

Ulf Qvarfort, Annica Waleij

Bly -

Förekomst och miljöeffekter till följd av militära  
och andra vapenrelaterade aktiviteter



Ulf Qvarfort, Annica Waleij

Bly –

Förekomst och miljöeffekter till följd av militära  
och andra vapenrelaterade aktiviteter

<b>Utgivare</b> Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI NBC Skydd 901 82 Umeå	<b>Rapportnummer, ISRN</b> FOI-R--1178--SE	<b>Klassificering</b> Underlagsrapport
	<b>Forskningsområde</b> 3. Skydd mot massförstörelsevapen	
	<b>Månad, år</b> Februari 2004	<b>Projektnummer</b> E4813
	<b>Verksamhetsgren</b> 3. Forskning, kompetens och resursutveckling för det civila försvaret och övrig verksamhet	
	<b>Delområde</b> 35. Miljöfrågor	
<b>Författare/redaktör</b> Ulf Qvarfort Annica Waleij	<b>Projektledare</b> Jan Sjöström	
	<b>Godkänd av</b>	
	<b>Uppdragsgivare/kundbeteckning</b> Försvarsmakten	
	<b>Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig</b>	
<b>Rapportens titel</b> Bly - Förekomst och miljöeffekter till följd av militära och andra vapenrelaterade aktiviteter		
<b>Sammanfattning (högst 200 ord)</b> <p>Bly (Pb) är en tungmetall som har sitt ursprung främst från mineralet blyglans. Bland de viktigare tillskotten av bly till miljön kan nämnas gruvhantering, smältning, deponering av blyhaltigt avfall samt batterier. Hantering och användning av bly inom Försvarsmakten är också en annan viktig källa liksom det civila skyttet. Tidigare förekom bly även som en komponent i bensin.</p> <p>Syftet med föreliggande rapport har varit att göra en kunskapssammanställning över de olika studier som genomförts inom skytteområdet ur olika aspekter, som korrosion, löslighet och vidare transport av bly till miljön. Bakgrunden till föreliggande sammanställning är också att regeringen har beslutat om ändringar i lagstiftningen med avsikt att minska tillflödet av bly till naturen. Rapporten kan användas som ett underlag i miljöfrågor både för den militära och civila skytteverksamheten.</p>		
<b>Nyckelord</b> Bly, korrosion, löslighet, transport, miljön, skytteverksamhet		
<b>Övriga bibliografiska uppgifter</b>	<b>Språk</b> Svenska	
<b>ISSN</b> 1650-1942	<b>Antal sidor:</b> 32 s.	
<b>Distribution enligt missiv</b>	<b>Pris:</b> Enligt prislista	

<b>Issuing organization</b> FOI – Swedish Defence Research Agency NBC Defence SE-901 82 Umeå	<b>Report number, ISRN</b> FOI-R--1178--SE	<b>Report type</b> Base data report
	<b>Programme Areas</b> 3. Protection against Weapons of Mass Destruction	
	<b>Month year</b> February 2004	<b>Project no.</b> E4813
	<b>General Research Areas</b> 3. Research and development of knowledge and resources for the civilian defence and other purposes	
	<b>Subcategories</b> 35 Environmental Studies	
<b>Author/s (editor/s)</b> Ulf Qvarfort Annica Waleij	<b>Project manager</b> Jan Sjöström	
	<b>Approved by</b>	
	<b>Sponsoring agency</b> The Swedish Armed Forces	
	<b>Scientifically and technically responsible</b>	
<b>Report title (In translation)</b> Lead- presence and environmental effects as a consequence of military and other weapon-related activities.		
<b>Abstract (not more than 200 words)</b> <p>Lead is a heavy metal mainly originating from the galena mineral. Mining, smelting, deposits of plumbiferous waste as well as batteries are the most significant contributions of lead to the environment. There are yet other sources namely the handling and usage of lead within the Swedish Armed Forces and civilian shooting, not forgetting the lead previously added to petrol.</p> <p>The aim of the present report has been that of bringing together- and covering- different aspects of the results from various studies on shooting with respect to corrosion, solvability and the subsequent transport of lead to the environment. The reason for the present report lies in the Swedish Government having made amendments to the legislation, with the intention to decrease the flow of lead to the environment. The report can form the basis of environmental issues assessments regarding both the military and civilian shooting.</p>		
<b>Keywords</b> Lead, corrosion, solvability, transport, environment, shooting		
<b>Further bibliographic information</b>	<b>Language</b> Swedish	
<b>ISSN</b> 1650-1942	<b>Pages</b> 32 p.	
	<b>Price acc. to pricelist</b>	



## INNEHÅLLSFÖRTECKNING

<b>1. Bakgrund .....</b>	<b>6</b>
<b>2. Syfte och problemställning .....</b>	<b>7</b>
<b>3. Blyets förekomst och transport i naturen .....</b>	<b>9</b>
3.1 Speciering av bly i jord .....	10
3.2 Korrosionsprocesser i jord .....	11
3.2.1 <i>Organisk halt i jord</i> .....	16
3.2.2 <i>Katjonutbyteskapacitet</i> .....	17
3.2.3 <i>Vattenhalt</i> .....	17
3.2.4 <i>Temperatur</i> .....	17
3.2.5 <i>Marklösningens sammansättning</i> .....	17
3.2.6 <i>Markens textur</i> .....	17
3.2.7 <i>Mängden kulor</i> .....	18
3.2.8 <i>Kulornas sammansättning</i> .....	18
3.2.9 <i>Andra faktorer</i> .....	18
3.3 Jämförelse mellan mobiliteten av bly och andra metaller i en markprofil .....	18
3.4 Blykoncentrationer i floder, bäckar och grundvattnet .....	20
<b>4 Slutsatser .....</b>	<b>21</b>
<b>5 Referenser .....</b>	<b>24</b>

## 1. Bakgrund

Bly (Pb) förekommer allmänt i miljön, i luft, mark och vatten. Bly är liksom andra grundämnen inte nedbrytbart och har sitt ursprung från mineraler. Innehållet av bly i naturliga jordar och bergarter är i regel mycket lågt. Bly koncentreras till svavelfasen i bergarterna genom sin starka affinitet till svavel. Den viktigaste malmen för blyframställning är blyglans (galena, PbS). I Sverige är bakgrundshalten av bly i humus 26 mg/kg i skogsmark. Ett uppskattat preindustriellt bakgrundsvärde för bly i jord är sannolikt 10 mg/kg (Bergbäck 1997).

I Sverige sker både brytning av bly och uppärbetning av återvunnet bly. Bilbatterier och andra ackumulatörer är idag det största användningsområdet för bly, några andra användningsområden är fiskesänken, elektronik, vikter samt kabelmantling. Bland de viktigare tillskotten av bly till miljön kan nämnas gruvhantering, smältning, deponering av blyhaltigt avfall, batterier innehållande bly samt tidigare<sup>1</sup> som en komponent i bensinen (Davies 1995, Maneeau et al 1996). Hantering och användning av bly inom Försvarsmakten är också en annan viktig källa, liksom det civila skyttet. Den atmosfäriska depositionen av bly har minskat kraftigt de senaste decennierna, bland annat på grund av att bly numera ej tillsätts bensin. Halterna i luft är därför idag lika låga som i början av 1500-talet (Brännvall et al 2001). Medelhalten av bly i nederbörden i sydvästra Sverige var under 1990-1994 i genomsnitt 2,5 µg/l eller uttryckt i deposition 2,4 mg/m<sup>2</sup> och år. Motsvarande värden för norra Sverige är 0,85 µg/l respektive 0,39 mg/m<sup>2</sup> och år. Med ledning av detta kan en grov uppskattning ge ett nedfall på 420 ton bly/år över landet (Lindeström 1997).

Bly har sin högsta toxicitet vid låga pH-värden. Detta beror troligen på att det bly som förekommer i jonform (Pb<sup>2+</sup>) är en mera toxisk och biotillgänglig form än bly bundet till andra organiska och oorganiska komplex (Borg & Johansson 1989). Hos växter stör bly bl.a. enzymaktiviteten och kväveminerialiseringen. Sjöfåglar, främst änder, gäss och svanar, får i sig blyhagelrester genom att de helt enkelt äter dem i tron att det är grus, som de använder för mekanisk bearbetning av födan i muskelmagen (Mörner 2001).

Människor exponeras främst för bly via inandning samt via födan. I Sverige är mat och dryck är de viktigaste källorna för exponering av bly till människa, men i ett internationellt perspektiv är exponeringen för bly låg i Sverige. Den största delen av det av människor intagna blyet utsöndras ur kroppen igen. Av det bly som tas upp i kroppen betar sig organiskt och oorganiskt bly olika. Oorganiskt bly ackumuleras i skelettet och har en biologisk halveringstid på flera år efter långvarig exponering. De organiska blyföreningarna passerar däremot lätt genom kroppens membraner. Tetrametylbly och tetraetylbly tränger även lätt genom huden. Bly kan därför skada blodbildningen och nervsystemet, särskilt känsliga är foster och små barn. Till skillnad från vuxna har barn ett tämligen stort upptag av förtärd oorganiska blyföreningar och en för oorganiskt bly permeabel blod-hjärn barriär (ATSDR 2000, WHO 1972, Uppsala Universitet 2002).

---

<sup>1</sup> Tillsats av bly till bensin förbjöds i Sverige 1995, se SFS 1995:113.

## 2. Syfte och problemställning

Inom Försvarsmakten har bly använts framför allt i ammunition samt i mark- och sjöförlagda kabelsystem. Användningen av bly räknas allmänt som ett miljöproblem och åtgärder vidtas därför fortlöpande för att begränsa eventuella skadeverkningar. Frågan har också aktualiserats i samband med avyttringen av militära anläggningar.

Som ett led i detta arbete har Försvarsmakten initierat olika forskningsuppdrag där man bl.a. kartlagt blyfördelningen i skjutvallar och inom skjutfält i syfte att finna lämpliga metoder för återställning, rening eller för s.k. inaktivering av bly. Totalförsvarets forskningsinstitut, FOI NBC-skydd, har tidigare på uppdrag av Försvarets fortifikationsverk (FortV) genomfört miljöriskbedömningar av kablar i mark vid militära anläggningar (Edlund et al 2001). En liknande undersökning har även genomförts av Burns (1948). Miljöeffekterna vid tillverkning av blyhagel har undersökt av Florberger (2004).

Inom saneringsområdet pågår också ett omfattande arbete med att genom tvättning sanera bly från äldre skjutvallar samt ersätta dessa med s.k. miljökulfång. Tillvägagångssättet för rening av skjutbanesand finns angivet i anvisningar från Försvarsmaktens Högkvarter (2001). Under senare tid har dock tillvägagångssättet modifierats genom att man numera i regel lämnar kvar skjutvallssanden som underlag för miljökulfång. Saneringsarbeten är dock inte helt problemfria eftersom reningen i vissa fall inte når avsedd effekt och avsättningen av den tvättade sanden kan vara svår. Detta har i några fall resulterat i att den tvättade sanden fått sändas till deponi.

Miljöbelastningen inom skjutfält och skytteanläggningar hänför sig i huvudsak till förhöjda blyhalter inom vissa områden som målområden, kulfång och skjutvallar. Nedslagna/-fallna ammunitionsrester förekommer också. Det är vanligt att blyhalterna i en skjutvall kan uppgå till mer än 50 000 mg/kg (Fahrenhorst & Renger 1990, Anonymous 1997, Jørgensen & Willems 1987b, Lin 1996, Rooney 2002, Tanskanen 1991).

Avgörande för belastningen från bl.a. skjutvallar eller kulfång kommer att vara förhållandet mellan den metalliska andelen av bly samt de delar som genom olika omvandlingsreaktioner kan vara löslig. En viktig frågeställning i detta sammanhang är huruvida en del av blyet redan inledningsvis är lösligt eller om lösligheten ökar med tiden. Att en icke ringa del av det bly som förekommer i en skjutvall redan vid anslaget är lakbart har visats av Qvarfort & Waleij (2002). Skillnader förekommer dock mellan civila och militära anläggningar eftersom man vid de senare använder annan typ av ammunition och vapen som i regel medför att kulorna har en högre anslagsenergi när de träffar vallen. Därmed ökar lakbarheten.

Försök har pågått sedan länge med övergång till blyfri ammunition och studier av dessa konsekvenser har genomförts. Bland annat har laboratoriestudier utförda i Norge visat att användandet av blyfri ammunition (kaliber 7,62 samt 5,56 mm) har en viss tendens att minska utlakningen av redan befintligt bly i skjutvallar (Strømseng 2003).



Naturvårdsverket har givit ut en informationsskrift som behandlar skjutbanor och finkalibrigt skytte. I denna redovisas den verksamhet som pågår både inom Försvarsmakten och inom den civila sektorn. I rapporten behandlas också den miljöpåverkan som sker från verksamheten både vad gäller buller och mera allmänt om miljön (Naturvårdsverket 2003).

Syftet med föreliggande rapport har varit att göra en kunskapssammanställning över de olika studier som genomförts inom skytteområdet ur olika aspekter, som berör blyets korrosion<sup>2</sup>, löslighet och vidare transport till miljön. Arbetet ingår också som ett led i Försvarsmaktens fortlöpande arbeten inom blysanering.

Bakgrunden till sammanställningen är också att regeringen har beslutat om en ändring i förordningen (SFS 1998:944) om förbud i samband med hantering, införsel och utförsel av kemiska produkter. Avsikten är att minska tillförseln av bly till naturen.

Förbuden innebär i korthet att:

- Från och med den 1 juli 2002 får ammunition som innehåller blyhagel inte användas vid skytte eller vid jakt på våtmarksområde.
- Från och med den 1 januari 2006 får ammunition som innehåller blyhagel inte användas vid jakt.
- Från och med den 1 januari 2006 får ammunition som innehåller blyhagel inte yrkesmässigt saluföras eller överlåtas.
- Från och med den 1 januari 2008 får kulammunition som innehåller bly inte användas vid jakt eller skytte.

Undantag:

- Blyhagel får användas vid övning och tävling i jaktstigsskytte till och med december 2003.
- Blyhagel får användas vid övning och tävling i sportskyttegrenarna trap, dubbeltrap, skeet och automat-trap till och med december 2004.
- Kulor med bly får användas på skjutbana/skjutfält om ammunitionen samlas upp i miljökulfång eller tas om hand på annat miljö- och hälsomässigt godtagbart sätt.
- Kulor med bly med större kaliber än 9 mm får användas av Försvaret och Försvarets materielverk.
- Saluförings- och överlåtelseförbudet gäller inte för utförsel från Sverige.
- Saluförings- och överlåtelseförbudet gäller inte ammunition avsedd för samlarändamål.
- Naturvårdsverket får föreskriva om undantag för ammunition där det inte finns några godtagbara alternativ.

---

<sup>2</sup> I denna rapport har beteckningen korrosion genomgående används istället för vittring, eftersom det främst är angrepp på metalliskt bly som behandlats.

### 3. Blyets förekomst och transport i naturen

Även om rörligheten av bly i mark är starkt begränsad, så kommer det förr eller senare att nå grundvattnet för vidare transport till vattendrag och sjöar. Detta sker dock huvudsakligen genom korta transportvägar vilket innebär att de djupare delarna av marken sällan är påverkade (Adriano 1986). Sjunkande pH ger högre halt av bly även i vatten men sambandet är mindre tydligt än i jord. Blyhalten är 10-15 gånger större i sydsvenska bäckar jämfört med i norra Sverige. I naturligt svenskt ytvatten förekommer bly oftast i halter  $<1,1 \mu\text{g/l}$  (Milver 2002).

Lösligheten och vidaretransporten av bly i vatten kommer att regleras av möjligheten till sorption och desorption från/till organiska och minerogena jordpartiklar samt av utfällning av olika blyföreningar och utlösningen av blyjoner från blymineral (Cao et al 2003a, Chorover 2000).

På senare år har de miljömässiga aspekterna av bly uppmärksammats i samband med skyttet (Strømseng 2003). Denna fråga är emellertid kontroversiell eftersom metalliskt bly har en mycket låg korrosionshastighet och därmed sammanhängande löslighet samtidigt som den eventuellt frigjorda lösliga andelen av blyet ( $\text{Pb}^{2+}$ ) binds hårt till jordpartiklar, rötter eller organiskt material. Samma förhållanden gäller för bindning till järn- (Fe)- och mangan (Mn)-oxider (Adriano 1986, Manceau et al 1996, Mozafar et al 2002). Med hänsyn till detta kommer den totala tiden för att frigöra metalliskt bly att uppgå till mellan 740 och 5900 år (Kabata-Pendias & Pendias 1992).

Senare undersökningar har emellertid visat att korrosionshastigheten kan vara högre och variera mellan 0,25 och 1 % vilket skulle innebära att en kula teoretiskt kommer att vara fullständigt upplöst på mellan 30 och 300 år (Jørgensen & Willems 1987b, Lin et al 1995, Senat 2002). Detta skulle medföra en relativ stor miljöbelastning inom skytteområden. Bindningen av bly i mark och i en skjutvall är emellertid effektiv och redan efter några få decimeter är halterna i stort sett av bakgrundskaraktär (Astrup et al 1999, Chen et al 2002, Lin et al 1995, Turpeinen et al 2000, Sjöström & Qvarfort 2003, Edlund et al 2001, Vantelon et al 2002).

Även den lakbara andelen bly är låg inom de ytliga markavsnitten (Fahrenhorst & Renger 1990, Turpeinen et al 2000). Den största risken för blyexponering utgörs troligtvis av att barn, fåglar eller betande boskap konsumerar bly (Wixson & Davies 1994, Braun et al 1997, Rice et al 1987, Lewis et al 2001, Mateo et al 1997). Detta åtgärdas enklast genom att de mest förorenade områdena täcks med ett matjordslager.

Några undersökningar har visat den teoretiska möjligheten av blyspridning till grundvattnet även om man i dessa undersökningar inte påträffat några förhöjda halter i grundvattnet. Som motvikt till ovan refererade iakttagelser avseende blyets spridning i mark har emellertid Murray et al (1997) och Desaulles & Dahmden (1995) funnit förhöjda blyhalter på ett jorddjup av ca en meter. I ett jämförande lakförsök som genomfördes på blyförorenad sand som packats i kolonner uppmättes en blykoncentration på ca 3,4 mg/l. Bruell et al (1999) fann att 40 % av den totala blymängden i en skjutvallssand var

lakbart. Vid dessa studier påträffades också antimon (Sb) i koncentrationer på ca 155 µg/l i lakvattnet (Fahrenhorst & Renger 1990).

Osäkerheterna vid bedömningen av den potentiella risken vid korrosion av bly och den därmed sammanhängande utlakningen förefaller vara många. För det första är korrosionsprocessen av en blykula och den sammanhängande uttransporten från denna inte fullt känd. För det andra är blyspecieringen i den omkringliggande marklösningen, vilken är en kritisk fråga vid bedömningen av lösligheten, också okänd. För det tredje förekommer inga direkta jämvikter i jorden<sup>3</sup> varför flertalet av processerna är fastställda kinetiskt i stället för termodynamiskt. Olyckligtvis är nästan inget känt om kinetiken vid korrosion och transportprocesserna i mark (Chen et al 2002). Sammanfattningsvis kan sägas att det idag inte finns några säkra möjligheter att prediktera korrosionen av bly i jord och den därmed sammanhängande utlakningen och riskvärderingen. Detta sammanhänger främst med att varje undersökningsområde har unika förhållanden vilket omöjliggör allmänna generaliseringar.

### 3.1 Speciering av bly i jord

Begreppet speciering används i denna rapport som ett samlingsbegrepp för alla kemiska former av bly i jord, adsorberade till jord eller som en del av jordmineralen. Fria blyföreningar i lösning, desorptionen från den fasta fasen och upplösningen av blyförande mineral är alla processer som kontrollerar mobiliteten av bly i jord. Specieringsberäkningar visar att vid låga pH (<5) förekommer den fria  $Pb^{2+}$ -jonen i marklösningen (Chorover 2000).

Med ökande pH kommer mängden lösligt bly som blyhydroxid,  $Pb(OH)_2$  och blykarbonat ( $PbCO_3$ ) att öka. Även förekomsten av organiska blykomplex ökar vid ett pH-värde över 6,5 (Sauve et al 1998). Förekomsten och bildandet av dessa komplex kommer i huvudsak att bestämma blyets löslighet och transport i en markprofil. I övrigt kommer den lösliga andelen av blyföreningarna att effektivt bindas inom de övre delarna av markprofilen på lermineral och/eller på järn- och manganoxider (Davies 1995).

Spektroskopiska undersökningar har visat att adsorptionen av bly till det organiska materialet i jord sker genom bindning till karboxyl- eller fenol-grupper (Bunzl et al 1976, Christl et al 2001, Davies et al 1997, Manceau et al 1996, Xifra et al 2002). Bly har också en stark affinitet till hydroxylgrupper av järn och mangan (McKenzie 1980). Denna starka affinitet orsakas av bildningen av olika komplex (Manceau et al 1992, Scheinost et al 2001, Strawn et al 1998). Slutligen så binds bly till phyllosilikater som montmorillonit- eller illitleror (Strawn & Sparks 1999).

En annan process som kontrollerar lösligheten av bly är återfällningen på blyhaltiga mineral. I en okontaminerad jord bestäms blyhalten av stabila<sup>4</sup> blymineral. I en kontaminerad jord är en eventuell återfällningsprocess okänd även om vissa

<sup>3</sup> Vittring av de flesta primära mineral i marken uppnår sällan jämvikt.

<sup>4</sup> Faller ej sönder under rådande naturliga förhållanden, d.v.s ej sekundär förening.

indikationer finns till en substitution med metalloxider eller phyllosilikater. I kontaminerade jordar har en stor mängd sekundära blymineral identifierats som exempelvis anglesite och jarosite (Östergren et al 1999).

Sammanfattningsvis kan sägas att förekomstform och löslighet för bly i en markprofil till övervägande del bestäms av pH, redoxpotential, förekomst av absorberer samt koncentrationen av bly och organiska föreningar. I blykontaminerade jordar minskar lösligheten linjärt vid en ökning i pH från 3,5 till 6,5. Inom pH-intervallet 6,5 till 8 har vissa studier indikerat att lösligheten och mobiliteten ökar genom en upplösning av bildade organiska blykomplex (Sauve et al 1998). Å andra sidan har studier visat att blybindning till olösliga organiska komplex dominerar i sura jordar (Knechtenhofer, 2002, Knechtenhofer et al 2003, Strawn & Sparks 2000).

### 3.2 Korrosionsprocesser i jord

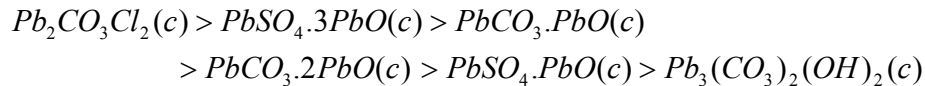
När en kula faller till marken eller träffar en skjutvall kommer kulans yta att oxideras under bildandet av en sekundär blyfas. Denna process sker snabbt i marken där syre, markvatten, koldioxid och organiska ligander är närvarande. Under de flesta förhållanden och vid ett pH-värde mellan 3 till 7,5 förekommer mineralen hydrocerussite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), tillsammans med mindre andelar cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ), anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ), pyromorphite ( $\text{PbS}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) och plattnerite ( $\text{PbO}_2$ ) (Chen et al 2002, Craig et al 1999, Fahrenhorst & Renger 1990, Jørgensen & Willems 1987b, Lin 1996, Rooney 2002).

Genom XRF<sup>5</sup>-studier har Vantelon et al (2002) visat att korrosionen av en kula i en kalciumrik jord och ett pH-värde på 7,5 bildar ett ytskikt av blyoxid som sedan transformeras till hydrocerussite och cerussite. I omkringliggande markvatten påträffades enbart fria blyjoner ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Slutsatsen blev att mobiliseringen av dessa orsakas av en oxidation och upplösning av det metalliska blyet samt bildandet av en blykarbonatförening. Detta stämmer väl med termodynamiska beräkningar som visar att blykarbonat har sin största löslighet mellan pH 5,3 and 7,8 (Lindsay 1979, Stumm & Morgan 1996).

Blyoxider ( $\text{PbO}$  och  $\text{PbO}_2$ ) är de första produkterna som bildas genom direkt oxidation av metalliskt bly. Vid de redoxförhållanden som normalt råder i marken är tetragonal plattnerite ( $\text{PbO}_2$ ) troligen den oxid som bildas (Haussermann et al 2001). Blyoxid är det mest lösliga mineralet och detta kan sedan ombildas till mera svårlösliga varianter som cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ), anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ) eller hydrocerussite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ). Med ökande koldioxidkoncentration ( $\text{CO}_2$ ) i en organisk jord kommer det under inverkan av mikroorganismer att bildas cerussite ( $\text{PbCO}_3$ , Lindsay 1979). Avsaknaden av anglesite i vissa miljöer kan förklaras av innehållet av svavel i jorden.

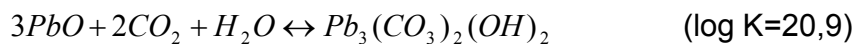
<sup>5</sup> Med ett XRF-instrument kan halten av metaller mätas med röntgenfluorescens (X-Ray Fluorescence) i fält.

Bly kan bilda flera kristallina blandmineral<sup>6</sup> med varierande löslighet. Lösligheten varierar, men minskar generellt vid pH = 7,5 enligt följande:



Flertalet av dessa är emellertid för lösliga för att vara intressanta i marken (Lindsay 1979).

Efter blyoxid, PbO, kommer de sekundära mineralerna cerussite (PbCO<sub>3</sub>) och hydrocerussite (Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), att bildas. Vid 25°C är jämviktsreaktionen:



Med ökande koldioxidhalt och ökande stabilitet bildas cerussite vilket är den förening som kontrollerar mängden bly i jordlösningen (Figur 1).

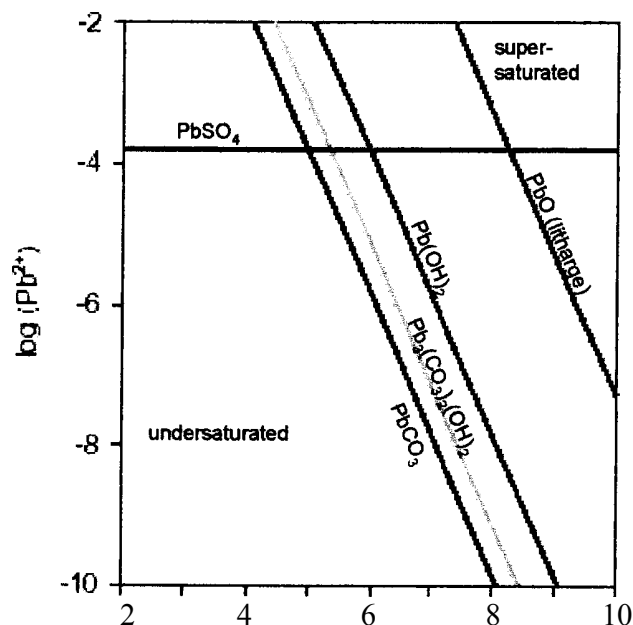
Med hänsyn till förhållandena ovan kan korrosionsprocessen i kalkhaltiga jordar skrivas som följer:

1. Oxidation av bly till blyoxid  $Pb + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow PbO$
2. Bildandet av hydrocerussite  $3PbO + 2CO_2 + H_2O \leftrightarrow Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$
3. Bildandet av cerussite  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + CO_2 \leftrightarrow 3PbCO_3 + H_2O$
4. Upplösning av cerussite  $PbCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + H_2O + CO_2$

Resultatet av dessa reaktioner tenderar till att öka jordens pH värde vilket i sin tur leder till en minskad utlakning av bly (Astrup et al 1999).

Kulor funna inom skjutvallar uppvisar vanligtvis ett korrosionsskikt av varierande tjocklek. I samtliga fall kvarstår dock metallkärnan (Vantelon et al 2002). Eftersom skyttet i den aktuella undersökningen existerat mer än 100 år dras slutsatsen att korrosionshastigheten är beroende av ett skyddande blykarbonatskikt. Detta speglar den låga risken för blymigration i kalkhaltiga jordar. Samtidigt når blyhalterna bakgrunds-nivån vid ca 50 centimeters djup vilket tyder på korta transportvägar.

<sup>6</sup> Innehållande karbonater, sulfater, oxider och klorid.



**Figur 1.** Löslighetsdiagram för olika blymineral, modifierad efter Rooney (2002).

I jordar kan blykoncentrationen reduceras genom olika processer. Exempelvis kan koncentrationen av fria blyjoner ( $\text{Pb}^{2+}$ ) minska genom bildning av komplex med organiskt material (Davies 1995, Davies et al 1997, Manceau et al 1996, Strawn & Sparks 2000). Detta har verifierats från olika skjutbanor genom försök med användandet av olika extraktionsmetoder (Basunia & Landsberger 2001, Bruell et al 1999, Jørgensen & Willems 1987b, Manninen & Tanskanen 1993). Järn (Fe)- och mangan (Mn)-hydroxider adsorberar också blyjoner genom bildandet av olika adsorptionskomplex (Balikungeri & Haerdi 1988, Davies 1995, Manceau et al 1992, McKenzie 1980, Scheinost et al 2001). Speciellt kommer mineralet ferrihydrite att bilda starka bindningar med bly (Lin 1996, Sauve et al 2000).

Sorption av bly sker också genom jonutbyte med montmorillonit eller illit (Griffin & Shimp 1976). I jordbruksmark med höga fosfatkoncentrationer kan bly bilda pyromorphite ( $\text{PbS}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ), vilken har extremt låg löslighet i jordar med normala pH värden (Cao et al 2003b, Cotter-Howells et al 1994, Lindsay 1979). Slutligen har rötter stark affinitet för bly endera genom bindning till cellväggarna eller utfällning av blysalter (Adriano 1986, Sarret et al 1998). Detta kan förklara varför blyhalten i markvattnet i regel är lägre inom bevuxna skjutvallar i jämförelse med obevuxna (Turpeinen et al 2000).

Förhållandet att blykarbonat och bly binds till organiskt material har visats genom att 90 % kan extraheras med en EDTA-lösning<sup>7</sup> (Manninen & Tanskanen 1993). Det har emellertid framförts tveksamheter till att EDTA enbart extraherar de organiska blyföreningarna (Cao et al 2002). Inom de yttligare delarna av en jord dominerar bly

<sup>7</sup> EDTA = Etylenediaminetetraacetic acid.

bundet till organiskt material medan bly i de djupare delarna är bundet till karbonater eller till järn- och manganoxider (Lin 1996). I närvaro av fosfat binds endera bly till rötter eller som pyromorphite (Cao et al 2002, Laperche et al 1997a, Laperche et al 1997b, Mueller et al 2001, Zhang et al 1998). Lösligheten kan minskas ytterligare genom tillsats av magnesiumoxid (Hettiarachchi et al 2001).

Blykulornas korrosion har undersökts av Jørgensen and Willems (1987) som fann att omvandlingen till en mera löslig variant var ca 1 % per år. Med ledning av detta beräknades den totala korrosionshastigheten för blykolor i danska jordar till mellan 30 och 300 år. Lin et al (1995) visade att ungefär 5 % av blyet transformerades till blykarbonat och blyulfat på 20 till 25 år, vilket gav en årlig korrosionshastighet på ca 0,25 %. Försök att bestämma om korrosionshastigheten var linjär genomfördes emellertid inte i någon av dessa studier.

I en två år gammal skjutvall var mellan 15 till 55 % av den totala blyhalten extraherbar med en mild ättiksyrelösning som inte löser upp metalliskt bly (TCLP, toxicity characteristic leaching procedure). Äldre skjutbanor med något lägre pH-värde uppvisade att mellan 6 och 80 % av totalhalten var extraherbart med TCLP, och karbonathaltiga jordar hade efter 16 år en extraherbar mängd på mellan 0,7 och 50 % (Cao et al 2003b). Slutsatsen av detta blev att jordar inom pH-intervallet 5 - 7 har en maximal korrosionshastighet på 50 % per år vilket i sin tur skulle innebära en bortvittring på emellan 10 - 15 år. Detta har dock inte bekräftats genom kompletterande studier utan erhållna resultat får mera ses som teoretiska värden.

I en skjutvall belägen i en kalkhaltig jord i Schweiz som existerat ca 90 år (Ober Uzwil) konstaterades att kulorna var omgivna av en mjuk orangefärgad korrosionsprodukt vilken också omfattade några centimeter av den omgivande jorden (Vantelon et al 2002). Någon karaktärisering gjordes dock inte. De kvarvarande kulorna var oregelbundna i formen och mindre än originalet eftersom en betydande del korroderat bort. Slutsatsen av detta blev att ca 50 % av kulan hade korroderat under en tidsperiod av mellan 1 och 90 år. Detta medför en minsta korrosionshastighet på ca 0,5 % per år. Samtidigt drogs slutsatsen att bildandet av blykarbonat inte fullständigt skyddar kulan och att resultaten bekräftar de som redovisats av Jørgensen & Willems (1987b) samt Lin et al (1995).

I motsats till ovanstående resultat genomfördes en undersökning av en mycket sur organisk jord vid den Schweiziska armens skjutbana vid Losone. I denna påträffades enbart en kula i ytan där blykoncentrationen var 80,9 g/ kg (Knechtenhofer et al 2003). Denna kula var blank och saknade korrosionsskikt troligen orsakad av den snabba upplösningen. Slutsatsen av detta blev en mycket snabb korrosion eftersom verksamheten pågått ca 40 år. Beräkningar visade en korrosionshastighet på ca 2,5 % per år.

Rooney (2002) undersökte korrosionen av bly i sandiga och siltiga jordar under svagt sura förhållanden. Efter 2 år hade ungefär 10 % av kulan korroderat vilket ger en hastighet på ca 5 % per år. Hastigheten var dock högre under de första 6 månaderna vilket innebär att en extrapolering över tiden är svår att göra.

Tendenser till en högre korrosionshastighet har rapporterats från flera undersökningar där man undersökt fraktionen < 2 mm (Fahrenhorst & Renger 1990, Jørgensen & Willems 1987b, Lin 1996, Manninen & Tanskanen 1993, Rooney 2002). Även om man i dessa studier även inkluderar de blyfragment som uppstår när kulan träffar vallen drogs slutsatsen att det mesta härstammar från korrosion av bly eller från lösligt bly som migrerat till den omgivande jorden.

Med hänsyn till genomförda undersökningar kan korrosionen av en blykula indelas i tre delar: blyhalten i den intakta kulan ( $Pb_{kula}$ ), blyhalten i korrosionsskiktet ( $Pb_{skikt}$ ) och blyhalten i den omgivande jorden ( $Pb_{extraherbart}$ ). Utifrån detta har korrosionen i regel beräknats enligt ekvation 1 (Jørgensen & Willems 1987).

$$(Ekv. 1) \quad Korrosion = \frac{Pb_{skikt}}{Pb_{skikt} + Pb_{kula} + Pb_{extraherbart}}$$

Denna metod är inte helt invändningsfri eftersom den inte inkluderar totalhalten i jorden och i regel baseras på fraktionen < 2 mm och använder EDTA som extraktionsmedel. Den reviderade formeln (ekvation 2) borde i stället vara:

$$(Ekv. 2) \quad Korrosion = \frac{Pb_{jord} + Pb_{skikt}}{Pb_{skikt} + Pb_{kula} + Pb_{jord}}$$

Om detta beräkningssätt används erhålls i regel korrosionshastigheter på < 1 % vilket troligen mera speglar de verkliga förhållandena.

Undersökningar av bly i sänken som används vid fiske har visat på en korrosionshastighet på 1 % per år (Jacks et al 2001). Huruvida detta även innefattar en mekanisk påverkan på sänken är inte redovisat.

Knechtenhofer et al (2003) fann en fullständig upplösning av bly i organiska jordar vid pH 3. Vid mera normala förhållanden i jordar med pH >5, kommer kulan att omges med ett skikt av blykarbonater (Cao et al 2003b, Vantelon et al 2002).

Bundy et al (1996) fann att korrosionshastigheten ökade om proven lakades med surt regn (pH 4,1) jämfört med normalt regn (pH 5,4). Rooney (2002) fann att korrosionsskiktets storlek runt kulan ökade med ett ökande pH.

George et al (1991) har visat att en blykula som hamnar i anaerob miljö kommer att omges av ett tunt lager av skyddande bly sulfid. Dessa förhållanden kan anses råda i våtmarker.

De höga korrosionshastigheterna som redovisats ovan motsäges emellertid av andra undersökningar:



Thornton et al (2001) redovisar en korrosionshastigheter för rent bly på mellan 2,5 till 10  $\mu\text{m}$  per år i en väl-dränerad jord. I en sur lerjord uppmättes en korrosion på 150  $\mu\text{m}/\text{år}$ .

Vid en arkeologisk studie vid Tel Dor and Caesarea i Grekland hade enbart < 240  $\text{mg}/\text{cm}^2$  av cerussite bildats på ytan av en blyartefakt under 2430 år (Reich et al 2003). Markens pH var generellt högt (> 8), och klimatet av medelhavskaraktär. Den låga korrosionshastigheten förklarades av de höga pH värdet och den låga nederbörden.

Vid "Virginian battle sites of the American Civil War", påträffades relativt intakta kulor i jorden vilket visar en korrosionshastigheten på delar av procent under 100 år (Rimstidt & Craig 2000). Liknande resultat erhöles vid en undersökning av ett slagfält i Norge där funna kulor i stort var opåverkade efter mer än 300 år (Sjöström & Qvarfort 2003)

Mera storskaliga undersökningar av exempelvis skjutfält har genomförts av Lindeström (1995) som redovisar förekomster av bly i vatten, sediment och fisk från Älvdalens skjutfält. Vid denna undersökning kunde ingen påverkan noteras i undersökta medier. Liknande resultat finns redovisade från Sisjöns skjutfält av Milver (2002) och i studier av Norrbrand (2001).

Nedan sammanfattas de viktigaste faktorerna som kontrollerar korrosionen av bly:

- Tiden och klimatet
- Bildandet av ett korrosionsskikt. Beroende på förhållanden i jorden uppnås en maximal koncentration av bly under de första 12 månaderna och utvecklingen fortsätter under mer än två år (Rooney 2002). I mycket sura organiska jordar verkar inget korrosionsskikt utbildas
- Under längre perioder minskar hastigheten eftersom korrosionsskiktet bildar ett skydd mot fortsatt korrosion. I vissa fall kan skiktet förstöras, vilket innebär att dess skyddande funktion avtar. Detta kan ske genom mekanisk påverkan vid exempelvis rensning av vallarna. Detta kommer att innebära att nya ytor exponeras för korrosion
- pH i jorden. Upplösningen av metalliskt bly har sitt maximala intervall under sura och basiska förhållanden med ett minimum vid 5 -10 (Stumm & Morgan 1996). Detta innebär att bly är stabilt under normala förhållanden i marken.

### **3.2.1 Organisk halt i jord**

Det är troligt att korrosionshastigheten ökar med ökande organisk halt eftersom upplösningen av bly och bildandet av sekundära blymineral ökar genom komplexbildning med organiskt material. Komplexa organiska ligander lösgörs genom mikroorganismer, svampar eller växter. Det finns emellertid inga laboratedata eller fältdata som har bekräftat detta. I en undersökning av Rooney (2002) hade jordar med högre organisk halt även hög halt av silt och i undersökningar av Knechtenhofer et al (2003) hade jordar med hög organisk halt även lågt pH. Dessa studier visade därför inte direkt något samband mellan korrosionshastighet kontra organisk halt utan resultatet

kan även bero på andra faktorer som kornstorlek och/eller pH. Om marken innehåller en hög halt organiskt material kan nedbrytningen av detta orsaka ett lågt pH vilket i sig kan accelerera korrosionshastigheten och indirekt hänföras till det organiska materialet.

### **3.2.2 Katjonbyteskapacitet**

En ökande katjonbyteskapacitet kommer att reducera mängden fria blyjoner i marklösningen. Detta ökar också den drivande kraften för upplösning och därmed korrosionen (Rooney 2002). I regel har jordar med en hög katjonbyteskapacitet även ett högt pH värde vilket i sig minskar korrosionen.

### **3.2.3 Vattenhalt**

Kemisk hydrolys och protolys är beroende av tillgången på vatten. Därför kommer en ökning i vattenhalten att öka möjligheten för dessa reaktioner. När en jord är fullständigt vattenmättad kommer emellertid syrediffusionen att minska vilket samtidigt minskar korrosionen och ökar möjligheten för bildning av sulfider. En vattenhalt på 70 % av fältkapaciteten reducerar bildandet av korrosionsskiktet signifikant i relation till 100 % av fältkapaciteten (Rooney 2002). Inga för författarna kända undersökningar finns emellertid om långtidseffekterna av vattenhalten och dess relation till korrosionsskiktets utveckling.

### **3.2.4 Temperatur**

Temperaturen påverkar korrosionen genom två processer. Först ger en ökad temperatur en generell ökning av de kemiska reaktionernas kinetik. För det andra kommer en ökande temperatur att minska lösligheten för koldioxid (CO<sub>2</sub>) i markvattnet vilket också minskar lösligheten av blykarbonaterna. Rooney (2002) observerade att bildandet av korrosionsskikt avtar med en sänkning av jordtemperaturen från 25 respektive 30°C till 10°C. Slutsatsen blev att korrosionen är temperaturberoende och att de laboratorieförsök som genomförts vid rumstemperatur möjligen gett felaktiga resultat.

### **3.2.5 Marklösningens sammansättning**

Bundy et al (1996) fann att korrosionen ökade med ökande kloridhalt. Höga kloridhalter är ovanliga i jordar utom i vissa öknar eller inom kustnära områden. Mätningar av korrosionen som genomförts i sandiga lerjordar vid olika aciditet har visat att denna delvis ökar med ökande aciditet i jorden (Logan & Romanoff 1944).

### **3.2.6 Markens textur**

En finare kornstorlek i jorden ökar möjligen korrosionen genom att kontakten mellan jord och kula ökar. Detta kan leda till ett ökat galvanisk jonutbyte. Förekomsten av block och större stenar kan också medföra att kulan fragmenteras vid markkontakten vilket medför en större andel blyfragment och därmed högre korrosion (Craig et al 1999). Vidare är jordtexturen korrelerad med flera faktorer som beskrivits ovan. Med en ökad silt- och

lerhalt ökar generellt katjonutbyteskapaciteten, den organiska halten, pH och markvattenhalten medan syrehalten minskar.

### **3.2.7 Mängden kulor**

Mängden kulor i exempelvis en skjutvall verkar inte påverka korrosionshastigheten eftersom en fyrdubbling av antalet kulor enbart medförde att totalhalten fyrdubblades (Rooney 2002). Detta kommer dock att påverka den ekotoxikologiska effekten. Däremot kommer den stora mängden blyhagel på en hagelskyttebana att kunna utgöra en lokal påverkan (Tanskanen et al 1991).

### **3.2.8 Kulornas sammansättning**

I jämförelse med ammunition som innehåller rent bly så finns även ammunition som är mantlad med koppar. Hagelammunition innehåller i regel 97 % bly (Pb), 2 % antimon (Sb) < 0,5 % arsenik (As) och ibland < 0,5 % nickel (Ni). Mantlade kulor innehåller 90 % bly (Pb), 9% koppar (Cu) och 1 % zink (Zn). Andra proportioner kan också förekomma (Burns 1948, Jørgensen & Willems 1987b, Knechtenhofer 2002). Det galvaniska elektronutbytet mellan dessa metaller kommer att accelerera korrosionen (US Army Corps of Engineers 1998). Slutligen verkar korrosionshastigheten påverkas av kulornas area samt att kalibern har inverkan på anslaget mot skjutvallen (Craig et al 2002).

### **3.2.9 Andra faktorer**

De olika faktorerna som beskrivits ovan påverkar korrosionen additivt. Andra betydande faktorer kan vara tillförsel av exempelvis havsvatten som både ökar korrosionen genom en ökande vattenhalt och tillförseln av klorid (Bundy et al 1996). Vidare kan bearbetning av exempelvis skjutvallar genom mekanisk påverkan öka korrosionen.

## **3.3 Jämförelse mellan mobiliteten av bly och andra metaller i en markprofil**

Flera författare har rapporterat att bly har en mycket låg mobilitet jämfört med andra metaller som kadmium (Cd), koppar (Cu), nickel (Ni) eller zink (Zn, Brummer et al 1986, Dumontet et al 1990, Li & Shuman 1997, Merrington & Alloway 1994). Mobiliteten för bly är låg i jordar under normala förhållanden. Eftersom korrosionen av en blykula orsakar bildning av ett blykarbonat kommer samtidigt pH-värdet att stiga vilket minskar mobiliteten (Astrup et al 1999, Rooney & McLaren 1999, Chen et al 2002).

Vissa observationer på något ökande blyhalter under 50 cm i en markprofil finns (Jaeger 2002, Jørgensen & Willems 1987a, Knechtenhofer et al 2003, Murray et al 1997, Peryea & Creger 1994, Rooney 2002, Sterckennan et al 2000). Bly adsorberas starkt till mineral som smektit, montmorillonit, ferrihydrit och manganhydroxider samt till organiskt material.

En möjlighet för blytransport kan vara vattenflödet i en markprofil. Vattnet transporteras snabbt i en markprofil genom bl.a. makroporer, sprickor m.m. Detta kan orsaka att det inte finns tillräcklig tid för bly att reagera med jordpartiklarna. Detta kan jämföras med det som händer med pesticider i en markprofil (Flury et al 1995, Bundt et al 2000). Eftersom fenomenen med sprickor är vanligt i olika jordar skulle detta kunna leda till en djupare transport av bly (Flury et al 1994, Miyazaki 1993). Murray et al (1997) påpekar att höga blykoncentrationer i de djupare delarna av en markprofil kan ha sin orsak genom transport i sprickor m.m. Något mera påtagligt bevis för detta redovisas dock inte.

I några undersökningar redovisas fördelningen av tungmetaller i relation till flödet i marken. I både mycket sura och måttligt sura jordar visade resultaten en mycket stark bindning inom de ytliga delarna varefter en homogen transport sedan sker mot djupet. (Flury et al 1994, Jaeger 2002, Knechtenhofer et al 2003).

Stevenson och Welch (1979) undersökte blyfördelningen i en siltig jord vid ett pH värde av 5,9 och med en katjonbyteskapacitet på 303 mmol/g. Sju år efter tillsats av blyacetat återfanns förhöjda blykoncentrationer vid ett djup av 90 cm. Ett liknande försök har beskrivits av (Sterckennan et al 2000). De fann förhöjda blykoncentrationer i maskgångar vilket ansågs bekräfta hypotesen av Stevenson & Welch (1979). Samma slutsatser har erhållits av Trojan & Linden (1994).

I andra studier har man studerat blyutlakningen i kolonnförsök (lysimeterstudier). Cambobreco (1996) tillsatte ett oorganiskt blysalt och en organiskt löslig blyförening till jordkolonner. Resultaten visade att bly transporterades snabbast i en homogen kolonn vilket visar att den huvudsakliga transporten sker genom makroporer. Resultatet visade också bildandet av mobila organiska blykomplex vilka ökade transporthastigheten för bly i makroporerna. Därför kommer ett högt pH där organiska blykomplex kan bildas inte automatiskt att öka transporthastigheten om makroporer inte finns i jorden (Sauve et al 1998).

Rooney (2002) utförde lakförsök med material från de ytliga delarna av en lerig skjutvall. Resultatet visade att även om enbart små mängder av bly (< 0,2 %) var lakbart i ca 10 porvolymmer var blyhalterna i laklösningen ca 3,4 mg/l. De högsta koncentrationerna förekom inom de delar som hade den högsta halten av sand, organiskt material och lösligt organiskt kol. Termodynamiska beräkningar visade att lösliga organiska blykomplex var vanliga i lösningen. Korrelationen mellan koncentrationen av bly och lösligt organiskt kol visade att organiska blykomplex var bestämmande för den ökande transporten och utlakningen. Detta är samma resultat som har visat att inom pH området 7-8 och med höga organiska halter i jorden bildas lösliga organiska blykomplex (Li & Shuman 1997).

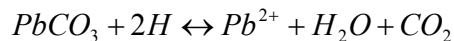
De höga koncentrationerna som redovisas i Rooney (2002) kan påverka grundvattnet under förutsättning att adsorptionen i de övre jordlagren misslyckas eller att transporten sker i djupare makroporer. I detta fall kan mellan 0,5 och 8 kg bly transporteras bort per år från den undersökta skjutvallen.

Strømseng & Ljønes (2000) har undersökt den vertikala fördelningen av bl.a. bly och antimon i en skjutvall. Förhöjning av bly förekom ned till en nivå av ca 30 cm. Variationen i halter hade också ett visst samband med nederbörden och därmed med infiltrationen. Under regniga perioder steg halterna i porvattnet till följd av en ökad utlakning. Det motsatta förloppet gällde för koppar och zink. De fann också förhöjda halter i porvattnet och att dessa var mest påtagliga vid regnperioder som inträffade efter en längre torrperiod. Halten av antimon var även korrelerad med den organiska halten. Den sammanfattande slutsatsen var att vertikala transporten av metaller var liten men att nederbörden efter en torr period kan mobilisera bly och antimon.

I en undersökning av en gammal hagelskyttebana som använts mer än 60 år vid Gyttorp (Nora) visades att ett visst läckage av bly hade skett ned till nivån 40 cm under markytan. Något påtagligt läckage till yt- eller grundvattnet påvisades inte (Golder Associated 2001).

### 3.4 Blykoncentrationer i floder, bäckar och grundvattnet

Korrosionsskiktet runt en kula består huvudsakligen av hydrocerussite ( $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ), och blyoxid ( $PbO$ ). Lösligheten för detta mineral är relativt stor vid neutralt pH och ökar med minskande pH



Enligt termodynamiska beräkningar kan innehållet av bly i ytvatten från små bäckar nå koncentrationer på 473 µg/l vid pH 5,47 (Craig et al 1999). Koncentrationer på 4,3 till 838 µg/l uppmättes i ytvatten i närheten av 8 skjutbanor i USA (Stansley et al 1992). Vid en skjut- och trappbana uppmättes koncentrationer på 60 till 2900 µg/l (US EPA 1994).

I flera undersökningar har man dock inte kunnat påvisa någon förhöjning av blyhalter i grundvattnet (Gresch & Wettstein 2002, Halzn 1988). En av de få undersökningar som redovisat förhöjda grundvattenhalter är den av Tanskanen et al (1991). I en undersökning av en kombinerad skjutbana och hagelskyttebana i Finland uppmättes 405 µg/l bly i ett filtrerat grundvattenprov. Området bestod av berg i dagen och växlande ler och sandavlagringar med en sparsam vegetation. I en annan undersökning från en motsvarande bana i Finland påträffades däremot enbart grundvattenhalter på 10-20 µg/l.

Strømseng & Ljønes (2000) fann enstaka förhöjda halter av antimon (5 µg/l) och av bly (12 µg/l) under en mätperiod av ca 6 månader i ett grundvatten inom en skjutbana. Som helhet var dock halterna låga.

#### 4. Slutsatser

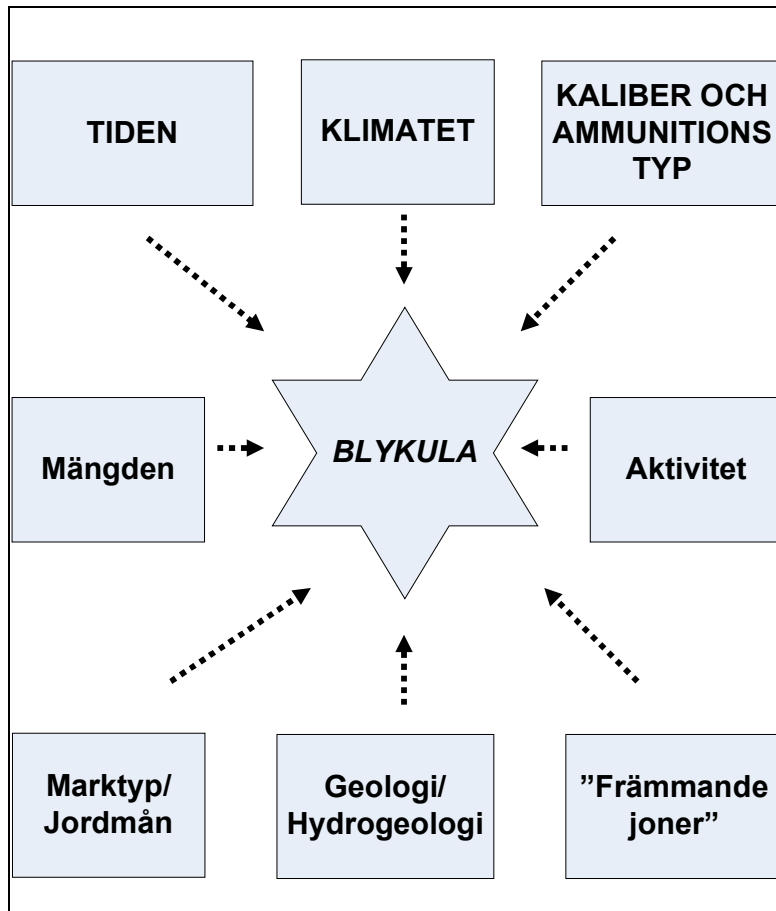
Korrosionen av bly i jord har visat på varierande värden mellan delar av procent och upp till 50 % per år. Orsaken till de mycket varierande resultaten är flera av vilka några kan förklaras med använd metodik. Korrosionen beror på markens pH vilket innebär att korrosionen går relativt snabbt under sura förhållanden medan mera neutrala pH ger ett skyddande skikt runt kulorna av blykarbonater. Korrosionen regleras vidare av redoxpotentialen, jordens innehåll av organiskt material, katjonutbyteskapaciteten vattenhalten, kornstorleken, temperaturen samt kulans sammansättning och position i marken.

Inom de ytliga delarna sker en snabb omformning av metalliskt bly till karbonatvarianter vilka visar en extremt liten mobilitet. Endast i enstaka fall har man lyckats påvisa en transport av bly ned till ca 1 meters djup. De mekanismer som kontrollerar transporten är makroporer och förekomsten av rotkanaler, sprickor m.m. Denna transport sker främst som blyorganiska komplexa föreningar. En snabb transport kan även ske i mycket grovkorniga jordarter främst beroende på avsaknaden av lämpliga adsorptionsytor för bly.

Blyhalter i grundvattnet har påträffats i några få undersökningar även om spekulationerna om detta finns i flertalet av det genomgångna materialet. En transport av bly till ytvatten i närheten av skjutbanläggningar kan däremot förekomma. För att detta ska inträffa krävs i regel korta transportvägar mellan blykällan och grundvattenutflödet, alternativt kan transporten ske via erosion.

Sammanfattningsvis kan sägas att korrosionen av bly är en mycket komplicerad process som regleras av många faktorer. Med hänsyn till detta kommer varje plats att vara mer eller mindre unik varför generella slutsatser och generella rekommendationer kan vara svåra att göra. Det finns emellertid flera olika metoder att inaktivera eventuellt lösgjorda blyföreningar vilket innebär att miljöeffekterna kan begränsas. Dessa åtgärder spänner över faktorer som kalkning till själva lokaliseringen av skjutbanan. Det torde också vara möjligt att lämna kvar skjutvallarna som efter täckning bedöms utgöra en mycket liten miljörisk.

Utifrån den genomförda litteraturundersökningen har några faktorer som påverkar korrosionen sammanfattats i figur 2.



**Figur 2.** Några faktorer som påverkar korrosionen av bly (Qvarfort 2003).

I samband med det stundande förbudet mot ammunition som innehåller bly kan det eventuellt bli aktuellt att enligt miljöbalkens regler sanera befintliga skjutbanor. Inom landet finns ett stort antal skjutbanor både inom Försvarmakten och den civila skytterörelsen. De alternativ som idag (2003) står till buds samt ungefärliga kostnader för några behandlingsalternativ redovisas nedan.

1. *Bortgrävning och tvättning (kostnad ca 500-1000 kr/ton).*
2. *Bortgrävning och deponering i klass 2 deponi (800 kr/ton)*
3. *Bortgrävning och deponering i klass 1 deponi (1500 kr/ton).*
4. *Återanvändning i exempelvis bullervallar.*
5. *Vallen lämnas kvar efter viss återställning och miljösäkring.*

I USA har man även undersökt olika sätt att rena bly, bland annat att använda i stort sett samma metoder som man använder vid anrikning av malm (Jerold et al 1993). Kostnaderna för detta torde emellertid bli orimligt höga.

Det kan konstateras att nuvarande reningsmetod som baseras på tvättning av kulfångssand i bästa fall förmår att rena sanden ned till en blyhalt av ca 300 mg/kgTS

(torrsubstans) vilket i sig innebär restriktioner i återanvändandet av sanden. Vidare visar lakförsök att den utlakbara andelen bly i den otvättade kontra tvättade sanden i stort sett är lika (Qvarfort & Helldén 2000). Detta betyder att utlakningspotentialen i stort sett är oförändrad efter tvättning samtidigt som totalhalten i många fall överstiger 300 mg/kg TS. En strävan borde vara en rening ned till en nivå där sanden fritt kan återanvändas. Vid en närmare studie av blyets förekomstformer i kulfången går det teoretiskt inte att med dagens tvättmetoder uppnå så pass låga blynivåer att sanden fritt kan användas (Qvarfort & Waleij 2002).

Tvättning kommer därför troligen enbart att bli aktuellt i några enstaka fall exempelvis om området ska användas för andra ändamål, såsom bostäder. I allmänhet är tvättning något billigare än deponering men det gäller då för stora volymer förorenade massor, upp mot 10 000 ton. I båda fallen måste emellertid en rening av flera objekt samordnas för att uppnå tillräckliga volymer. Någon metod för att rena enstaka skjutvallar finns inte idag.

Återanvändning för andra ändamål, exempelvis bullervallar, kan bli aktuellt i några fall, troligen främst inom militära områden. Alternativet där skjutvallen lämnas kvar kommer troligen att bli det huvudsakliga i framtiden med hänsyn till vallarnas ringa miljöpåverkan. Detta påstående grundar sig på en sammanvägd bedömning av genomförda undersökningar som visar att blyutlakningen är ringa. Alternativet innebär att vallen lämnas kvar, efter eventuell bortsiktning av kulmaterialet, kalkning och jordtäckning. Med hänsyn till detta bör en miljöriskbedömning genomföras. Denna bör innehålla de huvudsakliga faktorerna som påverkar en eventuell framtida utlakning av bly, som områdets geologiska och hydrogeologiska förutsättningar, belastningen samt områdets känslighet och skyddsvärde. En modell för detta har testats på några skjutbanor i samverkan med Svenska Jägareförbundet.



## 5. Referenser

Adriano D. C., (1986). *"Trace Elements in the Terrestrial Environment."* Springer Verlag, New York.

Anonymous (1997) *"Wegleitung: Bodenschutz- und Entsorgungsmassnahmen bei 300 m Schiessanlagen."* Generalsekretariat EMD, Bundesamt far Umwelt, Wald und Landscha\$ (BUWAL), Bern.

Astrup T., Boddum J. K., Christensen T. H., (1999). *"Lead distribution and mobility in a soil embankment used as a bullet stop at a shooting range."* Journal of Soil Contamination 8, 653-665.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2000) *"Case Studies in Environmental Medicine- Lead toxicity"* U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Health Education and Promotion. ATSDR Publication No.: ATSDR-HE-CS-2001-0001.

Balikungeri A., Haerdi W., (1988) *"Complexing abilities of hydrous manganese oxide surfaces and their role in the speciation of heavy metals."* International Journal of Environmental Analytical Chemistry 34, 215-225.

Basunia S., Landsberger S., (2001) *"Contents and leachability of heavy metals (Pb, Cu, Sb, Zn, As) in soil at the Pantex firing range, Amarillo, Texas."* Journal of the Air & Waste Management Association 51, 1428-1435.

Bergbäck B., (1997) *"Bly- förekomst och flöden i Sveriges teknoström samt belastning på miljön."* Rapport från Högskolan i Kalmar.

Borg H., Johansson K., (1989) *"Metal fluxes to Swedish forests"* Water, air and soil pollution, 47, p 427-440.

Braun U., Pusterla N., Ossent P., (1997) *"Lead poisoning of calves pastured in the target area of a military shooting range."* Schweizer Archiv fur Tierheilkunde 139, 403-407.

Bruell R., Nikolaidis N. P., Long R. P., (1999) *"Evaluation of remedial alternatives of lead from shooting range soil."* Environmental Engineering Science 16, 403-414.

Brummer G. W., Gerth J., Herms U., (1986) *"Heavy metal species, mobility and availability in soils."* Zeitschrift fur Pflanzenernährung und Bodenkunde 149, 382-398.

Brännvall M-L., Bindler R., Emteryd O., Renberg I., (2001) *"For thousand years of atmospheric lead pollution in northern Europe: a summary from Swedish lake sediments."* Journal of paleolimnology 25, p 421-435.

Bundy K. J., Bricka M., Morales A., (1996) *"An electrochemical approach for investigating corrosion of small arms munitions in firing ranges."* In *"Proceedings of the HSRC/WERC Joint Conference on the Environment"*.

Bunzl K., Schmidt W., Sansoni B., (1976) *"Kinetics of ion exchange in soil organic matter. IV. Adsorption and desorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  by peat."* Journal of Soil Science 27, 32-41.

Burns R. M., (1948) *"Corrosion of lead and lead-alloy cable sheathing."* In *"The Corrosion Handbook"* (H. H. IJhlig, ed.), pp. 609-616." John Wiley & Sons, New York.

Camobreco V. J., Richards B. K., Steenhuis T. S., Peverly J. H., McBride M. B., (1996) *"Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns."* Soil Science 161, 740-750.

Cao X. D., Ma L. Q., Chen M., Hardison D. W., Harris W. G., (2003a) *"Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA."* Science of the Total Environment 307, 179-189.

Cao X. D., Ma L. Q., Chen M., Hardison D. W., Harris W. G., (2003b) *"Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges."* Journal of Environmental Quality 32, 526-534.

Cao X. D., Ma L. Q., Chen M., Singh S. P., Harris W. G., (2002) *"Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site."* Environmental Science & Technology 36, 5296-5304.

Chen M., Daroub S. H., Ma L. Q., Harris W. G., Cao X. D. (2002) *"Characterization of lead in soils of a rifle/pistol shooting range in central Florida, USA."* Soil & Sediment Contamination 11, 1-17.

Chorover J., (2000) *"Speciation of lead in soils from bullets in firing ranges."* In *"Abstracts of the ASA/CSSA/ISSA Annual Meeting"*, pp. 51, Minneapolis, MN.

Christl L., Milne C. J., Kinniburgh D., Kretzschmar R., (2001) *"Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size: II. Metal binding."* Environmental Science and Technology 35, 2512-2517.

Cotter-Howells J. D., Champness P. E., Charnock J. M., Patrick R. A. D., (1994) *"Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS."* European Journal of Soil Science 45, 393-402.

Craig J. R., Edwards D., Rimstidt J. D., Scanlon P. F., Collins T. K., Schabenberger O., Birch J. B., (2002) *"Lead distribution on a public shotgun range."* Environmental Geology 41, 873-882.

Craig J. R., Rimstidt J. D., Bonnaffon C. A., Collins T. K., Scanlon P. F., (1999) "*Surface water transport of lead at a shooting range.*" Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 63, 312-319.

Davies B. E., (1995) "*Lead.*" In "Heavy Metals in Soils" (B. J. Alloway, ed.), pp. 20b223. Blackie Academic & Professional, London.

Davies G., Fataftah A., Cherkasskiy A., Ghabbour E. A., Radwan A., Jansen S. A., Kolla S., Paciolla M. D., Sein L. T., Buermann W., Balasubramanian M., Budnick J., Xing B., (1997) "*Tight metal binding by humic acids and its role in biomineralization.*" Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 4047-4060.

Desaules A., Dahinden R., (1995) "*Untersuchung von Blei- und Kupfergehalten in Bodenprofilen im Zielgelände von Schiessanlagen.*" Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene (FAC), Liebefeld-Bern.

Dumontet S., Levesque M., Mathur S. P., (1990) "Limited downward migration of pollutant metals (Cu, Zn, Ni, and Pb) in acidic virgin peat soils near a smelter." Water Air and Soil Pollution 49, 329-342.

Fahrenhorst C., Renger M., (1990) "*The effects of very large amounts of lead, antimony and arsenic in agricultural soils in the vicinity of shooting ranges.*" YDL UFA Kongressberichte 32, 827-830.

Florberger I., (2004) "*Kartläggning av bly vid hagelgruvan Gyttorp.*" Examensarbete i Naturgeografi 20 p, Institutionen för Geovetenskaper, Uppsala Universitet.

Flury M., Fluhler H., Jury W. A., Leuenberger J., (1994) "*Susceptibility of soils to preferential flow of water - A field-study.*" Water Resources Research 30, 1945-1954.

Flury M., Leuenberger J., Studer B., Fliihler H., (1995) "Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soil." Water Resources Research 31, 823-835.

Försvarmakten Högkvarteret (2001) "*Anvisningar för tvättning av skjutfångssand.*" Försvarmaktens Högkvarter, PM 24 610:62402.

Edlund C., Genberg H., Liljedahl B., Berglind R., Leffler P., Fällman Å., Ragnvaldsson D., Sjöström J., (2001) "*Miljöriskbedömning av kablar i mark vid militära anläggningar. Fältundersökning.*" Användarrapport FOI-R--0220--SE.

George C. J., Joachim A., Le P. T., (1991) "*Long-buried lead shot: Its stability, possible transport by waterflow and re-exposure by hydraulic dredging at Collins Lake, Schenectady Co., New York.*" Department of Biological Sciences, Union College, N.Y.

Golder Associated (2001) "*Miljöteknisk undersökning av mark, ytvatten och sediment inom och vid fd. hagelskjutbanan i Gyttorp.*" Rapport 0170015. Uppsala.

Gresch M., Wettstein B., (2002) *“Lead and antimony pollution of shooting ranges: Case study Esehenbaeh (SG).”* BS Thesis, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich.

Griffin R. A., Shimp N. F., (1976) *“Effect of pH on exchange-adsorption or precipitation of lead from landfill leachates by clay-minerals.”* Environmental Science & Technology 10, 1256-1261.

Halzn R., (1988) *“Bleibelastung von Boden und Grundwasser durch Wurtaubenschiessanlagen.”* Wasser und Boden 1, 32-36.

Haussermann U., Berastegui P., Carlsan S., Haines J., Leger J. M., (2001) *“Lead species in soil.”* Angew. Chem. Int. Ed 40, 4624-4629.

Hettiarachchi G., Pierzynski G. M., Ransom M. D., (2001) *“In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide.”* Environmental Science & Technology 34, 4614-4619.

Jacks G., Byström M., Johansson L., (2001) *“Lead emissions from lost fishing sinkers.”* Boreal Environment Research 6, 231-236.

Jaeger F., (2002) *“Small scale variability of lead and other contaminants in a neutral shooting-range soil: Impact of preferential water flow.”* pp. 49. Dept. of Environmental Sciences, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich.

Jerold L., Johnson D. D., Chirban L. A., Heart J. C., (1993). *“Heavy metal removal from small arm firing ranges.”* U.S.Bureau of Mines. 729 Arapeen Drive. Salt Lake City.

Jørgensen S. S., Willems M. (1987a) *“The fate of lead in soils: Lead originating from roofs of ancient churches.”* Ambio 16, 16-19.

Jørgensen S. S., Willems M., (1987b) *“The fate of lead in soils: The transformation of lead pellets in shooting-range soils.”* Ambio 16, 11-15.

Kabata-Pendias A., Pendias H., (1992) *“Trace Elements in Soils and Plants.”* CRC Press.

Knechtenhofer L., (2002) *“Small scale variability of lead and other contaminants in a shooting-range soil: Impact of preferential water flow.”* Diploma Thesis, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich.

Knechtenhofer L. A., Xifra I. 4., Scheinost A. C., Fliihler, H., Kretzschmar R., (2003) *“Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting-range soil: Small scale metal distribution and its relation to preferential water flow.”* Journal of Plant Nutrition and Soil Science 166, 84-92.

Laperche V., Logan T. J., Gaddam P., Traina S. J., (1997a) "*Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soils.*" *Environmental Science & Technology* 31, 2745-2753.

Laperche V., Traina S. J., Gaddam P., Logan T. J., (1997b) "*Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: Reactions with synthetic apatite.*" *Environmental Science & Technology* 31, 2745-2753.

Lewis L. A., Poppenga R. J., Davidson W. R., Fischer J. R., Morgan K. A., (2001) "*Lead toxiosis and trace element levels in wild birds and mammals at a firearms training facility.*" *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 41, 208-214.

Li Z., Shuman L. M., (1997) "*Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract. I. Leaching in soil columns.*" *Environmental Pollution* 95, 219-226.

Lin Z., (1996) "*Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Örebro County, Sweden.*" *Environmental Geology* 27, 370-375.

Lin Z., Comet B., Qvarfort U., Herbert R., (1995) "*The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden.*" *Environmental Pollution* 89, 303-309.

Lindeström L., (1995) "*Älvdalens skjutfält 1994-1995. Undersökningar av eventuella metallhaltsförhöjningar i vatten, sediment och fisk.*" Rapport från Miljöforskargruppen, Fryksta, Kil.

Lindeström L., (1997) "*Bly – förekomst och effekter i Sveriges miljö.*" Manuskript. Miljöforskargruppen, Fryksta. Kil.

Lindsay W. L., (1979) "*Chemical equilibria in soils.*" John Wiley & Sons, New York.

Logan K.H., Romanoff M., (1944) "*Soil-corrosion studies.*" *J. Research of NBS* 33. pp 145-198.

Manceau A., Boisset M. C., Sarret G., Hazemann J. L., Mench M., Cambier P., Prost R., (1996) "*Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy.*" *Environmental Science & Technology* 30, 1540-1552.

Manceau A., Charlet L., Boisset M. C., Didier B., Spadini L., (1992) "*Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic.*" *Applied Clay Sciences* 7, 201-223.

Manninen S., 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, 410-414.

Mateo R., Martinez-Vilalta A., Guitart R., (1997) "*Environmental effects of shooting.*" Environ. Pollution 96, 335-341.

McKenzie R. M., (1980) "*The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron.*" Australian Journal of Soil Research 18, 61-73.

McNear D. H., Merrington G., Alloway B. J., (1994) "*The flux of Cd, Cu, Pb and Zn in mining polluted soils.*" Water, Air, and Soil Pollution 73, 333-344.

Miyazaki T., (1993) "*Water Flow in Soils.*" Marcel Dekker, New York.

Milver A., (2002) "*Sisjöns skjutfält- omsättning och läckage av tungmetaller samt en blyisotop-studie för att utröna blyets härkomst.*" Projektarbete Göteborgs Universitet, ISSN 1400-3821 B337.

Mozafar A., Ruh R., Gamper H., Egli S., Frossard E., (2002) "*Lead in soil.*" Environ. Monit. Assess. 79, 177-191.

Mueller R., Richner T., Sigrist R (2001) "*Heavy metal pollution of soil and the adjacent river at the shooting range Joosrueti (St. Gall).*" BS Thesis, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich.

Murray K., Bazzi A., Carter C., Ehlert A., Harris A., Kopec M., Richardson J., Sokol H. (1997) "*Distribution and mobility of lead in soils at an outdoor shooting range.*" Journal of Soil Contamination 6, 79-93.

Mörner T., (2001) "*Sammandrag från docentföreläsning 2/11 2001.*" Statens Veterinärmedicinska anstalt.

Naturvårdsverket (2003) "*Skjutbanor finkalibrigt skytte.*" Branschfakta. Utgåva 4, December 2003.

Norrbrand B., (2001) "*Inventering av förutsättningar för anläggning av blymobiliserade markvattenfilter vid Försvarsmaktens skjutfält.*" Examensarbete från Institutionen för Naturgeografi och Kvartärgeologi, Stockholms universitet.

Peryea F. J., 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.

Qvarfort U., Helldén J., (2000) "*Lakningsegenskaper hos tvättad och otvättad kulfångssand.*" Utredning för Försvarsmakten. HKV GRO Miljö.

Qvarfort U., Waleij A., (2002). "*Bly i skjutvallar. Fördelningen av bly i olika sandfraktioner vid skjutning med 7,62 mm ammunition.*" Teknisk rapport. FOI-R--0614-SE.

Reich S., Leitus G., Shalev S. (2003) "*Measurement of corrosion content of archaeological lead artifacts by their Meissner response in the superconducting state; a new dating method.*" New Journal of Physics, in press.

Rice D. A., McLoughlin M. F., Blanchflower W. J., Thompson T. R. (1987) "*Lead in shooting range.*" Bull. Environ. Contam. Toxicol. 39, 622-629.

Rimstidt J. D., Craig J. R. (2000) "*Corrosion of lead shot and bullets on shooting ranges.*" In "GSA Annual Meeting", Reno, Nevada.

Rooney C. P., (2002) "*The fate of lead in soils contaminated with lead shot.*" PhD Thesis, Lincoln University.

Rooney C. P., McLaren R. G., (1999) "*Leaching of lead from soils contaminated with lead shot.*" In "Proc. 5th Intern. Conf. On The Biogeochem. Of Trace Elements", pp. 776-777, Vienna.

Sauve S., Martinez C. E., McBride M., Hendershot W. (2000) "*Adsorption of free lead (Pb<sup>2+</sup>) by pedogenic oxides, ferrihydrite, and leaf compost.*" Soil Science Society of America Journal 64, 595-599.

Sauve S., McBride M., Hendershot W., (1998) "*Soil solution speciation of lead (II): effects of organic matter and pH.*" Soil Science Society of America Journal 62, 618-621.

Scheinost A. C., Abend S., Pandya K. L., Sparks D. L., (2001) "*Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite.*" Environmental Science & Technology 35, 1090-1096.

Senat (2002). "*Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé.*" Paris. Sparks, D. L. (1995). "Environmental Soil Chemistry," I /Ed. Academic Press, San Diego.

SFS 1998:944 "*Förordning om förbud m.m. i vissa fall i samband med hantering, införsel och utförsel av kemiska produkter.*"

Sjöström J., Qvarfort U., (2003) "*Kulan som missade Karl XII.*" Manuskript.

Stansley W. L., Widjeskog L., Roscoe D. E., (1992) "*Lead contamination and mobility in surface water at trap and skeet ranges.*" Bull. Environ. Contam. Toxicol. 49,640-647.

Sterckennan T., Douay F., Proix N., Fourrier H., (2000) "*Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France.*" Environmental Pollution 107, 377-389.

Stevenson F. J., Welch L. F., (1979) "*Migration of applied lead in a field soil.*" Environmental Science & Technology 13, 1255-1259.

- Strawn D. G., Scheidegger A. M., Sparks D. M., (1998) "*Kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at the aluminum oxide-water interface.*" Environmental Science & Technology 32, 2596-2601.
- Strawn D. G., Sparks D. L., (1999) "*The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite.*" Journal of Colloid and Interface Science 216, 257-269.
- Strawn D. G., Sparks D. M., (2000) "*Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption by soil.*" Soil Science Society of America Journal 64, 144-156.
- Strømseng A., Ljønes M., (2000) "*Vertikal transport av tungmetaller i sandjord. Mobilitet, transport og fordeling av bly, kobber, antimon og sink i jordsmomm tilknyttet en 30 m utendørs skytebane på Sessvollmoen.*" FFI rapport 2000/06191.
- Strømseng A. E., (2003) "*Miljømessige vurderinger av blyfri ammunisjon Utvaskingsforsøk med forurenset jord.*" I "Tio foredrag vid norsk-svenskt møte med försvarsmiljöforskare 2002" (M. Ahlberg red.), p 8. FOI rapport. FOI -R--0901--SE.
- Stumm W., Morgan J. J. (1996) "*Aquatic Chemistry.*" John Wiley and Sons, New York.
- Tanskanen H., (1991) "*Heavy metal pollution in the environment of a shooting range.*" Geological survey of Finland, special paper 12. pp 187-193.
- Thornton I., Rautiu R., Brush S., (2001) "*Lead, the facts.*" An independent report on Lead and it's industry. IC Consultants Ltd. London.
- Trojan M. D., Linden D. R., (1994) "*Tillage, residues and rainfall effects on movement of an organic tracer in earthworm-affected soils.*" Soil Science Society of America Journal 58, 1489-1494.
- Turpeinen R., Salminen J., Kairesalo T., (2000) "*Mobility and bioavailability of lead in contaminated boreal forest soil.*" Environmental Science & Technology 34, 5152-5156.
- Uppsala Universitet (2002) "*Metaller i arbets- och miljömedicinen*" Medicinska fakulteten, Institutionen för medicinska vetenskaper, Arbets- och miljömedicin. <http://www.occmmed.uu.se/metal/metall.html#Bly>
- US Army Corps of Engineers (1998) "*Vertical migration potential of metal contaminants at small arms firing ranges, Camp Edwards Military Reservation, MA,*" Rep. No. IRRP-98-3.
- US EPA (1994) "*Proceeding under Section 7003 of the Solid Waste Disposal Act. Westchester County Sportsmen's Center. Administrative Order of Consent. Docket no. II RCRA-94-700309294.*" US EPA, Washington, DC.



Vantelon D., Lanzirrotti A., Aeschlimann B., Guenther D., Scheinost A. C., Kretzschmar, R., (2002) "*Micro-scale Pb distribution and oxidation in a shooting range soil.*" *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 66, A799-A799.

Wixson B. G., Davies B. E., (1994) "*Guidelines for lead in soil proposal of the Society for Environmental Geochemistry and Health.*" *Environmental Science & Technology* 28, A26-A31.

World Health Organization (1972) "*Evaluation of mercury, lead, cadmium and the food additives amaranthdiethylpyrocarbonate and octylgallate*" WHO Food Additive series, No 4.

Xifra L., Knechtenhofer L., Scheinost A. C., Kretzschmar R., (2002) "*Factors influencing the vertical Pb distribution in a shooting range soil.*" *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 66, A850-A850.

Zhang P. C., Ryan J. A., Yang J., (1998) "*In vitro soil Pb solubility in the presence of hydroxyapatite.*" *Environmental Science & Technology* 32, 2763-2768.

Östergren J. D., Brown G. E. Jr., Parks G. A., Tingle T. N., (1999) "*Quantitative speciation of lead in selected mine tailings from Leadville, CO.*" *Environmental Science & Technology* 33, 1627-1636.