesta av det organiska blyet från avgaser undergår dock fotolytisk nedbrytning i atmosfären och halveringstiden för R_4Pb är mellan 2 och 34 timmar beroende på årstid (Rhue *et al.*, 1992). De laddade formerna R_3Pb^+ och R_2Pb^{2+} har dock längre halveringstid.

I vattenlösning katalyseras nedbrytningen av tetraetylble av Fe^{2+} och Cu^{2+} . Återigen är de laddade formerna stabilare. Ou *et al.* (1994) visar att inom 28 dygn var all tetraetylble i mark nedbruten till jonformerna och koldioxid. De pekar också på skillnaden i halveringstid för tetraetylble i icke-steril respektive steril jord. 2 timmar i icke-steril jord mot 10 timmar i steril jord. Samma sak gäller för trietylble där 15% var nedbruten efter 31 dygn i icke-steril jord medan ingen koldioxid bildades alls i den sterila jorden (Ou *et al.*, 1995). Ou *et al.* (1994; 1995) drar slutsatsen att mineraliseringen av de organiska blyformerna är en process reglerad i viss mån av biologiska mekanismer. Nedbrytningen av tetraalkylble verkar gå över tri- och dialkylerna men ej över monoalkylen då den aldrig har påträffats. Tros vara kemiskt mycket instabil (Ou *et al.*, 1995).

Här ska också nämnas att tetrametylble kan bildas genom disproportion av trimetylble i reducerande sediment enligt följande formler (Gadd, 1993a):



Trialkylblyerna adsorberas ej till götit mellan pH 5 och 10 medan dialkylerna gör det vilket gör att trialkylernas mobilitet i mark kommer att vara högre än för dialkylerna (Rhue *et al.*, 1992). Trots att den totala mängden av organiskt bly inte är så högt i mark och vatten kan det spela en mycket stor roll för blyns rörlighet eftersom organiskt bly har egenskaper som är mer lika organiska föreningar än metaller. Kan med andra ord finnas en risk för kortslutande mekanismer som mobiliserar bly i mark och sediment under rätt kemiska förhållanden.

7. Mikrobiell påverkan

Mikroorganismer kan påverka exempelvis fördelningen och rörligheten genom (Whitfield och Turner, 1986):

- produktion av partikulära faser
- utsläpp av organiskt material
- kontroll av redoxprocesser
- påverkan av pH

Man har också visat att mikroorganismer genom produktion av organiska föreningar (exempelvis oxalsyra och citronsyra) ökar tungmetallers mobilitet i marken (Chanmugathas och Bollag, 1987; Chen *et al.*, 1995). Chen *et al.* (1995) menar också

att rörligheten blir olika beroende på vilken bakterie som har producerat den organiska polymeren.

Mikroorganismerna kan också aktivt uppta eller adsorbära metaller till sin yta (Krantz-Rülcker, 1993; Ledin, 1994). Krosshavn *et al.* (1993) menar dock att svampar eller andra mikroorganismer inte binder någon stor andel av den totala metallmängden i jorden. Här menar dock Ledin *et al.* (Ledin *et al.*, 1996) att mikroorganismer adsorberar stora mängder metall i förhållande till sin egen vikt vid speciellt låga pH. Detta kan kanske kompensera för ytors låga adsorption vid låga pH.

Att mikroorganismer har något att göra med nedbrytningen av organiskt bly verkar vara ganska klarlagt (Ou *et al.*, 1995; Ou *et al.*, 1994).

Huruvida mikroorganismer istället skulle metyltera bly är betydligt mer omtvistat. Många menar att bly kan mikrobiellt metyleras (Benjamin och Honeyman, 1992; Gadd, 1993a; Teissedre *et al.*, 1994; Whitfield och Turner, 1986). De menar att biometylering är ett sätt för mikroorganismerna att detoxifiera giftiga metaller och på så sätt skydda sig själva (Benjamin och Honeyman, 1992; Gadd, 1993a). Detta fungerar eftersom metyleringen påverkar flyktighet, löslighet, giftighet och mobilitet med mera (Gadd, 1993b). Detta skulle innebära att oorganiskt bly skulle kunna återföras till den naturliga biogeokemiska cykeln för bly som organiskt bly (Gadd, 1993b). Gadd (Gadd, 1993b) menar att ett exempel på en naturlig biometylerare är metylkobalmin (vitamin B₁₂-derivat). En del är dock fortfarande tveksamma till att det finns naturliga metylerare i naturen (Lobinski, 1995). De flesta undersökningarna visar dock på att det troligen finns biometylerande mikroorganismer men inga 100%-iga bevis finns (Gadd, 1993b).

Vissa mikroorganismer har också förmågan att lösa upp mycket svårslösliga blymineraler genom bildandet av organiska former. Blys rörlighet kan därmed ökas betydligt.

8. Redox

Metalliskt bly oxideras mycket lätt när inte någon passiverande substans är närvarande. En sådan substans är exempelvis karbonat vilket gör att bly i kontakt med atmosfärens koldioxid kommer att få en svårslöslig passiverande karbonatyta på sig vilket gör att omvandlingen från metalliskt bly till mer rörliga metalljoner kommer att ta mycket längre tid. Sjunker pH under 5 kommer dock korrosionshastigheten att öka igen (Pourbaix *et al.*, 1974). Korrosion av bly i närvaro utav vatten och atmosfären sker genom successiv upplösning och rekristallisation (Graedel, 1994). Graedel (1994) menar att korrosion av bly i kontakt med atmosfären sker med en takt av 0,1-2 µm/år. Bly i ammunition i marken på gamla skjuthanor omvandlas till sekundärmineral i en takt av ungefär 5-10% på 20 år (Lin, 1996; Lin *et al.*, 1995). Innehåller marken också mycket humus omvandlas istället ungefär 15% under samma period (Lin *et al.*, 1995). Uppskattningsvis kommer allt bly vara omvandlat till sekundärmineral inom 100-300 år (Jørgensen och Willems, 1987b; Lin, 1996). De sekundärmineral som främst bildas är hydrocerussit (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂), anglesit (PbSO₄), massicot (PbO) och cerussit (PbCO₃) (Graedel, 1994; Lin, 1996; Lin *et al.*, 1995). Lin (1996) har genom XRD-studier visat att hydrocerussit är det klart vanligast (75-80%) förekommande sekundärmineralet när exempelvis ammunition i marken korroderar.

Indirekt påverkas bly också genom exempelvis oxidation av sulfider som ger lågt pH och hög koncentration av sulfat (Reddy *et al.*, 1995). Detta kommer påverka rörligheten genom att adsorptionen minskar, men samtidigt ökar utfällningen av blyulfat. Chuan *et al.* (Chuan *et al.*, 1996) menar att rörligheten ökar vid reducerande förhållande eftersom en del av Fe- och Mn-faserna går i lösning vilket gör att adsorptionen av bly minskar.

9. Transport

Rörligheten för bly i olika marksystem påverkas av en rad olika faktorer (Gäbler, 1997; Jurinak och Tanji, 1993) där de flesta har beskrivits ovan:

- redox
- pH
- lermineralinnehåll
- organiskt material
- vatteninnehåll
- utfällning
- jonbyte
- adsorption/desorption
- komplexbildning
- metallorganiska föreningar
- mikroorganismer

När det gäller transport av olika metaller i mark och vatten måste man också tänka på förekomsten av organiska och oorganiska kolloider (McCarthy och Zachara, 1989). Man har sett att kolloider kan röra sig långa sträckor med grundvattnet och kan ta med sig olika ämnen. Wang och Benoit (Wang och Benoit, 1996) visade att 50% av blyet i översta lagret i en skogsmark var bundet till kolloider.

När det gäller metalliskt bly i naturen har det visats att det till stor del omvandlas till hydrocerussit (Lin, 1996). Vid jämvikt kommer detta mineral i många fall styra den fria koncentrationen av bly som därmed kommer hamna någonstans mellan 2 och 2000 ppb. Detta kommer med andra ord medföra att blyet inte blir så benäget att röra på sig i marken. Detta är också i överensstämmelse med Maskall *et al.* (1995) resultat som visar att endast en liten del av blyet verkar vara i en lättroblig form.

För att kunna studera hur bly rör sig i mark under långa perioder har man studerat jord under kyrktak av bly (Hawkins *et al.*, 1995; Jörgensen och Willems, 1987a), vid skjutbanor (Jörgensen och Willems, 1987b; Lin, 1996; Lin *et al.*, 1995; Mäminen och Tanskanen, 1993; Mellor och McCartney, 1994; Murray *et al.*, 1997) vid gamla nedlagda smältverk (Arrouays *et al.*, 1996; Maskall *et al.*, 1995; Whitehead *et al.*, 1997) och platser där man använt bekämpningsmedel med bly (Peryea och Creger, 1994). I dessa verkliga miljöer som i ett fall är 800 år gammalt (kyrktaket) fann man att blyet inte ofta hade trängt längre ner än ungefär 50 centimeter. Innehöll marken mycket sand hade blyet trängt något längre ner (Hawkins *et al.*, 1995). Maskall *et al.* (1995) fann att i lera var migrationshastigheten mellan 0,13 och 0,25 cm/år. Whitehead *et al.* (1997) fann att hastigheten i sandsten var ungefär 0,1 cm/år. Bly migrerar och diffunderar med andra ord genom mark och lera med mycket låg hastighet.

10. Slutsatser

- Bly adsorberar starkt till naturliga ytor där apatit är ett extrempall. Detta minskar rörligheten i naturliga vatten.
- Bly binder starkt till naturligt organiskt material.
- Ett flertal mycket svårösliga mineral finns som kan kontrollera blyets fria halt i naturen. Exempel är blyulfat (anglesit), blykarbonater (cerussit och hydrocerussit), blyulfid (galena) och blyfosfater (pyromorfiter).
- Bly bildar organiska former (både biotiskt och abiotiskt) som påverkar rörligheten.
- Mikroorganismer kan både minska och öka blyets rörlighet i naturen. Processer som minskar rörligheten kan vara adsorption eller förändringar i

den kemiska miljön. Processer som ökar rörligheten kan vara produktion av organiska syror eller förändring av redoxpotentialen.

- Blys affinitet för ytor och organiskt material gör att rörligheten i mark och sediment kommer att styras av dessa faktorer. Bly har mycket liten rörlighet i mark och sediment om inte rörliga kolloider finns närvarande eller det finns en hög andel rörligt organiskt material som bly kan binda till.

11. Referenser

- Al-Chalabi, A.S. och Hawker, D., (1996). Retention and exchange behaviour of vehicular lead in street dusts from major roads. *The Science of the Total Environment*, 187: 105-119.
- Arnfalk, P., Wasay, S.A. och Tokunaga, S., (1996). A comparative study of Cd, Cr(III), Cr(IV), Hg and Pb uptake by minerals and soil materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 87: 131-148.
- Arrouays, D., Mench, M., Amans, V. och Gomez, A., (1996). Short-range variability of fallout Pb in a contaminated soil. *Canadian Journal of Soil Science*, 76(1): 73-81.
- Asami, T., Kubota, M. och Orikasa, K., (1995). Distribution of different fractions of cadmium, zinc, lead and copper in unpolluted and polluted soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 83: 187-194.
- Baes, C.F. och Mesmer, R.E., (1986). *The hydrolysis of cations*. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
- Barrow, N.J. och Cox, V.C., (1992). The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption. I. By goethite. *Journal of Soil Science*, 43: 295-304.
- Benjamin, M.M. och Honeyman, B.D., (1992). Trace metals. In: S.S. Butcher, R.J. Charlson, G.H. Orians och G.V. Wolfe (Editors), *Global Biogeochemical Cycles*. Academic Press, London.
- Bergbäck, B. och Lohm, U., (1997). Metals in society. In: D. Brune, D.V. Chapman, M.D. Gwynne och J.M. Pacyna (Editors), *The global environment*. Wiley.
- Boutron, C.F., Candelone, J.P. och Hong, S., (1995). Greenland snow and ice cores: Unique archives of large-scale pollution of the troposphere of the Northern Hemisphere by lead and other heavy metals. *The Science of the Total Environment*, 160/161: 233-241.
- Bubb, J., Rudd, T. och Lester, J.N., (1991). Distribution of heavy metals in the river Yare and its associated broads. III. Lead and zinc. *The Science of the Total Environment*, 102: 189-208.
- Campbell, J.H. och Evans, R.D., (1987). Inorganic and organic ligand binding of lead and cadmium and resultant implications for bioavailability. *The Science of the Total Environment*, 62: 219-227.
- Chanmugathas, P. och Bollag, J.M., (1987). Microbial mobilization of cadmium in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Journal of Environmental Quality*, 16(2): 161-167.
- Chen, J.H., Lion, L.W., Ghiorse, W.C. och Shuler, M.L., (1995). Mobilization of adsorbed cadmium and lead in aquifer material by bacterial extracellular polymers. *Water Research*, 29(2): 421-430.
- Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L. och Peurrang, L.M., (1997). Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environmental Science & Technology*, 31(3): 624-631.
- Choi, S.Y., Moon, H., Jun, S. och Chung, K.H., (1994). Comparison of the stability constants of Cd(II)-, Cu(II)-, and Pb(II)-humate complexes. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 15(7): 581-584.
- Chuan, M.C., Shu, G.Y. och Liu, J.C., (1996). Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. *Water, Air, and Soil Pollution*, 90: 543-556.
- Clevenger, T.E., (1990). Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining waste. *Water, Air, and Soil Pollution*, 50: 241-254.
- Düker, A., Ledin, A., Karlsson, S. och Allard, B., (1995). Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si, Al and Fe in the presence of a fulvic acid. *Applied Geochemistry*, 10: 197-205.

- Eklund, M., (1995). Reconstructions of historical metal emissions and their dispersion in the environment. *Ph.D. Thesis, Studies in Arts and Science, 127, Linköping, Sweden.*
- Ephraim, J.H., Lead binding by Armadale horizon Bh fulvic acid - A comprehensive description. (*in manuscript*).
- Gadd, G.M., (1993a). Microbial formation and transformation of organometallic and organometalloid compounds. *PEMS Microbiology Reviews, 11: 297-316.*
- Gadd, G.M., (1993b). Tansley review no. 47. Interactions of fungi with toxic metals. *The New Phytologist, 124(1): 25-60.*
- Graedel, T.E., (1994). Chemical mechanisms for the atmospheric corrosion of lead. *Journal of Electrochemical Society, 141(4): 922-927.*
- Gäbler, H.E., (1997). Mobility of heavy metals as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. *Journal of Geochemical Exploration, 58: 185-194.*
- Harrison, R.M., (1979). Toxic metals in street and household dusts. *The Science of the Total Environment, 11: 89-97.*
- Hawkins, J.L., Sheppard, M.I. och Jörgensen, S.S., (1995). Predicting soil lead migration: How can ancient church roofs help? *The Science of the Total Environment, 166: 43-53.*
- Hewitt, C.N. och Rashed, M.B., (1991). The deposition of selected pollutants adjacent to a major rural highway. *Atmospheric Environment, 25A(3): 979-983.*
- Hill, S.J., (1997). Speciation of trace metals in the environment. *Chemical Society Reviews, 26(4): 291-298.*
- Howard, J.L. och Sledzinski, G., (1996). Geochemical behavior of lead in an alfisol and an ultisol at high levels of contamination. *Journal of Soil Contamination, 5(1): 61-81.*
- Högfeldt, E., (1983). *Stability constants of metal-ion complexes - Part A: Inorganic ligands.* IUPAC Chemical Data Series, 21. Pergamon Press, Oxford.
- Jaffé, D. och Walters, J.K., (1977). Interstitial trace metal concentrations in some sediments from the lumber estuary. *The Science of the Total Environment, 7: 1-15.*
- Johansson, K., Bringmark, E., Lindevall, L. och Wilander, A., (1995). Effects of acidification on the concentrations of heavy metals in running waters in Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution, 85: 779-784.*
- Jurinak, J.J. och Tanji, K.K., (1993). Geochemical factors affecting trace element mobility. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 119(5): 848-867.*
- Jörgensen, S.S. och Willems, M., (1987a). The fate of lead in soils: Lead originating from roofs of ancient churches. *Ambio, 16(1): 16-19.*
- Jörgensen, S.S. och Willems, M., (1987b). The fate of lead in soils: The transformation of lead pellets in shooting-range soils. *Ambio, 16(1): 11-15.*
- Karlsson, S., (1987). Influence of hydrochemical parameters on the mobility and redistribution of metals from a mine waste deposit. *Ph.D. Thesis, Studies in Arts and Science, 10, Linköping, Sweden.*
- Krantz-Rülcker, C., (1993). Effects of fungi on the distribution of metals in soil system. *Ph.D. Thesis, Studies in Arts and Science, 96, Linköping, Sweden.*

- Krosshavn, M., Steinnes, E. och Varskog, P., (1993). Binding of Cd, Cu, Pb and Zn in soil organic matter with different vegetational background. *Water, Air, and Soil Pollution*, 71: 185-193.
- Ledin, M., (1994). Metal accumulation by microorganisms - Characteristics and implications for soil systems. *Ph.D. Thesis, Studies in Arts and Science, 111, Linköping, Sweden.*
- Ledin, M., Krantz-Rülcker, C. och Allard, B., (1996). Zn, Cd and Hg accumulation by microorganisms, organic and inorganic soil components in multi-compartment systems. *Soil Biology & Biochemistry*, 28(6): 791-799.
- Lin, Z., (1996). Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Örebro county, Sweden. *Environmental Geology*, 27(4): 370-375.
- Lin, Z., Comet, B., Qvarfort, U. och Herbert, R., (1995). The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden. *Environmental Pollution*, 89(3): 303-309.
- Little, P. och Wiffen, R.D., (1977). Emission and deposition of petrol engine exhaust Pb. I. Deposition of exhaust Pb to plant and soil surfaces. *Atmospheric Environment*, 11: 437-447.
- Lobinski, R., (1995). Organolead compounds in archives of environmental pollution. *Analyst*, 120: 615-621.
- Lobinski, R., Boutron, C.F., Candelone, J.-P., Hong, S., Szpunar-Lobinska, J. och Adams, F.C., (1994). Recent century snow core record of organolead pollution in Greenland. *Environmental Science & Technology*, 28(8): 1467-1471.
- Lövgren, L. och Sjöberg, S., (1996). Hydrokemiska processer i gravavfallsupplag och recipienter - Tungmetallspeciering och sorptions- och sedimentationsprocesser. *AFR-Report 103, Naturvårdsverket.*
- Ma, Q.Y., Logan, T.J. och Traina, S.J., (1995). Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. *Environmental Science & Technology*, 29(4): 1118-1126.
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J. och Ryan, J.A., (1994). Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology*, 28(7): 1219-1228.
- Manninen, S. och Tanskanen, N., (1993). Transfer of lead from shotgun pellets to humus and three plant species in a Finnish shooting range. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 24(3): 410-414.
- Martincic, D., Kwokal, Z. och Branica, M., (1990). Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments. I. The Limski Kanal (North Adriatic Sea). *The Science of the Total Environment*, 95: 201-215.
- Maskall, J., Whitehead, K. och Thornton, I., (1995). Heavy metal migration in soils and rocks at historical smelting sites. *Environmental Geochemistry and Health*, 17(3): 127-138.
- McBride, M., Sauvé, S. och Hendershot, W., (1997). Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, 48(2): 337-346.
- McCarthy, J.F. och Zachara, J.M., (1989). Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science & Technology*, 23(5): 496-502.
- Mellor, A. och McCartney, C., (1994). The effects of lead shot deposition on soils and crops at a clay pigeon shooting site in northern England. *Soil Use and Management*, 10: 124-129.
- Murray, K., Bazzi, A., Carter, C., Ehlert, A., Harris, A., Kopec, M., Richardson, J. och Sokol, H., (1997). Distribution and mobility of lead in soils at an outdoor shooting range. *Journal of Soil Contamination*, 6(1): 79-93.

- Nimmo, M. och Fones, G.R., (1997). The potential pool of Co, Ni, Cu, Pb and Cd organic complexing ligands in coastal and urban rain waters. *Atmospheric Environment*, 31(5): 693-702.
- Ou, L.T., Jing, W. och Thomas, J.E., (1995). Biological and chemical degradation of ionic ethyllead compounds in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(4): 545-551.
- Ou, L.T., Thomas, J.E. och Jing, W., (1994). Biological and chemical degradation of tetraethyllead in soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 52: 238-245.
- Peryea, F.J. och Creger, T.L., (1994). Vertical distribution of lead and arsenic in soils contaminated with lead arsenate pesticide residues. *Water, Air, and Soil Pollution*, 78: 297-306.
- Pourbaix, M., De Zmihov, N., VanLeugenhaghe, C. och Van Rysselberghe, P., (1974). Lead. In: M. Pourbaix (Editor), *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA.
- Reddy, K.J., Wang, L. och Gloss, S.P., (1995). Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. *Plant and Soil*, 171(1): 53-58.
- Rhac, R.D., Mansell, R.S., Ou, L.-T., Cox, R., Tang, S.R. och Ouyang, Y., (1992). The fate and behavior of lead alkyls in the environment: A review. *Critical Reviews in Environmental Control*, 22(3/4): 169-193.
- Rodda, D.P., Johnson, B.B. och Wells, B.D., (1993). The effect of temperature and pH on the adsorption of copper(II), lead(II) and zinc(II) onto goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 161: 57-62.
- Rosman, K.J.R., Chisholm, W., Boutron, C.F., Candelone, J.P. och Görlach, U., (1993). Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 362: 333-335.
- Spark, K.M., Johnson, B.B. och Wells, J.D., (1995). Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *European Journal of Soil Science*, 46: 621-631.
- Stone, M. och Marsalek, J., (1996). Trace metal composition and speciation in street sediment: Sault Ste. Marie, Canada. *Water, Air, and Soil Pollution*, 87: 149-169.
- Suriya, B. och Branica, M., (1995). Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction. *The Science of the Total Environment*, 170: 101-118.
- Tarvainen, T., Lahermo, P. och Mannio, J., (1997). Sources of trace metals in streams and headwater lakes in Finland. *Water, Air, and Soil Pollution*, 94: 1-32.
- Teissedre, P.L., Lobinski, R., Cabanis, M.T., Szpunar-Lobinska, J., Cabanis, J.C. och Adams, F.C., (1994). On the origin of organolead compounds in wine. *The Science of the Total Environment*, 153: 247-252.
- Theis, T.L., Iyer, R. och Kaul, L.W., (1988). Kinetic studies of cadmium and ferricyanide adsorption on goethite. *Environmental Science & Technology*, 22(9): 1013-1017.
- Wang, E.X. och Benoit, G., (1996). Mechanisms controlling the mobility of lead in the spodosols of a northern hardwood forest ecosystem. *Environmental Science & Technology*, 30(7): 2211-2219.
- Whitehead, K., Ramsey, M.H., Maskall, J., Thornton, I. och Bacon, J.R., (1997). Determination of the extent of anthropogenic Pb migration through fractured sandstone using Pb isotope tracing. *Applied Geochemistry*, 12: 75-81.
- Whitfield, M. och Turner, D.R., (1986). Chemical speciation in tropical waters - A cautionary tale. *The Science of the Total Environment*, 58: 9-35.

- Wnistörfer, D., (1995). Speciation of heavy metals in extracted soil solutions by a cation exchange batch equilibrium method. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26(7-8): 1073-1093.
- Yarlagadda, P.S., Matsumoto, M.R., VanBenschoten, J.E. och Kathuria, A., (1995). Characteristics of heavy metals in contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering*, 121(4): 276-286.
- Yong, R., Warkentin, B.P., Phadungchewit, Y. och Galvez, R., (1990). Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 53: 53-67.