



KTH Mark- och vattenteknik

VANADIN I SVENSK MILJÖ

- *FÖREKOMST OCH TOXICITET*

**Jon Petter Gustafsson
Lars Johnsson**

November 2004

TRITA-LWR Report 3009

ISSN 1650-8610
ISRN KTH/LWR/REPORT 3009-SE
ISBN 91-7283-919-8

Innehåll

Sammanfattning	3
Summary	3
1. Introduktion	4
2. Allmänt om vanadin	5
3. Vanadin i miljön	6
3.1 Vanadin i berggrunden (halter och förekomstformer)	6
3.2 Vanadin i jord	6
3.3 Vanadin i grund- och ytvatten	8
3.3.1 Grundvatten, sjöar och vattendrag	8
3.3.2 Havsvatten	8
3.3.3 Vanadinformer i vatten	8
3.4 Vanadins vatten- och markkemi	9
3.4.1 Lösta vanadinformer i vatten	9
3.4.2 Vanadins utfällningsreaktioner	13
3.4.3 Vanadins sorption till partikelytor i mark och sediment	14
3.4.4 Vanadins löslighet i olika miljöer – en sammanfattning	15
3.5 Naturliga och antropogena källor till vanadin	16
3.5.1 Vattenburna emissioner	16
3.5.2 Luftburna emissioner	16
3.6 Vanadin i restprodukter och cement	17
3.6.1 Stålindustrins restprodukter	17
3.6.2 Cement	19
3.7 Slutsatser om vanadins uppträdande i miljön	20
4. Vanadin - näringsämne och toxisk metall	21
4.1 Vanadin – essentiellt eller ej?	21
4.2 Toxicitet hos vanadin	21
4.3 Människans behov och intag av vanadin	23
4.4 Medicinska tillämpningar av vanadin	23
4.5 Effekter av vanadin i miljön	24
4.5.1 Effekter på mikrobiologisk aktivitet	24
4.5.2 Effekter i vattenmiljöer	24
4.5.3 Effekter i landmiljön	24
5. Riktvärden och jämförvärden för vanadin	25
6. Slutsatser	27
7. Referenser	28
Appendix A. Tabeller med termodynamiska data	32

Sammanfattning

Vanadin är ett grundämne i kolumn 5B i det periodiska systemet. Den antropogena tillförseln av vanadin sker främst genom förbränning av fossila bränslen; lokalt kan spridning av V från restprodukter i stålindustrin ha en viss betydelse. I svenska jordar ligger V-halten i allmänhet mellan 40 och 150 µg/g. Eftersom vanadin under de flesta förhållanden binds starkt i jordar och sediment, är vanadinkoncentrationen i vatten i allmänhet mycket låg. I naturen kan vanadin förekomma i tre olika redoxformer, vanadin(III), vanadyl och vanadat. Det är endast under starkt alkalina förhållanden, då redoxformen vanadat dominerar, som vanadin är relativt lösligt och biotillgängligt. Lakteter för vissa av stålindustrins restprodukter visar ibland relativt höga vanadinkoncentrationer, sannolikt beroende på det höga pH-värdet i materialen. Vid höga koncentrationer kan vanadin vara toxiskt. Toxiska effekter på människor har främst observerats vid inandning av vanadinhaltigt damm från industriella processer. Vanadin har generellt en låg toxisk effekt på vattenlevande organismer. Vid låga koncentrationer har vanadin gynnsamma egenskaper och har rönt intresse t.ex. i samband med prevention av diabetes. Det finns idag inga riktvärden för vanadin i vattenmiljö i Sverige. Däremot är det svenska riktvärdet för vanadin för förorenad mark satt till 120 µg/g (mindre känslig markanvändning).

Summary

Vanadium is an element that belongs to group 5B of the periodic table. Anthropogenic vanadium emissions are dominated by combustion of fossil fuels; dispersion of V from by-products of the steel industry may have a small additional significance on a local level. In Swedish soils, the concentrations of vanadium range from 40 to 150 µg/g. Because vanadium is strongly bound in soils and sediments, dissolved vanadium concentrations are quite low in most cases. In nature, vanadium occurs in three different oxidation states, vanadium(III), vanadyl and vanadate. Vanadium is relatively soluble and bioavailable only under strongly alkaline conditions, when vanadate predominates. Leaching tests from slags from the steel industry sometimes show relatively large vanadium concentrations. The probable reason is the relatively large pH value of these materials. At large concentrations, vanadium may be toxic. For humans, toxic effects have been observed mainly in relation to the inhalation of vanadium-containing dust in industrial processes. The toxicity for aquatic organisms is generally small. Today, no Swedish guideline values are set for dissolved vanadium in aquatic environments. However, the Swedish guideline value for contaminated soils is set to 120 µg/g (less sensitive land use).

1. Introduktion

Till följd av industriella processer frigörs ett stort antal ämnen vilka kan vara potentiellt skadliga för miljön vid höga koncentrationer. Ett sådant ämne är vanadin, som dock inte tillhör de ämnen som prioriterats mest i forskningen. Därför är kunskapen om vanadins miljömässiga effekter ganska låg. Bedömningen om vad som är skadligt eller ej kompliceras dessutom av det faktum att vanadin vid låga koncentrationer visat sig ha gynnsamma effekter på organismer. Vanadin tillförs miljön framför allt genom förbränning av fossila bränslen. Relativt höga halter finns även i vissa av stålindustrins produkter.

För att bredda kunskapsbasen om vanadins miljöeffekter är det angeläget att sammanfatta den forskning som hittills genomförts. En tidigare kunskapssammanställning från Naturvårdsverket behandlade främst miljötoxikologiska effekter av vanadin (Randahl et al., 1997).

Denna kunskapssammanställning syftar till att belysa vad som är känt rörande såväl miljötoxikologiska som kemiska aspekter av vanadins kretslopp i naturen. Sammanställningen initierades av SSAB Merox AB i Oxelösund, och den har genomförts av Jon Petter Gustafsson, Institutionen för mark- och vattenteknik, KTH och Lars Johnsson, Institutionen för markvetenskap, SLU. För rapportens innehåll står författarna ensamma.

Rapporten finns tillgänglig som pdf-fil via <http://www.lwr.kth.se/Publikationer>.

Stockholm i november 2004

2. Allmänt om vanadin

Vanadin är ett grundämne i grupp 5B i det periodiska systemet; det har atomnummer 23 och har symbolen V (se Fig. 2.1). Närmast relaterade till vanadin är niob (Nb) och tantal (Ta) i samma grupp. Atomvikten för vanadin är 50.95 g/mol. Naturligt förekommande vanadin är en blandning av två isotoper, ^{51}V (som utgör 99.76 %) och ^{50}V (0.24 %), som är svagt radioaktivt.

The image shows a standard periodic table with a blue background. A red box highlights the element Vanadium (V) in group 5B, period 4. The table includes element symbols, atomic numbers, and group labels (1A through 8A, and 3A through 8B). The lanthanide and actinide series are shown below the main table.

Figur 2.1. Det periodiska systemet. Vanadin återfinns i grupp 5B.

Rent vanadin är en mjuk vit metall, med en smältpunkt på 1710°C . Den har god resistans mot alkalier och syror. Den oxiderar spontant vid en temperatur av ca 660°C . Vanliga oxidationstillstånd för vanadin i naturen är +3, +4 och +5; möjligen kan även +2 förekomma i vissa miljöer, se kap. 3.

Vanadin upptäcktes första gången år 1801 av den mexikanske mineralogiprofessorn Andrés Manuel del Río (1764-1849) i blymalm från Zimapán. Eftersom han tyckte att färgen påminde om den hos krom, kallade han grundämnet *panchromium*, vilket han sedermera ändrade till *erythronium* (från grekiska erythros som betyder röd). Efter det att fransmannen Collet-Descotils påstått att del Río i själva verket funnit blykromat och således inte alls funnit något nytt grundämne, återtog del Río sin upptäckt.

Återupptäckten av vanadin skedde år 1830 av den svenske läkaren och kemisten Nils Gabriel Sefström (1787-1845) när han tillsammans med Berzelius undersökte stångjärn från Taberg. På grund av ämnets vackra färger gav Sefström och Berzelius det nya grundämnet namnet vanadin, efter den fornnordiska mytologins gudinna Vanadis. Året därpå, 1831, konstaterade Wöhler att vanadin och erythronium var samma ämne, men grundämnets namn kom att förbli vanadin, på engelska *vanadium*.

Ungefär 35 000 ton vanadin bryts varje år. Det vanligaste användningsområdet för vanadin är som legering i stål, ofta i kombination med krom, nickel, mangan, bor och volfram.

3. Vanadin i miljön

Vanadin är ett naturligt förekommande ämne och finns därför överallt, men ofta är metallen hårt bunden i markens mineral eller på partikelytor. I vissa miljöer, t.ex. där pH är mycket högt eller vanadinhalterna ovanligt höga, kan vanadin dock vara relativt lösligt i vatten och därmed upptagbart i organismer. Nedan gör vi en översikt av vanadins förekomster i naturen, dess kemiska egenskaper, emissioner av vanadin, samt dess förekomst i slagg och cement.

3.1. Vanadin i berggrunden

Medelhalten för vanadin i jordskorpan uppskattas till 100 µg/g, vilket är dubbelt så mycket som för koppar och 10 gånger så mycket som för bly (Nriagu, 1998). Vanadinhalterna är speciellt höga i järnmalmer (600-4100 µg/g), apatitmalmer (10-1000 µg/g) och superforsfat (50-2000 µg/g). I t.ex. LKAB:s järnmalm så ligger vanadinhalten i intervallet 1100-1300 µg/g (Selin, 2000). Även fossila bränslen kan innehålla mycket V. Råolja, t.ex. innehåller mellan 3 och 257 µg/g, enligt Nriagu (1998). Koncentrationer upp till 900 µg/g har dock rapporterats för olja från Venezuela (Kabata-Pendias, 2001). Tunga oljor har speciellt höga halter. För tjockolja som används i Sverige ligger vanadinhalten antagligen i intervallet 9-82 µg/g (Sternbeck & Östlund, 1999).

Det finns fler än 80 mineral i berggrunden som innehåller V (Nriagu, 1998). Dessa tillhör framför allt följande grupper:

- *Sulfider*. Bland dessa finns t.ex. patronit VS_4 och sulvanit Cu_3VS_4 .
- *Sulfater*. Exempel: minasragrit $VOSO_4 \cdot 5H_2O$, chermnykhit $Pb_3Zn_3TeO_6(VO_4)_2$.
- *Silikater*. Till exempel: roscoelit $K(V,Al,Mg)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$. Här återfinns vanadin som V^{3+} , som kan finnas i oktaederskiktet. Även vanadyl, dvs vanadin(IV) kan finnas i oktaederskiktet i lermineral av montmorillonit- och klorittyp.
- *Oxider*. Inkluderar navajoit $V_2O_5 \cdot 3H_2O$, montroseit $(V^{3+}, Fe^{3+})O(OH)$
- *Fosfater*. Bland annat vanadinit $Pb_5(VO_4)_3Cl$. I dessa mineral har vanadat ersatt fosfat på grund av den strukturella likheten mellan vanadat och fosfat.
- *Vanadater*. Några exempel är chervetit $Pb_2V_2O_7$, tyuyamunit $Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5-8H_2O$, och carnotit $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$.

3.2 Vanadin i jord

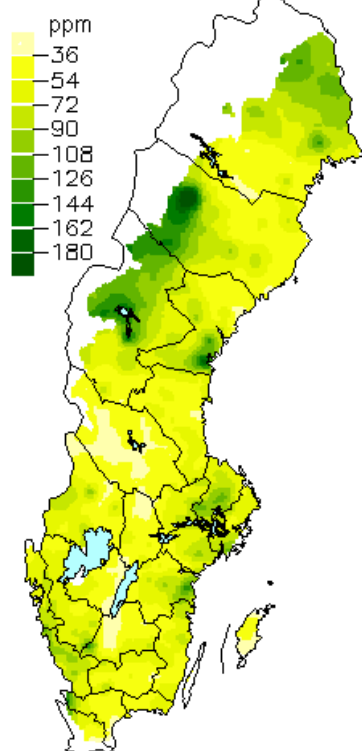
Vanadinhalten i svenska jordar ligger i allmänhet mellan 40 och 150 µg/g, det vill säga på ungefär samma nivå som i jordskorpan. Enligt mätningarna i Ståndortskarteringen (MarkInfo, 2004) ligger medelhalten på ca 65 µg/g i C-horisonten (50 cm djup) i skogsmark. Medianvärdet för SGUs markgeokemiska kartering för totalhalten vanadin på 1 m djup är 56 µg/g. Figur 3.1 visar den geografiska variationen för vanadinhalten på 50 cm djup i mineraljorden, enligt Markinfo. Jämfört med många andra metaller är variationerna ganska små, men en viss anrikning syns i ett bälte från Storsjön i Jämtland åt nordost. Det är inte känt vad som orsakar dessa geografiska variationer.

Medelhalten för V i skogsmarkens mårskikt är klart lägre. Lithner & Holm (2003) redovisar en genomsnittlig totalhalt på 16.9 µg/g för norra Sverige och 13.7 µg/g för södra Sverige. Den högre halten i norra Sverige är sannolikt en återspeglning av de relativt höga vanadinhalten för mineraljorden i västra Norrland, som vi kommenterade ovan. Den relativa frånvaron av vittringsbara V-innehållande mineral i mårskiktet är troligen den huvudsakliga orsaken till de lägre koncentrationerna jämfört med mineraljorden.

Kabata-Pendias (2001) redovisar en sammanställning av vanadininnehåll i ythorisonter från en stor mängd jordar i olika delar av världen. De genomsnittliga vanadinhalten varierar mellan 5 och 220 µg/g. De högsta halterna återfinns i områden med basaltisk och mafisk mineralogi, medan torvjordar har de lägsta halterna.

Hur hårt ligger vanadinet bundet i marken? För att ta reda på detta används traditionellt en metodik som bygger på selektiva extraktioner; dessa innebär att man skakar ett jordprov med flera lösningsmedel, vilka extraherar olika lätt- och svårlösliga fraktioner av det ämne man är intresserad av. När det gäller vanadin tycks de flesta (men inte alla) studier visa att vanadinet ligger hårt bundet i marken. Till exempel undersökte Óvári et al. (2001) vanadins extraherbarhet i fem ungerska jordar i närheten av ett oljeeldat kraftverk. Den totala vanadinhalten varierade mellan 9 och 23 µg/g. Mindre än 2 % av detta var extraherbart med ammoniumacetat, vilket visar att en stor andel av vanadinet i detta fall var hårt bundet i jorden. Bäckström et al. (2004) redovisade data från selektiva extraktioner för jordar i närheten av väg på två lokaler i Östergötland. Den totala vanadinhalten varierade mellan 19 och 125 µg/g. Salpetersyralösligt vanadin var lägre, mellan 15 och 56 µg/g. Av den senare fraktionen var 3.7 % extraherbart med natriumacetat vid pH 5, vilket är jämförbart med Óváris resultat. I en polsk studie från en vanadinförorenad jord var dock extraherbarheten högre; andelen som löstes ut av 1 M MgCl₂ var 14 resp. 40 % för två jordar (Poledniok & Buhl, 2003).

Vanadin



Figur 3.1. Vanadinhalten i C-horisonten i svenska skogsjordar. Från Markinfo (2004).

3.3 Vanadin i grund- och ytvatten

3.3.1. Grundvatten, sjöar och vattendrag

Koncentrationen av vanadin i grundvatten, vattendrag och sjöar beror framför allt på hur mycket som vittras från berggrunden i avrinningsområdet. I de flesta fall understiger vanadinkoncentrationen $3 \mu\text{g V l}^{-1}$. I Sverige uppmättes halten vanadin i fem norrländska referenssjöar till $0.40 \mu\text{g V l}^{-1}$ (Borg, 1984) vilket sannolikt är nära det genomsnittliga värdet för vanadin i sjöar och vattendrag. Dricksvatten i Stockholm har ca $0.5 \mu\text{g V l}^{-1}$ (Randahl et al., 1997). Enligt Naturvårdsverket (1999) är bakgrundsvärdet för vanadin $0.1 \mu\text{g V l}^{-1}$ i norra Sverige och $0.2 \mu\text{g V l}^{-1}$ i södra Sverige.

I områden där berggrunden är speciellt vanadinrik kan dock koncentrationerna vara betydligt högre. Vulkanen Mt. Fuji i Japan består av lättvittrade, vanadinrika basalter. Här innehåller grundvattnet ofta ca $10\text{-}20 \mu\text{g V l}^{-1}$. Djupt grundvatten kan innehålla ända upp till $147 \mu\text{g V l}^{-1}$ (Hamada, 1998).

Ofta tycks koncentrationen vanadin i vattendrag vara korrelerad till kisel, vilket tyder på att den dominerande källan till vanadin i dessa fall är silikatvittring (Shiller & Mao, 2000). Vidare är det troligt att en stor del av det vanadin som kommer ut i vattnet i själva verket är bundet till partiklar eller kolloider (dvs små partiklar mindre än $0.45 \mu\text{m}$). Enligt Randahl et al. (1997) är endast ca 10 % av vanadinet i löst form. Detta beror antagligen på att vanadin i mycket stor utsträckning binds till partikelytor av olika slag, se kapitel 3.4.

3.3.2. Havsvatten

Havsvatten innehåller ofta mellan 0.1 och $2 \mu\text{g V l}^{-1}$ (Randahl et al., 1997). I Engelska Kanalen ligger koncentrationerna mellan 0.5 och $1 \mu\text{g V l}^{-1}$ (Auger et al., 1999). Man har ofta observerat att reducerande förhållanden, som kan uppstå under syrefria förhållanden nära havsbotten, leder till lägre V-koncentrationer. Detta kan bero på reduktion av vanadat till lägre oxidationstillstånd (vanadyl eller V^{3+}), som sedan faller ut i sedimentet (Shiller & Mao, 1999). Även adsorption av vanadat till sedimentande järnoxider kan bidra till att vanadin binds in i sedimentet (Auger et al., 1999).

3.3.3. Vanadinformer i vatten

Det lösta vanadinet kan förväntas vara en blandning av de två oxidationstillstånden vanadyl och vanadat. Anledningen till att detta är intressant är att toxiciteten är starkt beroende av oxidationstillståndet: som nämns i kap. 4 är vanadat mer toxiskt än vanadyl. Det är dock endast under de allra senaste åren som man försökt speciera de olika vanadinformerna direkt med analytiska metoder. Ett problem är att uppnå tillräckligt låga detektionsgränser för de olika V-formerna. Minelli et al. (2000) separerade vanadyl och vanadat i ett antal V-rika italienska vatten med hjälp av starka anjonbytarkolonner som behandlats med EDTA. Vattenproverna hämtades från vulkaniska områden med basalter (t.ex. Etna och Castelli Romani), där den lösta V-koncentrationen var mellan 7 och $70 \mu\text{g V l}^{-1}$. Ungefär 30-40 % förelåg som vanadyl i de flesta undersökta vattenproverna. Liu & Jiang (2002) använde ICP-MS med dynamisk reaktionscell (DRC) och uppnådde detektionsgränser på 0.007 och $0.013 \mu\text{g V l}^{-1}$ för vanadyl resp. vanadat. Metoden testades på fyra vatten med totala V-koncentrationer mellan 0.3 och $0.9 \mu\text{g V l}^{-1}$. Ett av vattenproverna dominerades av vanadyl, de tre andra av vanadat.

Man kan anta att kunskapen om vanadinets förekomstformer i vatten kommer att utökas kraftigt under de närmaste åren, allteftersom ny analysteknik blir mer allmänt tillgänglig.

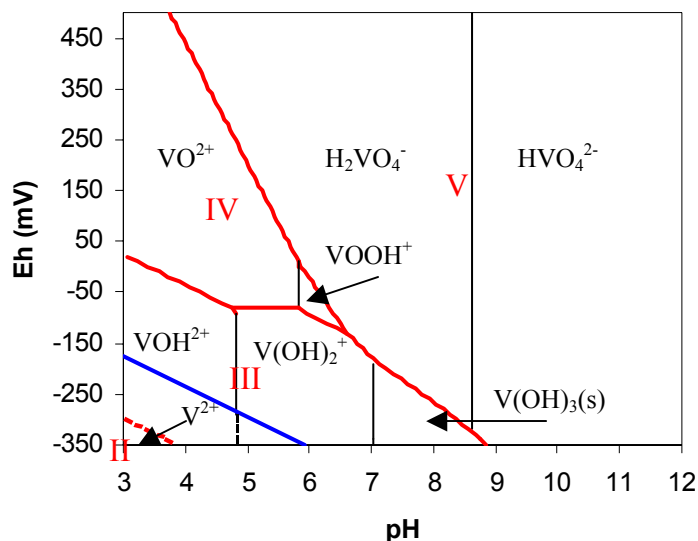
3.4. Vanadins vatten- och markkemi

3.4.1. Lösta vanadinformer i vatten

Vanadin förekommer i naturen i fyra olika oxidationstillstånd, med oxidationstalen +2, +3, +4 (dvs vanadyl) och +5 (vanadat). Således finns en mångfald av olika vanadinformer; redoxförhållandena i mark och vatten avgör i hög grad vilka former som dominerar i vattnet. För att rätt kunna förstå vanadins vattenkemi behöver man ha tillgång till någorlunda korrekta termodynamiska data för de olika formerna. Tre sådana sammanställningar listas nedan, i prioritetsordning:

1. **Cruywagen (2000)**. Denna källa redovisar hydrolyskonstanter för vanadat och bygger på relativt nya data redovisade av bl.a. Larson (1995) och Elvingson et al. (1996).
2. **NIST Critical Stability Constants Database 46**. Denna databas uppdateras kontinuerligt och innehåller rekommenderade jämviktskonstanter för olika komplex. Sista versionen är nr 7.0 (Smith et al., 2003).
3. **Wanty & Goldhaber (1992)**. Sammanställning av vattenkemin för vanadin(III), vanadyl och vanadat. Baseras dock på färre och äldre data än källor nr 1 och 2 ovan.

Utvalda konstanter har sedan lagts in i det kemiska jämviktsprogrammet Visual MINTEQ (Gustafsson, 2004), som använts för att ta fram figurerna i detta kapitel.



Figur 3.2. Så kallat Eh-pH-diagram som visar de dominerande formerna av vanadin vid jämvikt som funktion av redoxpotential och pH. Diagrammet gäller för en total koncentration av $1 \mu\text{M V}$ i 0.01 M NaCl och vid 25°C . De röda linjerna markerar övergången mellan olika oxidationstillstånd. Den tjocka blå linjen (svart i den tryckta rapporten) är stabilitetsgränsen för vatten.

Övergångarna mellan de olika redoxformerna av vanadin styrs av jämvikter återgivna i Tabell 3.1. Med hjälp av dessa jämvikter, samt med de som presenteras i tabellerna AA.1, AA.2, AA.3 och AA.4 i Appendix A, kan man konstruera ett s.k. Eh-pH-diagram, som visas i Figur 3.2. Diagrammet visar vilka vanadinformer som förväntas dominera vid olika pH och

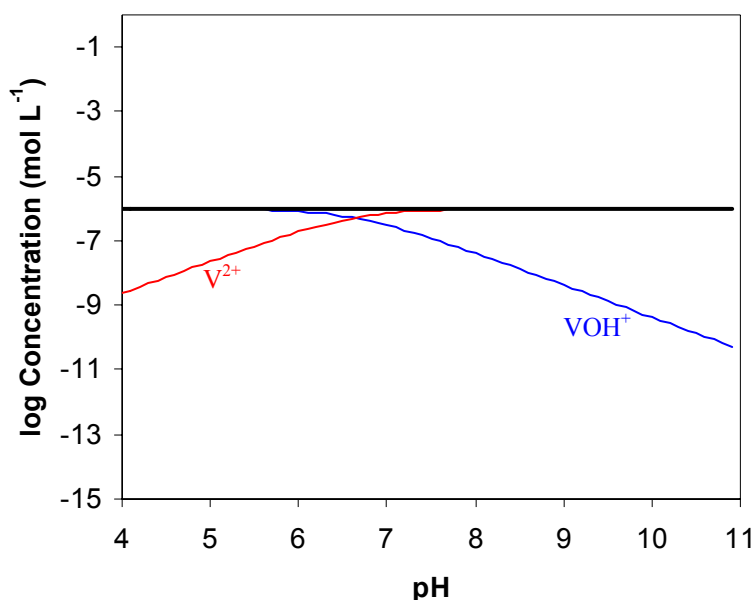
redoxpotentialer, då 1 μM vanadin (= 51 $\mu\text{g/l}$) är löst i 0.01 M NaCl. Det bör påpekas att Eh-pH-diagrammet blir annorlunda då vattnet innehåller andra lösta ämnen som kan komplexbinda vanadin. Man bör också komma ihåg att jämvikt sällan råder i naturen när det gäller redoxövergångar. Rent kemiskt är många av dem långsamma. Mikroorganismer medverkar aktivt i många redoxreaktioner, och hastigheten för redoxomvandlingarna är därför ofta beroende på t.ex. mikrobiell sammansättning.

Tabell 3.1. Redoxjämvikter för övergångarna mellan de olika oxidationstillstånden för vanadin^a

Övergång	Reaktion	MINTEQA2 ver 3.11		Wanty & Goldhaber (1992)	
		E ⁰ (V)	log K	E ⁰	log K
HVO ₄ ²⁻ / VO ²⁺	HVO ₄ ²⁻ + 5H ⁺ + e ⁻ ↔ VO ²⁺ + 3H ₂ O	1.90	32.08	1.88	31.79
VO ²⁺ / V ³⁺	VO ²⁺ + 2H ⁺ + e ⁻ ↔ V ³⁺ + H ₂ O	0.34	5.70	0.34	5.70
V ³⁺ / V ²⁺	V ³⁺ + e ⁻ ↔ V ²⁺	-0.25	-4.31	-	-

^aI denna tabell, liksom i tabellerna i Appendix A, är de konstanter som valts ut för modelleringen angivna i fetstil.

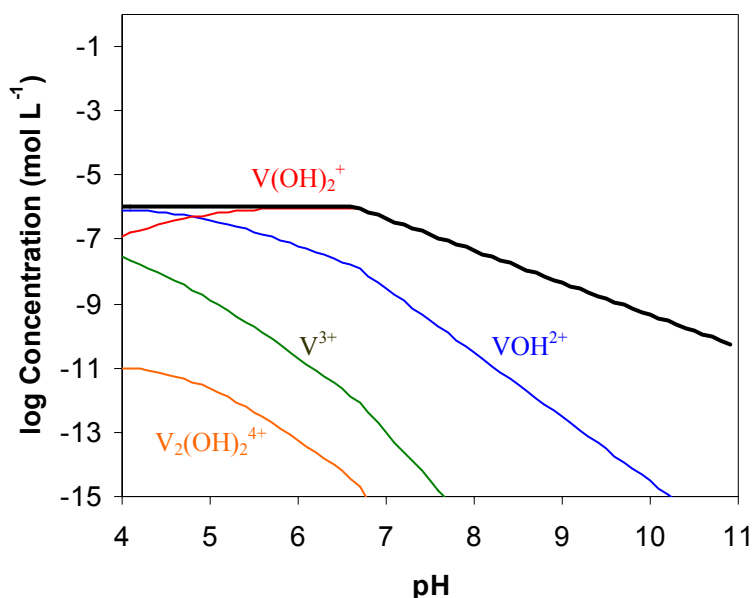
Vanadin(II). Den mest reducerade formen av vanadin förekommer som en tvåvärd katjon V²⁺. Denna form finns endast vid mycket låga pH-värden och/eller redoxpotentialer. Under de förhållanden som råder i figur 3.2 är inte vanadin(II) stabilt överhuvud taget eftersom dess stabilitetsområde ligger under den gräns där vatten övergår till H₂ (vätgas). Därför torde vanadin(II) vara mycket sällsynt förekommande i naturliga miljöer. Vanadin(II) bildar relativt lätt hydroxokomplex; som figur 3.3 visar dominerar VOH⁺ vid pH > 6.5, vilket också indikerar att vanadin(II), om denna form existerar, förmodligen lätt kan komplexbindas till andra ämnen innehållande hydroxylgrupper, som t.ex. humusämnen. I övrigt är det mycket som är okänt beträffande vanadin(II).



Figur 3.3. Förväntad fördelning av olika species av vanadin(II) som funktion av pH, efter tillsats av 1 μM V(II) i 0.01 M NaCl, vid 25°C. Den svarta linjen är den simulerade totalkoncentrationen V(II).

Vanadin(III). Är ofta den mest stabila vanadinformen i reducerande miljö, som t.ex. i syrefria sediment och i våtmarker. Katjonen V³⁺ är mycket lik Fe³⁺ och har också en liknande vattenkemi. Redan vid pH 2.3 hydrolyserar den till VOH²⁺, som sedan hydrolyseras vidare till V(OH)₂⁺ vid pH 7, se figur 3.4. Vid höga pH-värden begränsas lösligheten av vanadin(III)

starkt av olika utfällningar; i figur 3.4, där vanadin(III) förekommer ensamt, är det utfällning av $V(OH)_3$ som gör att den sammanlagda V-koncentrationen viker nedåt vid $pH > 6.6$.

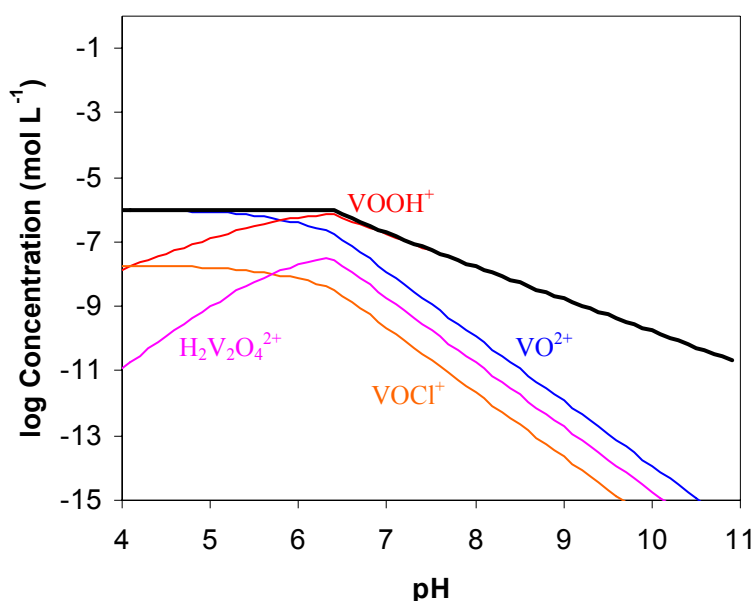


Figur 3.4. Förväntad fördelning av olika species av vanadin(III) som funktion av pH, efter tillsats av $1 \mu\text{M}$ V(III) i 0.01 M NaCl, vid 25°C . Den tjocka svarta linjen är den simulerade totalkoncentrationen V(III).

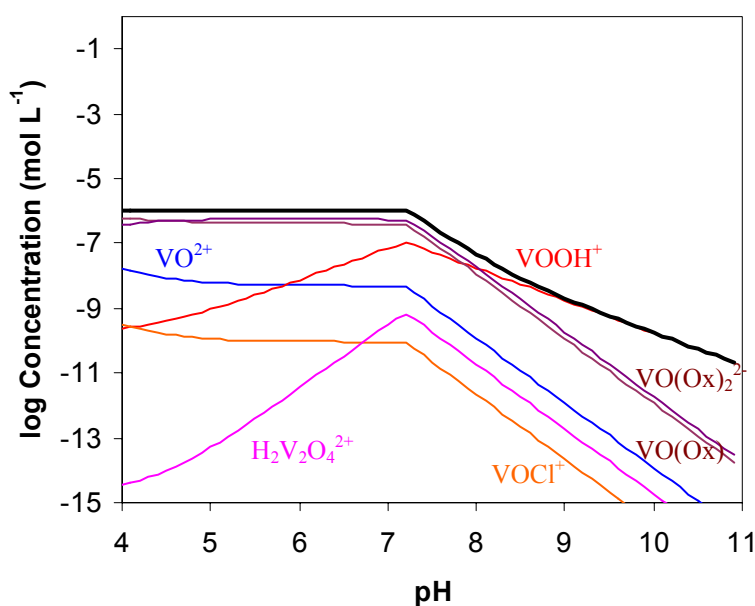
De komplex som vanadin(III) bildar med t.ex. fluorid och sulfat är starka, liksom förmodligen även komplex med organiska syror och humusämnen.

Vanadyl / vanadin(IV). Vanadyl, som återfinns t.ex. som katjonen VO^{2+} , är stabil i måttligt reducerande miljö, speciellt under sura förhållanden. Mårskikt i skogsmark, översta lagren av Sphagnum-torvmossar, och kanske även vattendrag och sjöar med låga pH-värden, är exempel på miljöer där vanadyl sannolikt är den mest stabila vanadinformen. Katjonen VO^{2+} är unik p.g.a. att den är den enda stabila oxokatjonen i naturlig miljö (Wehrli & Stumm, 1989). Denna speciella konfiguration tycks vara förklaringen till att VO^{2+} är mycket reaktiv och bildar en hel rad starka komplex med oorganiska och organiska ligander, några finns listade i Tabell AA.2 i Appendix.

Som Figur 3.5a visar hydrolyseras VO^{2+} till $VOOH^+$ vid $pH 5.7$. Åtminstone teoretiskt kan lösligheten för vanadyl begränsas av hydroxiden $VO(OH)_2$, som i figuren faller ut vid $pH > 6.4$, vilket förklarar varför den sammanlagda vanadyl-lösligheten då sjunker. I verkligheten torde dock utfällning av $VO(OH)_2$ knappast alls förekomma eftersom vanadyl bildar så starka komplex med många ligander. I Figur 3.5b visas t.ex. hur fördelningen av olika vanadylformer ser ut då tio gånger så mycket oxalat ($10 \mu\text{M}$) finns närvarande; här dominerar oxalatkomplexen vilket gör att utfällningen av $VO(OH)_2$ förskjuts uppåt i pH.



Figur 3.5a. Förväntad fördelning av olika species av vanadyl som funktion av pH, efter tillsats av 1 μM V(IV) i 0.01 M NaCl, vid 25°C. Den tjocka svarta linjen är den simulerade totalkoncentrationen V(IV).



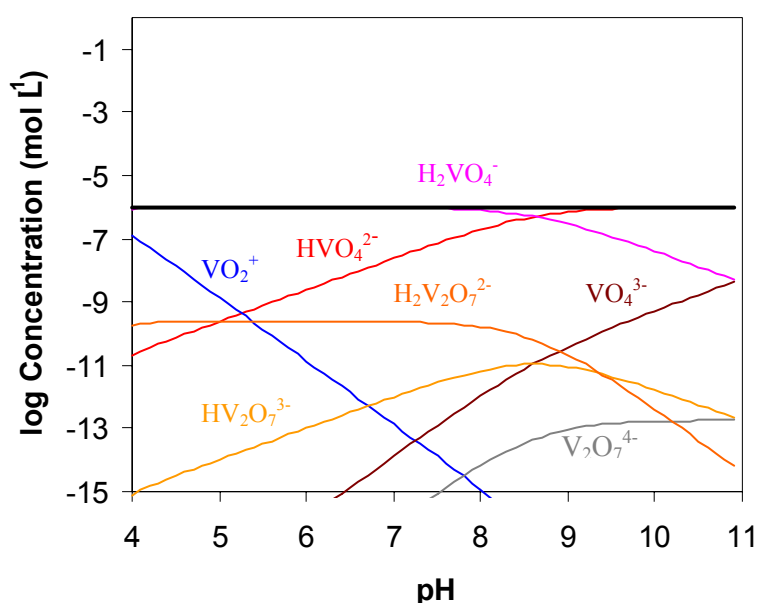
Figur 3.5b. Samma som ovan, men lösningen innehåller även 10 μM oxalat.

Kunskapen om vanadyls komplexbindning till humusämnen är bristfällig, men det är troligt att den är mycket stark (se t.ex. Wood, 1996). Med hjälp av s.k. LFER-samband (Tipping, 1994) kommer man till slutsatsen att för vatten där det finns normala koncentrationer humusämnen (motsvarande ca 10 mg/L DOC), är i det närmaste 100 % av det lösta vanadylet troligen komplexbundet till humusämnen.

Vanadat / vanadin(V). Vanadat är den dominerande vanadinformen i syresatta miljöer, speciellt vid högre pH-värden. Anjonen vanadat (VO_4^{3-}) är mycket lik fosfat (PO_4^{3-}) och tar upp en proton redan vid ungefär pH 13.5 för att bilda HVO_4^{2-} . Vid $\text{pH} < 8.8$ tas ytterligare en proton upp så att H_2VO_4^- blir vanligt förekommande. Däremot är inte vanadinsyra, H_3VO_4 , särskilt stabil och dess jämviktskonstant är inte heller med exakthet känd. Troligen utgör den aldrig mer än högst 5 % av den totala vanadatkoncentrationen varför den kan försummas i jämviktsmodellerna. Anledningen till att H_3VO_4 inte är stabil beror på att katjonen VO_2^+

istället bildas; denna dominerar vanadatspecieringen vid mycket låga pH-värden. Enligt Cruywagen (2000) bildas VO_2^+ på grund av att V i detta species kan koordineras till sex i stället för fyra syreligander, vilket är termodynamiskt gynnsamt (fyra av de sex syreliganderna i VO_2^+ tillhör vattenmolekyler som inte skrivs ut i formeln).

Då vanadatkoncentrationen är hög förekommer en hel rad olika polymera former. Särskilt viktiga är de s.k. dekanvanadaterna, som innehåller tio stycken vanadinatomer. Dock blir de polymera formerna viktiga endast då koncentrationen överstiger ca 100 μM (dvs 5.1 mg/l), vilket är avsevärt högre än vad som förekommer i den naturliga miljön. Som framgår av Figur 3.6 dominerar de monomera formerna kraftigt då den sammanlagda vanadatkoncentrationen är 1 μM .



Figur 3.6. Förväntad fördelning av olika species av vanadat som funktion av pH, efter tillsats av 1 μM V(V) i 0.01 M NaCl, vid 25°C. Den tjocka svarta linjen är den simulerade totalkoncentrationen V(V).

Vanadat bildar en rad komplex med ligander vid lågt pH, då VO_2^+ är kvantitativt sett viktig. Även organiska syror och humusämnen komplexbinder vanadat starkt, faktiskt även vid relativt höga pH-värden då vanadatanjonerna dominerar. Anledningen tycks vara att vanadat lätt reagerar med karboxyl- och hydroxylgrupper för att bilda estrar. Då $\text{pH} < 6$ reduceras dock vanadat även lätt till vanadyl på grund av humusämnenas reducerande förmåga (Lu et al., 1998). Även andra organiska syror som t.ex. oxalsyra kan vid lågt pH reducera vanadat till vanadyl (Bruyère et al., 2001).

3.4.2. Vanadins utfällningsreaktioner

Tabell AA.4 i Appendix visar några av de löslighetskonstanter som vi kunnat hitta i olika termodynamiska databaser, som t.ex. NIST, MINTEQA2 version 3.11 och EQ 3/6 (Wolery, 1992).

För vanadin(III) är, som nämnts tidigare, $\text{V}(\text{OH})_3$ en tänkbar utfällning som kan bildas vid relativt höga pH; denna hydroxid kan sedan omkristalliseras till den mindre lösliga V_2O_3 . Det är dock troligt att ingen av dessa i verkligheten är vanligt förekommande för vanadin. Detta beror på att vanadin(III) i stället lätt inkorporeras i mindre lösliga Fe-oxider. Schwertmann & Pfab (1994; 1996) har visat att V^{3+} , beroende på dess stora likhet med Fe^{3+} , går in i

järnoxidernas struktur som en fast V+Fe-oxidlösning då järnet fälls ut. En intressant aspekt av detta är att den inbundna V^{3+} -jonen därmed blir okänslig för redoxförändringar i miljön. Reaktionen tycks förklara varför det finns ett mycket starkt samband mellan V och Fe i många jordar och sediment, t.o.m. i vittrade tropiska jordar där redoxpotentialen är mycket hög och V därför borde reduceras (Schwertmann & Pfab, 1996). Även Myers och Thorbjornsen (2004) visade att det finns ett starkt samband mellan Fe-oxider och V i ett stort antal jordar från södra USA och Puerto Rico, vilket sannolikt kan förklaras på samma sätt. Utfällning av vanadin(III) i Fe-oxid är sannolikt den på sikt viktigaste sänkan för det vanadin som frigörs genom vittring och antropogena emissioner.

Som nämndes ovan är det inte troligt att vanadyl normalt sett bildar stabila utfällningar. Vad gäller vanadat finns löslighetskonstanter framtagna för ett stort antal vanadater. Det visar sig dock att nästan samtliga är mycket lösliga och inte bildas i naturliga miljöer; t.ex. innebär lösligheten för de angivna kalciumvanadaterna att de endast kan förväntas vara stabila i cementpastor och liknande Ca-rika miljöer då $pH > 12.5$. Dock är dessa löslighetskonstanter mycket osäkra eftersom de baseras på mycket få data av äldre datum. Som vi återkommer till i kap. 3.6 antyder laktestresultat att Ca-vanadater ändå kan ha betydelse för lösligheten av vanadin i alkalina slagger. Enligt befintliga litteraturdata finns två typer av vanadatutfällningar som möjligen kan ha viss betydelse även vid något lägre pH-värden än 12:

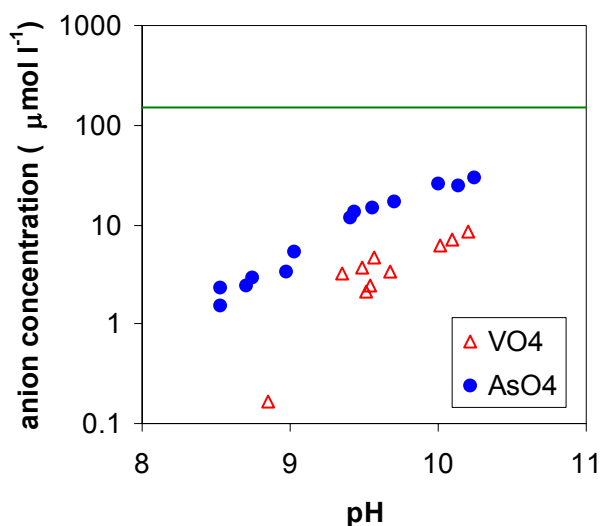
- *Blyvanadater.* Det finns flera blyvanadater; några, som t.ex. vanadinit som nämns i kap. 3.1, är av apatittyp. Blyvanadater är oftast relativt olösliga, vilket möjligen innebär att vanadat effektivt kan fällas ut om det finns ett överskott av bly närvarande, åtminstone då pH är ca 8-10. Blyvanadaterna som listas i Tabell AA.4 blir dock successivt mer instabila med stigande pH då $pH > 10$, på grund av att blyet då hydrolyseras så att koncentrationen fria blyjoner blir mycket låg.
- *Hydroxyapatit.* På grund av vanadatanjonens stora likhet med fosfat kan vanadat i viss mån substituera för fosfat i hydroxyapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$), då denna fälls ut (Boechat et al., 2000). Detta kan förväntas inträffa under alkalina förhållanden, då Ca- och PO_4 -koncentrationerna är tillräckligt höga.

3.4.3. Vanadins sorption till partikelytor i mark och sediment

Som nämns ovan bildar vanadyl mycket starka komplex med lösta humusämnen; det gäller sannolikt även för humusämnen i fast fas. Mobiliteten för vanadyl i marken samt vanadinupptag i växter kan därmed regleras av sorption till organiskt material, där sådant finns tillgängligt. Vanadyl kan även adsorberas till Fe- och Al-oxider som finns i marken. För vanadyl, liksom för andra metallkationer, är sorption till Fe- och Al-oxider en starkt pH-beroende process; ju högre pH desto effektivare sorption. Wehrli & Stumm (1989) visade att mer än 90 % av tillsatt VO^{2+} adsorberades till Al-oxid redan vid pH 4, medan samma avskiljning för Pb^{2+} inte uppnåddes förrän vid pH 6. Vanadylsorptionen till Fe- och Al-oxider är alltså väsentligt starkare än för bly, som annars är känd som en metall som adsorberas relativt starkt till oxider. Vanadyl adsorberas även starkt till hydroxyapatit, vilket kan utnyttjas vid avskiljning av vanadyl från förorenade vatten (Vega et al., 2003).

I ett arbete studerades mobiliteten för vanadyl i en Ultisol i South Carolina efter tillsats av 5.6 kg V ha^{-1} som vanadylsulfat (Martin & Kaplan, 1998). Trots en hög nederbörd (1270 mm/år) hade endast 1 % av tillsatt vanadyl rört sig ur de översta 15 cm under de första 30 månaderna efter tillsatsen, vilket illustrerar den låga mobiliteten för vanadyl.

Vanadat binds starkt till Fe- och Al-oxider. Wehrli & Stumm (1989) fann att > 90 % bands till Al_2O_3 då pH var lägre än 8 (tillsats som ovan för vanadyl). Rietra (2001) tillsatte nära $0.1 \text{ mmol V g}^{-1}$ goethit och fann att mer än 95 % av tillsatt vanadat bands vid pH 10 och därunder till denna järnoxid, se figur 3.7. Liknande resultat redovisas även av Peacock & Sherman (2004), som med hjälp av EXAFS-spektroskopi kunde visa att adsorptionen av en vanadatjon sannolikt involverar två FeOH-grupper i ytan. Som figur 3.7 visar är vanadatadsorptionen starkare än för arsenat, som annars är känd som en anjon som binds speciellt starkt till järnoxider. Blackmore et al. (1996) fann också att vanadat bands starkare än fosfat till ferrihydrit (dvs amorf järnhydroxid), och att vanadat effektivt kunde konkurrera med fosfat om tillgängliga adsorptionsplatser.



Figur 3.7. Koncentration AsO_4 och VO_4 i lösningen efter jämviktning av $150 \mu\text{mol l}^{-1}$ AsO_4 eller VO_4 med 1.62 g l^{-1} goethit. Som bakgrundselektrolyt användes 0.01 M NaNO_3 . Den gröna linjen anger hur mycket AsO_4 och VO_4 som hade tillsatts, dvs $150 \mu\text{mol l}^{-1}$. Efter Rietra (2001).

Vanadatadsorption till tre finska jordar studerades av Mikkonen & Tummavuori (1994) med hjälp av skakförsök. Denna studie, som är den enda i litteraturen vi kunnat hitta som behandlar vanadatadsorption till jord eller sediment, redovisar en adsorptionsförmåga för vanadat som är anmärkningsvärt måttlig om man jämför med resultaten ovan för rena oxider. Som mest adsorberades 70-80 % av tillsatt vanadat vid pH 4, och lägre adsorption observerades vid såväl högre som lägre pH. Det bör dock noteras att alla tre jordarna hade ett mycket lågt innehåll av oxalatextraherbara oxider. Dessutom användes ett relativt grovt filter vid filtreringen vilket gör det fullt möjligt att oxiderna (med adsorberat vanadat) i betydande utsträckning kan ha följt med i analysen.

För vanadin(III) finns inga experimentella data rörande sorption (förutom det som nämnts ovan om medfällning med järnoxid). Det är dock troligt att V(III), liksom Fe(III), komplexbinds mycket starkt till organiskt material i fast form.

3.4.4. Vanadins löslighet i olika miljöer – en sammanfattning

Vanadins löslighet i vatten varierar alltså starkt mellan olika miljöer, och många faktorer spelar in. Den kanske mest avgörande av dessa är pH. Nedan gör vi ett försök till att skissera hur vanadinets uppträdande kan tänkas vara vid olika pH:

Tabell 3.2. Vanadins löslighet i vatten

<i>pH</i>	<i>Löslighet i vatten</i>	<i>Dominerande redoxform(er)</i>	<i>Vilka mekanismer styr?</i>
> 12.5	Låg / Medel	V	Utfällning av olika vanadater
11-12.5	Hög	V	Utfällning av olika vanadater, möjl. adsorption till Fe-oxider
9-11	Medel	V	Adsorption till Fe- o. Al-oxider, möjl. utfällning som blyvanadat
7-9	Låg	V, möjl III	Adsorption till Fe- o. Al-oxider (redoxform V) Medutfällning till Fe-oxider (III)
4-7	Mycket låg	V, IV, III	Adsorption till Fe- o. Al-oxider (V) Komplexbildning till humus (IV) Medutfällning till Fe-oxider (III)
2-4	Låg	IV, III	Komplexbildning till humus (IV) Medutfällning till Fe-oxider (III)

3.5. Naturliga och antropogena källor till vanadin

3.5.1. Vattenburna emissioner

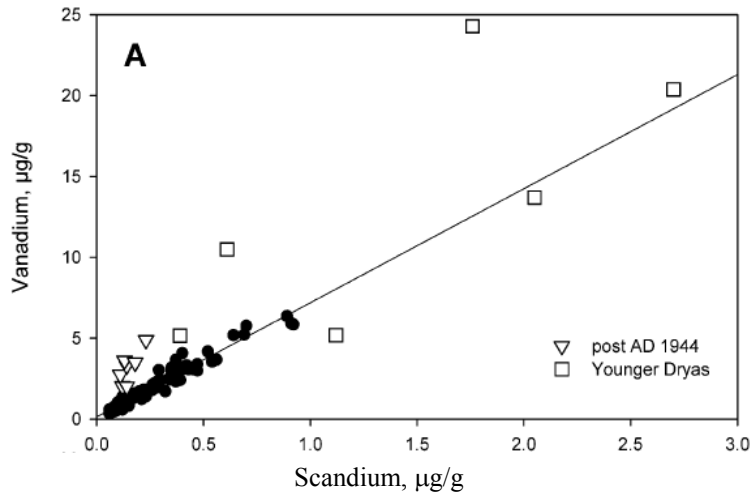
Sternbeck & Östlund (1999) uppskattade att 90-600 ton V frigörs genom vittring årligen i svenska jordar. Flodtransporten av vanadin uppskattades till 90 ton per år, vilket antogs vara i god överensstämmelse med vittringsflödet.

Antropogena emissioner till vatten kommer främst från gruvavfall, och från deposition av luftburet vanadin från olje- och kolförbränning m.m. Hope (1997) uppskattar att de antropogena källorna står endast för ca 3 % av det vanadin som når oceanerna.

För Sveriges vidkommande är det dåligt känt hur stora de antropogena V-emissionerna till vatten är. Störst bidrag ger sannolikt deposition från förbränning av fossila bränslen, se nedan. Stålproduktion kan ge ett visst bidrag (se även kapitel 3.6), men detta är sannolikt mycket litet. Sternbeck & Östlund (1999) anger som exempel att Sandviks emission av V till vatten är 0.75 kg/år. Användning av vanadinhaltiga restprodukter från stålindustrin (se kap. 3.6) kan möjligen vara av viss lokal betydelse, men är betydelselöst jämfört med förbränning av fossila bränslen sett i ett storskaligt perspektiv.

3.5.2. Luftburna emissioner

Vanadin i atmosfären kan komma från en mängd olika antropogena och naturliga källor. Bland de naturliga källorna märks vulkanutbrott, skogsbränder, jorddamm och organiskt material som t.ex. pollen. De antropogena källorna domineras av förbränning av fossila bränslen (Nriagu & Pirrone, 1998).



Figur 3.8. Vanadin som funktion av halten skandium för en schweizisk högmossa (Krachler et al., 2003).

Krachler et al. (2003) studerade ackumuleringen av vanadin i de översta sex meterna i en schweizisk högmossa och kunde därmed få en uppfattning om hur depositionen av V förändrats under de senaste 12 370 åren. Enligt studien var depositionen av V som störst för 10 600 år sedan, mycket större än nu. Det gällde dock även för en rad andra metaller, liksom för Sc, som antogs vara en indikator för kemisk vittring. Då V- och Sc-halterna jämfördes, befanns de allra flesta värden bilda en rak linje (se Figur 3.8). Däremot skiljer analyserna för den torv som avsatts efter 1944 sig åt från de övriga genom en högre V/Sc-kvot – detta illustrerar det antropogent bidragets betydelse under efterkrigstiden.

Enligt Nriagu & Pirrone (1998) kan den årliga atmosfäriska emissionen från naturliga källor uppskattas till ca 9 300 ton årligen (notera att författarna skrev 9.3 ton, vilket är ett skrivfel). Hope (1997) uppskattar samma emissioner till 15 200 ton. För de antropogena emissionerna skiljer sig uppskattningarna åt ännu mer. Medan Hope (1997) redovisar en uppskattning på 8 700 ton, uppskattar Nriagu & Pirrone (1998) de årliga antropogena emissionerna till 74 500 ton för år 2000. Delvis kan skillnaderna bero på att det är svårt att avgöra emissionsfaktorer m.m. korrekt, vilket i sin tur beror på t.ex. ofullständig kunskap i hur vanadin fördelar sig mellan flygaska och atmosfäriska emissioner (Nriagu & Pirrone, 1998). Möjligen kan det låga värdet som Hope (1997) anger för antropogena emissioner bygga på en felaktig citering av ett tidigare arbete av Nriagu & Pacyna (1988). I Europa tycks de antropogena V-emissionerna ha minskat efter 1985 beroende på en minskad förbränning av kol och olja; däremot ökar de i Asien. För Sveriges del uppskattade Sternbeck & Östlund (1999) V-emissionen från oljeeldning till 110 ton 1985; den har sannolikt minskat sedan dess.

3.6. Vanadin i restprodukter och i cement

3.6.1. Stålindustrins restprodukter

Vissa slaggtypen som uppkommer i stålindustrin innehåller relativt höga halter vanadin, som dels kan bero på höga vanadinhalter i råvaran (järnmalm) och dels på att vanadin tillsätts under stålframställningen. Ofta är dessutom slaggens pH ganska högt, mellan 10 och 12, vilket gör vanadin relativt lösligt (jämför tabell 3.2). Tre av de viktigaste typerna av slagg är:

- **Masugnsslagg.** Uppkommer vid framställning av råjärn i masugn. Slaggen består huvudsakligen av smälta naturliga bergarter, och domineras av Si, Ca, Mg och Al-föreningar (oxider och silikater). Beroende på om masugnsslagg är luft- eller vattenkyld, betecknas den ofta som *hyttsten* respektive *hyttsand*. Hyttsten, vars

materialegenskaper gör den till ett utmärkt vägbyggnadsmaterial, har undersökts flera gånger vad gäller dess lakningsegenskaper för vanadin. Tillgängliga resultat (se Tabell 3.3) visar att totalhalten V är jämförbar med naturlig V-rik berggrund. Jämfört med den mycket V-rika järnmalmsråvaran (1100-1300 mg kg⁻¹) så ligger V-halten däremot betydligt lägre. Detta kan förklaras med de reducerande förhållandena i masugnen, vilket orsakar reduktion av V till V³⁺ som löser sig i råjärnet snarare än i slaggen (Selin, 2000). Vanadinkoncentrationerna i lakteter med avjoniserat vatten är något förhöjda jämfört med naturliga bakgrundskoncentrationer.

Tabell 3.3. Totalhalt vanadin och koncentration upplöst vanadin vid L/S 10 för några olika slaggtypen.

Slaggtyp	Totalconc. V (mg kg ⁻¹)	Löst V i vatten vid L/S 10 (µg L ⁻¹)	Referens
Hyttsten	353	88	Rogbeck & Elander (1995)
	IU	120	Ledskog et al. (2001)
	IU	19.5 – 326	Granström (2001)
Hyttssand	529, 611	IU	SSAB Merox (2003a)
	487	IU	SSAB Merox (2003a)
LB-slagg	1 210	2000 (L/S 5)	Fällman et al. (1999)
	1 745	28	Nilsson (2001)
LD-slagg	26 800	IU	Mácsik & Jacobsson (1996)
	15 400	12.2	SSAB Merox (2003b)
	“	14.8 (L/S 2)	“

IU = Ingen uppgift

- **LB-slagg (slag från ljusbågsugn).** Denna typ av slagg uppkommer vid skrotbaserad ståltillverkning, där V avskiljs från metallen och anrikas i LB-slaggen. Vanadinhalten är varierande (beroende på råvarans egenskaper) men är i allmänhet naturligt nog högre än för masugnsslagg. Löst vanadin i lakteter varierar åtskilligt, vilket indikeras av Tabell 3.3.
- **LD-slagg (slag från Linz-Donawitz-processen)** uppkommer vid malmbaserad stålframställning. I LD-processen avskiljs kol, men även bl.a. vanadin, från råjärnet. Processen ger upphov till den s.k. LD-slaggen, vilken ofta får en V-koncentration på ca 1- 3 %, beroende på den höga vanadinhalten i råjärnet (se under masugnsslagg ovan). Resultat från lakteter vi fått tillgång till för färsk LD-slagg (se Tabell 3.3) visar att de lösta V-koncentrationerna var överraskande måttliga, t.o.m. lägre än de som redovisas för hyttsten.

Även om laktesterna visar relativt höga V-koncentrationer, är det bara en mindre del av slaggens innehåll av vanadin som på kort tid är löslig. Enligt flera av laktesterna som refereras i Tabell 3.3 är V-koncentrationen är relativt lite beroende av L/S-kvoten (dvs kvoten mellan vatten och material i testet). Detta tyder på att koncentrationen löst vanadin inte enbart styrs av vittring från materialet, utan även av någon utfällnings- eller adsorptionsjämvikt. Apul et al. (2004) antog jämvikt med blyvanadat för LB-slagg, på basis av laktestresultat från Fällman et al. (1999). För LD-slaggen i Tabell 3.3 visar dock jämviktsmodellering att blyvanadat (enligt den stökiometri som anges i Appendix) är undermättat med 20 storleksordningar och således ej kan styra vanadatets löslighet. Det bör noteras att LD-slaggen var färsk, med ett pH på 12.6 (SSAB Merox, 2003b). Troligen styrs V-lösligheten vid detta mycket höga pH-värde av någon typ av Ca-vanadatutfällning som ej finns med i databasen, se kapitel 3.4. Hur lakbarheten av V är i lagrad LD-slagg, där pH är lägre, är däremot okänt.

Den största delen av slaggens V är sannolikt starkt bunden i spinell- och glasstrukturer som vittras endast mycket långsamt. I ett examensarbete har Niklas Nilsson (2002) visat att andelen lättlösligt vanadin i LB-slagg är kraftigt beroende av smältans kemiska sammansättning (tabell 3.4).

Tabell 3.4. Totalhalt vanadin och koncentration upplöst vanadin vid L/S 10 för LB-slagg från smältor med olika MgO-tillsatser (Nilsson, 2002).

Slaggenämning	Totalconc. V (mg kg ⁻¹)	Löst V i vatten vid L/S 10 (µg L ⁻¹)
Original (4 % MgO)	1745	28
Omsmält (6 % MgO)	1710	840
Mättad (9 % MgO)	1650	< 15
Övermättad (10 % MgO)	1555	690

Det verkar troligt att andelen lättlösligt vanadin i LB-slagg och LD-slagg på något sätt påverkas av fördelningen mellan vanadins redoxformer i smältan; detta är dock osäkert på grund av brist på forskning inom området. Befintlig kunskap om hur fördelningen mellan vanadin(III), vanadyl och vanadat i smältan styrs av olika faktorer har sammanfattats bl.a. av Selin (2000) och Farah & Brungs (2003). Allmänt tycks vanadyl och/eller vanadat dominera i slaggar med hög basicitet (vilka dominerar i svensk stålframställning), medan vanadin(III)-oxider dominerar i slaggar med låg basicitet. Viklund White et al. (1997) rapporterar SEM-resultat (svepelektronmikroskopi) för LB- och LD-slagg som antyder att kalciumvanadat var den kvantitativt viktigaste vanadinfasen.

Då vanadin(III) eller vanadyl dominerar blir vattenlösligheten av V i slaggen ganska låg eftersom dessa former binds in hårt i spinellstrukturer. Vanadat är däremot mer lättlösligt, ett faktum som utnyttjas i processer som syftar till att återvinna vanadin från stålindustrins slaggar (Voglauer et al., 2004). Andelen vanadat ökar vid en större tillgång på syreligander i smältan, vilken i sin tur leder till en högre basicitet i slaggen. Enligt Viklund White et al. (1997) bekräftar lakteter att halten utlakat vanadin ökar då slaggens basicitet ökar.

På samma sätt förväntas mer vanadat i slaggen och därmed mer utlakat vanadin efter en MgO-tillsats (Farah & Brungs, 2003), eftersom tillgången på syreligander i smältan då ökas. Resultaten i tabell 3.4 visar dock inte på något klart samband mellan MgO-tillsats och lättlösligt vanadin. Möjligen kan detta bero på att LB-slaggen även innehåller ca 15 % Fe; det är känt att järnets redoxförhållanden i slaggen har en komplex inverkan på vanadins redoxförhållanden och att omsmältning kan påverka järn likaväl som vanadin (Farah & Brungs, 2003). Det är uppenbart att mer forskning behövs för att kartlägga sambandet mellan smältans sammansättning och andelen lättlösligt vanadin i alkalina LB- och LD-slaggar, samt hur vanadinets lakningsegenskaper påverkas av sekundära vanadatutfällningar vid mycket höga pH-värden.

3.6.2. Cement

Även i cement som inte stabiliserats kan vanadinlösligheten vara förhöjd, trots att totalhalten vanadin oftast inte är särskilt hög (Hillier et al., 1999; Van der Sloot, 2002). Återigen är det pH-förhållandena i cementen som bidrar till den höga vattenlösligheten av V. Van der Sloot (2002) visade t.ex. att ett cementprov med endast 48 mg V kg⁻¹ ha lakade ca. 100 µg V L⁻¹ vid pH 10. Vid högre pH-värden minskade vattenlösligheten dock kraftigt (till ca 1 µg V L⁻¹ vid pH 12), antingen beroende på utfällning av någon typ av Ca- eller Pb-vanadat, eller (kanske troligare) beroende på att cementen stabiliserades under laktestet, så att vanadat "fångades upp" i cementens interna porer.

3.7. Slutsatser om vanadins uppträdande i miljön

Beroende på redoxstillstånd återfinns vanadin i något av oxidationstillstånden +3, +4 eller +5 i miljön. Vanadin bildar en mångfald av olika lösta former och kan förekomma som såväl katjon (för oxidationstillstånden +3, +4) som anjon (+5). I miljön är mobiliteten för samtliga former av vanadin generellt sett låg, beroende framför allt på stark sorption till partikelytor i mark och sediment. Utfällning är viktigt för vanadin(III), som medfälls med järnoxid. Det är endast under starkt alkalina förhållanden (pH högre än ca 9-10) där vanadin, då som anjonen vanadat, kan uppvisa stor mobilitet eftersom vanadat i sådana fall inte binds särskilt starkt till oxider och inte heller bildar särskilt svårslösliga utfällningar. För vissa slaggar från stålindustrin och i ostabiliserad cement kan V-lösligheten vara relativt hög, inte minst beroende på de ogynnsamma pH-förhållandena i dessa material. Då lakvattnet från sådana material interagerar med mark och vatten i omgivningen är det dock troligt att pH sänks till lägre nivåer vilket leder till att vanadin effektivt fastnar på partikelytor. Risken för skadliga effekter i nedströms liggande recipienter torde därför i allmänhet vara mycket liten.

4. Vanadin - näringsämne och toxisk metall

4.1. Vanadin – essentiellt eller ej?

Det är i dagsläget inte helt klarlagt om vanadin (V) är ett livsnödvändigt (essentiellt) element. Dock vet vi att vanadin i låga doser har visats ha en rad positiva effekter på växter och djur. Relativt nyligen (mitten av 80-talet) upptäcktes att V har betydelse för baljväxters förmåga att fixera atmosfäriskt kväve. Fixeringen sker med hjälp av bakterier, *Azotobacter*, som förekommer i baljväxternas rotknölar. Tidigare har det varit känt att molybden (Mo) och järn (Fe) har spelat en viktig roll. Metallerna ingår i de enzymsystem som är aktiva vid kvävefixeringen, *nitrogenaser* (Eady, 1990).

Det är också känt att vanadin är nödvändigt för halogenering av organiska föreningar tex bromoperoxidas. Dessa föreningar bildas framför allt av marina organismer, så som brunalger, och rödalger men också av en del lavar och bakterier men också högre organismer som marina maskar. Haloperoxidaser skyddar organismen mot angrepp av bakterier och svampar eller som skydd mot predatorer. Troligen skyddar också haloperoxidaser de marina algerna mot påväxt av andra organismer. (Wever & Krenn, 1990)

En annan grupp av organismer som nämns i samband med vanadin är sjöpungrar. Dessa kan ackumulera vanadin från havsvatten i speciella celler, *vanodocyter*. Koncentrationen i havsvatten är 35 nM (35×10^{-9} M) och i sjöpungrars blodceller har halter på 100 mM (100×10^{-3} M) uppmätts. Någon förklaring till varför sjöpungrar ackumulerar så mycket vanadin har inte presenterats. Det har föreslagits att de vanadininnehållande vanadocyterna skulle kunna fånga upp syre på ett reversibelt sätt under syrefattiga förhållanden eller att vanadin i vanadocyterna skulle bidra till ett skydd mot angrepp av mikroorganismer. (Michibata & Sakurai, 1990)

Den essentiella betydelsen av vanadin för högre organismer såsom däggdjur inklusive människa är idag alltså osäker. Främst beror detta på att man inte kunnat påvisa några vanadinbristsymptom hos människa. Resultat baserade på djurförsök indikerar dock att så troligen är fallet (Nielsen & Uthus, 1990; French & Jones, 1993). Exempel på vanadinbristsymptom som har nämnts i litteraturen är:

- Ökad frekvens missfall och tidiga dödsfall inom några dagar efter födelsen
- Defekter på skelett
- Förändringar av sköldkörtelns hormonmetabolism (Nielsen och Uthus, 1990)
- Minskad mjölkproduktion under amning
- Försämrade tillväxt av tänder, ben och brosk
- Generellt minskad eller störd tillväxt (French och Jones, 1993).

Vi vet också att vanadin kan utnyttjas inom medicinen för att behandla sjukdomar som t.ex. diabetes och cancer (se kap. 4.4). Därför är det befogat att betrakta vanadin som ”ett ämne av farmakologisk och näringsmässig betydelse” för människan (Mukherjee et al., 2004).

4.2. Toxicitet hos vanadin

Toxiciteten hos vanadin är olika för olika vanadinföreningar. Generellt ökar toxiciteten med stigande valens, V^{5+} (dvs vanadat) är således den mest toxiska formen av vanadin (Waters, 1977). Administreringen av vanadin påverkar också toxiciteten. När samma mängd och samma vanadinförening tas in oralt, via lungorna eller intravenöst, så erhålls lindriga symptom i första fallet, svåra symptom i det andra och kan i det tredje fallet vara letala. V^{5+}

oxiderar lätt aldehyder, katekoler, olefiner och sulfhydrylgrupper som kan finnas i mag-tarmkanalen eller i cellväggar. Processen innebär reduktion av V^{5+} till V^{4+} som är stabilt och till största delen fysiologiskt otillgängligt. Vanadat (V^{5+}) kan till skillnad mot vanadyl (V^{4+}) hämma flera av kroppens enzymsystem, t.ex. fosfataser. Reduktionen representerar därför ett mycket effektivt sätt att minska vanadinets toxiska effekt. (Morell et al. 1986; Zaporowska & Wasilewski, 1992). Dock kan reduktionen av V^{5+} leda till bildandet av fria radikaler vilka kan vara skadliga för kroppens vävnader (Zychlinski, 1991; Sabbioni et al., 1993).

Toxiska effekter på människor har främst observerats vid inandning av vanadinhaltigt damm från industriella processer (Willsky, 1990). Till milda symptom på vanadinförgiftning räknas snuva, ofta blodig, halsirritationer, torrhosta, trötthet, utmattning, ögonirritation diarré. Dessa symptom har observerats hos personer som exponerats för varierande halter av vanadinpentoxidinnehållande damm. Oftast är dessa symptom också reversibla (ATSDR, 1992). Allvarligare symptom är irritation av de övre luftvägarna, andnöd, bronkospasmer samt kräkningar och diarré. Ännu allvarligare symptom är bronkit, lunginflammation, effekter på centrala nervsystemet, tremor (skakningar), störd andningsfunktion och njurskador (Randahl et al., 1997).

Den toxiska effekten av V påverkas i hög grad av på vilket sätt intaget sker. Upptaget via lungorna är effektivt, ca 25 % (WHO, 1988). Kroniska besvär från de övre luftvägarna anses uppkomma vid en vanadinhalt i luften på $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ luft (WHO, 2000). WHO (2000) har satt gränsen för lågriskintag till $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ luft. Enligt Arbetarskyddsstyrelsen är nivågränsvärdet för 8 timmars exponering $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Arbetarskyddsstyrelsen, 1996).

Upptaget via mag-tarmkanalen är betydligt lägre än via lungorna, mindre än 5 % (Nielsen och Uthus, 1990). Den letala dosen för en vuxen person uppskattas till 30 mg, vilket motsvarar $0,42 \text{ mg } V_2O_5/\text{kg}$ kroppsvikt (WHO, 1988). Ett lågriskintag för människa ligger på $3 \mu\text{g}/\text{kg}$ kroppsvikt och dag (ATSDR, 1992).

Tabell 4.1. Vanadinkoncentrationer i mänskliga vävnader

Vävnad	V-koncentration ^a	Referens(er)
Fett och muskler	0.55 ng/g vv	Byrne & Kosta (1978), Vanoeteren et al. (1982)
Hjärta	1.1 ng/g vv	”
Njurar	3 ng/g vv	”
Lever	7.5 ng/g vv	”
Lungor	2.1 ng/g vv	”
Sköldkörtel	3.1 ng/g vv	”
Benvävnad	3-8 ng/g vv	French & Jones (1992)
Hår	0.4-90 ng/g tv	Moo & Pillay (1983), Marumo et al. (1984), Jervis et al. (1985), Ward et al. (1985)
Humanmjölk	< 1.0 ng/g tv	Kosta et al. (1983)
Humanserum	0.016-0.94 $\mu\text{g}/\text{L}$	Cornelis et al. (1981)

^avv = våtvikt, tv = torrsvikt

Mycket lite av tillfört vanadin tas under normala förhållanden upp av kroppen. De flesta vävnader i kroppen innehåller mindre än 10 ng V/g våtvikt (se Tabell 4.1). Olika sjukdomstillstånd kan orsaka både högre och lägre V-innehåll än normalt (Nielsen och Uthus, 1990).

Utsöndringen av vanadin sker främst via fekalier och utgörs då troligen främst av icke adsorberat vanadin. Urin utgör den främsta utsöndringsvägen för vanadin som tagits upp av kroppen (Nielsen och Uthus, 1990).

4.3. Människans intag och behov av vanadin

Ett eventuellt vanadinbehov för människa bör rimligen vara lågt, 2-25 ng V/g i födan har nämnts vid djurförsök. Vanadinbristsymptom har inte identifierats hos människa. Ändå ger de flesta dieter ett dagligt intag på mindre än 30 µg, vanligen omkring 15 µg. Förslagsvis bör ett dagligt intag av 10 µg motsvara ett behov för människan (Nielsen & Uthus, 1990).

Vanadin förekommer i ett flertal födoämnen, främst i form av jonerna VO^{2+} (vanadyl) eller HVO_4^{2-} (vanadat) (French & Jones, 1993). Vanadinhalten varierar, men ligger normalt under 100 ng/g vv. I potatis varierar halterna mellan 1 och 6 ng/g vv, i komjölk mellan 0,2 och 10 ng/g och i kött ca 1 ng/g vv (Lagerkvist et al., 1986). Speciellt höga vanadinhalter har uppmätts i kål, spenat, svamp, persilja, dill, och svartpeppar (French & Jones, 1993). I persilja och dill har uppmätts så höga halter som > 100 ng/g (WHO, 1988). Spannmålsprodukter innehåller högre halter än frukt och grönsaker. Fisk, skaldjur, kyckling samt lever och njure från gris och nötkreatur innehåller högre halter än fläsk och nötkött. Dessutom är halterna ofta högre i färdiga produkter än i råvarorna (WHO, 1988), troligen p.g.a. tillförsel från tillagningsutrustningen.

Den huvudsakliga vanadinkällan för människa är maten. Ett visst intag sker också via dricksvatten, som normalt innehåller < 10 µg/L (WHO, 1988; se även kap. 3). Enligt vissa beräkningar skulle ca 80 % av en landsortsbos intag komma från föda och dricksvatten (Davis & Bennet, 1983).

4.4. Medicinska tillämpningar av vanadin

I början av 1900-talet användes vanadin som ett universalmedel mot sjukdomar så som diabetes, anemi (blodbrist), kronisk reumatism och tuberkulos (French & Jones, 1993). Idag känner man till att vanadin i kroppen är aktivt på flera olika sätt, bl.a. har vanadin en blodtryckshöjande effekt i hjärtvävnad, stimulerande effekt på celledelning och anticancerogena egenskaper. Lågt vanadinintag och intag av mediciner som sänker vanadinnivåerna i kroppen har kopplats till lindring av symptomen vid bipolära syndrom (dvs. manodepressivitet; French & Jones, 1993).

Det största forskningsintresset har dock ägnats åt vanadinets insulinliknande egenskaper och dess möjligheter att lindra symptom vid diabetes (French & Jones, 1993). Vanadin minskar således blodsockerhalten och dessutom kvarstår den blodsockersänkande effekten i minst 3 månader efter att behandlingen upphört. Vanadin ersätter dock inte insulin utan tycks aktivera cellernas insulinreceptorer (French & Jones, 1993).

En förening som skall användas för att bekämpa cancer bör ha följande selektiva effekter på maligna celler:

- Den skall reducera celltillväxten
- Den skall ha cytotoxisk och/eller cytostatisk effekt
- Den skall reducera och/eller hämma cellernas förmåga att breda ut sig eller att bilda metastaser
- Den skall reducera eller sakna potential att utveckla cellresistans.

Vanadinföreningar besitter alla dessa egenskaper, antingen tillsammans eller oberoende (Evangelou, 2002). Vanadin tycks t.ex. minska uppkomsten av metastaser genom att reglera vidhäftningen mellan celler och substrat eller mellan celler och celler (Evangelou, 2002).

4.5. Effekter av vanadin i miljön

4.5.1. Effekter på mikrobiologisk aktivitet.

Markmikroorganismernas aktivitet hämmas av tillförsel av V. Bland annat hämmas fosfatasaktiviteten vilket kan leda till att en mindre del av markens organiska fosfor mineraliseras till för växterna tillgängliga former (Randahl et al., 1997). Enligt Tyler (1976) gav en halt av 30 µg V/g jord en minskning av aktiviteten med 20 % och 50 µg V/g resulterade i en 40 % minskning jämfört med kontrollen. Effekten kvarstod efter så lång tid som 6 månader. Fosfatasaktiviteten påverkades också av vilken form av vanadin som tillsattes. Natriumvanadat, Na₃VO₄, gav den största aktivitetsreduktionen, medan en annan form av vanadat, V₂O₅, gav den lägsta. Vanadylsulfat, VOSO₄, gav en aktivitetsreduktion som låg mitt emellan de två tidigare nämnda. Liknande effekt på fosfatasaktiviteten observerades då vanadin tillfördes i form av flygaska. Tillförsel av 1 mg aska som innehöll 4 % vanadin till 1 g mårjord (ytlig organisk markhorisont), vilket motsvarar 40 µg V/g jord, minskade fosfatasaktiviteten med mellan 15 till 20 % (Tyler, 1977). Några gram av denna aska per kvadratmeter tycks alltså få tydliga ekologiska konsekvenser. Det är inte känt i vilken form vanadin förekom i flygaskan.

4.5.2. Effekter i vattenmiljöer.

Vanadin tycks generellt ha låg toxisk effekt på vattenlevande organismer. Vidare tycks ryggradslösa organismer vara mindre känsliga än fisk. Dessutom tycks hårt vatten minska den toxiska effekten av vanadin (Randahl et al. 1997; Tarzwell & Henderson, 1960).

4.5.3. Effekter i landmiljön.

De flesta jordar innehåller inte några för växterna toxiska vanadinhalter. Normala halter i växter är av storleksordningen 0.5-2 mg /kg ts (Randahl et al., 1997). Hög halt av vanadin i marken leder till ett högt upptag i växten. De högsta halterna återfinns i växternas rötter (Adriano, 1986; Gil et al., 1995). Immobiliseringen av vanadin genom någon typ av utfällning har ansetts vara den huvudsakliga mekanismen för växternas höga tolerans mot vanadin (Adriano, 1986; Randahl et al., 1997). Mekanismen innebär förmodligen en reduktion av det toxiskt vanadat (V⁵⁺) till fysiologiskt otillgängligt vanadyl (V⁴⁺) som sannolikt kan adsorberas till cellväggarna. Som reduktionsmedel fungerar olika grupper som finns i cellväggarna, t.ex. aldehyder, ketoner, katekoler, olefiner och sulfonylgrupper (Morell et al., 1986). Några växter, däribland sallat, är särskilt känsliga för vanadin och tillväxthämning har konstaterats vid så låga koncentrationer som 50 µg/L V (som vanadat) i rotzonen (Carlson et al., 1991).

5. Riktvärden och jämförvärden för vanadin

Det finns inte många rikt- och jämförvärden framtagna för vanadin i mark och vatten. Till exempel har varken WHO, EU eller amerikanska EPA inkluderat vanadin i sina dricksvattennormer, även om EPA nämner det som en av de substanser som i framtiden kan bli föremål för lagstiftning. I Tabell 5.1 har vi sammanställt några av de rikt- och jämförvärden som f.n. finns i Sverige och internationellt.

I Sverige har vi ett riktvärde för förorenad mark och flera jämförvärden för vanadin. De jämförvärden som listas i Tabell 5.1 är tänkta att representera bakgrundskoncentrationer av vanadin, och ska alltså motsvara de medelvärden som presenteras i kapitel 3.2 och 3.3. Riktvärdet för förorenad mark – känslig markanvändning (120 µg/g) är visserligen klart högre än medianvärdet för naturliga jordar, men lägre än för en del jordar i inre Norrland (Fig. 3.1).

Tabell 5.1. Exempel på rikt- och jämförvärden för vanadin för mark och vatten

<i>Medium</i>	<i>Typ av värde</i>	<i>Värde</i>
Sverige		
Förorenad mark	Jämförvärde	40 µg/g (morän), 60 µg/g (sedimentjordarter)
	Riktvärde	120 µg/g, KM ^a 200 µg/g, MKM ^a
Förorenat sediment	Jämförvärde	180 µg/g
Sediment (oföroren.)	Jämförvärde	20 µg/g
Ytvatten	Jämförvärde	0.8-5 µg/L, beroende på vattentyp
Nederländerna		
Mark o. sediment	Target value	42 µg/g ^b
	Indicative level	250 µg/g ^b
Grundvatten	Target value	1.2 µg/L
	Indicative level	70 µg/L
Storbritannien		
Havsvatten	Environmental quality standard	100 µg/L
USA-Kalifornien		
Dricksvatten	Action level	50 µg/L
Deponier	TTL	2400 µg/g
USA-Wisconsin		
Grundvatten	Enforcement standard	30 µg/L
Canada		
Bevattning	Guideline	100 µg/L
Markkvalitet	Guideline	120 µg/g
Australien		
Havsvatten	Assessment level	100 µg/L
Bevattning	Assessment level	100 µg/L

^aKM och MKM avser känslig resp. mindre känslig markanvändning (Naturvårdsverket, 1997)

^bVärdena avser en "standardjord" med 25 % ler, se text

De svenska värdena kan med hjälp av Tabell 5.1 jämföras med värden från andra länder och delstater. Vid en internationell jämförelse bör man beakta nationella skillnader i innebörden av värdena. I Nederländerna har man ett system med ”target values” och ”intervention values”, som ungefärligen motsvarar jämför- och riktvärden i det svenska systemet. De nederländska interventionsvärdena har satts utgående från en omfattande litteraturstudie om metallers ekotoxikologiska effekter (Denneman & Van Gestel, 1990; Kreule & Swartjes, 1998). Dock har interventionsvärdena för vanadin från år 2000 blivit degraderade till ”indicative levels for contamination” (indikatorvärden), då de anses vara relativt osäkra. Värdena som anges i tabellen är giltiga för en s.k. standardjord med 25 % ler och 10 % organiskt material; de används också för jordar för vilka man inte känner till lerhalt och organisk halt. För övriga jordar används följande funktion för att fastställa mer ”platspecifika” indikatorvärden för vanadin:

$$IV_i = IV_{\text{stand}} \cdot \frac{12 + 1.2 \cdot \text{ler}\%}{42}$$

, där IV_{stand} är indikatorvärdet för standardjord (d.v.s. 250 µg/g), IV_i är indikatorvärdet för den specifika jorden, och $\text{ler}\%$ är jordens lerhalt i %. För vanadin antas indikatorvärdet vara oberoende av organisk halt. Detta innebär att det nederländska indikatorvärdet för en jord med 0 % ler blir 70 µg/g V, medan det blir 430 µg/g V för en jord med 50 % ler. Motsvarande funktion används för att modifiera de ”target values” som anges i Tabell 5.1. Funktionen återspeglar antagandet att vanadin kan adsorberas till lermineral i marken; som vi såg i kap. 3 är oxider, vilka kan förekomma i lerfraktionen, starka vanadatbindare. Även sekundära skiktisilikater, t.ex. vermiculit och illit, vilka också förekommer i lerfraktionen, innehåller reaktiva hydroxylgrupper vilka kan adsorbära vanadat på ungefär samma sätt. Man kan dock notera att pH-värdet inte ingår i den nederländska funktionen (jfr. Tabell 3.2).

De svenska jämförvärdena ligger i nivå med de nederländska motsvarigheterna. Jämfört med det nederländska värdet i tabellen (250 µg/g) ligger dock det svenska KM-riktvärdet för förorenad mark klart lägre; detta har en naturlig förklaring eftersom de svenska riktvärdena helt enkelt satts till hälften av de nederländska indikatorvärdena för standardjord (Naturvårdsverket, 1997). De svenska och kanadensiska riktvärdena ligger lägst av de värden som rapporteras (120 µg/g). Dock - för jordar med låg lerhalt (< 7 %) är det nederländska värdet strängare satt än det svenska, enligt funktionen ovan. För grund-, yt- och dricksvatten finns inga riktvärden på svensk nationell nivå. Av Tabell 5.1 framgår att riktvärdena / normerna internationellt sett ligger i intervallet 30-100 µg/L. Det nederländska indikatorvärdet för grundvatten, vilket kanske är det mest intressanta ur svenskt perspektiv, ligger t.ex. på 70 µg/L.

Det torde vara mycket sällsynt att det nederländska indikatorvärdet för grundvatten överskrids under svenska förhållanden. Som vi såg i kap. 3 är koncentrationerna i grund- och ytvatten i allmänhet åtskilligt lägre. Riktvärdet kan dock överskridas för lakvatten från vissa av stålindustrins slaggar och från ostabiliserad cement. På grund av utspädningseffekter och fastläggning av vanadin i närmiljön lär ändå riktvärdet i verkligheten mycket sällan överskridas i grund- eller ytvatten.

Framtagandet av ett svenskt nationellt riktvärde eller miljö kvalitetsnorm för vanadin i vattenmiljö kan kanske aktualiseras i framtiden, särskilt om amerikanska EPA inför ett sådant. Med hänsyn till att skadliga effekter av vanadin på särskilt känsliga växter har konstaterats vid en V-koncentration på 50 µg/L (se kap. 4), verkar det sannolikt att ett sådant riktvärde skulle sättas till ett värde som ligger något därunder.

6. Slutsatser

- Vanadinhalten i svenska jordar ligger i allmänhet mellan 40 och 150 $\mu\text{g/g}$, men mårskikt i skogsmark har lägre värden (medelvärde ca 15 $\mu\text{g/g}$). En stor del av vanadinet antas vara hårt bundet.
- Vanadinkoncentrationen i svenska vatten är låg och understiger i de flesta fall 3 $\mu\text{g/L}$. Grundvatten i vulkaniska områden (t.ex. Etna och Fuji) kan dock ha V-koncentrationer på upp till ca 100 $\mu\text{g/L}$.
- Vanadin kan förekomma i tre olika oxidationstillstånd i mark och vatten, +3, +4 och +5. Den femvärda formen av vanadin, vanadat, dominerar vid höga pH-värden medan de två övriga formerna finns vid lågt pH.
- Vid $\text{pH} < 7$ är vanadin starkt benäget att adsorberas till partikelytor eller medfällas med järnoxider varför mobiliteten för V i miljön då blir mycket låg. Vanadin är som mest lösligt och biotillgängligt vid höga pH-värden, mellan pH 11 och 12.5.
- Laktester för stålindustrins slagger samt för ostabiliserad cement visar ofta, men inte alltid, relativt höga koncentrationer vanadin. En viktig anledning är det höga pH-värdet. Den lakbara halten vanadin tycks variera som funktion av smältans sammansättning och av lösligheten för vanadatutfällningar, men vanadinet kemi under dessa förhållanden är till stora delar okänd.
- Det har inte med säkerhet kunnat påvisas att vanadin är ett essentiellt ämne för människan. Dock har det stor näringsmässig och farmakologisk betydelse, och vanadin används för att behandla sjukdomar som t.ex. diabetes och cancer.
- Vid höga koncentrationer kan vanadin vara toxiskt. Vanadat, som är den mest toxiska formen av vanadin, kan hämma funktionen hos fosfataser och bilda fria radikaler då det reduceras. Toxiska effekter på människor har främst observerats vid inandning av vanadinhaltigt damm från industriella processer. Kroniska effekter uppkommer vid en koncentration på 20 $\mu\text{g/m}^3$ luft .
- Vanadin tycks generellt ha låg toxisk effekt på vattenlevande organismer. För vissa landväxter (t.ex. sallat) har tillväxthämning observerats vid en vanadinkoncentration på 50 $\mu\text{g/L}$ i rotzonen.
- Det finns idag inga kvalitetsnormer för vanadin för mark och vatten som satts av WHO, amerikanska EPA eller EU. De svenska och kanadensiska riktvärdena för förorenad mark är 120 $\mu\text{g V/g}$ jord. Det nederländska indikatorvärdet för mark relateras till lerhalten och är strängare än det svenska för jordar med $< 7\%$ ler, men sätts högre för andra jordar. För vattenmiljöer (dricksvatten, grundvatten, ytvatten) finns idag inga svenska riktvärden. Internationellt har riktvärden eller motsvarande satts i intervallet 30-100 $\mu\text{g/L}$; till exempel är det nederländska indikatorvärdet, som baseras på tillgängliga ekotoxikologiska data, satt till 70 $\mu\text{g/L}$.

7. Referenser

- Adriano, D.C. 1986. Trace metals in the terrestrial environment, pp. 494-501. Springer-Verlag, New York, USA.
- Allison, J.D., D.S. Brown, and K.J. Novo-Gradac. 1991. MINTEQA2/PRODEFA2. A geochemical assessment model for environmental systems. EPA/600/3-91/021 U.S. EPA, Athens, GA 30613, USA.
- Apul, D.S., Gardner, K.H., Eighmy, T.T., Fällman, A.-M. and Comans, R.N.J. 2004. Simultaneous application of dissolution/precipitation and surface complexation/precipitation modeling to contaminant leaching from weathered steel slag. Manuskript under granskning.
- Arbetskyddsstyrelsen. 1996. Arbetskyddsstyrelsens gränsvärdeslista (AFS 1996:2). Arbetskyddsstyrelsen, Solna.
- ATSDR. 1992. Toxicological profile for vanadium. TP-91/29, National Toxicology Program, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, USA.
- Auger, Y., Bodineau, L., Leclercq, S. and Wartel, M. 1999. Some aspects of vanadium and chromium chemistry in the English Channel. *Continental Shelf Research* **19**, 2003-2018.
- Blackmore, D.P.T., Ellis, J. and Riley, P.J. 1996. Treatment of a vanadium-containing effluent by adsorption/coprecipitation with iron oxyhydroxide. *Water Research* **30**, 2512-2516.
- Boechar, C.B., Eon, J.G., Rossi, A.M., Perez, C.A.D. and San Gil, R.A.D. 2000. Structure of vanadate in calcium phosphate and vanadate apatite solid solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**, 4225-4230.
- Borg, H. 1984. Background levels of trace metals in Swedish freshwaters. Naturvårdsverket, PM 1817, Solna.
- Bruyère, V.I.E., García Rodenas, L.A., Morando, P.J. and Blesa, M.A. 2001. Reduction of vanadium(V) by oxalic acid in aqueous acid solutions. *Dalton Transactions* **2001**, 3593-3597.
- Byrne, A.R. and Kosta, A.L. 1978. Determination of vanadium in biological materials at nanogram level by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical Chemistry* **44**, 247-264.
- Bäckström, M., Karlsson, S. and Allard, B. 2004. Metal leachability and anthropogenic signal in roadside soils estimated from sequential extraction and stable lead isotopes. *Environmental Monitoring and Assessment* **90**, 135-160.
- Carlson, C.L., Adriano, D.C., Sajwan, K.S., Abels, S.L., Thoma, D.P. and Driver, J. T. 1991. Effects of selected trace metals on germinating seeds of six plant species. *Water Air Soil Pollution* **59**, 231-240.
- Cornelis, R., Versieck, J., Mees, L., Hoste, J. and Barbier, F. 1981. The ultratrace element vanadium in human serum. *Biological Trace Element Research* **3**, 257-263.
- Cruywagen, J.J. 2000. Protonation, oligomerization, and condensation reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI). *Advances in Inorganic Chemistry* **49**, 127-182.
- Davies, D.J.A. and Bennet, B.G. 1983. Exposure assessments of environmental pollutants. London. University of London Monitoring Assessment and Research Centre. Vol. 3, MARC Report No. 30.
- Denneman, C.A.J. and van Gestel, C.A.M. 1990. Soil contamination and soil ecosystems: proposals for ecotoxicological C values. RIVM report no. 725201008. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, Nederländerna.
- Eday, R.R. 1990. Vanadium Nitrogenases. In: *Vanadium in Biological Systems* (ed. N.D. Chasteen), pp. 99-127. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Elvingson, K., Baro, A.G. and Pettersson, L. 1996. Speciation of vanadium in bioinorganic systems: 2. An NMR, ESR, and potentiometric study of the aqueous H⁺-vanadate-maltol system. *Inorganic Chemistry* **35**, 3388-3393.
- Evangelou, A.M. 2002. Vanadium in cancer treatment. *Critical reviews in Oncology/Hematology* **42**, 249-265.
- Farah, H. and Brungs, M. 2003. Oxidation-reduction equilibria of vanadium in CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MgO-SiO₂ melts. *Journal of Materials Science* **38**, 1885-1894.
- French, R.J. and Jones, P.J.H. 1993. Role of vanadium in nutrition: metabolism, essentiality and dietary considerations. *Life Sciences* **52**, 339-346.
- Fällman, A.-M., Eighmy, T.T. and Salaneck, W.R. 1999. Aging reactions in residues. AFR Report 252, Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm, Sweden.
- Gil, J., Alvarez, C.E., Martinez, M.C. and Perez, N. 1995. Effect of vanadium on lettuce growth, cationic nutrition, and yield. *Journal of Environmental Science and Health* **A30**, 73-87.
- Granström, H. 2001. Miljöpåverkan av hyttsten – med tiden minskad utlakningspotential i vägar. Examensarbete. LTU, Avdelningen för avfallsteknik, Luleå.

- Gustafsson, J.P. 2004. Visual MINTEQ ver. 2.30.
<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/index.htm>.
- Hamada, T. 1998. High vanadium content in Mt. Fuji groundwater and its relevance to the ancient biosphere. In: *Vanadium in the Environment. Part I: Chemistry and biochemistry* (ed. J.O. Nriagu), s. 97-123. Wiley & Sons, New York.
- Hillier, S.R., Sangha, C.M., Plunkett, B.A. and Walden, P.J. 1999. Long-term leaching of toxic trace metals from Portland cement concrete. *Cement and Concrete Research* **29**, 515-521.
- Hope, B.K. 1997. An assessment of the global impact of anthropogenic vanadium. *Biogeochemistry* **37**, 1-13.
- Jervis, R.E., Evans, G.J. and Hewitt, P.J. 1985. *Nutrition Research Suppl. I*, 627-633.
- Kabata-Pendias, A. 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Kosta, L., Byrne, A.R. and Dermelj, M. 1983. Trace elements in some human-milk samples by radiochemical neutron-activation analysis. *Science of the Total Environment* **29**, 261-268.
- Kreule, P. and Swartjes, F.A. 1998. Proposals for intervention values for soil and groundwater, including the calculation of the human-toxicological serious soil contamination concentrations: Fourth series of compounds. RIVM report no. 711701005, National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, Nederlanderna.
- Krachler, M., Mohl, C., Emons, H. and Shotyky, W. 2003. Atmospheric deposition of V, Cr and Ni since the late Glacial: effects of climatic cycles, human impacts, and comparison with crustal abundances. *Environmental Science and Technology* **37**, 2658-2667.
- Lagerkvist, B., Nordberg, G.F. and Vouk, V. 1986. Vanadium. In: *Handbook on Toxicology of Metals* (eds. Friberg, L., Nordberg, G.F. and Vouk, V.), vol. II, pp. 638-683. Elsevier, Amsterdam.
- Larson, J.W. 1995. Thermochemistry of vanadium(5+) in aqueous solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data* **40**, 1276-1280.
- Ledskog, L. och Moosberg Bustnes, H. 2001. MKB-mall för slagganvändning. Jernkontoret serie D:782, Stockholm.
- Lithner, G. och Holm, K. 2003. Nya metaller och föroreningar i svensk miljö. Naturvårdsverket Rapport 5306, Stockholm.
- Liu, H. and Jiang, S.J. 2002. Determination of vanadium in water samples by reaction cell inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **17**, 556-559.
- Lu, X., Johnson, W.D. and Hook, J. 1998. Reaction of vanadate with aquatic humic substances: An ESR and ⁵¹V NMR study. *Environmental Science and Technology* **32**, 2257-2263.
- Mácsik, J. and Jacobsson, A. 1996. Leachability of V and Cr from LD-slag / Portland cement stabilized sulphide soil. *Waste Management* **16**, 699-709.
- Martin, H.W. and Kaplan, D.I. 1998. Temporal changes in cadmium, thallium, and vanadium mobility in soil and phytoavailability under field conditions. *Water Air Soil Pollution* **101**, 399-410.
- Marumo, F., Tsulsamoto, Y., Iwanami, S., Kishimoto, T. and Yamagami, S. 1984. Trace element concentrations in hair, fingernails and plasma of patients with chronic renal failure on hemodialysis and hemofiltration. *Nepron* **38**, 267-272.
- Michibata H. and Sakurai, H. 1990. Vanadium in Ascidians. In: *Vanadium in Biological Systems* (ed. N.D. Chasteen), pp. 153-171. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Mikkonen, A. and Tummavuori, J. 1994. Retention of vanadium(V) by three Finnish mineral soils. *European Journal of Soil Science* **45**, 361-368.
- Moo, S.P. and Pillay, K.K.S. 1983. Trace element profiles in the hair of cancer patients. *Journal of Radioanalytical Chemistry* **77**, 141-147.
- Morell, B. Lepp, N. and Phipps, D. 1986. Vanadium uptake by higher plants: some recent developments. *Environmental Geochemistry and Health* **8**, 14-18.
- Mukherjee, B., Patra, B., Mahapatra, S., Banerjee, P., Tiwari, A. and Chatterjee, M. 2004. Vanadium – an element of atypical biological significance. *Toxicology Letters* **150**, 135-143.
- Myers, J. and Thorbjornsen, K. 2004. Identifying metals contamination in soil: a geochemical approach. *Soil and Sediment Contamination* **13**, 1-16.
- Naturvårdsverket 1997. Generella riktvärden för förorenad mark. Rapport 4638, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket 1999. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Sjöar och vattendrag. Rapport 4913, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Nielsen, F. and Uthus, E. 1990. The Essentiality and Metabolism of Vanadium. In: *Vanadium in Biological Systems* (ed. N.D. Chasteen), pp. 51-62. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

- Nilsson, N. 2002. Inverkan av MgO på ljusbågsugns slaggens egenskaper. Examensarbete 2002:327, Luleå Tekniska Universitet, Luleå.
- Nriagu, J.O. 1998. History, occurrence, and uses of vanadium. In: *Vanadium in the Environment. Part I: Chemistry and biochemistry* (ed. J.O. Nriagu), s. 1-23. Wiley & Sons, New York.
- Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139.
- Nriagu, J.O. and Pirrone, N. 1998. Emission of vanadium into the atmosphere. In: *Vanadium in the Environment. Part I: Chemistry and biochemistry* (ed. J.O. Nriagu), s. 25-71. Wiley & Sons, New York
- Óvári, M., Csukás, M. and Zárny, G. 2001. Speciation of beryllium, nickel and vanadium in soil samples from Csepel Island, Hungary. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370**, 768-775.
- Peacock, C.L. and Sherman, D.M. 2004. Vanadium(V) adsorption onto goethite (α -FeOOH) at pH 1.5 to 12: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1723-1733.
- Poledniok, J. and Buhl, F. 2003. Speciation of vanadium in soil. *Talanta* **59**, 1-8.
- Randahl, H., Dock, L och Christiansson, J. 1997. Molybden, vanadin och vismut – förekommande halter och effekter på miljö och hälsa. Rapport 4762, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Rietra, R.P.J.J. 2001. The relationship between the molecular structure and ion adsorption on goethite. PhD Thesis, Wageningen University, Wageningen, Nederländerna.
- Sabbioni, E., Pozzi, G., Devos, S., Pintar, A., Casella, L. and Fishbach, M. 1993. The intensity of vanadium(V)-induced cytotoxicity and morphological transformation in BALB/3T3 cells is independent on glutathione-mediated bioreduction to vanadium(IV). *Carcinogenesis* **14**, 2565-2568.
- Schwertmann, U. and Pfab, G. 1994. Structural vanadium in synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4349-4352.
- Schwertmann, U. and Pfab, G. 1996. Structural vanadium in lateritic iron oxides: Genetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4279-4283.
- Selin, R. 2000. Vanadium in ore-based iron and steelmaking. LKAB monograph. Available from: http://www.lkab.com/pdf/pdf_papers/2000_Vanadium_in_orebased_iron.pdf.
- Shiller, A.M. and Mao, L. 1999. Dissolved vanadium on the Louisiana Shelf: effect of oxygen depletion. *Continental Shelf Research* **19**, 1007-1020.
- Shiller, A.M. and Mao, L. 2000. Dissolved vanadium in rivers: effect of silicate weathering. *Chemical Geology* **165**, 13-22.
- Smith, R.M., Martell, A.E. and Motekaitis, R.J. 2003. NIST critically selected stability constants of metal complexes database. NIST standard reference database 46, version 7.0. NIST, Gaithersburg, MD, USA.
- SSAB Merox 2003a. Totalhalter och tillgänglighetstext – En jämförelse mellan masugnsslagg och naturliga vägbyggnadsmaterial. Intern rapport.
- SSAB Merox 2003b. Opublicerade lakförsök på LD-slagg, utförda vid SGI.
- Sternbeck, J. och Östlund, P. 1999. Nya metaller och metalloider i samhället. IVL Rapport B1332, IVL, Stockholm.
- Tarzwel, C.M and Henderson, C. 1960. Toxicity of less common metals to fishes. *Industrial Wastes* **5**, 12.
- Tipping, E. 1994. WHAM – A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete-site electrostatic model of ion binding by humic substances. *Computers and Geosciences*, **20**, 973-1023.
- Tossavainen, M. and Forssberg, E. 2000. Leaching behaviour of rock material and slag used in road construction – a mineralogical interpretation. *Steel Research* **71**, 442-448.
- Tyler, G. 1976. Influence of vanadium on soil phosphate activity. *Journal of Environmental Quality* **5**, 216-217.
- Tyler, G. 1977. Effekter av tungmetallförorening på nedbrytningsprocesser i skogsmark. Statens Naturvårdsverk, SNV PM 861, Solna.
- Van der Sloot, H.A. 2002. Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long-term environmental assessment. *Waste Management* **22**, 181-186.
- Vanoeteren, C., Cornelis, R. Versieck, J., Hoste, J. and De Roose, J. 1982. Trace element patterns in human lung tissues. *Journal of Radioanalytical Chemistry* **70**, 219-238.
- Vega, E.D., Pedregosa, J.C., Narda, G.E. and Morando, P.J. 2003. Removal of oxovanadium(IV) from aqueous solutions by using commercial crystalline calcium hydroxyapatite. *Water Research* **37**, 1776-1782.

- Viklund White, C., Ye, G., Fällman, A.-M. and Eriksson, J. 1997. Control of steel slag properties by metallurgical treatment. AFR report 204. Naturvårdsverket, Stockholm.
- Voglauer, B., Grausam, A. and Jörgl, H.P. 2004. Reaction kinetics of the vanadium roast process using steel slag as a secondary raw material. *Minerals Engineering* **17**, 317-321.
- Ward, N.I., Bryce-Smith, O., Minski, M. and Matthews, W.B. 1985. Multiple sclerosis – a multielement survey. *Biological Trace Element Research* **7**, 153-159.
- Wanty, R.B. and Goldhaber, M.B. 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1471-1483.
- Waters, M. 1977. Toxicology of vanadium. In: *Advances in modern toxicology. Vol. 2. Toxicology of trace elements* (eds. Goyer, R.A. and Mehlman, M.A.), pp. 147-189. Wiley & Sons, New York.
- Wehrl, B. and Stumm, W. 1989. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 69-77.
- Wever, R and Krenn, B.E. 1990. Vanadium Haloperoxidase. In: *Vanadium in Biological Systems* (ed. N.D. Chasteen), pp. 81-97. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- WHO. 2000. Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series No. 91, pp. 170-172, WHO, Regional Office of Europe, Copenhagen.
- WHO. 1988. Environmental Health Criteria 81. Vanadium – World Health Organization, Geneva.
- Willsky, G.R. 1990. Vanadium in the Bipsphere. In: *Vanadium in Biological Systems*. (ed. N.D. Chasteen), pp. 1-24. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Wolery, T.J. 1992. EQ 3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems. Lawrence Livermore National Laboratory.
- Wood, S.A. 1996. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews* **11**, 1-31.
- Zaporowska, H. and Wasilewski, W. 1992. Hematological effects of vanadium on living organisms. *Comparative Biochemistry and Physiology* **C102**, 223-231.

Appendix A

Tabeller med termodynamiska data för lösta vanadinformer i vatten

Tabell AA.1. Jämvikter för lösta species av vanadin(II) och vanadin(III) enligt NIST och Wanty / Goldhaber

Species	Reaktion	NIST ver 7.0		Wanty & Goldhaber (1992)	
		log β	ΔH_r (kJ mol ⁻¹)	log β	ΔH_r (kJ mol ⁻¹)
<i>Vanadin(II)</i>					
VOH ⁺	V ²⁺ + H ₂ O ↔ VOH ⁺ + H ⁺	-6.497	59.81	-	-
<i>Vanadin(III)</i>					
VOH ²⁺	V ³⁺ + H ₂ O ↔ VOH ²⁺ + H ⁺	-2.297	-	-2.48	30.5
V(OH) ₂ ⁺	V ³⁺ + 2H ₂ O ↔ V(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺	-6.984	-	-6.34	-
V ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	2V ³⁺ + 2H ₂ O ↔ V ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ + 2H ⁺	-3.794	-	-3.92	46.1
VSO ₄ ⁺	V ³⁺ + SO ₄ ²⁻ ↔ VSO ₄ ⁺	2.68	-	3.27	-
VF ²⁺	V ³⁺ + F ⁻ ↔ VF ²⁺	5.61	-	-	-

Tabell AA.2. Jämvikter för lösta species av vanadyl enligt NIST och Wanty / Goldhaber

Species ^a	Reaktion	NIST ver 7.0		Wanty & Goldhaber (1992)	
		log β	ΔH_r (kJ mol ⁻¹)	log β	ΔH_r (kJ mol ⁻¹)
VOOH ⁺	VO ²⁺ + H ₂ O ↔ VOOH ⁺ + H ⁺	-5.697	-	-5.66	55.0
H ₂ V ₂ O ₄ ²⁺	2VO ²⁺ + 2H ₂ O ↔ H ₂ V ₂ O ₄ ²⁺ + 2H ⁺	-6.694	53.62	-6.67	110.9
VOCl ⁺	VO ²⁺ + Cl ⁻ ↔ VOCl ⁺	0.45	-	-0.11	-
VOSO ₄	VO ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ↔ VOSO ₄	2.44	17	2.46	15.9
VOF ⁺	VO ²⁺ + F ⁻ ↔ VOF ⁺	3.77	7.9	3.47	-
VOF ₂	VO ²⁺ + 2F ⁻ ↔ VOF ₂	6.48	14	5.08	-
VOF ₃ ⁻	VO ²⁺ + 3F ⁻ ↔ VOF ₃ ⁻	7.96	20	6.87	-
VOF ₄ ²⁻	VO ²⁺ + 4F ⁻ ↔ VOF ₄ ²⁻	8.63	26	7.44	-
VOH ₂ PO ₄ ⁺	VO ²⁺ + PO ₄ ³⁻ + 2H ⁺ ↔ VOH ₂ PO ₄ ⁺	23.18	-	-	-
VOCO ₃	VO ²⁺ + CO ₃ ²⁻ ↔ VOCO ₃	-	-	3.47	13.7
VOOHCO ₃ ⁻	VO ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + H ₂ O ↔ VOOHCO ₃ ⁻ + H ⁺	-	-	1.52	-
VO(Ac) ⁺	VO ²⁺ + (Ac) ⁻ ↔ VO(Ac) ⁺	2.38	10	1.87	-
VO(Ac) ₂	VO ²⁺ + 2(Ac) ⁻ ↔ VO(Ac) ₂	4.17	19	2.63	-
VO(Ox)	VO ²⁺ + Ox ²⁻ ↔ VO(Ox)	7.37	-	-	-
VOOH(Ox) ⁻	VO ²⁺ + Ox ²⁻ + H ₂ O ↔ VOOH(Ox) ⁻ + H ⁺	-	-	1.33	-
VO(Ox) ₂ ²⁻	VO ²⁺ + 2Ox ²⁻ ↔ VO(Ox) ₂ ²⁻	12.6	-	12.9	-
VO(Mal)	VO ²⁺ + Mal ²⁻ ↔ VO(Mal)	6.51	-	-	-
VO(Mal) ₂ ²⁻	VO ²⁺ + 2Mal ²⁻ ↔ VO(Mal) ₂ ²⁻	10.3	-	-	-
VOH(Mal) ⁺	VO ²⁺ + Mal ²⁻ + H ⁺ ↔ VOH(Mal) ⁺	7.31	-	-	-
VO(For) ⁺	VO ²⁺ + (For) ⁻ ↔ VO(For) ⁺	2.39	-	-	-
VO(For) ₂	VO ²⁺ + 2(For) ⁻ ↔ VO(For) ₂	3.48	-	-	-

^aFor = format, Ac = acetat, Ox = oxalat och Mal = malonat

Tabell AA.3. Jämvikter för lösta species av vanadat enligt NIST, Cruywagen och Wanty / Goldhaber

Species ^a	Reaktion	NIST ver 7.0		Cruywagen (2000)		Wanty & Goldhaber (1992)	
		log β	ΔH _r (kJ mol ⁻¹)	log β	ΔH _r (kJ mol ⁻¹)	Log β	ΔH _r (kJ mol ⁻¹)
VO ₄ ³⁻	HVO ₄ ²⁻ ↔ VO ₄ ³⁻ + H ⁺	-14.3	-25	-13.49	24	-13.31	-60
H ₂ VO ₄ ⁻	HVO ₄ ²⁻ + H ⁺ ↔ H ₂ VO ₄ ⁻	8.55	0	8.75	-7	7.88	-50
H ₃ VO ₄	HVO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ ↔ H ₃ VO ₄	-	-	-	-	11.39	-10
VO ₂ ⁺	HVO ₄ ²⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ ⁺ + 2H ₂ O	15.85	0	15.89	-54	14.89	90
V ₂ O ₇ ⁴⁻	2HVO ₄ ²⁻ ↔ V ₂ O ₇ ⁴⁻ + H ₂ O	0.56	-28	-1.1	-47	-	-
HV ₂ O ₇ ³⁻	2HVO ₄ ²⁻ + H ⁺ ↔ HV ₂ O ₇ ³⁻ + H ₂ O	11.1	-	10.2	-47.5	-	-
H ₂ V ₂ O ₇ ²⁻	2HVO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ ↔ H ₂ V ₂ O ₇ ²⁻ + H ₂ O	-	-	19.8	-44	-	-
V ₄ O ₁₃ ⁶⁻	4HVO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ ↔ V ₄ O ₁₃ ⁶⁻ + 3H ₂ O	21.07	-	20.55	-82	-	-
HV ₄ O ₁₃ ⁵⁻	4HVO ₄ ²⁻ + 3H ⁺ ↔ HV ₄ O ₁₃ ⁵⁻ + 3H ₂ O	31.69	-	31.33	-	-	-
V ₄ O ₁₂ ⁴⁻	4HVO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ ↔ V ₄ O ₁₂ ⁴⁻ + 4H ₂ O	42.84	-87	42.6	-123	-	-
V ₅ O ₁₅ ⁵⁻	5HVO ₄ ²⁻ + 5H ⁺ ↔ V ₅ O ₁₅ ⁵⁻ + 5H ₂ O	52.58	-	52.02	-156	-	-
V ₆ O ₁₈ ⁶⁻	6HVO ₄ ²⁻ + 6H ⁺ ↔ V ₆ O ₁₈ ⁶⁻ + 6H ₂ O	-	-	60.79	-	-	-
V ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻	10HVO ₄ ²⁻ + 14H ⁺ ↔ V ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻ + 12H ₂ O	135.09	-	134.14	-	-	-
HV ₁₀ O ₂₈ ⁵⁻	10HVO ₄ ²⁻ + 15H ⁺ ↔ HV ₁₀ O ₂₈ ⁵⁻ + 12H ₂ O	142.7	-	141.5	-412	-	-
H ₂ V ₁₀ O ₂₈ ⁴⁻	10HVO ₄ ²⁻ + 16H ⁺ ↔ H ₂ V ₁₀ O ₂₈ ⁴⁻ + 12H ₂ O	147.8	-	145.7	-	-	-
H ₃ V ₁₀ O ₂₈ ³⁻	10HVO ₄ ²⁻ + 17H ⁺ ↔ H ₃ V ₁₀ O ₂₈ ³⁻ + 12H ₂ O	150.6	-	150.38	-	-	-
VO ₂ F	HVO ₄ ²⁻ + F ⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ F + 2H ₂ O	19.24	-	-	-	-	-
VO ₂ F ₂ ⁻	HVO ₄ ²⁻ + 2F ⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ F ₂ ⁻ + 2H ₂ O	21.68	-	-	-	-	-
VO ₂ F ₃ ²⁻	HVO ₄ ²⁻ + 3F ⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ F ₃ ²⁻ + 2H ₂ O	22.65	-	-	-	-	-
VO ₂ F ₄ ³⁻	HVO ₄ ²⁻ + 4F ⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ F ₄ ³⁻ + 2H ₂ O	22.48	-	-	-	-	-
VO ₂ SO ₄ ⁻	HVO ₄ ²⁻ + SO ₄ ²⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ SO ₄ ⁻ + 2H ₂ O	17.27	-	-	-	-	-
VO ₂ NO ₃	HVO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ NO ₃ + 2H ₂ O	15.69	-	-	-	-	-
VO ₂ HPO ₄ ⁻	HVO ₄ ²⁻ + PO ₄ ³⁻ + 4H ⁺ ↔ VO ₂ HPO ₄ ⁻ + 2H ₂ O	33.27	-	-	-	-	-
VO ₂ (Mal) ⁻	HVO ₄ ²⁻ + Mal ²⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ (Mal) ⁻ + 2H ₂ O	20.86	-	-	-	-	-
VO ₂ (Mal) ₂ ³⁻	HVO ₄ ²⁻ + 2Mal ²⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ (Mal) ₂ ³⁻ + 2H ₂ O	22.42	-	-	-	-	-
VO ₂ (For)	HVO ₄ ²⁻ + For ⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ (For) + 2H ₂ O	17.55	-	-	-	-	-
VO ₂ (Ox) ⁻	HVO ₄ ²⁻ + Ox ²⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ (Ox) ⁻ + 2H ₂ O	22.54	-	-	-	-	-
VO ₂ (Ox) ₂ ³⁻	HVO ₄ ²⁻ + 2Ox ²⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ (Ox) ₂ ³⁻ + 2H ₂ O	26.89	-	-	-	-	-
VO ₂ (Ac)	HVO ₄ ²⁻ + Ac ⁻ + 3H ⁺ ↔ VO ₂ (Ac) + 2H ₂ O	18.47	-	-	-	-	-

^aFor = format, Ac = acetat, Ox = oxalat och Mal = malonat

Tabell AA.4. Jämvikter för fasta vanadinfaser

Species	Reaktion	log K _s	ΔH _r (kJ mol ⁻¹)	Reference
<i>Vanadin(III)</i>				
V(OH) ₃ (s)	V(OH) ₃ (s) + 3H ⁺ ↔ V ³⁺ + 3H ₂ O	7.59 10.12	- -	NIST 46.7 Wanty & Goldhaber (1992)
V ₂ O ₃ (c)	½V ₂ O ₃ (c) + 3H ⁺ ↔ V ³⁺ + 1.5H ₂ O	4.95	79.4	Wanty & Goldhaber (1992)
<i>Vanadyl</i>				
VO(OH) ₂ (s)	VO(OH) ₂ (s) + 2H ⁺ ↔ VO ²⁺ + 2H ₂ O	5.89 6.11	- -	NIST 46.7 Wanty & Goldhaber (1992)
<i>Vanadat</i>				
V ₂ O ₅ (s)	V ₂ O ₅ (s) + 3H ₂ O ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + 4H ⁺	-31.02 -33.16	107.5 34	MINTEQA2 3:11 NIST 46.4
Ca ₃ (VO ₄) ₂ (s)	Ca ₃ (VO ₄) ₂ (s) + 2H ⁺ ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + 3Ca ²⁺	8.66 8.26	-168.6 -	MINTEQA2 3:11 EQ 3/6
Ca ₂ V ₂ O ₇ (s)	Ca ₂ V ₂ O ₇ (s) + H ₂ O ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + 2Ca ²⁺	-12.8 -10.25	-34.6 -	MINTEQA2 3:11 EQ 3/6
Ca(VO ₃) ₂ (s)	Ca(VO ₃) ₂ (s) + 2H ₂ O ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + Ca ²⁺ + 2H ⁺	-24.64 -24.78	40.2 -	MINTEQA2 3:11 EQ 3/6
Mg ₂ V ₂ O ₇ (s)	Mg ₂ V ₂ O ₇ (s) + H ₂ O ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + 2Mg ²⁺	-3.94 -4.32	-130.3 -	MINTEQA2 3:11 EQ 3/6
Mg(VO ₃) ₂ (s)	Mg(VO ₃) ₂ (s) + 2H ₂ O ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + Mg ²⁺ + 2H ⁺	-19.02 -19.27	-11.7 -	MINTEQA2 3:11 EQ 3/6
Fe(VO ₃) ₂ (s)	Fe(VO ₃) ₂ (s) + 2H ₂ O ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + Fe ²⁺ + 2H ⁺	-34.02	63.3	MINTEQA2 3:11
Mn(VO ₃) ₂ (s)	Mn(VO ₃) ₂ (s) + 2H ₂ O ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + Mn ²⁺ + 2H ⁺	-25.4 -25.5	32.5 -	MINTEQA2 3:11 EQ 3/6
Pb ₃ (VO ₄) ₂ (s)	Pb ₃ (VO ₄) ₂ (s) + 2H ⁺ ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + 3Pb ²⁺	-24.16	52.3	MINTEQA2 3:11
Pb ₂ V ₂ O ₇ (s)	Pb ₂ V ₂ O ₇ (s) + H ₂ O ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + 2Pb ²⁺	-32.2	98.0	MINTEQA2 3:11
Ba ₃ (VO ₄) ₂ (s)	Ba ₃ (VO ₄) ₂ (s) + 2H ⁺ ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + 3Ba ²⁺	1.14	-	NIST 46.4
Ba ₂ V ₂ O ₇ (s)	Ba ₂ V ₂ O ₇ (s) + H ₂ O ↔ 2HVO ₄ ²⁻ + 2Ba ²⁺	-15.93	-	