

REINSING AV KOPAR I SUR GRUVEAVRENNING (AMD) MED ALGEAKTIVERT GRANULERT TORV SOM SORBENT

COPPER REMOVAL FROM ACID MINE DRAINAGE (AMD)
- SORPTION BY ALGAE ACTIVATED GRANULATED PEAT

INGER HAUGSGJERD

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP
INSTITUTT FOR PLANTE- OG MILJØVITENSKAP
MASTEROPPGÅVE 60 STR. 2010



Forord

Arbeidet med denne masteroppgåva har sidan den spede start våren 2009 bidrege til mykje glede og frustrasjon. Det har vore tider der eg har sendt mental eder og galle i retning Bill Gates, eg har opplevd paniske augneblink og det har førekome tendensar til både *fight* og *flight*. Likevel har dei fleste av utallege timar på ”kottet” gitt meg ny innsikt, utfordring og engasjement. Eg har hatt det rett så triveleg med musikk på øyra og kaffi i koppen og eg har fått ei auka interesse for eit miljøområde med store utfordringar. Særleg stiller eg meg undrande til konflikten mellom kulturminneinteressene og den naudsynte oppryddinga etter hundrevis av år med menneskeskapt forureining.

Det er mange som skal ha takk for hjelpa etter eit så omfattande arbeid og øvst på lista står rettleiar førsteamanuensis Elin Gjengedal. Takk for at du har gitt meg moglegheita til å jobbe med eit svært spennande fagfelt. Ei stor takk skal du ha for at du alltid klarer å snu eit problem til noko positivt og for tida du har lagt ned i praktisk arbeid, samtalar og rettleiing. Takk til Solfrid Lohne som stiller opp med analysar seint og tidleg. Tusen takk til Karl Andreas Jensen for analysar, svar på alle mine dumme spørsmål, stell av dei ”grøne små” og dine eigeskaper som ”Petter Smart”. Ei stor takk til Dag Wenner for smarte løysingar i veksthuset og takk til Elena Lourie og Lars Aarø for hjelp med oppstarten av algedyrkinga.

På slumpetreff møtte vi David Ettner i felt som bidrog med informasjon og tilgang til straum; tusen takk! Takk går òg til Anne-Grethe Kolnes for hjelp til trykking og for at du tek så godt vare på oss på IPM. Vaffel i kantina har fått meg gjennom mang ein master-motbakke!

Stor takk med påfølgande klem til Bjørn Ole Haugsgjerd og Nina Handelsby for korrekturlesing og sist men ikkje minst; takk til gode venner for støtte og forståing for mitt eremitt-liknande tilverke dei siste månadane!

Inger Haugsgjerd

Ås, 28. februar 2011

Samandrag

Sur gruveavrenning med høgt innhald av metall (AMD) er eit vedvarande problem ved nedlagde sulfidmalmgruver. Når vatn renn gjennom gruvegangar og slagghaugar vert metall oksidert og transportert ut av gruveområdet. Kopar (Cu) er eit essensielt metall, men potensielt svært giftig og ein kan finne høge konsentrasjonar av Cu i AMD. Formålet med denne oppgåva var å undersøkje reinseffekt av kopar med sorbent (90 L) av granulert torv kombinert med mikroalge i feltforsøk. Eit gjennomstrøymingsforsøk i ein motstraums filtreringsbrønn vart utført med vatn frå ein bekk som mottek AMD frå dremsnettet rundt Folldal Verk. Frå ein batch på 500 mL vart det dyrka 340 liter algemedium og 180 liter granulert torv vart tilsett. Etter to døgn vart sorbenten avsilt og tørka. Det vart teke vassprøvar før inn- og utløp av filtreringsbrønnen over ein periode på tre dagar. pH, konduktivitet og temperatur vart målt dagleg og prøvar av brukta sorbent vart samla ved prøveperiodens slutt. *In situ* konsentrasjon av Fe^{2+} i bekkevatnet vart bestemt med spektrofotometer to veker seinare, medan størrelsesfraksjonering vart utført i løpet av prøveperioden.

Analyse av syrekonserverte vassprøvar vart utført på induktivt kopla plasma optisk emisjon spektrometri (ICP-OES). Prøvar av brukta og ubrukt sorbent vart dekomponert i salpetersyre under høgt trykk og temperatur ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$) ved hjelp av mikrobølgjeteknikk (UltraClave[®]) og analysert med ICP-OES og ICP-MS (massespektrometer). Nokre prøvar av filtermaterialet vart òg mikrobølgjepyrolysert før syreoppslutting og analyse (ICP-OES). Mikrobølgjepyrolyse av sorbent ved $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ resulterte i ein væskefraksjon med svært lage metallkonsentrasjonar og metall oppkonsentrert i ein oskerest. Moglegheit for vidare bruk av desse fraksjonane vart diskutert.

Det fanst minimalt med partikulært eller kolloidal bunde grunnstoff ($> 0,45\text{ }\mu\text{m}$) i prøvevatnet. Pourbaixdiagram indikerer at alle dei undersøkte metalla i bekkene måtte vere på ioneform eller som metallkompleks $< 0,45\text{ }\mu\text{m}$ og antakeleg hovudsakleg som frie ion. Resultata tyda på at ionebytting var den viktigaste bindingsprosessen som skjedde i filteret og jordalkali- og alkalimetall var blant dei utekkande grunnstoffa, medan dei fleste andre vart reinsa i større eller mindre grad. Hardleik på vatnet vart ikkje vurdert som eit problem for binding av kopar, men jern (Fe) utkonkurrerte alle andre metall. Dette var grunna svært høge konsentrasjonar (om lag 1 g/L) samt at ein del jern antakeleg fanst som Fe^{3+} . Det var òg mykje kopar å finne i bekkene (90 mg/L) og i starten av forsøket vart nesten 50 % av metallt reinsa frå vatnet. Jern var likevel det einaste metallt som vart reinsa gjennom heile perioden (nesten 60 % reinsing i starten, 10 % frå dag 2).

Dersom ein kan unngå høge konsentrasjonar av jern ved å nytte ein lokalitet med mindre utekk av metallt eller felle det ut før filtrering, vil antakeleg sorbenten kunne nyttast til reinsing av AMD. Dersom sorbenten skal nyttast i anaerob våtmark må først effekten av anoksiske forhold i filteret undersøkast.

Abstract

Pollution of waterways caused by acid mine drainage (AMD) originating from abandoned mines is of great concern. Whenever water runs through mine cavities or tailings, metal sulphides are oxidized and transported from the site into the aquatic environment. Copper (Cu) is an essential element, but proven toxic in minute concentrations (12 µg/L). The purpose of this thesis was to investigate copper sorption efficiency of granulated algal treated peat (90 L) in the field. A countercurrent column experiment was conducted filtering water from a stream receiving AMD from Folldal Mines. Water samples from the inlet and outlet of the filter were collected throughout a period of three days. From a batch of 500 mL, 340 litres of algal medium was cultivated, to which 180 litres of granulated peat was added, mixed for two days, sieved and finally dried. After completing the experiment, samples of sorbent were collected. pH, conductivity and temperature were measured daily, whilst *in situ* analysis of stream water with respect to quantification of iron(II) was conducted two weeks after the trial period. Size fractionation of water samples however, was performed during the trial.

Water samples were preserved with acid and analysed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Microwave technique (UltraClave®) was utilised at high pressure and temperature (250 °C) to decompose samples of sorbent in nitric acid prior to analysis on ICP-OES and –MS (mass spectrometry). Microwave pyrolysis was conducted on a selection of samples before they were subjected to acid digestion and analysis (ICP-OES). Microwave pyrolysis at 400 °C separated liquids from solids, preventing most metal evaporation. Metal concentrations in the liquid fraction were mainly undetectable and metals were predominantly contained within the ash. The potential for further use of the fractions is discussed.

Analysis of filtrated water samples showed negligible concentrations within the range of particulate- or colloidal matter (> 0, 45 µm) which concluded most elemental concentrations in solution to exist as free ions or metal complexes < 0, 45 µm. This knowledge combined with interpretation of Pourbaix diagrams strongly indicated free ions to be the main species of most elements in question. Ion exchange was most likely the major sorption mechanism; leaching alkali- and alkaline earth metals, generally adsorbing the remaining elements. Extensive concentrations (90 mg/L) of copper were discovered, and an initial sorption of about 50 % Cu was observed. Nevertheless iron (Fe) was present in severe concentrations (1 g/L), probably including Fe³⁺. Substantial sorption throughout the period was limited to Fe; declining from initial 60 %, stabilising at 10 % for the last couple of days.

The investigated sorbent could successfully be used as a means for copper sorption in AMD at locations containing lower concentrations of Fe, or as an after polishing unit subsequent to prior removal of Fe by precipitation. With regards to the use of this sorbent in constructed wetlands, preliminary investigations on sorbent performance at anoxic conditions are recommended.

Innheld

1) INNLEIING.....	1
2) TEORI	3
 2.1 ACID MINE DRAINAGE (AMD)	3
2.1.1 HYDROLOGI	5
 2.2 VASSKJEMI.....	5
2.2.1 SURLEIK	5
2.2.2 STØRRELSES OG LADINGSFRAKSJONERING (SCF).....	5
2.2.3 REDUKSJON-OKSIDASJON.....	6
2.2.4 KONDUKTIVITET.....	9
 2.3 KOPAR (Cu)	9
 2.4 VÅTMARKSANLEGG	9
 2.5 FILTERMEDIUM	10
2.5.1 BINDINGSMEKANISMAR	11
 2.6 ALGEDYRKING.....	13
 2.7 MÅLEPRINSIPP ICP-OES OG ICP-MS	13
3) MATERIAL OG METODE.....	15
 3.1 PRODUKSJON AV FILTERMATERIALET.....	17
3.1.1 ALGEDYRKING	17
<i>Laboratorie</i>	17
<i>Veksthus</i>	17
3.1.2 CELLETELING	20
3.1.3 SORBENT.....	21
 3.2 FELTARBEIDET.....	23
3.2.1 LOKALITET	23
3.2.2 FILTER OG OPPSETT	25
3.2.3 PRØVETAKING.....	26
 3.3 LABORATORIET.....	27
3.3.1 LAGRING AV PRØVEMATERIALET	27
3.3.2 MIKROBØLGJEPYROLYSE.....	27
3.3.3 OPPSLUTTING	28
<i>Filtermassen</i>	29
<i>Væskefraksjonen</i>	29

3.4 ANALYSE	29
4) RESULTAT	30
4.1 ALGEDYRKING.....	30
4.2 TILSETT KJEND STANDARD (<i>SPIKE</i>) FOR Å BESTEMME NØYAKTIGHEIT I VASSPRØVAR	31
4.3 LITTERATURSTUDIE AV KONSENTRASJONSNIVÅ AV Al, S OG Si FOR SAMANLIKNING MED VASSPRØVAR.....	32
4.4 NØYAKTIGHEIT I BESTEMMING AV METALLINNHOLD I FILTERMASSE.....	34
4.5 PRESISJON FOR ANALYSE AV METALLINNHOLD I VASSPRØVAR	35
4.6 UTELIGGARAR VASSPRØVAR	36
4.7 UTELIGGARAR SORBENT	36
4.8 REINSEGRAD FILTER	38
4.9 STØRRELSESFRAKSJONERING OG SPECIERING AV JERN.....	46
4.10 OPPHALDSTID I FILTER	48
4.11 MIKROBØLGJEPYROLYSE	49
4.12 TEMPERATUR, LEIINGSEVNE OG pH.....	50
5) DISKUSJON	51
5.1 PRODUKSJON AV SORBENT	51
5.2 STØRRELSESFRAKSJONERING AV VASSPRØVAR OG VURDERING AV POURBAIXDIAGRAM	52
5.3 FILTERET.....	53
5.3.1 REINSING AV KOPAR	53
5.3.2 BINDINGSMEKANISMAR	54
5.3.3 KONKURRANSE MELLOM ION	54
5.4 OPPSETT OG METODE	57
5.5 SAMANLIKNING MED LITTERATUR	57
5.6 ETTERHANDSAMING AV SORBENT	58
5.7 ANBEFALINGER VED NYE FORSØK.....	59
5.8 TILNÆRMING TIL BRUK AV SORBENTEN I ANAEROB VÅTMARK.....	59
6) KONKLUSJON.....	61
7) KJELDER.....	62
VEDLEGG 1.....	65
VEDLEGG 2.....	66
VEDLEGG 3	71

Figurar

FIGUR 1-1. OVERSIKTSKART OVER DEI 10 STØRSTE NEDLAGTE SULFIDMALMGruVENE I NOREG. 1) FOLLDAL, 2) RØROS (TO OMRÅDER), 3) KILLINGDAL OG KJØLI, 4) LØKKEN, 5) GRONG, 6) SKOROVATN (TO OMRÅDER) OG 7) SULITJELMA.	1
FIGUR 2-1. FORENLKA DIAGRAM SOM SYNER DEI VIKTIGASTE PROSESSANE VED PRODUKSJON AV AMD. TAL I PARENTES VISER TIL LIKNINGANE 1-5 (OMGJORT ETTER LOTTERMOSER 2003).	4
FIGUR 2-2. TYPISKE PE OG PH VERDIAR FOR FORKJELLIGE VANDIGE MILJØ. HER ER DET FORUTSETT OKSYGENMETNING I AMD (ACID MINE WATERS) (VANLOON & DUFFY 2005).	7
FIGUR 2-3. POURBAIXDIAGRAM SOM VISAR STABILITETSFELT FOR SYSTEMET Cu-H2O-O2-S-CO2 VED STANDARD-FØRESETNADARAR (25°C, 1ATM). P CO2=10-3,5, S (TOT. LØYST)=10-1M (LECKIE & DAVIS 1979).	7
FIGUR 2-4. STABILITETSDIAGRAM FOR SYSTEMET Fe-O-H VED STANDARDFØRESETNADAR (298,15 K, 105 PA). Σ Fe = 10-10 (TAKENO 2005)....	7
FIGUR 2-5. STABILITETSDIAGRAM FOR SYSTEMET Cu-Fe-S-O-H VED STANDARDFØRESETNADAR (25°C, 1ATM) TOTAL LØYST SVOVEL 0,1 MOLAL.....	8
FIGUR 2-6. (A) DANNING AV OVERFLATEKOMPLEKS MELLOM ION PÅ HYDROKSIDOVERFLATA. IONET KAN DANNE EIT "INNER-SPHERE" KOMPLEKS (KJEMISK BINDING), EI "OUTER-SPHERE" BINDING (IONEPAR), ELLER VERE I DET DIFFUSE OMråDET TIL DET ELEKTRISKE DOBBELLAGET. (B) SYNER EIT SKJEMATISK TVERRSNITT AV OVERFLATA DER "INNER-SPHERE" ("A") HAR KONTAKT MED HYDROSYLGRUPPER PÅ OVERFLATA VED "S". EIN SER "OUTER-SPHERE" KOMPLEKS VED "B" OG DEI DIFFUSE IONA VED "D" (STUMM & MORGAN 1996).....	12
FIGUR 3-1. BLANDEBOKS FOR TILFØRING AV KARBONDIOKSID. 1) SLANGE SOM FØRER 1 LITER CO2 PER MINUTT, 2) SLANGEN ER FØRT NED I EIN KOPP OG BOBLENE GAV VISUELLE KONTROLL MED TILFØRSLA, 3) PUMPE SOM TEK INN LUFTBLANDINGA FRÅ BOKSEN OG FØRER DEN TIL TANKANE VIA 4). ..	19
FIGUR 3-2. ALGEDYRKING I SISTE FASE. TO OPNE TANKAR (1000 L) VART BRUKT FOR Å AUKE VOLUMET TIL 340 L TOTALT. DET VART BRUKT 1) TILFØRING AV CO2 (SJÅ ÒG FIGUR 3-1), 2) KONTINUERLIG LYSEKSPONERING OG 3) FLUGENETTING.	19
FIGUR 3-3. SKJEMATISK FRAMSTILLING AV HALVPARTEN AV EIT FUCHS-ROSENTHAL TELJEKAMMER (HAUSSER SCIENTIFIC 2010).	20
FIGUR 3-4. ALGANE VART TALDE UNDER MIKROSKOP I FUCHS-ROSENTHAL TELJEKAMMER. A) PREPARAT MED UFORTYNNA ALGEMEDIUM, B) ALGEMEDIUM FORTYNNA 20 GONGER.	21
FIGUR 3-5. MODELL AV PROTOTYPE FILTRERINGSBRØNN MED ROMINNDELING OG DIMENSJONAR PÅFØRT. BLÅFARGE INDIKERER VASSFYLTE KAMMER UTAN SORBENT, BRUN DEL SYNER KAMMER FYLT MED TORV, MEDAN ROMMET OVER UTLØPET VAR TOMT.	22
FIGUR 3-6. SPESIALLAGA RØREVERK. BLAD I RUSTFRITT STÅL SOM VAR FESTA TIL EIN MOTOR.	23
FIGUR 3-7. STATIVET TIL RØREVERKET VAR TILPASSA BURET KRING TANKEN.	23
FIGUR 3-8. KART OVER FOLLDAL MED LOKALITET KVADRATISK MERKA (MAPS.GOOGLE.NO 2010).	24
FIGUR 3-9. OVERSIKTSBILTE FRÅ LOKALITET OG UTVAL FRÅ FIGUR 9. 1) SYNER PLOSSERINGA AV FORSØKSSTASJONEN. 2) ER PLOSSERINGA AV FORSØKSSTASJON 2 TIL NIVA (1993-2004). STASJONEN VART FLYTTA TIL 2A) I 2004. SPECIERINGSANALYSE FØREGJEKK VED 1, 2) OG 3) (IVERSEN 2010; NORGEIBILDER.NO 2010).	24
FIGUR 3-10. OPPSETT PRØVETAKING I FOLLDAL. 1) STRAUMSKAP, 2) BRØNNEN OG 3) PUMPA.	25
FIGUR 3-11. FRAKSJONERINGSUTSTYR (DAHL 2006).	26
FIGUR 3-12. ANLEGGET FOR MIKROBØLGJEPYROLYSE. 1) FLASKA (1 L) MED FILTERMASSE VART PLASSERT I EIT ISOLERT KAMMER I MIKROBØLGJEMONEN OG VARMA TIL 400 °C. DAMPEN VART LEIA VIA EIT ISOLERT RØYR (2) TIL DESTILLASJONSTÅRNET (3) DER DEN KONDENSERTE OG RANN NED I 4).	27
FIGUR 3-13. SKJEMATISK FRAMSTILLING AV PROGRAMMET SOM VART NYTTA FOR OPPSLUTTING I ULTRACLAVE®. FIGUREN SYNER TEMPERATUR, TRYKK OG TIDA PROGRAMMET TOK FRÅ START TIL SLUTT.	28
FIGUR 4-1. TAL PÅ ALGE PER ML I TANKANE. MARKØRANE VISER TIDSPUNKT FOR TELING. TILSETTING AV TORV SKJEDDE VED SISTE MARKØR.	30
FIGUR 4-2. MÅLINGAR AV LUFTTEMPERATUR KVAR TIME I VEKSTHUSET. MELLOM TO TELINGAR KLOKKA 08:00 OG 15:00 STEIG TEMPERATUREN OPP MOT 30 °C. DEI UTHEVA PUNKTA MARKERER TIDSPUNKT FOR CELLETELING.	30
FIGUR 4-3. ANALYSERESULTAT FOR Cu FØR UTELIGGARAR ER FJERNA. KVART PUNKTA ER EIT GJENNOMSNITT (N=2. 12.09 KLOKKA 16:40; N=1). ANTEKNE UTELIGGARANE ER MARKERT MED PILER. D1, D2 OG D3 STÅR HØVESVIS FOR 11., 12. OG 13. SEPTEMBER 2009.	37
FIGUR 4-4. TRE PRØVAR AV UBRUKT SORBENT VART ANALYSERT PÅ ICP-MS OG EIN AV DEI HADDE OM LAG HALVPARTEN SÅ HØG KONSENTRASJON AV METALL SOM DEI TO ANDRE I FLEIRE AV PRØVANE. HER REPRESENTERT VED Cr. DETTE INDIKERER EIN TILFELDIG FEIL I ANALYSEMETODE ELLER PREPARERING AV PRØVE.	37
FIGUR 4-5. GJENNOMSNITTELEG KONSENTRASJON (LOGARITMISK SKALA) AV ALLE GRUNNSTOFF ANALYSERT I BEKKEN (N=26).	38
FIGUR 4-6. TOTALPRØVAR VART TEKE FRÅ INN- OG UTLØP I LØPET AV HEILE FEITPERIODEN. KVART PUNKT ER BASERT PÅ GJENNOMSNITTET AV N=2	

(11.09 KL 19:40 OG 12.09 KL 16:40; N=1). FIGUREN SYNER KORLEIS REINSEEFFEKten STARTA MED REINSING AV OMLAG 40 MG Cu PER L, MEN FALL TIL NESTEN INGEN EFFEKT I LØPET AV FÅ TIMAR. D1, D2 OG D3 STÅR HØVESVIS FOR 11., 12. OG 13. SEPTEMBER 2009.....	39
FIGUR 4-7. TOTALPRØVAR VART TEKE FRÅ INN- OG UTLØP I LØPET AV HEILE FELTPERIODEN. KVART PUNKT ER BASERT PÅ GJENNOMSNITTET AV N=2 (11.09 KL 19:40 OG 12.09 KL 16:40; N=1). FIGUREN SYNER KORLEIS KALSIUM LAK FRÅ FILTERET GJENNOM HEILE FORSØKET. D1, D2 OG D3 STÅR HØVESVIS FOR 11., 12. OG 13. SEPTEMBER 2009.....	39
FIGUR 4-8. REINSING (OVER 0) OG UTLEKK (UNDER 0) AV ALLE MÅLTE GRUNNSTOFF I VASSPRØVANE I MMOL/L. (N=22). D1, D2 OG D3 STÅR HØVESVIS FOR 11., 12. OG 13. SEPTEMBER 2009.....	41
FIGUR 4-9. TILSVARANDE FIGUR 4-8 UTAN Na OG Fe FOR Å TYDELEGGJERE GRUNNSTOFF MED LÅGARE REINSEEFFEKT OG UTLEKK (MMOL/L) (N=22). D1, D2 OG D3 STÅR HØVESVIS FOR 11., 12. OG 13. SEPTEMBER 2009.....	41
FIGUR 4-10. TILSVARANDE FIGUR 4-8 OG 4-9, MEN MED FÆRRE GRUNNSTOFF FOR Å TYDELEGGJERE DEI MED REINSEEFFEKT OG UTLEKK MELLOM 0,01 OG 0,08 MMOL/L (PÅ BEGGE SIDER AV 0) (N=22). D1, D2 OG D3 STÅR HØVESVIS FOR 11., 12. OG 13. SEPTEMBER 2009.....	42
FIGUR 4-11. TILSVARANDE FIGUR 4-8, 4-9 OG 4-10, MEN MED FÆRRE GRUNNSTOFF FOR Å TYDELEGGJERE DEI MED REINSEEFFEKT OG UTLEKK MELLOM 0 OG 0,003 MMOL/L (PÅ BEGGE SIDER AV 0) (N=22). D1, D2 OG D3 STÅR HØVESVIS FOR 11., 12. OG 13. SEPTEMBER 2009.....	42
FIGUR 4-12. PROSENT REINSEGRAD FOR ALLE MÅLTE (N=22) GRUNNSTOFF I VASSPRØVANE SOM SYNT REINSING. (GRUNNSTOFF SOM LAK FRÅ FILTERET ER IKKJE MED). D1, D2 OG D3 STÅR HØVESVIS FOR 11., 12. OG 13. SEPTEMBER 2009.....	43
FIGUR 4-13. ALLE MÅLTE METALL I SORBENT (ICP-OES) (BORTSETT FRÅ Al OG Si, SJÅ TABELL 4-3 OG 4-7) BASERT PÅ GJENNOMSNITT AV BRUKT (N=21) OG UBRUKT (N=17) SORBENT.....	44
FIGUR 4-14. TILSVARANDE 4-13, MEN MED FÆRRE GRUNNSTOFF FOR Å TYDELEGGJERE DEI MED REINSEEFFEKT OG UTLEKK < 20 µMOL/G (PÅ BEGGE SIDER AV 0).....	44
FIGUR 4-15. TILSVARANDE 4-13 OG 4-14, MEN MED FÆRRE GRUNNSTOFF FOR Å TYDELEGGJERE DEI MED REINSEEFFEKT OG UTLEKK < 0,25 µMOL/G (PÅ BEGGE SIDER AV 0).....	45
FIGUR 4-16. SAMANLIKNING MELLOM KONSENTRASJON AV Cu OG Fe I BRUKT OG UBRUKT FILTERMASSE SYNER STOR FORSKJELL I BÅDE TILBAKEHALDING OG OPPHAVLEG KONSENTRASJON I SORBENT.....	45
FIGUR 4-17. GJENNOMSNITTLEG INNHOLD AV Cu I TORV FORDELT PÅ KAMMER (N=7).....	45
FIGUR 4-18. RESULTAT AV <i>IN SITU</i> SPECIERING MED SPEKTROFOTOMETER. Plassering av stasjonane er framstilt i FIGUR 3-9. PROSENTVIS FORDELING SYNER REDUKSJON AV Fe ²⁺ I FORHOLD TIL ANDRE FORMER AV JERNION NEDOVER I BEKKEN.....	46
FIGUR 4-19. PROSENTVIS FORDELING MELLOM Fe ²⁺ OG ANDRE FORMER FOR JERN VED STASJON 1. BESTEMT TOVERDIG JERN ER SAMANLIKNA MED GJENNOMSNITT AV ALLE INNLØPSPRØVAR (N=26) SOM VART TEKE PÅ EIT ANNA TIDSPUNKT (VEDLEGG 1, TABELL 3). Fe ²⁺ UTGJER EIN UBETYDELEG DEL AV TOTALFRAKSJONEN.....	46
FIGUR 4-20. RESULTAT AV FILTRERTE VASSPRØVAR (N=2) FRÅ INNLØP SYNT MINIMAL DEL PARTIKKELBUNDE GRUNNSTOFF. DET VAR BERRE FUNNE EIN LITEN DEL I FRAKSJONEN FØRSTE DAG OG BERRE AV Cu OG S. DEI RESTERANDE HADDE OVERLAPPANDE SD (TABELL 4-4).....	47
FIGUR 4-21. BERRE UTLØPSPRØVANE (N=2) HADDE EIN FRAKSJON AV PARTIKULÆRT ELLER KOLLOIDALT BUNDE GRUNNSTOFF (AV DEI ANALYSERTE) HEILE PERIODEN OG BERRE AV Cu, Fe OG S.....	47
FIGUR 4-22. OPPHALDSTIDA I FILTERET AUKA UTOVER I PRØVEPERIODEN. D1, D2 OG D3 STÅR HØVESVIS FOR 11., 12. OG 13. SEPTEMBER 2009.....	48
FIGUR 4-23. BILETE AV SKILJEPLATENE MELLOM KAMMERA VED FERDIG FORSØK DER 1) ER PLATA I UNDERKANT AV DET NEDSTE FYLTE KAMMERET, 2) PLATA MELLOM NEDSTE OG MIDTRE KAMMER OG 3) VAR PLASSERT MELLOM MIDTRE- OG TOPPKAMMER. PERFORERINGANE VART I STOR GRAD TETTA IGJEN AV FILTERMASSEN.....	48
FIGUR 4-24. KOPARKONSENTRASJON ANALYSERT I BRUKT OG PYROLYSERT SORBENT (N=21) SYNER OPPKONSENTRERING AV METALL.....	49
FIGUR 4-25. TEMPERATUR VART IKKJE MÅLT I UTLØP 1. DAG (VEDLEGG 1, TABELL 3). TEMPERATUR 11. OG 12. SEPTEMBER ER TEKE MIDT PÅ DAGEN (13:00), MEDAN 13. SEPTEMBER ER GJORT OM MORGONEN (08:30).....	50
FIGUR 4-26. PH, TEMPERATUR (°C) OG KONDUKTIVITET (mSi/cm) VART MÅLT I ELVA FOLLA (1-3) OG NEDST I BEKKEN (4) I TILLEGG TIL MÅLINGANE VED PRØVESTASJONEN. TABELLEN I FIGUREN GIR RESULTATA.....	50

Tabellar

TABELL 2-1. TYPISK SAMANSETTING AV FASTSTOFF I AVFALL FRÅ NORSKE SULFIDMALMGRUVER (OMGJORT FRÅ ARNESEN & IVERSEN 1993)	4
TABELL 2-2. VURDERING AV TOKSISITET OG MOBILITET AV KVAR FRAKSJONAR VED BRUK AV STØRRELSES- OG LADNINGSFRAKSJONERING (SCF) (OMGJORT ETTER RØYSET 2005).....	6
TABELL 2-3. KONSENTRASJONAR (MG/L) I MULTIMETALLØYSINGA I LOURIE ET AL. (2009) OG LOURIE & GJENGEDAL (2005A).....	11
TABELL 3-1. UTSTYR BRUKT I DEN PRAKTIKE DELEN AV DETTE ARBEIDET, ALFABETISK ORDNA. SISTE KOLONNE SYNER I KVA DEL AV METODEN DET VART BRUKT. 1) LABORATORIE, 2) VEKSTHUS, 3) CELLETELING, 4) FILTERMATERIALE, 5) FELT, 6) PYROLYSE, 7) OPPSLUTTING.	15
TABELL 3-2. GASS, KJEMIKALIE OG LØYSINGER BRUKT I DEN PRAKTIKE DELEN AV DETTE ARBEIDET, ALFABETISK ORDNA. SISTE KOLONNE SYNER I KVA DEL AV METODEN DET VART BRUKT. 1) LABORATORIE, 2) VEKSTHUS, 3) CELLETELING, 4) FILTERMATERIALE, 5) FELT, 6) PYROLYSE, 7) OPPSLUTTING.....	16
TABELL 3-3. TOTAL TØRRVEKT AV UTTEKNE SORBENTPRØVAR (G).....	27
TABELL 4-1. SPIKE VART TILSETT 5 TOTALPRØVAR AV GRUVEFORUREINA VATN. TILSETT OG GJENFUNNE KONSENTRASJON ER GITT I MG/L. STANDARDAVVIK (SD) SYNER PRESISJON I SPIKE-FORSØKET.	31
TABELL 4-2. KONSENTRASJONAR (N=26) AV AL, S OG SI FRÅ STASJON 1 (FIGUR 3-9) SAMANLIKNA MED GJENNOMSNITTSKONSENTRASJONAR (N=12) PER ÅR OG ENKELTOBSERVASJONAR FOR SEPTEMBER UTFØRT AV NIVA VED TO FORSKJELLEGE STASJONAR. ALLE KONSENTRASJONAR ER GITT I MG/L. SVOVELKONSENTRASJONANE TIL NIVA ER UTREKNA FRÅ KONSENTRASJONAR AV SO ₄ ²⁻ . SISTE KOLONNE SYNER PROSENT FORSKJELL MELLOM DETTE FORSØKET OG GJENNOMSNITTELEGE SEPTEMBERMÅLINGAR (N=1 PER ÅR) FRÅ NIVA (IVERSEN 2001; IVERSEN 2003; IVERSEN 2004; IVERSEN 2007; IVERSEN 2009A; IVERSEN 2010; IVERSEN 2011).	33
TABELL 4-3. METALLKONSENTRASJONAR I SORBENT (ICP-OES) OG I REFERANSEMATERIALET NCS DC 73348 <i>BUSH, BRANCHES AND LEAVES</i> (HAIZHOU 2004). ANALYSERESULTAT SAMANLIKNA MED SERTIFISERT OMRÅDE. ALLE KONSENTRASJONAR ER GITT I MG/G. KONSENTRASJONAR I BRUKT OG UBRUKT SORBENT ER GJENNOMSNITT AV HØVESVIS N=21 OG N=17.	35
TABELL 4-4. TO PARALLELE INNLØPSPRØVAR (TOTAL) VART BLANDA OG 10 ANALYSAR VART GJORT AV BLANDINGA MED ICP-OES FOR Å BESTEMME PRESISJON I ANALYSEMETODEN. DET SAME VART GJORT MED UTLØP. FOR Å VISE HOMOGENITET AV METALL I BEKKEN VART SD UTREKNA FRÅ 11 INNLØPSPRØVAR.	36
TABELL 4-5. ANDRE GRUNNSTOFF BESTEMT MED ICP-MS SOM VART VURDERT TIL LEKKASJE ELLER REINSING I FILTERET.	40
TABELL 4-6. ALLE ANALYSERTE GRUNNSTOFF I VASSPRØVANE (N=26). GRØNFARGEN SYNER KVA GRUNNSTOFF SOM VART REINSA (R) OG FOR KVA GRUNNSTOFF DET OPPSTOD UTLEKK (U). ROSA FARGE SYNER AT DET IKKJE VAR MOGLEK Å TREKKJE KONKLUSJON.	40
TABELL 4-7. ALLE ANALYSERTE (ICP-OES) GRUNNSTOFF I BRUKT (N=21) OG UBRUKT SORBENT (N=17). GRØNFARGEN SYNER KVA GRUNNSTOFF SOM VART REINSA (R) OG OG FOR KVA GRUNNSTOFF DET OPPSTOD UTLEKK (U). ROSA FARGE SYNER AT DET IKKJE VAR MOGLEK Å TREKKJE KONKLUSJON. DET VART IKKJE ANALYSERT FOR Cd.....	40
TABELL 4-8. ANALYSERTE (ICP-MS) GRUNNSTOFF I BRUKT OG UBRUKT SORBENT. BERRE Cd, Mn OG Zn HADDE BETYDELEG FORSKJELL MELLOM BRUKT OG UBRUKT TORV AV MÅLTE GRUNNSTOFF. ROSA FARGE SYNER AT DET IKKJE VAR MOGLEK Å TREKKJE KONKLUSJON. DEI RESTERANDE GRUNNSTOFFA VART IKKJE BESTEMT PÅ ICP-MS.....	40
TABELL 4-9. GJENNOMSNITTS-KONSENTRASJONAR (N=12) AV METALL I OLJEFRAKSJON (MG/L).	49
TABELL 4-10. TØRRVEKT I GRAM AV SORBENT FØR OG ETTER PYROLYSERING OG PROSENT VEKTAP. TRE UTTAK VART PYROLYSERT; EITT FRÅ KVART KAMMER I BRØNNEN.	49

Ord og omgrep

Acid Mine Drainage (AMD) – Sulfatrikt porevatn og avrenning frå gruver. pH lågare enn 3 og høg konsentrasjon av metall frå kismineral som jern, kopar og sink. Òg kalla acid mine water.

Size Charge Fractionation (SCF) – Størrelses- og ladingsfraksjonering er ein metode for å skilje tre fraksjonar frå kvarandre 1) partikulært eller kolloidal bunde grunnstoff ($> 0,45 \mu\text{m}$), 2) frie kation eller ustabile metallkompleks ($< 0,45 \mu\text{m}$) og 3) frie anion eller stabile metallkompleks ($< 0,45 \mu\text{m}$)

Totalprøve – Prøvar tekne i felt frå innløp og utløp av filterbrønnen. Totalinnhald av metall er analysert ved hjelp av ICP-OES.

Prøvevatnet – Vatnet prøvane vart tekne frå; ein bekk nedstraums Folldal Verk som mottek drengsvatn (AMD) frå gruveområdet.

Dei viktigaste grunnstoff som vert nemnd med kjemisk symbol:

Aluminium (Al), kalsium (Ca) kadmium, (Cd), kobolt (Co), krom (Cr), kopar (Cu), jern (Fe), kalium (K), magnesium (Mg), mangan (Mn), natrium (Na), nikkel (Ni), silisium (Si), svovel (S), strontium (Sr) og sink (Zn)

1) Innleiing

Fleire av hovudvassdraga i Noreg er påverka av forureining frå tungmetall, og kopar står for den største økologiske trusselen. Metallet eksisterer naturleg i jordskorpa, men den absolutt største delen av forureininga er det likevel menneskeleg aktivitet som står for (Walker et al. 2006). Årsaka til forureininga er i all hovudsak gruvedrift og utvinning av sulfidmineral i kisgruver. Denne industrien varte samanhengande i over 500 år i Noreg og særst på 1600-1700-talet var dette eit viktig bidrag til sysselsetting og økonomisk vekst i landet (Andersen et al. 1997). Denne epoken er over og den siste kisgruva vart nedlagd i 2002, men forureininga frå slike gruver er langvarig. Nokre nyttar *acid mine drainage* (AMD) om prosessen som fører til sur og metallhaldig avrenning (Lottermoser 2003), medan omgrepene vert i dette arbeidet brukt om sulfatrik porevatn og avrenning med pH under 3 og høg konsentrasjon av metall frå kismineral som jern, kopar og sink (vanLoon & Duffy 2005).

Eit kismineral består av svovel eller arsen bunde til eit metall i mineralstruktur. Koparkis (CuFeS_2) har vore det viktigaste metallet i tungmetallindustrien i Noreg, og er det mineralet med størst utnytting i bergverkshistoria. Då industrien var størst i ei tid der kunnskap om forureininga ikkje var utbreidd, vart grunnlaget for eit langvarig miljøproblem lagt. Det fins 1200 små og store nedlagte gruver i Noreg og truleg fleire enn 600 av dei er sulfidmalmgruver (Iversen & Arnesen 2003), men det er dei 10 største gruvene med avrenning til hovudvassdraga som har fått mest merksemd frå Klima- og forurensingsdirektoratet (KLIF) og Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA) (Figur 1-1).



Figur 1-1. Oversiktskart over dei 10 største nedlagte sulfidmalmgruvene i Noreg. 1) Folldal, 2) Røros (to områder), 3) Killingdal og Kjøli, 4) Løkken, 5) Grong, 6) Skorovatn (to områder) og 7) Sulitjelma.

KLIF starta arbeidet med å redusere problemet i 1985 med eit mål om 60-90% reduksjon av koparavrenning frå gruvene. Samtidig vart det innførte ei tiltaksgrense på $10 \mu\text{g}$ kopar per liter. Målet er nådd i form av 70 % reduksjon koparavrenning samanlikna med forureiningssituasjonen i 1985. Seinare vart eit

nøkkeltal danna som skulle skildre kor mange kilometer vassdrag som fanst med høgare kopar-konsentrasjonar enn tiltaksgrensa. I 2002 kunne ein sjå av nøkkeltalet at kilometerstrekninga berre hadde gått ned frå 250 til 231 km på nesten 20 år og at det framleis var ein jobb å gjere. Tiltaka kan delast inn i tre kategoriar; 1) hindre forvitring, 2) hindre spreiling av forvitningsprodukt og 3) å handsame drengsvatnet. I fleire tilfelle har gamle gruver blitt verna på grunn av kulturminneinteresser og ein kan difor ofte ikkje nytte dei to første kategoriene. Ved å utføre tiltak har situasjonen i dei fleste vassdraga ved dei største gruvane endra seg til eit akseptabelt nivå av kopar. Ved gruvene i Folldal og Løkken trengs det framleis nye tiltak, og overvaking er naudsynt ved alle lokalitetar då erfaringa viser at eit resultat av tiltak ikkje gjev langvarig effekt (Iversen & Arnesen 2003).

På grunn av kulturminneinteresser er reinsing av drengsvatn mange stader det einaste alternativet. Då dette er den dyraste tiltakkategorien er det eit stort behov for forsking på nye reinsemетодar. Konvensjonelle fysiske og kjemiske reinsemетодar som kjemisk felling, osmose og ionebytting er som regel upraktiske og dyre, samt lite berekraftige for miljøet (Gavrilescu 2004). Bakgrunnen for studien som vert presentert her er eit ynskje om å utvikle ein ny metode som ikkje vil krevje stadig vedlikehald, samt er økologisk- og økonomisk berekraftig. Studien er ei oppfølging av laboratorieforsøk der biosorpsjon med mikroalge og granulert torv vart studert ved Universitetet for miljø- og biovitenskap (UMB), Institutt for plante- og miljøvitenskap (IPM) (Lourie & Gjengedal 2005a; Lourie & Gjengedal 2010).

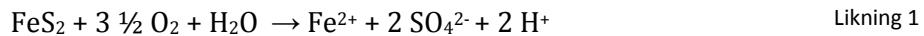
Litteratursøk syner at biosorpsjon med både mikroalge og torv er prøvd på forskjellelege typar forureina vatn som gruveavrenning, avløpsvatn, avfallsdeponi og skytefelt, men kombinasjonen av materiala er lite utprøvd. Før dette arbeidet nytta Lourie et al. (2009) alge ”fanga” på bark som sorbent i eit småskala batchforsøk, samt at det er brukt torv i staden for bark (Lourie & Gjengedal 2005a). I litteraturen er det utover dette berre funne eitt eksempel på bruk av kombinasjonen torv og alge i ein rapport frå Forsvarets Forskningsinstitutt (Strømseng et al. 2008). Sistnemnde er gjort med ei filtreringskolonne, med avrenning frå skytefelt som innehold mykje lågare konsentrasjonar enn det ein vanlegvis finn i AMD. Lourie og Gjengedal (2009) ynskjer å nytte sorbent av alge og torv i ei konstruert våtmark for å reinse AMD i diffus avrenning. Før konstruering av ei fullskala våtmark er det viktig å studere pilotforsøk i mindre skala (Kværner 1995).

Målet med arbeidet presentert i denne oppgåva var å oppskalere frå laboratorieforsøket og utføre eit gjennomstrøymingsforsøk med AMD frå ei gruve for å undersøke reinseffekt av kopar. Av praktiske årsaker vart Folldal (1 i Figur 1-1) vald som lokalitet. Ein ville òg undersøke om det vart utlekk av grunnstoff frå sorbenton. Vurdering av vidare arbeid med sorbenton i koparreinsing var ynskjeleg. Det var òg eit mål om å undersøke mikrobølgjepyrolyse som metode for etterhandsaming av bruk filtermasse samt vurdere moglegheit for vidare nyttegjering av pyrolyseprodukta.

2) Teori

2.1 Acid Mine Drainage (AMD)

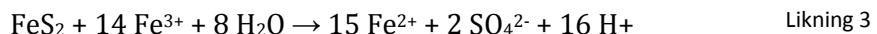
Kismineral er eit sulfidbunde metall som til dømes pyritt (FeS_2). Danning av AMD er ein naturleg oksidasjonsprosess av slike mineral, noko som kan skje ved direkte oksidasjon, biotisk eller abiotisk; med eller utan bakteriell aktivitet:



Det er akseptert at det meste av produksjonen av AMD skjer indirekte med oksygen og Fe^{3+} som oksidasjonsmiddel. Frå Likning 1 vert toverdig jern oksidert til Fe^+ :



Når det først har blitt danna treverdig jern, vil dette fortsette oksideringa av svovelkis og prosessen går no utan behov for meir molekylært oksygen:

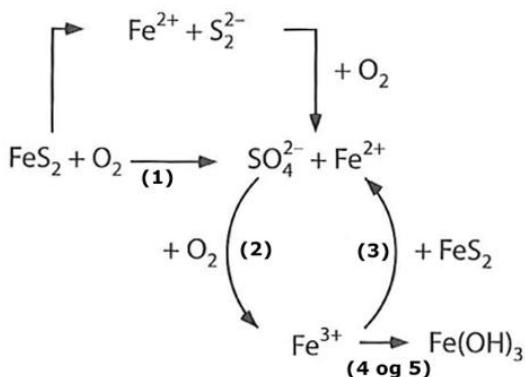


Sulfat og H^+ i Likning 1 gjer løysinga svært sur og verkar som løysemiddel på andre metall. Toverdig jern vert oksidert til Fe^{3+} på grunn av lav pH og tilgang på oksygen (Likning 2) og oksideringa av pyritt skjer ved hjelp av Fe^{3+} (Likning 3). Oksidering av pyritt dannar enda meir toverdig jern som kan oksiderast til Fe^{3+} . Prosessen er difor autokatalytisk og kan vanskeleg stoppast når det først har starta, med mindre kjelda til pyritt eller Fe^{3+} frå oksidering av andre kismineral går tom.

Dersom pH vert høgare enn 3 av til dømes karbonat som vert utløyst frå berggrunnen startar hydrolysering og utfelling:



Dette justerer pH tilbake og sørger for å halde Fe^{3+} i løysing som igjen inngår i oksidering av pyritt i Likning 3. Figur 2-1 syner heile prosessen forenkla.



Figur 2-1. Forenkla diagram som syner dei viktigaste prosessane ved produksjon av AMD. Tal i parentes viser til likningane 1-5 (omgjort etter Lottermoser 2003).

Tabell 2-1 syner typisk samansetnad av avfallsmassar frå norske gruver og gjev grunnlaget for innhald i AMD. Produksjonen av AMD kan skuldast nytting av vatn under gruvearbeid til mellom anna flotasjon (prosessvatn), knusing (møllevatn) og til vaskevatn som vert pumpa ut av gruva. Grunnvatn kan trenge inn i gruva og bli pumpa til overflata eller drenere ut gjennom sprekker og opningar i gruveveggen. Regn og avrenning frå regnvatn vil trenge inn i sprekker, slagghaugar, avfallsstein og minerallager samt at det kan komme i direkte kontakt med metallurgiske prosesser (Lottermoser 2003; vanLoon & Duffy 2005).

Grunnstoff	Innhald (%)	
Svovel	40	Tabell 2-1. Typisk samansetting av faststoff i
Jern	37	avfall frå norske sulfidmalmgruver (omgjort frå Arnesen & Iversen 1993).
Sink	0,4	
Kopar	0,2	

2.1.1 Hydrologi

Forureininga er svært avhengig av hydrologiske forhold. Ei stadig tilføring av vatn frå regn eller overflateavrenning til eit deponi eller ein avfallshaug, fører til at meir sulfidmineral vert transportert ut i kontakt med lufta og ein får auka AMD. Det er difor haugar av avfallsstein, slagghaugar og mineraldeponi etter gruvearbeid som ligg oppe i dagen utgjer den største forureininga i nedbørsprioritar.

Uttynningseffekten er som regel ikkje stor nok for å utlikne auka tilføring av metall. Forureininga frå gruvegangar vert derimot mindre ved høgare vasstand fordi vatnet inne i gruva sørger for at kisminerala ikkje kjem i kontakt med luft. I motsett tilfelle ved periodar med lite nedbør, står gruva for den største forureininga. Dette er fordi vasstanden er senka og minerala på innsida av gangane kjem i kontakt med luft, samt at det vatnet som renn gjennom gruva inngår i Likning 1 og tek med seg AMD nedover vassdraget. Under snøsmeltinga får ein òg større utvasking, men som regel vil dei store vassmengdene tynne ut metallkonsentrasjonen. Ved høg vasstandi elvelaupa kan ein likevel få meir løyst metall i vatnet fordi sedimentert metall vert virvla opp og kan resuspendere (Iversen 2009a). Figur 2-5 syner at dette er avhengig av framleis låg pH og at dei store vassmengdene blandar oksygen inn i tidlegare anoksisk sedimentert metall.

2.2 Vasskjemi

2.2.1 Surleik

Definisjonen av pH er den negative logaritmen av H^+ -aktiviteten og vert bestemt enkelt *in situ* ved å måle skilnad i spenning med ein kombinert ioneselektiv elektrode. Potensialet som oppstår mellom innsida og utsida av elektroden vert fanga opp av eit potensiometer som reknar om til pH ved hjelp av Nernst Likning (Harris 2007). Naturleg overflatevatn har surleik frå 2-12 pH einingar. Vatn med pH under 4 får som regel tilført svovelsyre eller andre sterke syrer frå vulkanar eller oksiderte kismineral. I Sverige er det målt pH ned mot 2,8 i eit vatn i kontakt med svovelhaldig jord. Myrvatn har gjerne pH i området 3,3-4,5. Grunnen til lav pH er kationbytting som skjer i *Sphagnum*-mose der torva tek opp kation og frigir H^+ som seinkar pH (Økland & Økland 2006). Då det er aktiviteten av H^+ som gir grunnlag for berekning av pH vil det vere ein stor usikkerheit ved bestemming av pH i vatn med lav ionestyrke.

2.2.2 Størrelsес og ladingsfraksjonering (SCF)

Det er frie ion eller ustabile metallkompleks som er mest mobile og potensielt toksiske (Tabell 2-2) og for å finne kor mykje av den toksiske delen prøven inneheld, kan ein utføre SCF. Det vert gjort ved først å filtrere bort partiklar med ein bestemt storleik frå prøven. Partiklar er definert som større enn 45 mikrometer og kolloidal materiale er definert som mindre enn 1 μm , men Horowitz et. al (1996) har vist at ikkje alt kolloidalt bunde metall vert halde igjen i eit slikt filter. Tiltetting av filter kan òg gi ei gradvis finare filtrering og føre til ulikskap i premissa for filtrering i forskjelle prøvar. Denne type filtrering

vert likevel nytta i SCF og det er akseptert at $0,45 \mu\text{m}$ er grensa mellom partikulært materiale og løyst materiale i akvatiske system (Horowitz et al. 1996; Øygard et al. 2007).

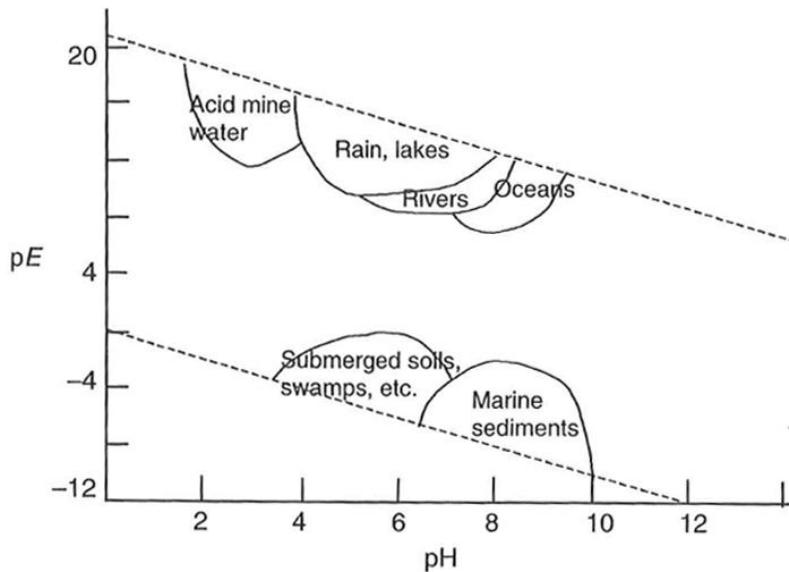
Etter filtrering vert det nytta ionebytte for å halde tilbake kation eller anion, eller begge, alt etter kva ein ynskjer å studere. På denne måten kan ein bestemme speciering i prøven, som er fordeling av specier av eit metall i løysinga. SCF sørger dermed for å skilje partiklar frå frie kation og anion i løysinga (IUPAC 2000; Øygard et al. 2007).

Tabell 2-2. Vurdering av toksisitet og mobilitet av kvar fraksjonar ved bruk av størrelses- og ladningsfraksjonering (SCF) (omgjort etter Røyset 2005).

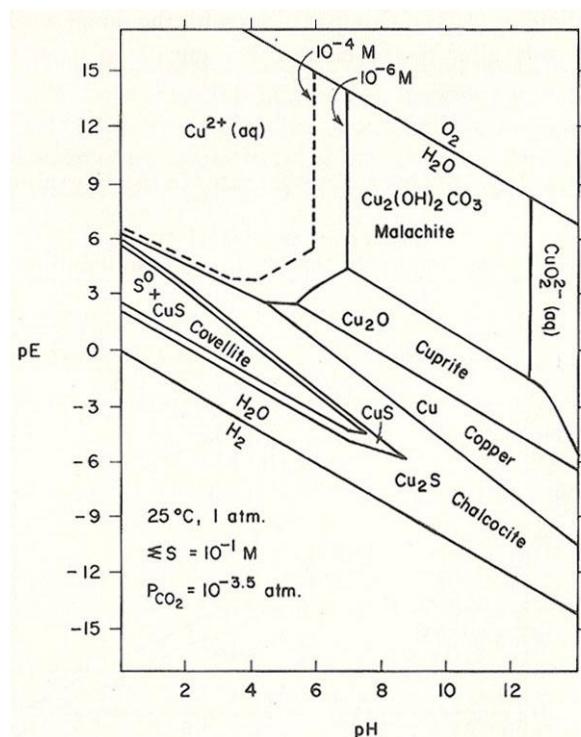
Metallfraksjon i vatn	Toksisitet	Mobilitet
1) Partikulært eller kolloidalt bunde ($> 0,45 \mu\text{m}$)	Lav	Lav
2) Fri kation eller ustabile metallkompleks ($< 0,45 \mu\text{m}$)	Høg	Høg
3) Fri anion eller stabile metallkompleks ($< 0,45 \mu\text{m}$)	Variabel	Høg/Variabel

2.2.3 Reduksjon-Oksidasjon

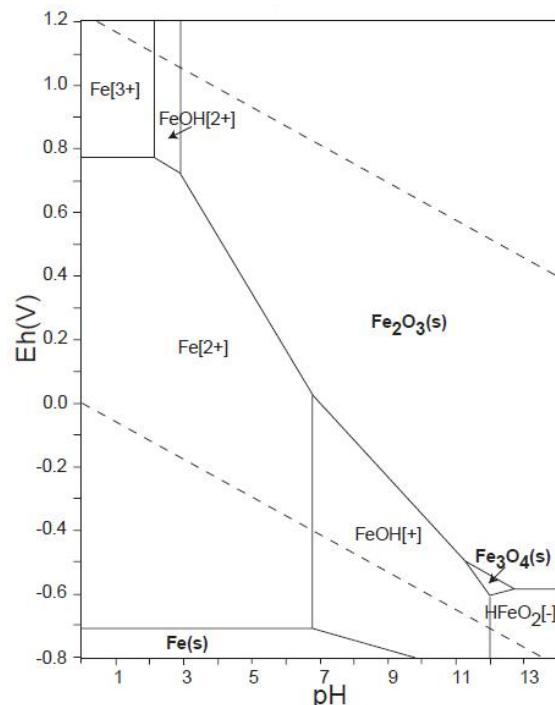
Reduksjon og oksidasjon er overføring av elektron mellom sambindingar eller atom og vert bestemt ved å måle elektronaktiviteten i løysinga i volt ($\text{p}E$). Omrekninga til reduksjonspotensialet (E_H) korresponderer med korleis pH vert utrekna (Stumm & Morgan 1996). Dette gir ein sterk samanheng mellom E_H og pH, noko Pourbaix (1974) synte med stabilitetsdiagramma som vart kalla opp etter han (Figur 2-3, 2-4 og 2-5). Figur 2-2 syner grunnlaget for eit Pourbaixdiagram der området innafor dei stipla linjene representerer stabilitetsområdet for vatn. VanLoon & Duffy (2005) plasserer i denne figuren innsjøar ved øvre grense for vatn sin stabilitet med om lag like høg oksygenmetting som AMD (kalla acid mine water i figuren), og pH skil AMD frå andre oksygenerte vasstypar (Figur 2-2). Figur 2-3, 2-4 og 2-5 syner at samanhengen E_H/pH har stor betydning for speciering og er difor svært viktig for reinseteknologi. I Figur 2-3 ser ein stabilitetselta for systemet Cu-H₂O-O-S-CO₂ ved standardføresetnad (Leckie & Davis 1979) og Figur 2-4 syner det same med berre jern i vatn (Fe-O-H). Figur 2-4 viser ein mindre samansett modell og eit diagram for alle metall som er vanlege i AMD vil følgjeleg bli svært komplisert. Figur 2-5 gir Pourbaixdiagram for Cu-Fe-S-O-H og syner at sjølv om ein kombinerer desse to, vil AMD framleis innehalde frie ion av jern og kopar dersom det er oksygen til stades. Akcil & Koldas (2006) angir spesifikt pH 2,3 som grensa for når Fe³⁺ feller ut som FeOH₃ og jarositt (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) som ikkje er vist i nokre av diagramma.



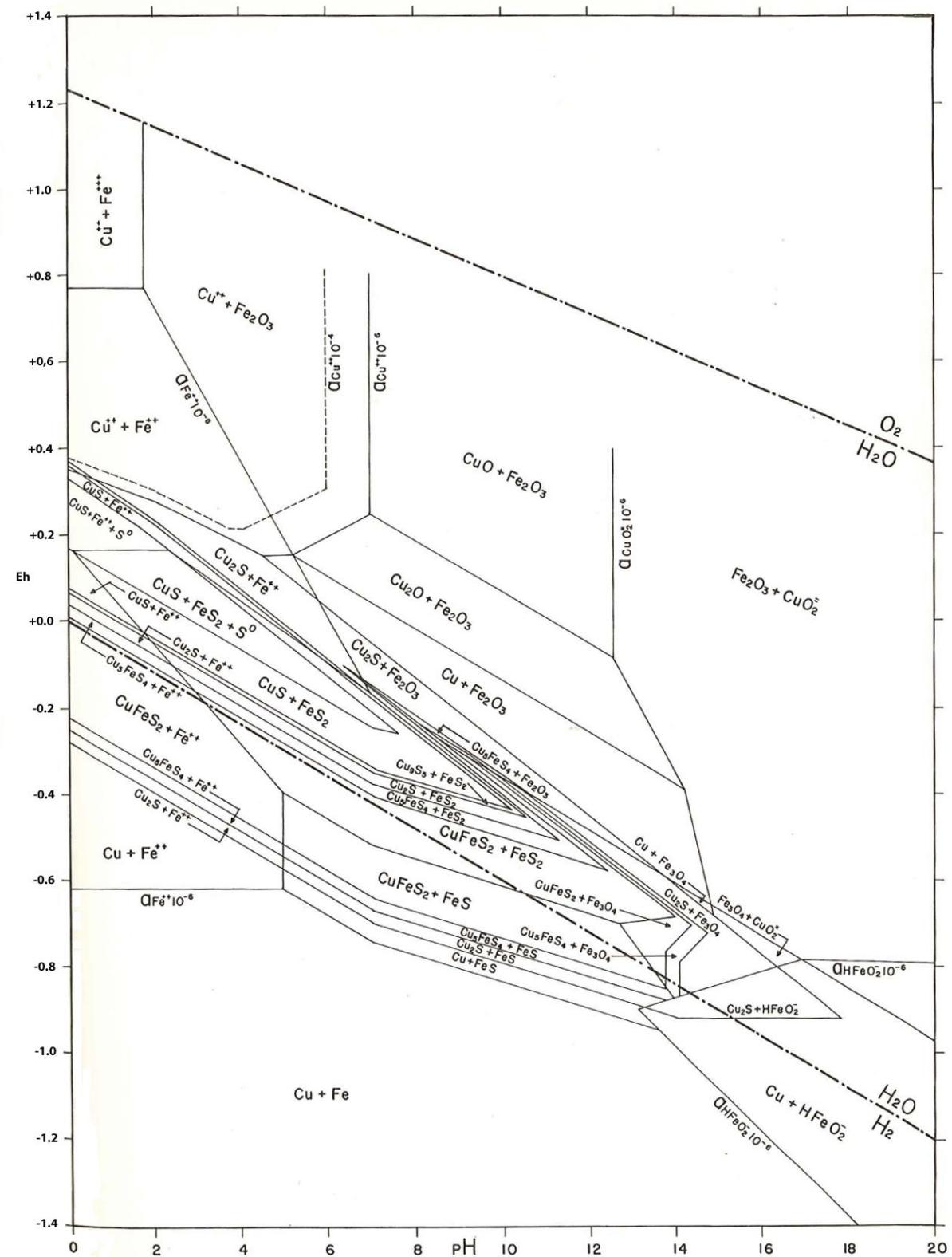
Figur 2-2. Typiske pE og pH verdiar for forkjellige vandige miljø. Her er det forutsett oksygenmetning i AMD (Acid mine waters) (vanLoon & Duffy 2005).



Figur 2-3. Pourbaixdiagram som visar stabilitetsfelt for systemet Cu-H₂O-O₂-S-CO₂ ved standardføresetnadar (25 °C, 1atm). P CO₂=10^{-3,5}, S (tot. løyst)=10⁻¹M (Leckie & Davis 1979)



Figur 2-4. Stabilitetsdiagram for systemet Fe-O-H ved standardføresetnadar (298,15 K, 10⁵ Pa). $\Sigma \text{Fe} = 10^{-10}$ (Takeno 2005)



Figur 2-5. Stabilitetsdiagram for systemet Cu-Fe-S-O-H ved standardføresetnadar (25°C, 1atm) Total løst svovel 0,1 molal.

2.2.4 Konduktivitet

Dei vanlegaste salta i ferskvatn er danna av kationa Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ og K^+ og aniona HCO_3^- (CO_3^{2-}), SO_4^{2-} og Cl^- . Konsentrasjonane er høvesvis om lag 1 mg/L i naturleg vatn og det er aktiviteten av ion i vatn som utgjer leiingsevna eller konduktiviteten og gir eit mål på ionestyrken. Denne kan enkelt bestemmas med leiingsevnemålar som gir eit mål på transport av ion i eit elektrisk felt. Gjennomsnittleg konduktivitet i norske vatn er 0,022 mS/cm (Økland & Økland 2006).

2.3 Kopar (Cu)

Kopar har eit stort bruksområde i samfunnet og på grunn av ei svært høg leiingsevne er bruken i straumføring utstrakt. Metallet vert elles hovudsakleg nytta til bygg, kjøretøy, jordbruk og kjemisk industri. Metallet er relativt vanleg i naturen og gjennomsnittleg konsentrasjon i jordskorpa er 50-70 mg Cu per kg, medan det som regel overstig 1500 mg/kg i gruveområde (Lydersen et al. 2002). Kopar er eit essensielt metall, men vert toksisk i for høge konsentrasjonar (Stumm & Morgan 1996). Toksiske konsentrasjonar i vatn vil mellom anna påverke fisk, kor det skjer ei forstyrring av ionereguleringa over gjellene, noko som har blitt observert ved konsentrasjonar heilt ned i 12,5 µg/L (Lauren & McDonald 1985). Kopar eksisterer med fire forskjellige ladningar. Metallisk kopar (Cu^0) er tungt løyseleg, medan Cu^+ er labilt i løysingar og disproporsjonerer lett til Cu^0 eller Cu^{2+} , men kan haldast stabilt dersom det er kovalent bunde til organiske kompleks eller utfelt med uløyselege salt eller oksid. Kopar på fri ioneform fins som Cu^{2+} i oksygenhaldig vatn og bind sterkt til hydroksid og organiske ligandar. Ionet vert òg lett bunde til leire og til hydroksid av jern og mangan og inngår i mineral som til dømes koparkis som er svært tungt løyseleg (CuFeS_2 , $\text{pK} = 97,6$). Treverdig kopar er svært ustabilt og er ikkje funne i naturlege miljø (Lydersen et al. 2002).

2.4 Våtnarksanlegg

Kværner (1995) gir ei samanstilling av passive reinsesystem av aerobe og anaerobe våtnarker. Sistnemnde vert òg kalla kompostvåtnark. Av passive reinsesystem for AMD finns i tillegg kalkingsanlegg, men dei vert ikkje eksplisitt handsama her.

Aerobe system er enkle våtnarker der vatn strøymer på overflata med eller utan planter og reinsing skjer ved forskjellege aerobe prosessar avhengig av pH. Anaerobe system er vist meir effektive enn dei aerobe. Forma på anaerobe system liknar ei aerob våtnark, men har i tillegg ein kompostkomponent der vatnet strøymer gjennom eit tjukt lag av organisk materiale der reinseprosessane som regel består av utfelling og aktivitet frå sulfatreduserande bakteriar. Så godt som hundre prosent av lite løyselege metallsulfid som inneheld kopar, sink, kadmium, sølv og toverdig jern kan reinsast ved ei optimalt utforma kompostvåtnark. Anaerobe system kan ta i mot større vassvolum enn aerobe og dei kan heve pH som på si side

vil auke reinseffektiviteten. Anarobe system er likevel sårbar fordi dei er ofte avhengig av sulfat-reduserande bakteriar som krev rett pH, temperatur og anaerobe forhold for å trivst. Stor belastning kan føre til at bakteriesystemet bryt saman og rensinga minkar. Vinterstid kan ein redusere belastninga på anlegget for ikkje å overstige den sulfatreduserande kapasiteten (Kværner 1995). Då snøsmelteperioden som nemnd utløyser meir AMD (Iversen 2009a) og dei sulfatreduserande bakteriane er sensitive for temperatur (Kværner 1995), vil denne perioden vere kritisk for anaerobe våtmarker. Kompostanlegg som avhenger av bakteriar må isolerast for å fungere vinterstid. Aerobe reinseanlegg på si side er lite tilpassa norske forhold då overflatestrøyminga er utsett for frost. I tillegg er det registrert markant därlegare rensing av AMD i aerobe våtmarker enn i dei anaerobe sistema. Det vert hevdat at ein er avhengig av pH høgare enn 5,5 for å oppnå rensing og at dei aerobe prosessane vil seinke pH ytterlegare (Kværner 1995), noko Strømseng et al. (2008) opplevde i starten av forsøket. Då det er eit anaerobt system som er planen for ei framtidig våtmark med torv og alge som sorbent (Gjengedal 2010), vert nokre pilotforsøk med kompostvåtmarker framstilt under.

I 1987 vart det konstruert tre forskjellege pilotsystem i Colorado der filterkolonnane ($19\text{ m}^2 \times 3$) vart fylt med A) soppkompost B) 1/3 av kvar: torv, gammalt gjødsel og nedbrotne treprodukt og C) 10-15cm kalkstein i botn som vart dekka med same innhald som i B). Soppkompost viste seg å vere den beste sorbenten med nesten fullstendig rensing av kopar og bly og sulfidreduksjonen heva pH frå 3 til 4,3 (Kværner 1995).

I eit anlegg i Nord-California i 1991 vart 72 000 liter sorbent nytta til å reinse 800 mL AMD per min frå ei nedlagd gullgruve. Substratet bestod av 1/3 av kvar: kuglgjødsel, plantejord og kalkpartiklar. Vatnet som vart tilført hadde pH 3,8 og konsentrasjonane av Cu, Fe, Ni og Zn var høvesvis 140, 190, 28, 0,93 og 40 mg/L. Koparkonsentrasjonane vart redusert til 1 mg/L dei første 9 månadane, medan Fe varierte mellom eit minimum på 1 mg/L om sommaren og maksimum 120 mg/L vinterstid (Kværner 1995).

Ettner (2009) nyttar skjelsand, høy og gjødsel i fire pilotskala våtmarker i Folldal. Skjelsanden er for å heve pH, men det har vore problematisk å halde pH høg nok for å oppnå utfelling. Det organisk materialet er isolert, men kalde vinstrar øydelegg likevel bakteriekulturen i dette forsøket. I tillegg er dei høge jernkonsentrasjonane eit problem då vatnet vert rensa for ein del jern, men ikkje tilfredsstillande konsentrasjonar av kopar.

2.5 Filtermedium

Lourie et al. (2009) nytta kombinasjonen bark og alge som filtermedium, noko som gav om lag 80 prosent rensing av kopar på det meste (lågkonsentrasjonsløysinga i Tabell 2-3). Laboratorieforsøket vart utført som batchforsøk i liten skala (50 mL) og det vart nytta to forskjellege konsentrasjonar av syntetiske multimetalløysingar der koparkonsentrasjonane var høvesvis 30 og 300 mg L⁻¹ (Tabell 2-3). Kontaktida

mellom sorbent og metalløysing var 24 timer og surleik i løysingane vart regulert til pH 3. Studien vart utført ved romtemperatur. Granulert torv med alge gav betre reining av tungmetall enn bark med alge. Dette vart særstakkt tydeleg ved høge konsentrasjonar i metalløysingane (Tabell 2-3) der bark (med alge) berre reinsa om lag 25 %, medan torv (med alge) nesten 70 % (Lourie et al. 2009; Lourie & Gjengedal 2010). Grunnen til dette var antakeleg at bark mista noko av oppsugingsevna etter tørking, medan dette ikkje var tilfelle for torva, samt at torvgranulane har ei større overflate enn oppkutta bark (Lourie 2009). Eit forsøk for å samanlikne filterkapasiteten til torv med og utan alge frå løysing med like konsentrasjonar av metall (0,5mM), gav høvesvis 22 µmol/g og 20 µmol/g (Lourie & Gjengedal 2011). Strømseng et al. (2008) har nyttal algeaktivert granulert torv i eit gjennomstrøymingsforsøk med opphaldstid på 48-62 minutt. Vatn vart pumpa inn frå ein bekk ved Steinsjøen skytefelt som hadde koparkonsentrasjonar mellom 0,8-200 µg L⁻¹. Filterkolonna var fylt med 13 liter sorbent av alge og granulert torv. Forsøket vart utført over 10 dagar og pH i bekken var 5,4-6,5. Porevolumet i sorbenten vart føresett å vere om lag 50 %.

Tabell 2-3. Konsentrasjonar (mg/L) i multimetalløysinga i
Lourie et al. (2009) og Lourie & Gjengedal (2005a).

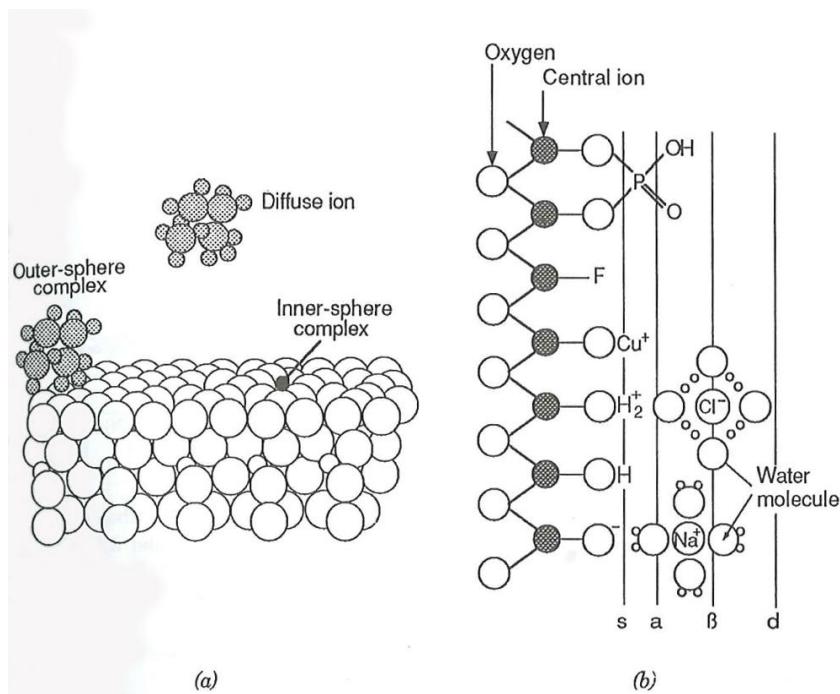
	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	Co	Ca
Låg	30	15	0,3	3	3	15	10
Høg	300	150	3	30	30	150	100

2.5.1 Bindingsmekanismar

Adsorpsjon; akkumuleringa av materiale i grensa mellom fast stoff og vassfasen, gir grunnlag for dei fleste overflatekjemiske prosessar (Stumm & Morgan 1996). Ved denne grensa verkar kreftene frå atom, molekyl og ion på kvarandre og inkluderer kompleksdanning, elektrisk interaksjon, hydrofob fråstøyting, adsorpsjon av surfaktant og polymere forbindelsar som humus og protein. Sorpsjon vert brukt som ei generalisering då ein ikkje alltid er sikker på om det er snakk om adsorpsjon (sorpsjon til todimensjonal flate) eller absorsjon (tredimensjonal) (Stumm & Morgan 1996). Biosorpsjon er eit samleomgrep for bindinga som skjer ved kontakt mellom levande eller død biomasse og metall. Mekanismane er i hovudsak ionebytting, chelatering, adsorpsjon og diffusjon (Gavrilescu 2004). Dei fleste naturlege faste stoff har funksjonelle grupper på overflata og hjå alge er det karboksylsyrer og sulfatgrupper i celleveggen som agerer som ligand fordi dei er negativt lada. Ved lav pH vil dei fort bli protonert og vert difor mindre tilgjengeleg for binding til metall (Schiewer & Wong 2000; Stumm & Morgan 1996).

For å unngå oppretthalding av eit leveleg miljø for organismar er det lettare å nytte død enn levande biomasse til sorpsjon (Gavrilescu 2004). Høge konsentrasjonar av Na og Ca i avløpsvatn ved bruk av biosorbent kan utkonkurrere enkelte tungmetall i bindingssetene på liganden og Zn, Ni og Cd er utsett for slik konkurranse om svake (elektrostatiske) bindingsplassar. Schiewer & Wong (2000) framheld at Cu og

Pb ikkje vert utkonkurrert fordi dei bind kovalent, medan Niyogi & Wood (2004) framstiller ein generell konkurranse om liganden som òg rammar Cu og Pb. Sistnemnde skriv om Biotic Ligand Model som er utvikla for å forklare toksisitet hjå mellom anna fisk, men prinsippa om binding til ein ligand er dei same. Lourie et al. (2009) fann at ved låge metallkonsentrásjonar seinka Ca graden av metallbinding av Cu, Zn, Ni og Cd, medan det ikkje hadde innverknad ved høge konsentrásjonar av metall. I forsøket der Lourie og Gjengedal (2011) samanlikna torv og algegrødd torv vart alle metall bortsett frå Pb og Cu påverka av Ca, men denne effekten på bindinga vart delvis eliminert ved bruk av sistnemnde sorbent. Dersom ein skal sjå til toverdige ion sine eigenskapar burde binding til organiske kompleks gått i rekjkjefølgja $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, men toverdig kopar er spesiell. Ionet har størst asymmetri i likestilte posisjonar rundt iona, som fører til at to bindingar vert lengre og vassmolekyl i desse posisjonane er lettare å fjerne. Dette kan forklare den sterke bindinga til organiske kompleks. I tillegg betyr mindre tjukkleik på vasslaget rundt iona lettare binding til kompleks. Difor vert ei slik rangering meir riktig: $\text{Hg}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ noko som vil seie at kvíkksølv, bly og kopar har sterkest affinitet til organiske kompleks (Lydersen et al. 2002). Den varierande bindingsstyrken til metalliona kan mellom anna forklara med Figur 2-6. Toverdig kopar er av dei metalliona som bind kovalent og dannar "inner-sphere" kompleks med liganden. I forsøket med like metallkonsentrásjonar (0,5mM) erfarte Lourie og Gjengedal (2011) at rekjkjefølgja for bindingsaffinitet vart slik ved bruk av granulert torv som sorbent: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Zn} \approx \text{Co}$. Algefanga torv som sorbent endra rekjkjefølgja til $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} \approx \text{Co} > \text{Zn}$.



Figur 2-6. (a) Danning av overflatekompleks mellom ion på hydroksidoverflata. Ionet kan danne eit "inner-sphere" kompleks (kjemisk binding), ei "outer-sphere" binding (ionepar), eller vere i det diffuse området til det elektriske dobbellaget. (b) syner eit skjematiske tversnitt av overflata der "inner-sphere" ("a") har kontakt med hydroksylgrupper på overflata ved "s". Ein ser "outer-sphere" kompleks ved "β" og dei diffuse iona ved "d" (Stumm & Morgan 1996)

2.6 Algedyrking

Det har vore stor interesse for forsking på algedyrking opp gjennom tidene og den første algekulturen vart antakeleg beskrive allereie i 1890. Fokus på fotoautotrofe alge er grunna det store potensialet som næringsmiddel både for menneske og dyr, som biodrivstoff og som utgangspunkt for framstilling av kjemikalium (Tomaselli 2004). Den vanlegaste måten å dyrke alge er dyrking av ein batch-kultur der ei stamløysing vert tilført eit optimalt miljø for algevekst. Når veksten først er kome i gong vil den gå så lenge næring og lystilgong er tilfredsstillande og fasen vert difor kalla "log-phase" (Lee & Shen 2004). Lourie et al. (2009) nytta denne vekstforma og fann at det tok om lag 48 timer å nå log-fase. Ved dyrking av kontinuerlege (*continuous*) kulturar vert det stadig tilsett fersk algekultur og eit like stort volum vert teke ut. Ein kan også immobilisere kulturar ved å "fange" (*entrapment*) algane i naturlege eller syntetiske polymere strukturar (Lee & Shen 2004). Dette gjorde Lourie et al. (2009) ved å la algane gro fast på knust furubark (Lourie & Gjengedal 2005b) og granulert torv (Lourie & Gjengedal 2005a) for deretter å tørke massen. Optimal temperatur for algevekst vert beskrive i litteraturen som 20-30 °C, noko avhengig av art (Aarø 2009; Richmond 2004). For *Nannochloropsis oceanica* fann Sandnes et al. (2005a) optimal temperatur til å vere 25-29 °C, medan ein dramatisk nedgong i biomasse oppstod ved temperaturar over 35 °C. Osmotisk stress forårsaka av endring i salinitet påverkar alge negativt sjølv om nokre artar kan tilpasse seg endringa (Vonshak & Torzillo 2004). pH bør naturleg nok halde same surleik som sjøvatn (ca 8) ved dyrking av marine alge. Det er altså mange faktorar som påverkar algevekst, men viktigast er tilgong på næring og lys. Aarø (2009) anbefalte å ikkje overstige 10-15 cm i djupne i dyrkingskara, medan Richmond (2004) fann at *Nannochloropsis sp.* nådde størst biomasse ved ein lysveg på 20 cm. Som alle andre fotosyntetiserande organismar har alge behov for karbon (C), nitrogen (N), fosfor (P) og andre makronæringsemne samt vitaminar. Karbondioksid (CO₂) vert gjerne brukt som karbonkjelde då fiksering av karbon frå CO₂ i lufta ikkje er tilstrekkeleg i storskalproduksjon. Tilsetting av CO₂ er òg den beste måten å halde ein høg pH (8-11) i algemediet (Grobbelaar 2004). Som næringsmedium vert det anbefalt å nytte urea, gjødselmerket Superba RødTM eller begge deler, samt vitamintilskotet f/2. Næringsstoffa C, N og P er ofte avgrensande faktor, men overföring er heller ikkje løysinga på problemet då det kan føre til stress og redusert vekst (Aarø 2009; Guillard & Ryther 1962; Lourie 2009; Richmond 2004; Sandnes et al. 2005a).

2.7 Måleprinsipp ICP-OES og ICP-MS

Induktivt kopla plasma (ICP) vert nytta for å løyse opp, fordampe, atomisere, eksitere og ionisere grunnstoffa. For å analysere grunnstoffa vert ICP kombinert med optisk emisjon spektrometri (OES) og dei eksitere atoma og iona avgir si karakteristiske stråling. Strålinga vert fanga opp og sortert etter bølgjelengder og ved å plotta lysintensitet mot ei standardkurve for dei aktuelle grunnstoffa får ein kvantifisert grunnstoffa i form av konsentrasjonar (Boss & Fredeen 1997). Ved å kople ICP på eit massespektrometer (MS) vert iona fokusert ved hjelp av eit ionelinesystem og deretter vert dei separert etter forholdet masse over ladning (m/z). Detektoren vil så forsterke og måle talet på analyttion som passerer eit masse-

spektrometer. Då dei to spektrometera byggjer på ulike måleprinsipp og har forskjellege interferensar kan ein kontrollere resultatet frå det eine mot det andre (Gjengedal 2011).

3) Material og metode

Alt material og utstyr som vart brukt er lista i Tabell 3-1 medan kjemikalie og løysingar er vist i Tabell 3-2 og begge syner kva del av metoden det vart nytta i.

Tabell 3-1. Utstyr brukt i den praktiske delen av dette arbeidet, alfabetisk ordna. Siste kolonne syner i kva del av metoden det vart brukt. 1) Laboratorie, 2) Veksthus, 3) Celleteljing, 4) Filtermateriale, 5) Felt, 6) Pyrolyse, 7) Oppslutting.

Utstyr	Beskriving	Metodedel
Akvariepumpe (4stk)	Hightech Line Micra, 400 L/h, 6 W	2
Akvariepumpe (1stk)	Fluval 1 Plus, 200 L/h, 5W	2
Akvariesteinar		2
Analysevekt	Sartorius LC3201D	7
Armet slange	10 m, 1"	5
Automatpipette	Biohit, 19-300 µL	7
Fiberduk	TerraHome 1x10 m, Scandinavian Terra-Tec	4
Filter	Millipore, 0,45 µm	5
Filterbrønn	HDPE, prototype Axon Miljöteknik AB (2010)	5
Flasker	Glas, 0,5 L	6
Fuchs-Rosenthal Teljekammer	Celledjupne 0,2 mm. Hausser Scientific, USA	3
Granulert tørv	Axon Miljöfilter Absorbent AFS 30:27 (Axon Miljöteknik AB 2010)	4
Hushaldningsposar	5 L	5
Industrikopling	Kopling mellom vasslange og filterbrønn, laga av Drifts- og Serviceavdelinga ved UMB (ved Morten Gaustad)	5
Insektnetting		2
Kationbytte	Amberlite BIORAD IR 120, 1-2 Meq (Røyset 2010)	5
Kombinert leiringsevne- og pH-meter	WTW pH/Cond 340i. Kombinert indikator- og referanseelektrode for pH-måling: WTW pH-Electrode Sen Tix 41 For bestemming av leiringsevne: WTW TetraCon 325. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, GmbH & Co, Weilheim, Tyskland	5
Lakmuspapir	Merck, pH 0-14	1, 2
Lampe	GAN400AL, Pære: 400 W	2
Luftpumpe	Maxima R, 2 x 2500 cm ³ /min (5 L/min), 4,5 W/h	2
Magnetrørebrett	Variomag 100-800 rpm	2
Mikroskop	Leitz Laborlux k, Tyskland	3
Målekolbar	Glas, 1000 og 2000 mL	1
Målesylinder	PE, 1000 mL	5
Parafilm M ®	Parafintape, American Can Company Greenwich, CT.06830	1
Plastkar	PP, 23, 31 og 55 L	2, 4, 5
Plast- og silikonslangar		2
Plasttankar	Noreko AS, PE-HD, 1000 L	2
Pumpe	KSB AMA-Drainer 301, 300 W	5
Pyrolyseanlegg	Mikrobølgjeomn CEM Max, 2450 Hz, glasutstyr	6

Ristebrett	Edmund Bühler 7400 Tübingen, Tyskland	1
Røreverk	Blad i rustfritt stål, Motor: ABB Motors, 1440 r/min (Brenna 2009)	4
Sentrifugerør	PP, 15 og 50 mL	5, 7
Spade	Liten plastspade med langt skaft	4
Spektrofotometer	DR2800, Hach Lange, metode 255 "Iron Ferrous"	5
Sprøyte	PE, 50 mL	5
Sprøyte med sprøytespiss	PE, 20 mL	2
Teflonrør	17 og 35 mL	7
Telleverk	ENM, England	3
Tørkeskap	60 °C	4
Tørkeskap	Termaks, 60 °C	6
Ultalydbad	Transsonic 660/H Elma®	6
UltraClave®	Milestone	7
Vakuumert glasflaske	10 ml	2

Tabell 3-2. Gass, kjemikalie og løysingar bruk i den praktiske delen av dette arbeidet, alfabetisk ordna. Siste kolonne syner i kva del av metoden det vart brukt. 1) Laboratorie, 2) Veksthus, 3) Celleteljing, 4) Filtermateriale, 5) Felt, 6) Pyrolyse, 7) Oppslutting.

Kjemikalie/ løysingar	Beskriving	Metodedel
Ferskvatn	Springvatn	1,2
Karbondioksid (CO ₂)	Yara, 3m ³ tank med flytande CO ₂ , går over til gassfase ved forbruk	2
Hydrogenperoksid (H ₂ O ₂)	Konsentrert (30 % v/v), teknisk kvalitet, Merck	7
Kaliumkarbonat (K ₂ CO ₃)	Buffer til å halde pH 8	2
Milli-Q vatn	Filtrert med motstand minimum 18 µS	5,7
Natriumhydroksid (NaOH)	1 M, p.a kvalitet	1,2
Salpetersyre (HNO ₃)	Konsentrert (65 % (v/v)), Sub-boiled ultrapure, destillert ved IPM	7
Sertifisert referanse-materiale	NCS DC 73348 <i>Bush, branches and leaves</i> (Haizhou 2004)	7
Sjøvatn	Henta frå 60 m djup ved NIVA Solbergstrand. Filtrert med 200 µm filter og tilsett HNO ₃ til pH 2,5	1,2
Superba™ Rød	Yara, innhaltsdeklarasjon i Tabell 1, Vedlegg 1	2
Svovelsyre (H ₂ SO ₄)	Konsentrert (96 % v/v), teknisk kvalitet	7
Urea (CH ₄ N ₂ O)	1 g per L, Yara	1,2
Vitamin	Vitaminblanding f/2 (Guillard & Ryther 1962), for innhald sjå Vedlegg 1, Tabell 2	1,2

3.1 Produksjon av filtermaterialet

3.1.1 Algedyrkning

Oppdyrkning av alge starta med ein batch-kultur av *Nanochloropsis oceanica* på 500 mL. I storskala algeproduksjon vert sjøvatn filtrert for å unngå at mikroorgansimar ernærer seg med algane (Lourie 2009) og dette vart gjort med 0,2 mm filter direkte på inntaksslangen ved NIVA Solbergstrand (Pettersen 2010).

Sjøvatn vart lagra i ein lystett og varmeisolert tank (600 L). For å unngå algevekst under oppbevaring var pH i sjøvatnet senka til 2,5 med salpetersyre (HNO_3). Lourie et al. (2009) brukte 1 M NaOH for å oppregulere pH til 8-9 i sitt småskala laboratorieforsøk (50 mL), noko som òg vart gjort her. Algane vart dyrka fram i to etappar; først vart den opphavlege algekulturen dyrka opp til 5 liter på laboratoriet ved IPM, deretter vart dyrkinga flytta til veksthus (ved Senter for klimaregulert planteforskning, SKP).

Ynskje om å nå ei auke i vassvolum på om lag 340 liter kravde større areal til dyrkinga. Flyttinga gjorde dessutan tilsetting av CO_2 mogleg, samt at plassering av dyrkingskar i eit veksthus gjev større innstråling frå dagslys. For at algane skulle overleve ei så stor auke i vassmengde måtte det skje gradvis (Aarø 2009).

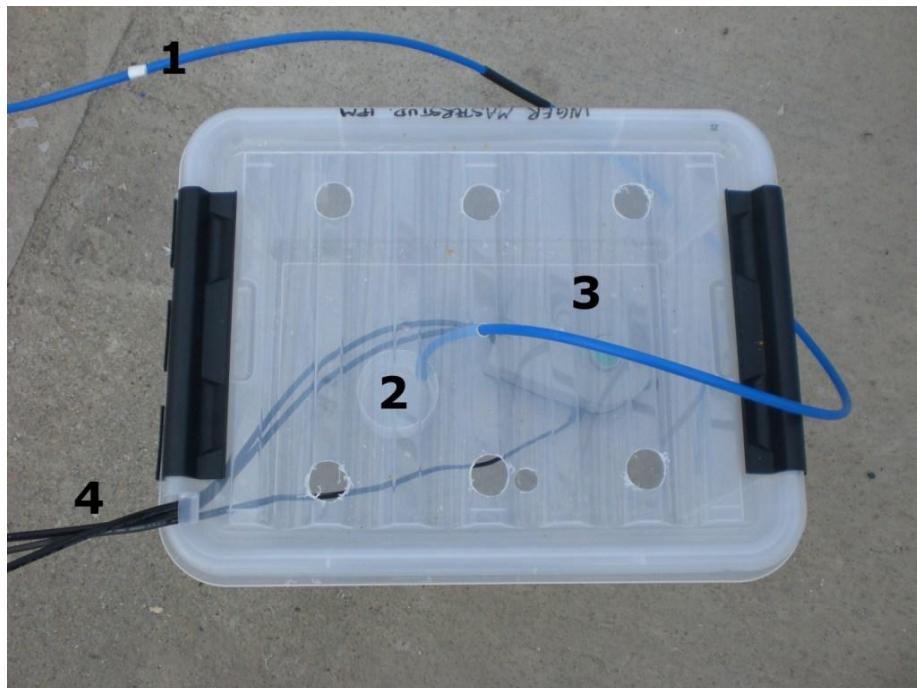
Laboratorie

I første del av dyrkinga vart målekolbar (1 og 2 L) med algeløsing plassert på ristebrett for å sikre innblanding av CO_2 . Tuten vart delvis tildekka med parafilm-M® for å unngå vasstap gjennom fordamping, men likevel ha tilgang til CO_2 frå lufta. Flaskene vart kontinuerlig lysekspontert (2x18 W lysrør) og næringsmedium (1g urea/L) samt Guillard si f/2 vitaminblanding vart tilsett (Guillard & Ryther 1962; Lourie et al. 2009; Sandnes et al. 2005b). Næring og vitamin vart tilsett kvar gong vassvolumet vart auka. Tilsett volum av vitamin var konstant (0,1 mL) fordi algane produserer vitamina dei treng sjølv, så lenge dei får ei lita starthjelp (Aarø 2009). Ei subjektiv vurdering av grønfarge var målet på tidspunkt for fordobling av volumet. Då noko av algane døydde undervegs, vart algeblanding frå forskjellige flasker delt i nye flasker og blanda godt for å sikre at friske alge vart fordelt jamt. Vatnet som vart tilsett bestod av om lag halvt om halvt med sjøvatn og vatn frå springen for å spare på sjøvatnet. Dette ville erfaringmessig ikkje vere skadeleg for algane (Lourie 2009).

Veksthus

Dyrkinga i veksthus vart først gjort i plastkar (23, 31 og 55 L), med magnetrørebrett under kassane for å sikre god homogenitet for lystilgang og indusere opptak av CO_2 frå lufta. Lufttemperaturen vart regulert med vifter og opningar i taket, men den fluktuerte likevel mellom 11,1 (lågaste nattetemperatur) og 31,1 °C (høgast dagtemperatur). Datalog av vasstemperatur vart ved ein feil ikkje lasta ned, men ved stikkprøvar låg temperaturen mellom 18 og 25 °C. pH vart påverka av at vassblandinga bestod av både salt- og ferskvatn, opptak av atmosfærisk- og tilsett CO_2 samt at produktiviteten til algene påverkar pH. Då optimal pH for dyrking av marine mikroalge er om lag 8 (Hansen 2002), vart den oppjustert med NaOH

(1 M) til pH 8 og kontroll vart utført med lakmuspapir. CO₂ vart tilsett for å auke alkaliteten og algeproduksjonen. Ein liter CO₂ per minutt vart ført til ein plastboks med hol i lokket og på den måten blanda med luft til 1-2 % CO₂. I Figur 3-1 kan ein sjå at slangen frå CO₂-tanken var nedsenka i ein behaldar med vatn slik at bobler i vatnet gav ein visuell kontroll på tilførsla. Luftblandinga vart pumpa gjennom to slangar til akvariesteinane. Prøvar for å kontrollere konsentrasjon av CO₂ vart tekne frå silikonslangane med ei sprøyte, fylt på vakuumerte glasflasker og analysert ved IPM. Steinane skapte òg rørsle i vatnet, som fremma opptak av CO₂ frå lufta. Framleis vart magnetrørebrett brukt for å skape rørsle i vatnet i nokre av kara. Då vassmengda vart auka i kara, vart akvariepumper nytta for å skape meir rørsle i bassenga. Skumputene i pumpene vart fjerna for å minimere algevekst på innsida. Som lyskjelde om natta vart to 400 W lampar med tidsregulator som gjekk i tolv timer (20:00-08:00) brukt. For at lyset skulle trenge gjennom vassmengda, vart det anbefala å avgrense djupna i dei forskjellig kara til om lag 10-15 cm (Aarø 2009). Då denne kapasitetsgrensa vart nådd på dei fire kara, vart halvparten av algeblandinga overført til ein open 1000 liters-tank (Figur 3-2). I løpet av eit døgn viste celleteljing (sjå side 20) at algane fortsette å vekse i den nye behaldaren og resten av algemediet vart difor overført til tank nummer to. Så lenge desse tankane vart brukt, vart algane kontinuerlig kunstig lysekspontert. Volumet vart gradvis auka til det var om lag 170 liter i kvar tank. Næringsmedium vart endra frå Urea til Superba™ Rød (Vedlegg 1, Tabell 1) etter råd frå Lars Aarø (2009). For å halde pH stabilt i dei store tankane vart kaliumkarbonat (K₂CO₃) brukt som buffer. Då akvariesteinane var av varierande kvalitet og difor ikkje tilførte CO₂ effektivt nok i dei store tankane, vart akvariepumpene òg kopla på CO₂-tilførsla i staden for å nytte dei til innblanding av luft. For å nå ynskja mengde algemedium vart grensa på 10-15 cm vassdjupne overstige til om lag 20 cm.



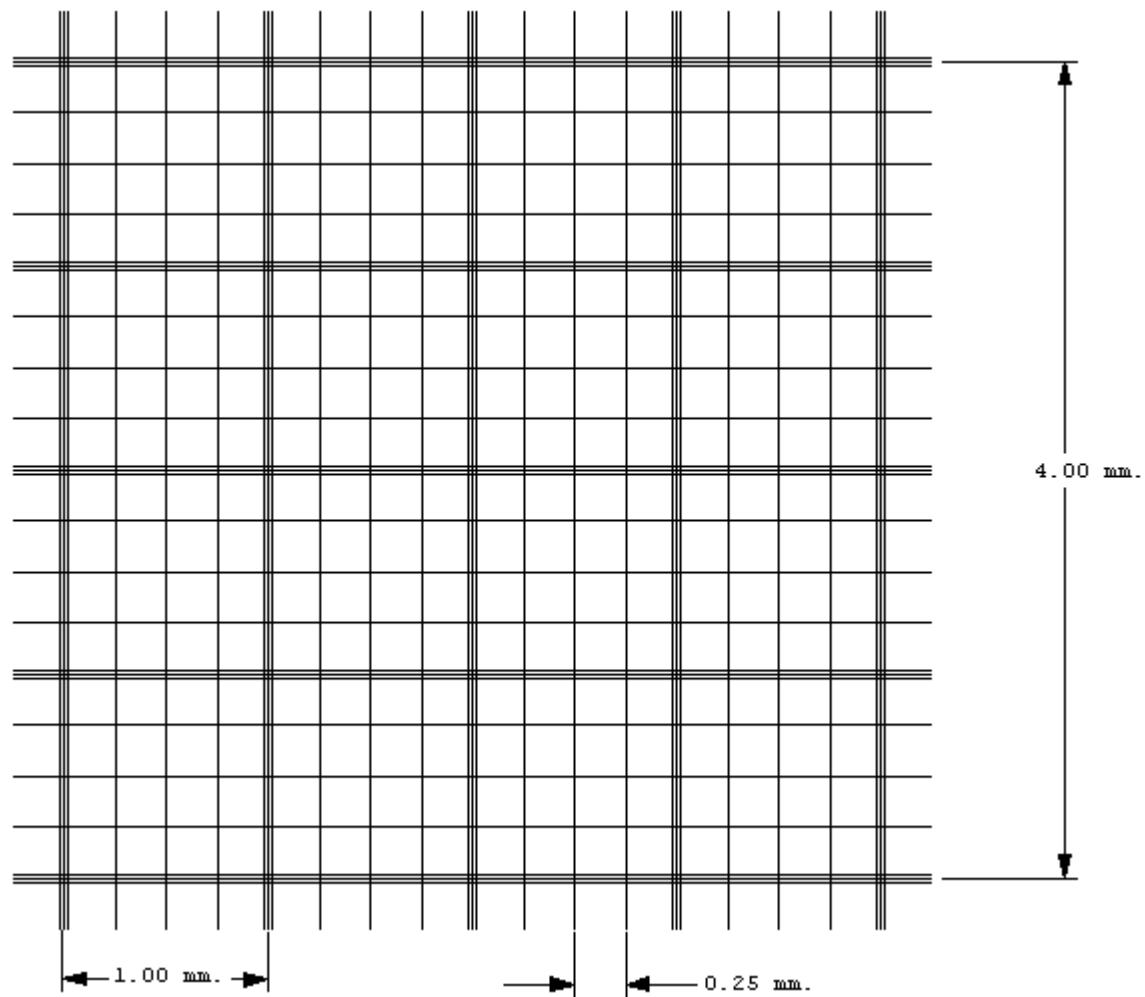
Figur 3-1. Blandeboks for tilføring av karbondioksid. 1) slange som fører 1 liter CO₂ per minutt, 2) slangen er ført ned i ein kopp og boblene gav visuell kontroll med tilførsla, 3) pumpe som tek inn luftblandinga frå boksen og fører den til tankane via 4).



Figur 3-2. Algedyrking i siste fase. To opne tankar (1000 L) vart brukt for å auke volumet til 340 L totalt. Det vart brukt 1) tilføring av CO₂ (sjå òg Figur 3-1), 2) kontinuerlig lysekspонering og 3) flugenetting.

3.1.2 Celleteljing

I motsetting til dyrkinga på laboratoriet, var det vanskeleg å døme algevekst ut frå farge i dei store kara og celleteljing under mikroskop vart initiert. Det vart nytta 40x forstørring og algane vart telt i Fuchs-Rosenthal teljekammer (Tabell 3-1 og Figur 3-3). Figuren viser eitt av to felt som er delt inn i 16 ruter a 1 mm^2 . I dei 16 rutene er det totalt 256 små ruter og djupna av kammeret er 0,2 mm. For å sikre høg presisjon bør ein telje om lag 400 algar (Hausser Scientific 2010).



Figur 3-3. Skjematisk framstilling av halvparten av eit Fuchs-Rosenthal teljekammer (Hausser Scientific 2010).

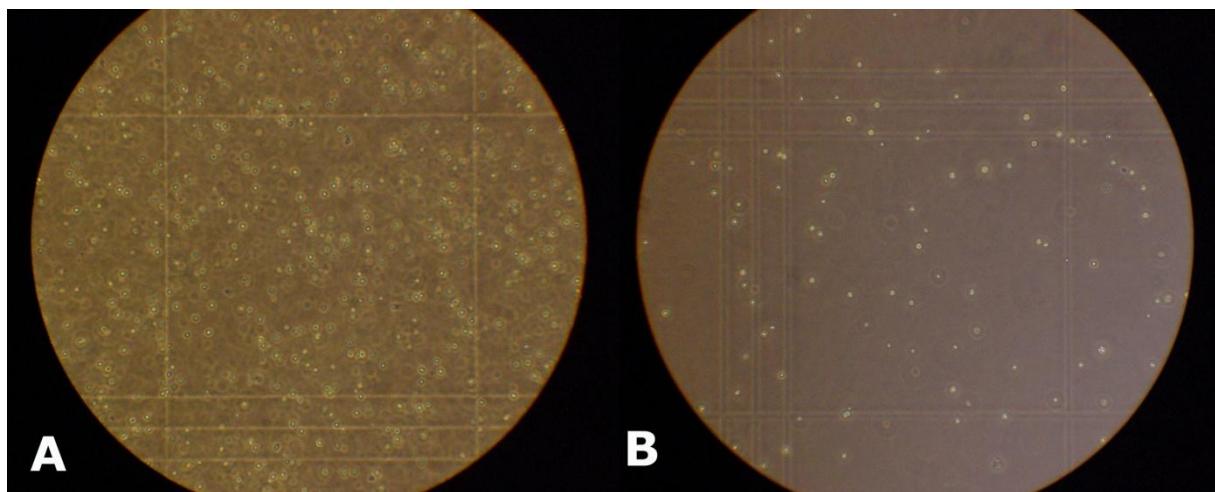
Volumet av ei lita rute er:

$$0,0625 \text{ mm}^2 \times 0,2 \text{ mm} = 0,0125 \text{ mm}^3 \quad \text{Likning 6}$$

Då 1 mL er lik 1000 mm^3 , vert volumet $1,25 \times 10^{-5} \text{ mL}$ og for å finne celler per mL, vart følgjande likning nytta:

$$\frac{\text{Celler}}{\text{ruter talt}} \times 80000 = \frac{\text{celler}}{\text{mL}} \quad \text{Likning 7}^1$$

For å få talt algane i heile djupna av kammeret måtte dei sige i fem minutt før preparata vart lagt under mikroskopet. Etter som tettleiken av algane auka under dyrkinga var det naudsynt med fortynning (Figur 3-4) (Hausser Scientific 2010). Ved overføring av algemedium til tankane var algetalet mellom 4×10^6 og 7×10^6 alge per mL.



Figur 3-4. Algane vart talde under mikroskop i Fuchs-Rosenthal teljekammer. A) Preparat med ufortynna algemedium, B) algemedium fortynna 20 gonger.

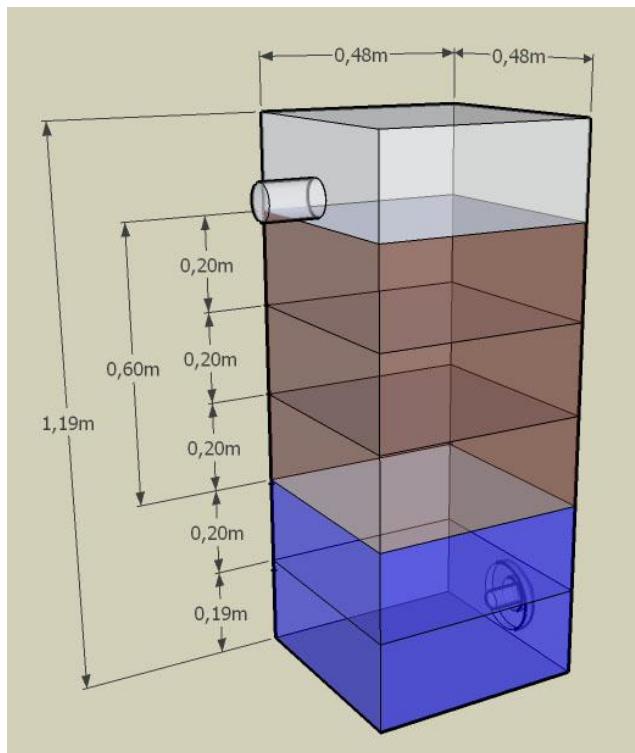
3.1.3 Sorbent

Den granulerte torva (Tabell 3-1) er produsert av Axon Miljøteknik AB (2010). Torva er varmehandsama utan O₂ for å oppnå ei hydrofob overflate fordi den i utgangspunktet vart produsert med formål om reinsing av oljesøl (Axon Miljøteknik AB 2010). Granulane er om lag 0,5 cm i diameter. Torva er tillegare brukt saman med filterbrønnen (prototype av Axon Miljøteknik AB (Figur 3-5), i vassreinsing av diverse industrielt avfall (Berggrund 2009; Strømseng et al. 2008). Det vart tilsett 90 liter torv til kvar tank; ein tank om gangen. Eit spesiallagda røreverk (Brenna 2009) vart nytta for å sikre homogen innblanding av algane i torva, samt sikre lysekspionering. Av sistnemnde grunn vart òg lampane framleis

¹ 80000 ruter = 1 mL

nytta heile døgnet. Blandinga heldt fram i to dagar for at algane skulle feste seg på torva (Lourie et al. 2009). Røreverket bestod av to rustfrie stålblad i kryss på eit stag av stål (Figur 3-6) og motoren var festa på eit stativ på toppen av tanken (Figur 3-7).

Ein del torv vart liggande i hjørna av tanken og på toppen av det øvste bladet. Dette vart blanda inn eit par gonger dagleg med ein spade. Etter to dagar vart torva tørka for å lette den vidare handsaminga og transport av massen. Først vart torva spadd ut av tankane og lagt i filtduk som i kvart hjørne var knytt til buret for å sile av vatn. Etter eit døgn vart filtdukane med innhald flytta og lagt eitt døgn i tørkeskap (60°C , med luftsirkulasjon) som romma heile mengda av filtermaterialet. Aggregert torv vart knust for hand for avgrense storleiken og dermed behalde ei stor adsorpsjonsoverflate. Effektiv tid for produksjon av ferdig sorbent ved oppdyrkning av alge frå eit lite volum (500 mL) vart rekna til om lag tre veker.



Figur 3-5. Modell av prototype filtreringsbrønn med rominndeling og dimensjonar påført.
Blåfarge indikerer vassfylte kammer utan sorbent, brun del syner kammer fylt med torv, medan rommet over utløpet var tomt.



Figur 3-6. Spesiallagt røreverk. Blad i rustfritt stål som var festa til ein motor.



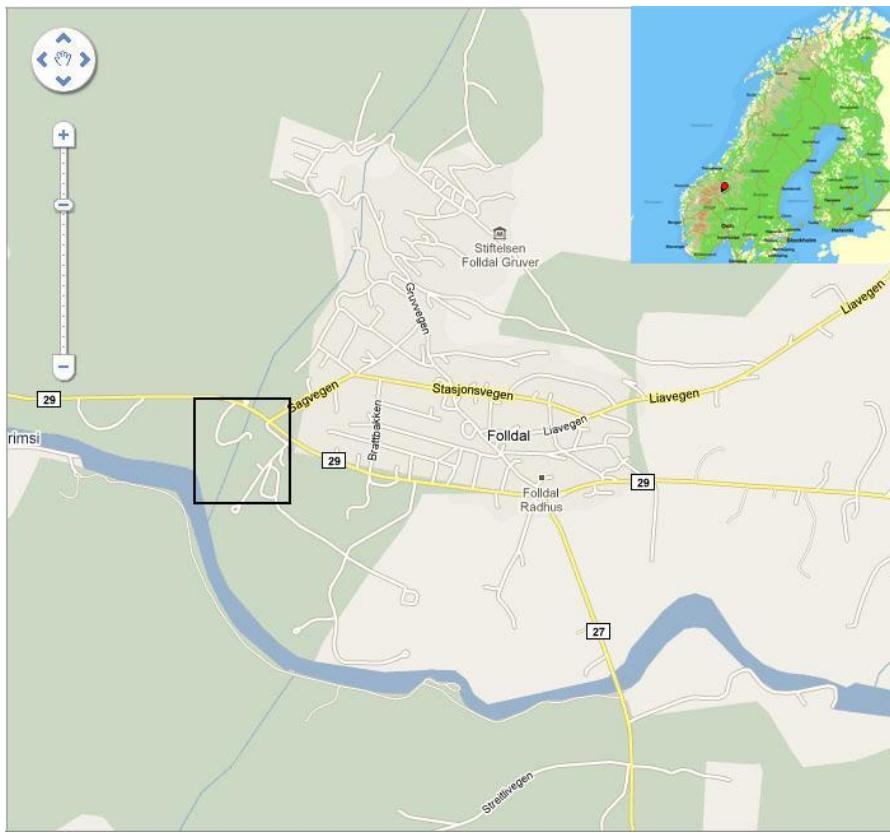
Figur 3-7. Stativet til røreverket var tilpassa buret kring tanken.

3.2 Feltarbeidet

Etter tørking vart filtermassen lagt i plastkassar og transportert til studielokaliteten i Folldal kommune saman med resten av utstyret (Tabell 3-1). Prøvetakinga vart gjort over ein periode på tre dagar (Vedlegg 1, Tabell 3).

3.2.1 Lokalitet

Feltarbeidet vart utført ved ein bekk vest for sentrum av Folldal og om lag 60 meter sør for riksveg 29 (Figur 3-8, stasjon 1 i Figur 3-9). Bekken mottek AMD frå eit drensutløp like nord for RV29 og leiar vatnet til elva Folla (Figur 3-9). Området er ein uttørka slamdam og som figuren syner; omrent utan plantedekke. Det som fanst av planter var hardføre typar som lyngplanter og furu. I 1993 vart eit dreneringssystem i området ferdig. Det er ved utløpet av eit slikt røyr NIVA tar sine prøvar (Stasjon 2A i Figur 3-9). Før 2004 låg stasjonen sør for riksvegen (stasjon 2 i Figur 3-9) (Iversen 2010).



Figur 3-8. Kart over Folldal med lokalitet kvadratisk merka (maps.google.no 2010).



Figur 3-9. Oversiktsbilete frå lokalitet og utval frå figur 9. 1 syner plasseringa av forsøksstasjonen. 2) er plasseringa av forsøksstasjon 2 til NIVA (1993-2004). Stasjonen vart flytta til 2A i 2004. Specieringsanalyse føregjekk ved 1), 2) og 3) (Iversen 2010; norgebilder.no 2010).

3.2.2 Filter og oppsett

Filterbrønnen (Figur 3-5) består av fire kammer som alle er avskilt med perforerte (2,5 mm i diameter) plater slik at vatnet skal bli jamt fordelt over heile filtermassen. Vatnet vart teke inn i eit lukka rom nedst og første kammer vart ikkje fylt med sorbent. Dei neste tre kammera vart fylt med 30 liter filtermasse i kvart kammer slik at dei ikkje vart heilt fulle (Berggrund 2009). Filterbrønnen vart plassert kloss i bekken for at vatnet frå utløpsrøyret (over toppkammeret) skulle renne rett tilbake i bekken slik at ein unngjekk søl ved forsøksstasjonen. Vatnet vart pumpa inn i brønnen og for ikkje å ta inn utløpsvatnet, vart pumpa plassert 10 meter oppstraums filterbrønnen (Figur 3-10).



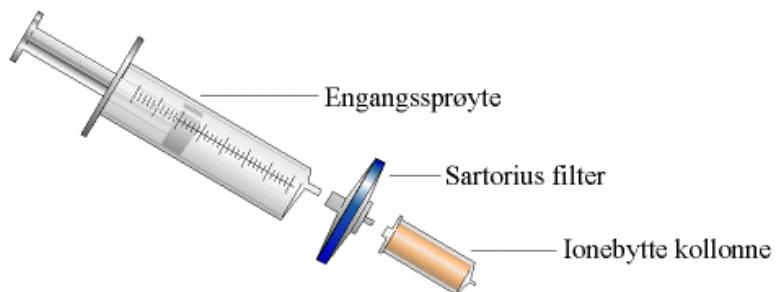
Figur 3-10. Oppsett prøvetaking i Folldal. 1) Straumskap, 2) filterbrønnen og 3) pumpa.

3.2.3 Prøvetaking

For å finne reinseffekt av filteret vart det samla prøvar for analyse på sentrifugerøyr (15 mL) frå innløpet til filteret (0,5 m oppstraums pumpa) og frå utløpet av filterbrønnen. To parallellear av vassprøvar for analyse av totalfraksjonar vart teke direkte frå vasskjelda (innløp og utløp) med ein til to timars mellomrom, i alt 14 gonger (n=28) (Vedlegg 1, Tabell 3).

Då fysikjemiske eigeskaper i vatnet endrar seg ved lagring er det tilrådd å gjere SCF *in situ*.

Eit filter vart festa på ei sprøyte (60 mL, Figur 3-11) slik at partiklar større enn 45 µm vart bortfiltrert ved overføring til sentrifugerøyr. To parallellear vart teke og filtreringa vart gjort ein gong dagleg (n=6). Ei kationbyttekollonne som bestod av ei plastkolonne (Figur 3-11) fylt med ein sterk kationbyttar (Amberlite IR120) vart nytta, men fordi regenerering ikkje vart utført på riktig måte vart resultata frå kationbyttinga forkasta.



Figur 3-11. Fraksjoneringsutstyr (Dahl 2006).

Leiingsevne, temperatur og pH vart bestemt ein gong dagleg. Det vart nytta eit kombinert konduktivitet/pH-meter og måleinstrumentet (Tabell 3-1) vart kalibrert dagen før feltarbeidet starta. Vasstraumen ut av filterbrønnen vart målt ved å bestemme tida det tok å fylle ein målesylinder (1L) frå utløpet. Jern i treverdig form vil kunne utkonkurrere kopar (Cu^{2+}) i binding til sorbenten (Stumm & Morgan 1996) og det vart difor viktig å bestemme species og ikkje berre totalinnhold av jern. Toverdig jern vart bestemt med spektrofotometer (Tabell 3-1) *in situ* og totalinnhold av jern vart bestemt ved hjelp av ICP-OES (sjå kapittel 3.4).

3.3 Laboratoriet

3.3.1 Lagring av prøvematerialet

For å halde alle ion i løysing vart vassprøvane i laboratoriet konservert til 5% HNO₃ og lagra i kjøleskap. Posane med filtermasse vart lagt direkte på kjøl (1-8 °C) for å unngå biologisk nedbryting i materialet.

3.3.2 Mikrobølgjepyrolyse

Etter avslutta feltforsøk vart noko av den brukte filtermassen teke ut med ein liten hagespade og lagt i tette plastposar. For å oppnå homogenitet i prøven vart det teke 13 stikk midt i filterbrønnen og 7 langs kantane i kvart kammer. Massen frå kvart kammer vart tørka separat i tørkeskap med luftsirkulasjon ved 60 °C. Tørrvekt på samleprøvane frå kvart kammer er gitt i Tabell 3-3 som syner at det vart teke ut meir sorbent per stikk nedover i filterbrønnen. Med tanke på vidare handsaming av metalla enten som utvinnbart materiale eller som avfallsstoff, vart filtermasse delvis dekomponert i eit anlegg for mikrobølgjepyrolyse (Figur 3-12). Ved å varme opp prøven utan tilgang på oksygen fordampar forbindelsane ved kvar forbindelse sin spesifikke temperaturen for faseovergang (Harris 2007). Opp til 400 °C vil lite metall fordampe (Rindal 2007) og difor vart denne temperaturen nytta. I prosessen vart det danna ein tørrstoff- og ein væskefraksjon som i ettertid vart analysert for innhald av tungmetall. Ei glasflaske (1L) for kvart kammer vart fylt og for å oppnå homogenitet vart det tørka materialet blanda i ei plastbøtte før overføring til flaska. Pyrolyseanlegget bestod av ein mikrobølgjeomn (2450 Hz) og eit destilleringstårn (Figur 3-12). Flaska med filtermassen vart plassert inne i omnen og kopla til destillasjonstårnet der væskefraksjonen vart danna ved kondensering. Fraksjonen rann ned og vart samla i ei glasflaske (1L).



Tabell 3-3. Total tørrvekt av uttekne sorbentprøvar (g).

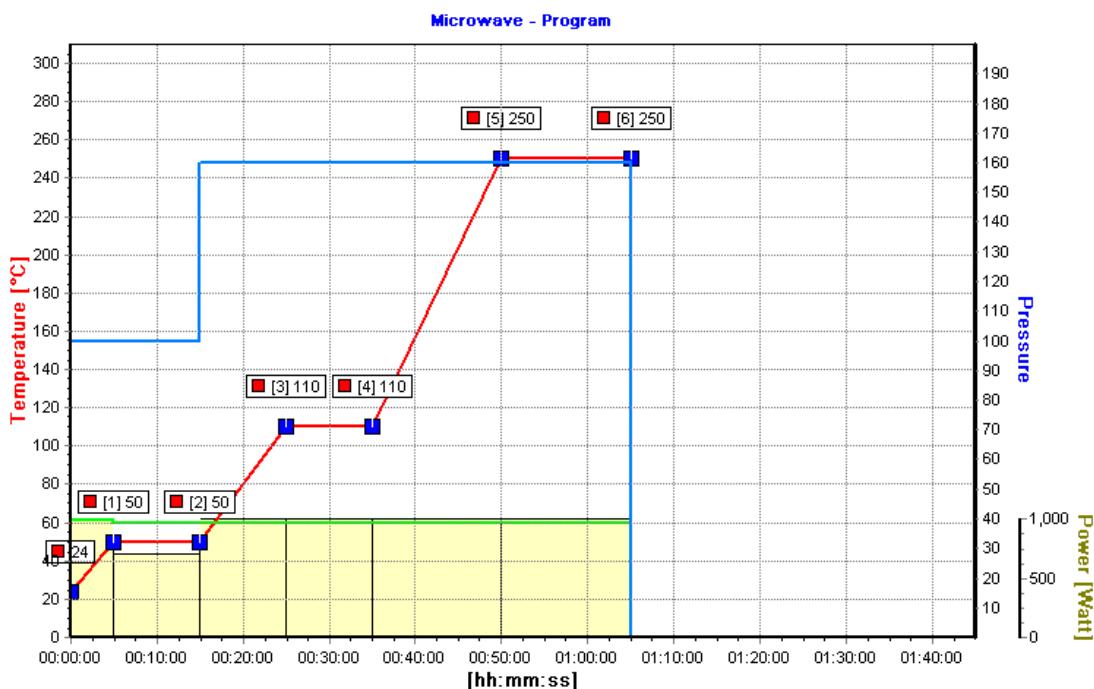
Kammer	Tørrvekt
Topp	561
Midten	705
Botn	877
Sum	2143

Figur 3-12. Anlegget for mikrobølgjepyrolyse. 1) Flaska (1 L) med filtermasse vart plassert i eit isolert kammer i mikrobølgjeomnen og varma til 400 °C. Dampen vart leia via eit isolert røyr (2) til destillasjonstårnet (3) der den kondenserte og rann ned i 4).

3.3.3 Oppslutting

For å finne kor mykje metall som vart teke opp i filteret var det interessant å analysere både brukt og ubrukt filtermasse ved hjelp av ICP-OES. Då filtreringa antakeleg hovudsakleg består av ein ionbytteprosess (Gavrilescu 2004), var det òg ynskjeleg å analysere prøvane på ICP-MS for å sjå på moglege lågkonsentrerte metall som kan ha lekka ut i ionbytteprosesssen (Gjengedal 2010). Det var òg ynskjeleg å analysere både væskefraksjonen og oskeresten frå pyrolysen for tungmetall på ICP-OES. Dette var for å sjå på fordelinga av metallkonsentrasjonen mellom dei to fraksjonane.

Før ICP-analyse var mogleg, måtte alle prøvar oppsluttast med Ultraclave (Figur 3-13). Dekomponeringa av alt organisk materiale skjer ved hjelp av høg temperatur og trykk med salpetersyre (HNO_3) som oksidasjonsmiddel. Ein open behaldar (*load*) i oppslutningskammeret vert fylt med Milli-Q vatn (om lag 30 mL), 25-30 mL hydrogenperoksid (H_2O_2) og 2 mL svovelsyre (H_2SO_4). Når kammeret er lukka er prøvebehaldarane senka ned i *load* og kammeret er trykksett med nitrogengass. Eit vekslande elektromagnetisk felt skapar molekylrørsle og ionisk migrasjon; det oppstår friksjon som aukar temperaturen opp til ein definert maksimal temperatur; her 250 °C. Ved start vert trykket heva til 50 bar for at forbindelsane ikkje skal gjennomgå faseovergang frå væske til gass. Ved auka temperatur aukar trykket ytterlegare. Hydrogenperoksid er til for å oksidere nitrøse gassar (NO_x) til nitrat (NO_3^-) for å unngå ukontrollert trykkauge. Ved høge temperaturar vert vatn mindre polart, difor vert litt svovelsyre tilsett for å auke ionehinnhaldet slik at molekylrørsla held fram. I tillegg er H_2O_2 eit sterkare oksidasjonsmiddel i sur løysing, noko H_2SO_4 bidreg til (Jensen 2007; Jensen 2010; Lohne 2010).



Figur 3-13. Skjematiske framstilling av programmet som vart nytt for oppslutting i UltraClave®.
Figuren syner temperatur, trykk og tida programmet tok frå start til slutt.

Filtermassen

Den ubrukte filtermassen vart lagra mørkt, tørt og ved romtemperatur i plastkar (55L, PP) i om lag eitt år før oppslutting og analyse. Etter tørking av den brukte massen vart den lagra i papirposar. For å oppnå homogenitet ved uttak av prøvar frå den ubrukten filtermassen vart det teke ut like mange prøvar frå tre forskjellige behaldarar med overskotsmateriale ($n = 6 \times 3$). Oskeresten frå pyrolyseringa vart lagra på flaskene ved romtemperatur før oppslutting. Ein kan anta at opptaket av tungmetall ville variere utover i kammeret og homogenitet i prøven vert difor avhengig av mengde materiale som vart teke ut. Alle prøvar vart vege på ei toppvekt direkte i teflonrøyra (17 mL). For å finne rett innvekt vart det brukt 3 x 2 parallelle av dei tre prøvetypane av filtermassen, der eine halvparten hadde innvekt 0,2 g og den andre 0,3 g. To mL vatn vart òg tilsett for å gjere salpetersyra mindre aggressiv. Visuell vurdering av oppløysingsgrad resulterte i vidare bruk av om lag 0,2 g prøve for alt tørt materiale og tilsetting av 3,5 mL HNO_3 . Det vart òg tilsett 0,25 mL internstandard (4 mg per L av grunnstoffa indium (In), thallium (Tl), rhodium (Rh) og tellur (Te)) for å kunne analysere prøvane med ICP-MS.

Væskefraksjonen

Væskefraksjonen vart lagra mørkt ved romtemperatur. Ved lagring skilte væskefraksjonen seg i to fasar. Med bakgrunn i masteroppgåva til Berit Rindal (2007) vart ultalydbad brukt i minimum to timer for å blande fasane og oppnå tilfredsstillande homogenitet før uttak av materiale. For å få eit representativt uttak vart det vald å ta ut om lag 1g prøvemateriale i 35 mL teflonrøyr. Internstandard vart òg tilsett desse prøvane, samt 7 mL HNO_3 og Milli-Q vatn.

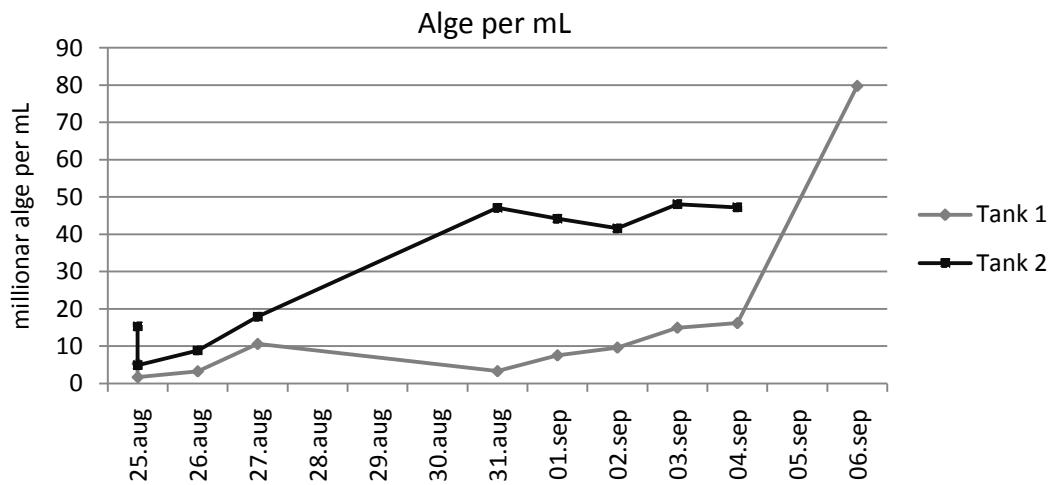
3.4 Analyse

Etter oppslutting vart alle prøvar av både filtermateriale og væskefraksjon fortynta med Milli-Q vatn til 50 mL i centrifugerøyr. For å finne konsentrasjon av metall, vart alle prøvar deretter analysert med ICP-OES ved IPM (Lohne 2010). Brukt og ubrukt filtermateriale vart i tillegg analysert på ICP-MS ved IPM (Jensen 2010).

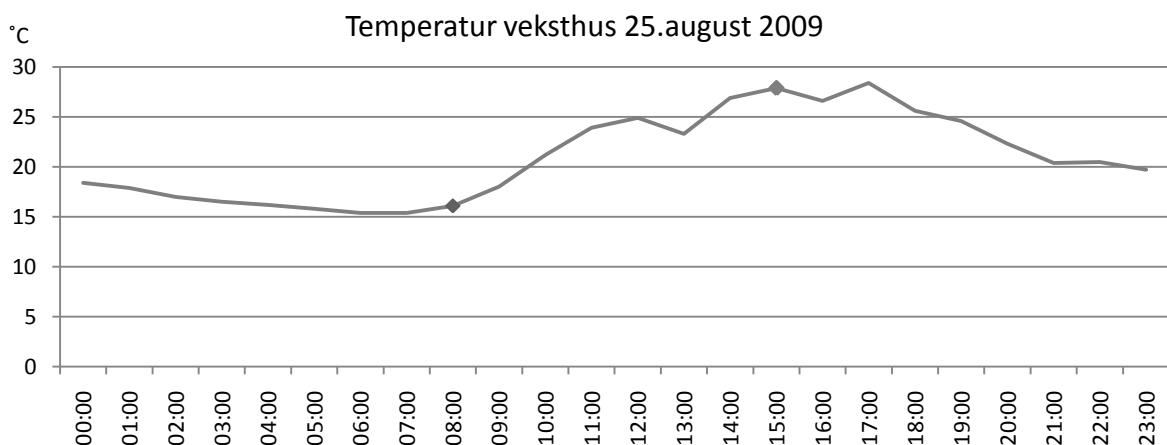
4) Resultat

4.1 Algedyrking

Algeteljinga gav ein god kontroll på utviklinga til dyrkingsforsøket i dei store tankane. Før teljinga starta var grønfarge ein kontroll på tettleik av alge. Når mykje alge døydde vart det i tillegg synleg ved at dei sank til botnen av tankane. Som Figur 4-1 syner, vart det i løpet av den siste perioden ei auke til mellom 50 og 80 millionar alge per mL væske før torva vart tilsett. Det vart normalt gjennomført ei teljing dagleg, men på grunn av ein plutselig nedgang i fargestyrke i begge tankar 25. august, vart teljing utført to gonger (08:00 og 15:00). I løpet av desse timane vart celletalet redusert med nesten 70 prosent. Dette var den varmaste dagen i løpet av perioden (25.08-06.09) og Figur 4-2 syner temperatur kvar time denne dagen og tidspunkt for teljing er uteheva.



Figur 4-1. Tal på alge per mL i tankane. Markørane viser tidspunkt for teljing.
Tilsetting av torv skjedde ved siste markør.



Figur 4-2. Målingar av lufttemperatur kvar time i veksthuset. Mellom to teljingar klokka 08:00 og 15:00 steig temperaturen opp mot 30 °C. Dei uteheva punkta markerer tidspunkt for celleteljing.

4.2 Tilsett kjend standard (*spike*) for å bestemme nøyaktigheit i vassprøvar

Forsøk på nøyaktigheit gir svar på kor nær sanninga resultata var. Då det ved vårt laboratorium ikkje var tilgjengeleg referanse materiale med tilsvarande nivå av metallkonsentrasjonar som ein finn i AMD, vart forsøk med tilsetting av ei kjend mengde metall utført for å stadfeste nøyaktigheit i den kvantitative analysemетодen av vassprøvane. Ved å tilsette ein kjend konsentrasjon av dei forskjellege metalla (alle målte metall utanom Al, S og Si) til prøvar frå bekken og samanlikne dei med eit gjennomsnitt av prøvar utan tilsett standard ($n=5$), kan ein rekne ut grad av gjenfunne *spike*. Resultata av forsøket er framstilt i Tabell 4-1. Prosent gjenfinning av alle metall som vart tilsett *spike* utanom jern låg innanfor akseptabel grense (90-110%) (Tabell 4-1). Nøyaktigheita for Fe med ei gjenfinning på 86 % vart òg vurdert som god nok for dette arbeidet. Presisjon uttrykker kor nær kvarandre resultata låg og standardavvik (SD) mellom 0,3 og 2,9 prosent tilseier at det var god presisjon i *spike*-forsøket.

Tabell 4-1. *Spike* vart tilsett 5 totalprøvar av gruveforeureina vatn. Tilsett og gjenfunne konsentrasjon er gitt i mg/L. Standardavvik (SD) syner presisjon i *spike*-forsøket.

Analytt	Tilsett	Gjennomsnitt gjenfunne ($n = 5$)	Nøyaktighet (%)	SD (%)
Ca	106	103	97	2,2
Cd	1,09	1,07	98	1,0
Co	1,12	1,07	96	1,8
Cr	1,13	1,09	96	0,8
Cu	54,7	54,5	100	1,3
Fe	274	237	86	2,9
K	107	108	101	0,3
Mg	104	99,1	95	1,0
Mn	5,46	5,12	94	1,3
Na	54,3	54,6	101	0,8
Ni	1,11	1,10	100	2,1
Sr	1,05	1,03	98	0,6
Zn	56,7	56,2	99	1,1

4.3 Litteraturstudie av konsentrationsnivå av Al, S og Si for samanlikning med vassprøvar.

Då det ikkje var tilgjengeleg sertifisert referanseområde innan måleområdet for Al, S og Si og det heller ikkje vart gjort forsøk med tilsetting av kjent standard for desse, kan ikkje nøyaktigheit i metoden bestemast. Det er kopar som er mest interessant i denne studien og nøyaktigheit er tilfredsstillande bestemt for Cu. Då NIVA har gjort undersøkingar i Follavassdraget frå 1993 til dags dato, vart det utført ei litteraturstudie i rapportarkivet deira for likevel å kunne framstille nokre resultat og diskutere nivå av Al, S og Si. I perioden 1998-2004 vart prøvetakinga gjort ved stasjon 2 (Figur 3-9) og flytta til stasjon 2A (Figur 3-9) i 2004. Resultat frå prøvetaking i 2000-2004 og 2006-2010 er framstilt i Tabell 4-2 og samanlikna med prøvetaking frå stasjon 1. Det er om lag like stor forskjell i prosent frå stasjon 1 til stasjon 2 og frå 1 til 2A, men stasjon 2 har lågare konsentrasjonar enn 1, medan 2A har om lag tilsvarende høgare konsentrasjonar enn stasjon 1. Av NIVA vert det utført månadlege prøvetakingar med eitt prøveuttak per gong (denne studien; n=26). På grunn av at hydrologiske forhold fører til store variasjonar i konsentrasjonar over eit heilt år (Iversen 2009a), bør likevel samanlikninga gjerast med målingar frå september (Tabell 4-2). Med unntak av gjennomsnittlege svovelkonsentrasjonar i 2006-2010 og Si i 2000-2004 er forskjellen mellom stasjon 1 og NIVA sine målingar mindre enn 10 % og dei bestemte konsentrationsnivåa frå dette forsøket synest difor rimelege.

Tabell 4-2. Konsentrasjonar (n=26) av Al, S og Si frå stasjon 1 (Figur 3-9) samanlikna med gjennomsnittskonsentrasjonar (n=12) per år og enkeltobservasjonar for september utført av NIVA ved to forskjellege stasjonar. Alle konsentrasjonar er gitt i mg/L. Svovelkonsentrasjonane til NIVA er utrekna frå konsentrasjonar av SO₄²⁻. Siste kolonne syner prosent forskjell mellom dette forsøket og gjennomsnittlege septembermålingar (n=1 per år) frå NIVA (Iversen 2001; Iversen 2003; Iversen 2004; Iversen 2007; Iversen 2009a; Iversen 2010; Iversen 2011).

Grunnstoff	Stasjon	Opphav og tidspunkt for resultat	Gjennomsnitt	September	Forskjell september (%)
Aluminium	1	IPM september 2009	229		
		NIVA 2000	171	216*	
		NIVA 2001-2002	173	215	
	2	NIVA 2002-2003	178	196	
		NIVA 2003-2004	158	231	
		Gjennomsnitt NIVA 2000-2004	170	215	6,4
		NIVA 2006-2007	244	270	
		NIVA 2007-2008	244	263*	
	2A	NIVA 2008-2009	238	241	
		NIVA 2009-2010	219	220	
Svovel	1	IPM september 2009	1800		
		NIVA 2000	1274	1489*	
		NIVA 2001-2002	1402	1639	
	2	NIVA 2002-2003	1410	1589	
		NIVA 2003-2004	1286	1809	
		Gjennomsnitt NIVA 2000-2004	1343	1631	9,4
		NIVA 2006-2007	1983	2188	
		NIVA 2007-2008	2024	2168*	
	2A	NIVA 2008-2009	1983	2059	
		NIVA 2009-2010	1822	1749	
Silisium	1	IPM september 2009	36,1		
		NIVA 2000	25,4	23,8*	
		NIVA 2001-2002	28,0	33,4	
	2	NIVA 2002-2003	28,7	33,1	
		NIVA 2003-2004	23,2	35,2	
		Gjennomsnitt NIVA 2000-2004	26,3	31,4	13,0
		NIVA 2006-2007	36,3	40,5	
		NIVA 2007-2008	33,8	39,2*	
	2A	NIVA 2008-2009	33,6	38,4	
		NIVA 2009-2010	31,1	37,9	
		Gjennomsnitt NIVA 2006-2010	33,7	39	7,5

* Prøve vart teken i slutten av august.

4.4 Nøyaktigkeit i bestemming av metallinnhold i filtermasse

Presisjonsprøving syner om ein får om lag det same resultatet kvar gong og kan avsløre tilfeldige feil ved analyse. Konsentrasjonar av dei same metalla vart analysert med ICP-OES i torva som i vassprøvane, bortsett frå kadmium (Cd). Tabell 4-3 syner konsentrasjonsnivået i bruk og ubrukt sorbent. Sertifisert referansemateriale for torv var ikkje tilgjengeleg på laboratoriet, men ut frå konsentrasjonsnivå av metall i prøvane vart referansematerialet NCS DC 73348 *Bush, branches and leaves* (Haizhou 2004) valt for å estimere nøyaktigkeit i metoden. Målte konsentrasjonar av alle grunnstoff i referansematerialet låg innanfor det sertifiserte området bortsett frå konsentrasjonar av Al, K, og Si. Silisium som silikat vil ikkje bli løyst med HNO_3 som vart brukt i oppsluttinga og små klumper var synlege i oppslutta prøve. Pumpa var plassert på botnen av bekken og tok vatn inn frå undersida, så noko sand kan ha blitt med inn i filteret. Ni av metallkonsentrasjonane for det sertifiserte området til referansematerialet (Haizhou 2004) var av god relevans for konsentrasjonane i torva bestemt ved analyse på ICP-OES. Det inkluderer kopar og jern (Tabell 4-3). Det var ikkje tilgjengeleg sertifisert referansemateriale som var høveleg for å bestemme nøyaktigkeit i bruk filtermateriale og konsentrasjonane i sertifikatet for *Bush, branches and leaves* (Haizhou 2004) låg berre i det same området (same potens) som Al, Cr, Mn og Ni.

Presisjon vart ikkje bestemt for analysemетодen, men SD vart utrekna for prøvane frå bruk (n=21) og frå ubrukt materiale (n=17) for å undersøkje homogenitet i prøveuttak. Då det er differansen mellom ubrukt og bruk materiale som er interessant, vart homogenitet vurdert som viktigare enn nøyaktigkeit. I tillegg underbyggjer resultat frå vassprøvane (Figur 4-8, 4-9, 4-10 og 4-11) rekkjefølgja på bindingsgrad mellom sorbent og metall. Det var for stor spreying i konsentrasjon av Al og Si mellom uttekne prøvar frå høvesvis ubrukt (n=17) og bruk (n=21) sorbent til å konkludere om metallet vart halde tilbake eller lek frå filteret (Tabell 4-3). Co vart målt til mindre enn LOQ i ubrukt materiale og LOQ vart difor nytta som konsentrasjon i ubrukt sorbent ved utrekning av differansen mellom bruk og ubrukt materiale for dette metallet.

Det var ikkje tilgjengeleg passande referansemateriale for oljefraksjon, men halvparten av dei målte grunnstoffa inneheldt konsentrasjonar lågare enn LOQ (Tabell 4-9).

Tabell 4-3. Metallkonsentrasjonar (ICP-OES) i sorbent og i referanse materialet NCS DC 73348 *Bush, branches and leaves* (Haizhou 2004). Analyseresultat samanlikna med sertifisert område. Alle konsentrasjonar er gitt i mg/g. Konsentrasjonar i brukt og ubrukt sorbent er gjennomsnitt av høvesvis n=21 og n=17.

Grunnstoff	Ubrukt (n=17)		Brukt (n=21)		NSC DC 73348	
	snitt	SD*	snitt	SD*	Analyseret	Sertifisert område
Al	2,2	0,59	2,5	0,29	1,63	1,92-2,36
Ca	6,1	0,71	1,5	0,16	22,6	20,9-23,5
**Co	<0,001		0,0045	0,00076	<0,001	0,0003-0,0004
Cr	0,0015	0,00027	0,0048	0,00031	0,0020	0,002-0,0026
Cu	0,0029	0,00047	0,99	0,050	0,0047	0,0047-0,0057
Fe	6	1,2	31	1,6	1,023	0,953-1,087
K	0,81	0,075	0,069	0,033	8,3	8,0-9,0
Mg	1,93	0,093	0,5	0,12	2,89	2,69-3,05
Mn	0,12	0,022	0,033	0,0061	0,058	0,052-0,064
Na	11	1,3	0,04	0,014	10,7	10,0-12,0
Ni	0,0019	0,00023	0,0047	0,00039	0,0017	0,0013-0,0021
S	2,2	0,23	9,9	0,90	3,3	2,9-3,5
Si	0,6	0,16	0,8	0,29	1,5	5,4-6,2
Sr	0,028	0,0025	0,0072	0,00058	0,331	0,334-0,356
Zn	0,08	0,048	0,16	0,0254	0,0207	0,0184-0,0228

* SD er utrekna frå høvesvis 17 prøvar av ubrukt sorbent og 21 frå brukte. Syner homogenitet av metall i filteret.

** LOQ = SD av blankprøvar x 10

4.5 Presisjon for analyse av metallinnhold i vassprøvar

Presisjon i metoden for analyse av ulike metall i vassprøvar vart bestemt ved replikate målingar i to blandprøvar. Dette vart gjort ved å ta eit likt uttak frå to parallelle av totalprøvar frå innløp, blande dei og analysere replikate prøvar (n=10) med ICP-OES. Tilsvarande vart gjort for to parallele utløpsprøvar og dette gir presisjon for den kvantitative analysemetoden. Resultata er framstilt i Tabell 4-4 og det vart ikkje nytta meir enn tre gjeldande siffer. Dei høgaste relative standardavvikla (RSD) av innløpsprøvane var kalium med 4,2 % og natrium med 2,3 %. Dette er grunnstoff som lakk frå filteret og er difor interessante. Reinsegrad er likevel det viktigaste i dette arbeidet og presisjonen vart vurdert som god nok for å seie noko om total utelekk frå filter. Alle utløpsprøvane hadde ein RSD på mindre enn 1,7 % og for kopar var presisjonen god for både innløp og utløp med RSD på høvesvis 0,7 % og 0,5 % (Tabell 4-4).

Tabell 4-4. To parallelle innløpsprøvar (total) vart blanda og 10 analysar (replikate prøvar) vart gjort av blandinga med ICP-OES for å bestemme presisjon i analysemетодen. Det same vart gjort med utløpsprøvar. For å vise homogenitet av metall i bekken vart SD utrekna frå 11 innløpsprøvar.

Grunnstoff	Innløp			Utløp			
	Gjennomsnitt (mg/L) (n=10)	SD	RSD (%)	SD* innløp (n=11)	Gjennomsnitt (mg per L) (n=10)	SD	RSD (%)
Al	230	1,8	0,8	1,5	223	1,0	0,5
Ca	220	1,3	0,6	3,9	454	3,9	0,9
Cd	0,188	0,002	1,1	0,0021	0,150	0,0024	1,6
Co	1,95	0,02	0,8	0,032	1,71	0,017	1,0
Cr	0,672	0,003	0,5	0,0099	0,577	0,0038	0,7
Cu	96,4	0,65	0,7	0,80	52,3	0,26	0,5
Fe	1050	5,5	0,5	25	455	3,7	0,8
K	2,01	0,08	4,2	0,0074	54,3	0,30	0,6
Mg	268	2,0	0,7	2,8	365	1,6	0,4
Mn	8,74	0,05	0,5	0,12	13,0	0,10	0,7
Na	4,9	0,1	2,3	0,13	742	4,5	0,6
Ni	0,80	0,01	1,0	0,011	0,67	0,012	1,7
S	1820	6,6	0,4	24	1710	8,4	0,5
Si	37,8	0,2	0,6	0,21	36,8	0,25	0,7
Sr	0,252	0,002	0,6	0,0026	1,350	0,0072	0,5
Zn	59,5	0,3	0,5	0,67	56,4	0,37	0,7

* SD er utrekna frå 5 parallelle prøvar og ein enkel (n=11) tekne mellom 09:40 og 20:50, 12.september 2009.

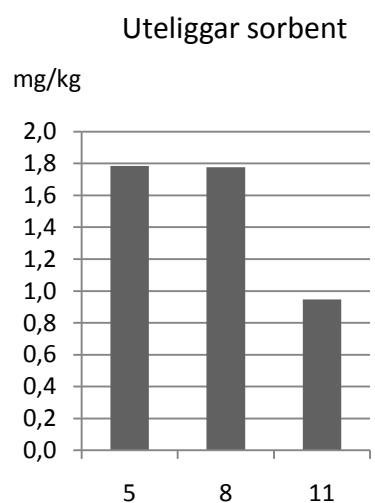
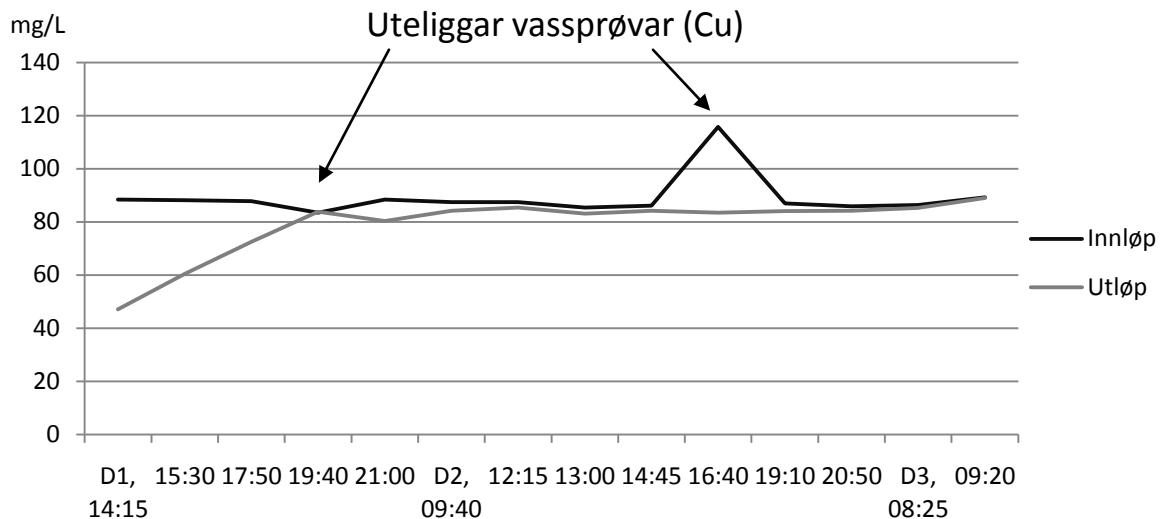
4.6 Uteliggjarar vassprøvar

Ved samanlikning av ein av dei to inn- og utløpsprøvane frå fjerde prøvetaking (n=2) (11.09.09, 19:40, Figur 4-3) mot resten av verdiane kan ein anta at det har skjedd ei feilmerking av prøvane i felt. Prøven merka innløp er antakeleg ein utløpsprøve og vice versa. Alle kurver viste det same mønsteret og denne tilfeldige feilen vart retta opp ved å fjerne begge prøvar frå dei vidare resultata.

Ei så stor pluteleg auke i alle metall i bekken som den øvste toppen på innløpskurva (12.09.09, 16:40, Figur 4-3) syner, er svær lite sannsynleg. Denne toppen er òg synleg i alle kurver og den korresponderande utløpsprøven var i tillegg utan resultat. På bakgrunn av dette vart prøven tolka som uteliggjar og fjerna.

4.7 Uteliggjarar sorbent

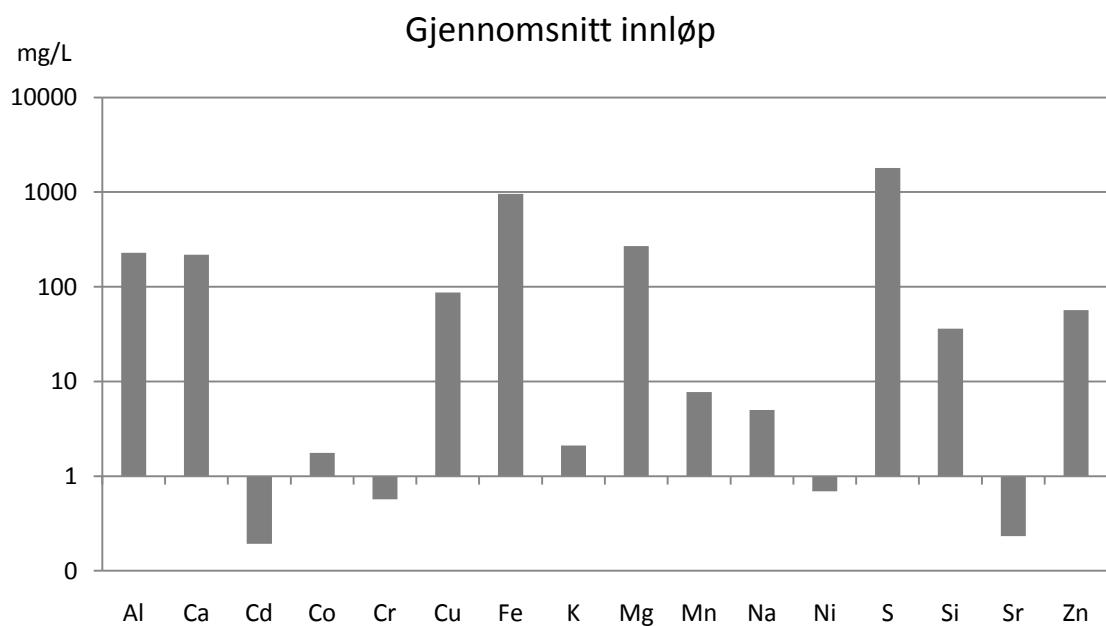
Tre prøvar av ubrukt torv vart analysert på ICP-MS og ein prøve inneholdt lågare metallkonsentrasjonar enn dei to andre (Figur 4-4). Dette er ein indikasjon på ein tilfeldig feil i handsaming eller analyse av prøvane og då tendensen går igjen for mange av dei analyserte metalla vart ikkje denne prøven inkludert i det vidare arbeidet. Den same prøven vart òg analysert på ICP-OES og vart difor utelate frå resultata.



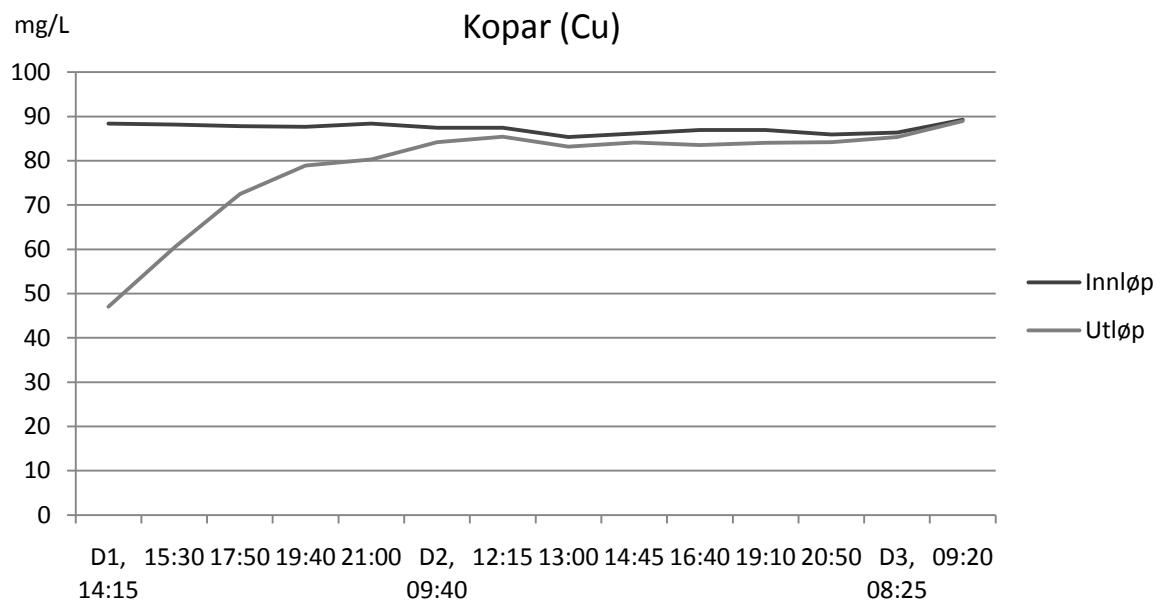
Figur 4-4. Tre prøvar av ubrukt sorbent vart analysert på ICP-MS og ein av dei hadde om lag halvparten så høg konsentrasjon av metall som dei to andre i fleire av prøvane. Her representert ved Cr. Dette indikerer ein tilfeldig feil i analysemetode eller preparering av prøve. (5, 8 og 11 er prøvenummer nytta ved prøvetaking og analyse).

4.8 Reinsegrad filter

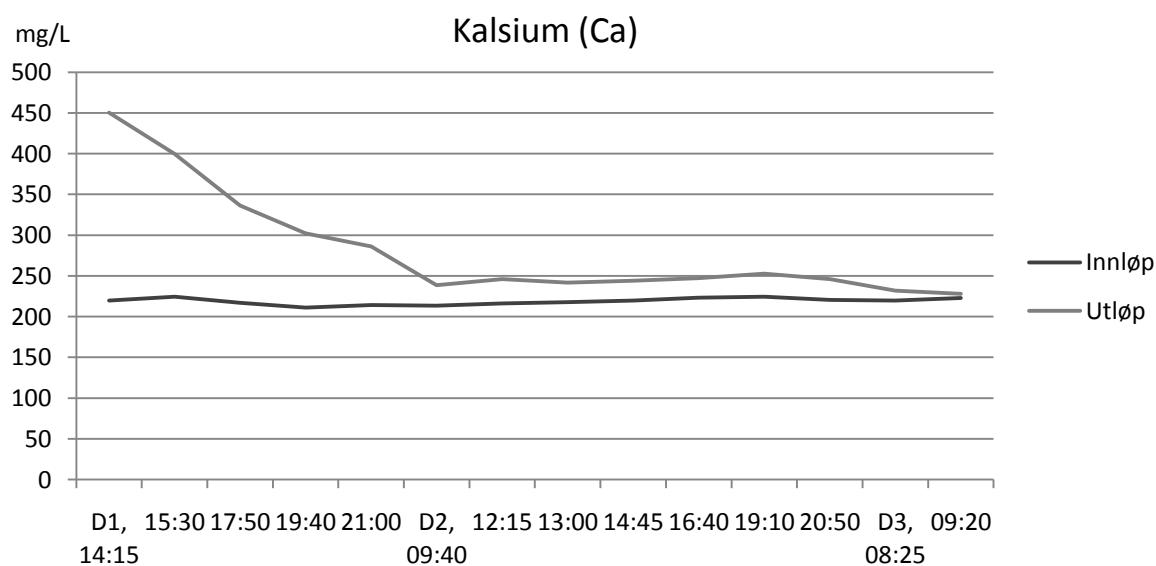
Svovelkonsentrasjonane dominerte av alle grunnstoff bestemt i bekken og av metalla vart jern funne i høgst konsentrasjonar, etterfølgt av aluminium. Koparkonsentrasjonane låg oppunder 90 mg/L i gjennomsnitt (n=26) (Figur 4-5). Dei fleste grunnstoff som vart målt med høgare konsentrasjon i innløp enn utløp (reinsing) syner om lag det same mønsteret som Figur 4-6 (og vedlegg 2), medan dei metalla som fanst i høgare konsentrasjonar i utløp enn innløp (utlekk) føl omrent det same mønsteret (Figur 4-7 og vedlegg 3). Figur 4-6 syner at reinseffekten av kopar var nesten 50 prosent (47) i starten, men minka jamt første dag til minimal reising neste dag. Tabell 4-6, 4-7 og 4-8 syner kva metall som vart reinsa og kva som lak frå filteret. Figur 4-8, 4-9, 4-10 og 4-11 gir grunnlaget for Tabell 4-6. Då filteret vart metta for alle målte metall bortsett frå Fe i løpet av første dag, vart dei tre første prøvetakingane vektlagd for å avgjere om grunnstoff vart reinsa eller lak frå filteret. Reising eller utlekk i Tabell 4-7 vart vurdert ved å samanlikne differansen mellom metallinhald i brukte og ubrukte filtermateriale mot SD av ubruk (n=17) og bruk (n=21) sorbent (Tabell 4-3). Tabell 4-8 og Tabell 4-5 vart vurdert på same måte, men mot SD av brukte materiale (n=9), fordi berre to prøvar av ubrukete materiale vart analysert med ICP-MS. Sjølv om ein ser 50 % reising i starten av forsøket for kopar, syner Figur 4-8 og 4-9 at den reisinga som skjer er minimal i konsentrasjon samanlikna med jern. Fjerning av grunnstoff frå vatnet førekomm i denne rekkefølgja: Fe > S > Cu > Al > Zn ≈ Si > Co ≈ Ni ≈ Cr > Cd (Figur 4-8, 4-9, 4-10 og 4-11). Kvar parallelle frå utløp er subtrahert frå innløp slik at verdiar over null indikerer reising, medan dei grunnstoffa som ligg under null lek frå filteret. Det er 10 % forskjell i reinsegrad mellom kopar og jern (Figur 4-12).



Figur 4-5. Gjennomsnittleg konsentrasjon (logaritmisk skala) av alle grunnstoff analysert i bekken (n=26).



Figur 4-6. Totalprøvar vart teke frå inn- og utløp i løpet av heile feltperioden. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1). Figuren syner korleis reinseffekten starta med reinsing av omlag 40 mg Cu per L, men fall til nesten ingen effekt i løpet av få timer. D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009.



Figur 4-7. Totalprøvar vart teke frå inn- og utløp i løpet av heile feltperioden. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1). Figuren syner utlekk av kalsium frå filteret gjennom heile forsøket. D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009.

Reinsing	Utlekk
Antimon	Beryllium
Arsen	Bor
Barium	Lantan
Cesium	Rubidium
Europium	Yttrium
Hafnium	
Molybden	
Neodynam	
Samarium	
Selen	
Terbium	
Thorium	
Thulium	
Vanadium	
Vismut	
Ytterbium	

Tabell 4-5. Andre grunnstoff bestemt med ICP-MS som vart vurdert til lekkasje eller reinsing i filteret.

Tabell 4-6. Alle analyserte grunnstoff i vassprøvane (n=26). Grønfargen syner kva grunnstoff som vart rensa (R) og for kva grunnstoff det oppstod utlekk (U). Rosa farge syner at det ikkje var mogleg å trekke konklusjon.

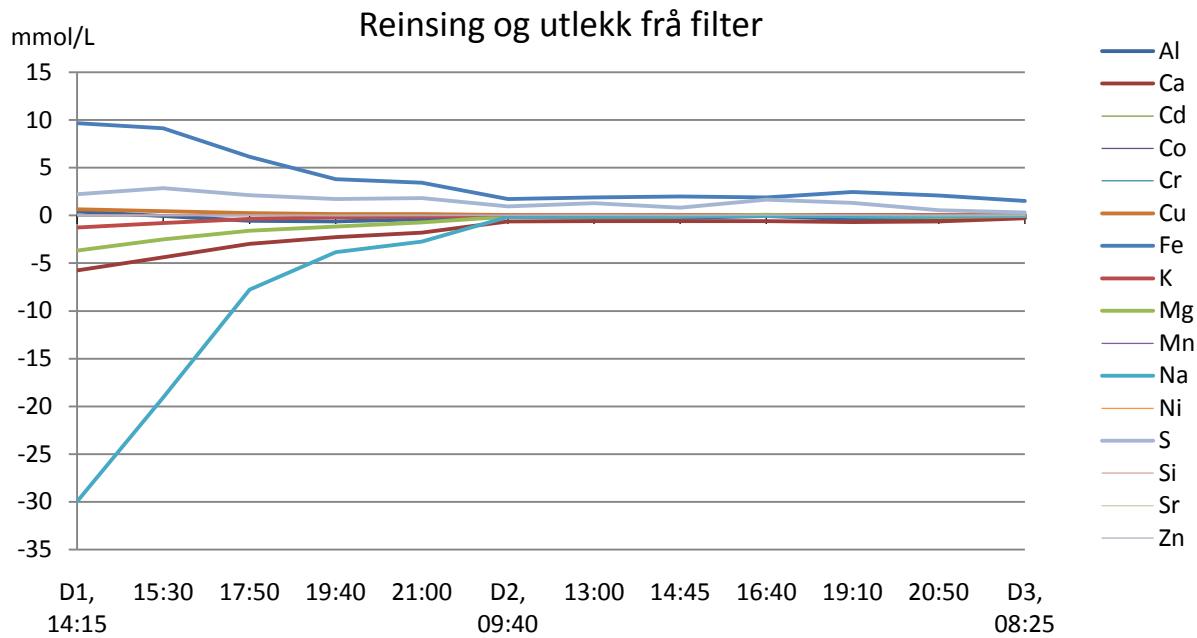
	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Sr	Zn
R														X		
U														X		

Tabell 4-7. Alle analyserte (ICP-OES) grunnstoff i bruk (n=21) og ubrukt sorbent (n=17). Grønfargen syner kva grunnstoff som vart rensa (R) og for kva grunnstoff det oppstod utlekk (U). Rosa farge syner at det ikkje var mogleg å trekke konklusjon. Det vart ikkje analysert for Cd.

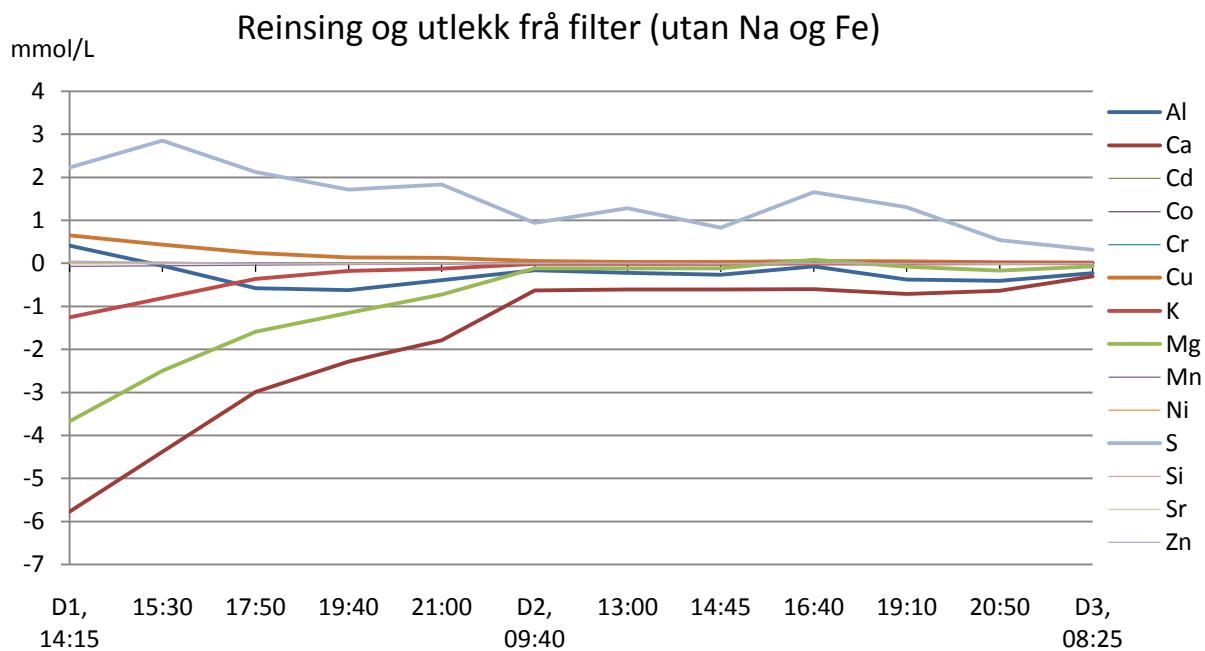
	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Sr	Zn
R	X		X											X		
U	X		X											X		

Tabell 4-8. Analyserte (ICP-MS) grunnstoff i bruk og ubrukt sorbent. Berre Cd, Mn og Zn syntet betydeleg forskjell mellom bruk og ubrukt torv av målte grunnstoff. Rosa farge syner at det ikkje var mogleg å trekke konklusjon. Dei resterande grunnstoffa vart ikkje bestemt på ICP-MS.

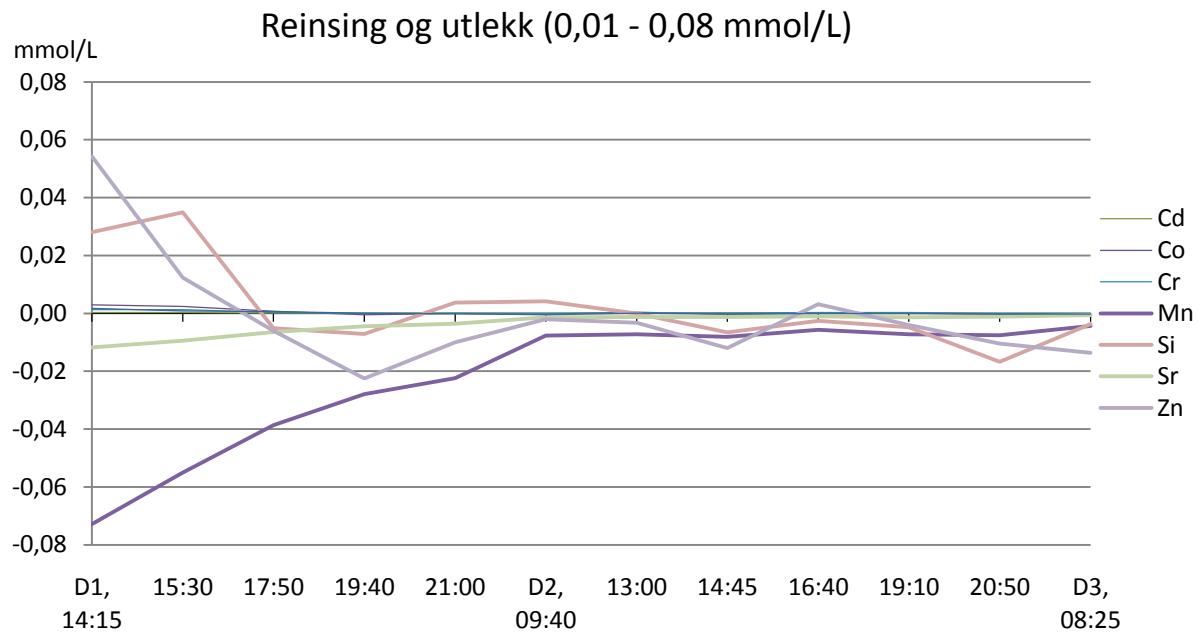
	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Sr	Zn
R	X	X				X	X	X	X		X		X	X		
U	X	X				X	X	X	X		X		X	X		



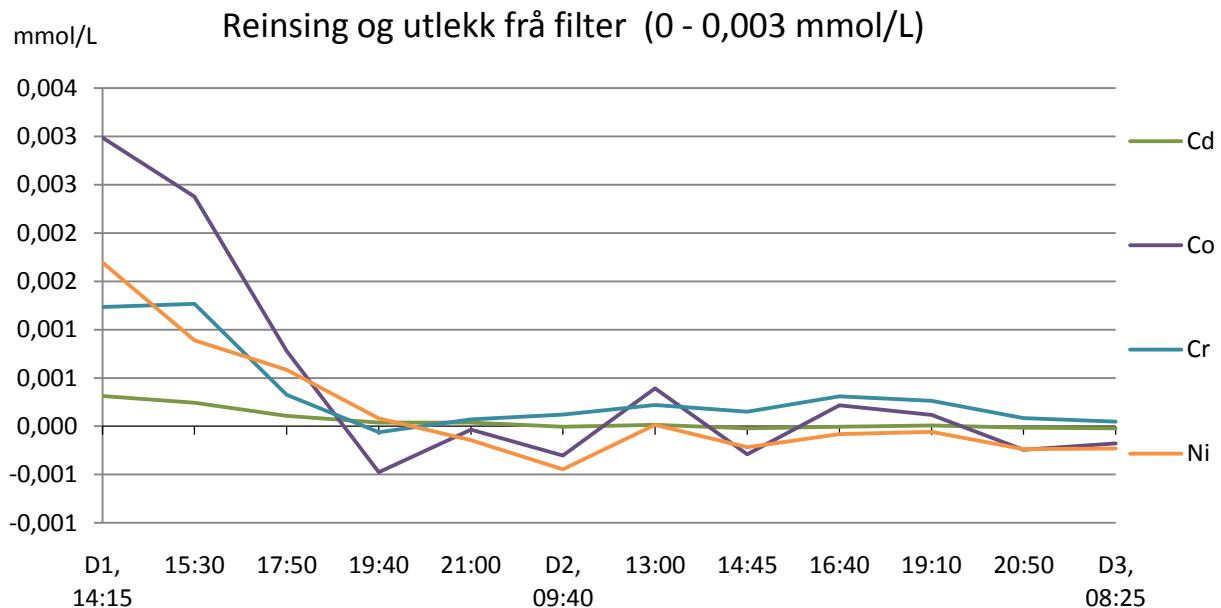
Figur 4-8. Reinsing (over 0) og utlekk (under 0) av alle målte grunnstoff i vassprøvane i mmol/L. (n=22). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009.



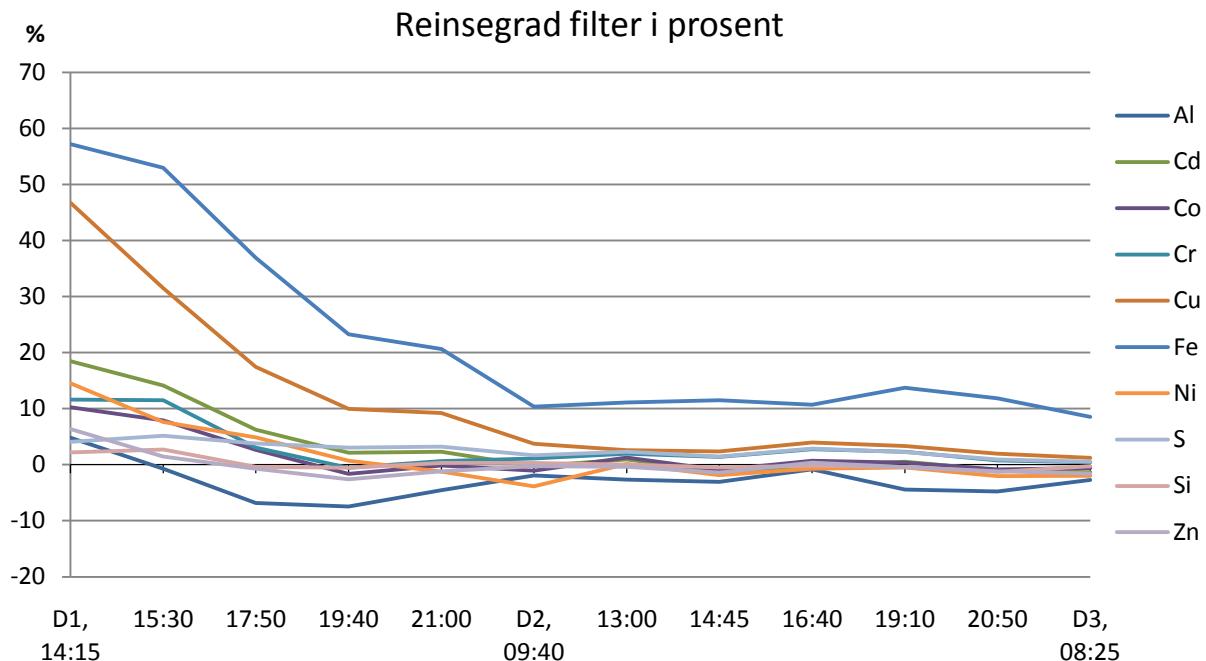
Figur 4-9. Tilsvarende Figur 4-8 utan Na og Fe for å tydeleggjøre grunnstoff med lågere reinseffekt og utlekk (mmol/L) (n=22). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009.



Figur 4-10. Tilsvarende Figur 4-8 og 4-9, men med færre grunnstoff for å tydeleggjøre dei med reinseffekt og utlekk mellom 0,01 og 0,08 mmol/L (på begge sider av 0) (n=22). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009.



Figur 4-11. Tilsvarende Figur 4-8, 4-9 og 4-10, men med færre grunnstoff for å tydeleggjøre dei med reinseffekt og utlekk mellom 0 og 0,003 mmol/L (på begge sider av 0) (n=22). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009.

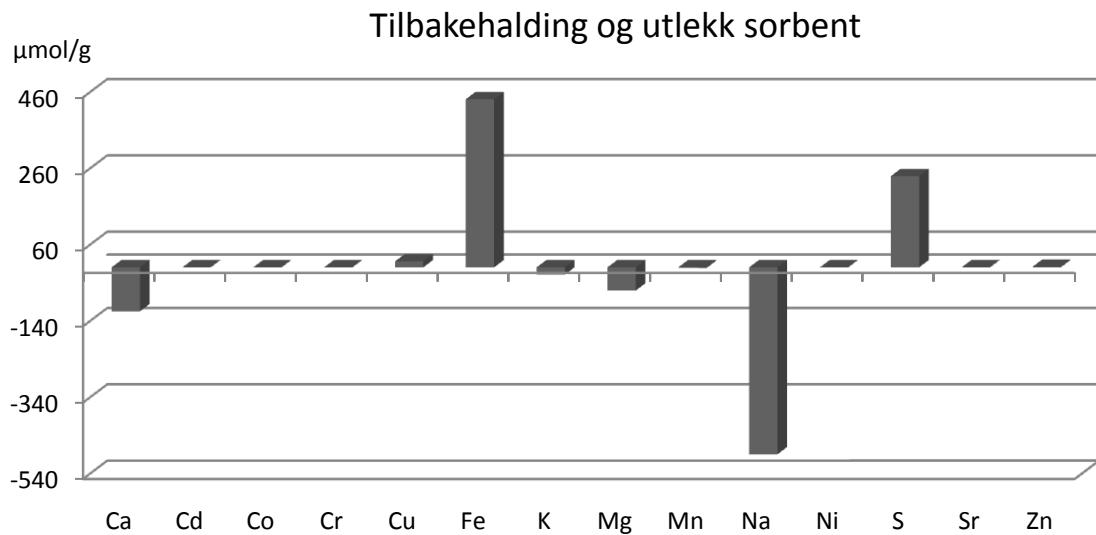


Figur 4-12. Prosent reinsegrad for alle målte (n=22) grunnstoff i vassprøvane som syntre reising. (Grunnstoff som lak frå filteret er ikkje med). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009.

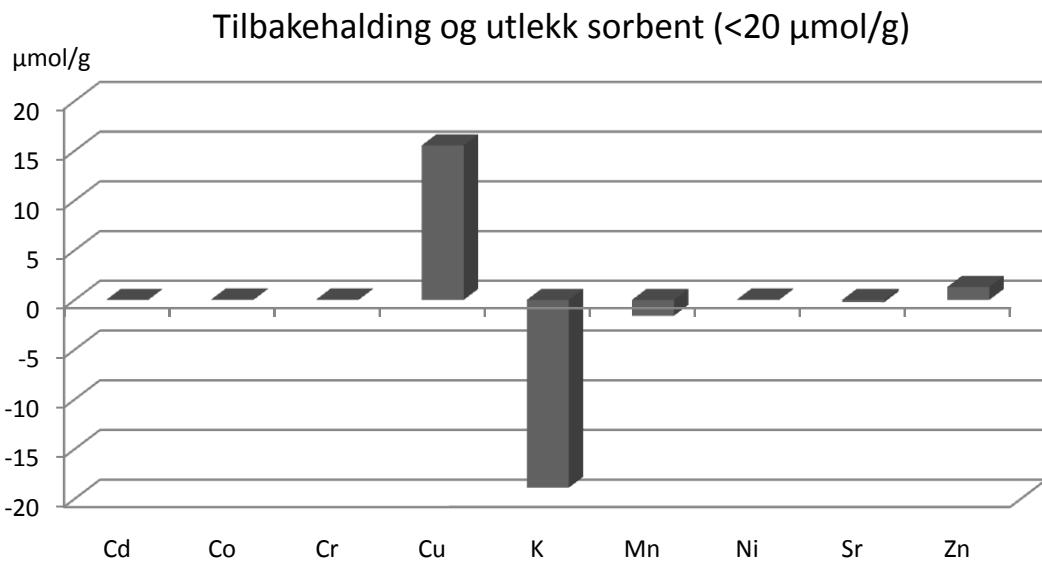
Alle metall som vart analysert i brukte og ubrukte sorbenter med ICP-OES der konklusjon om tilbakehalting eller utelekk i sorbenter kunne trekkjast (Tabell 4-3 og 4-7), er framstilt i Figur 4-13, 4-14 og 4-15. Figurane syner den same rekjkjefølgja i grad av binding til sorbenter som for vassprøvane: Fe > S > Cu > Zn > Co ≈ Ni ≈ Cr > Cd. Det vart halde tilbake 440 µmol/g Fe og 15 µmol/g kopar. Grad av utelekk frå filter vart òg bekrefta av resultat frå analyse av sorbentprøvar.

Figur 4-16 syner at ubrukt sorbent opphavleg inneheldt meir jern enn det som totalt vart tilbakehalde av kopar.

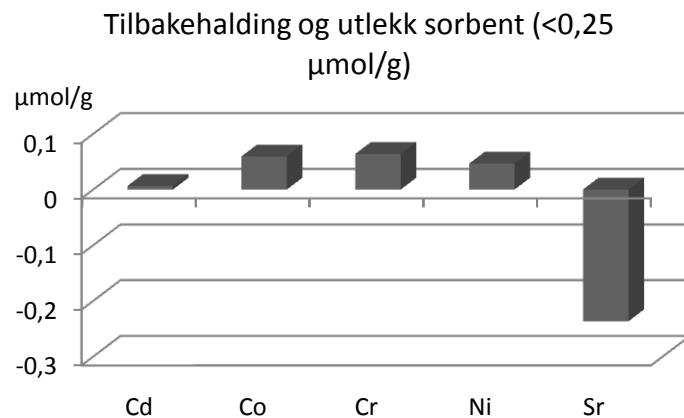
Prøvar av brukte filtermateriale frå kvart av dei tre kammera vart analysert separat for å finne eventuelle forskjellar i tilbakehalting av Cu mellom dei. Figur 4-17 syner ingen signifikant forskjell i koparinnehald mellom kvart kammer. Fordelinga av metallet i toppkammeret er mindre homogen enn dei to andre, antakeleg grunna at det vart teke ut minst materiale frå dette kammeret (Tabell 3-3). I tillegg vart perforeringane i platene tetta igjen over tid (Figur 4-23) slik at vatn ikkje har blitt fordelt i kammera.



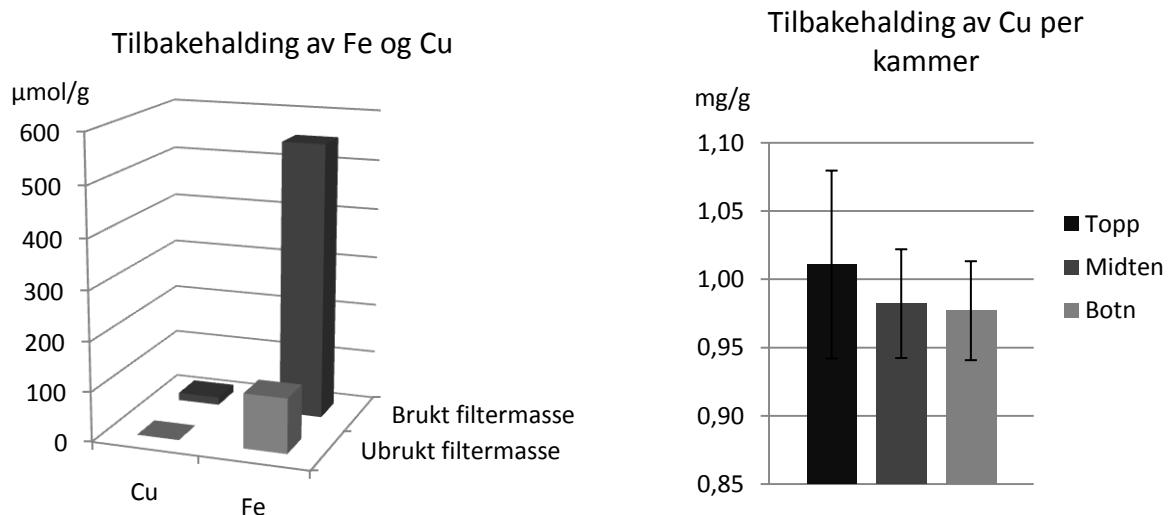
Figur 4-13. Alle målte metall i sorbent (ICP-OES) (bortsett frå Al og Si, sjå Tabell 4-3 og 4-7) Basert på gjennomsnitt av brukte (n=21) og ubrukte (n=17) sorbent.



Figur 4-14. Tilsvarande 4-13, men med færre grunnstoff for å tydeleggjøre dei med reinseffekt og utlekk < 20 $\mu\text{mol/g}$ (på begge sider av 0).



Figur 4-15. Tilsvarande 4-13 og 4-14, men med færre grunnstoff for å tydeleggjøre dei med reinseffekt og utlekk $< 0,25 \mu\text{mol/g}$ (på begge sider av 0).



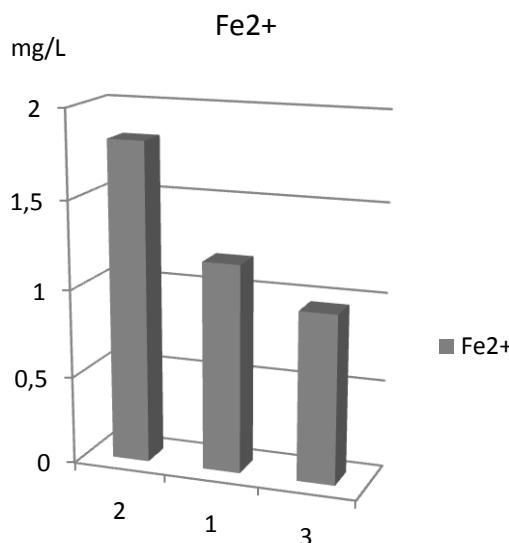
Figur 4-16. Samanlikning mellom konsentrasjon av Cu og Fe i brukte og ubrukte filtermasse syner stor forskjell i både tilbakehaldning og opphavleg konsentrasjon i sorbent.

Figur 4-17. Gjennomsnittleg innhold av Cu i torv fordelt på kammer (n=7).

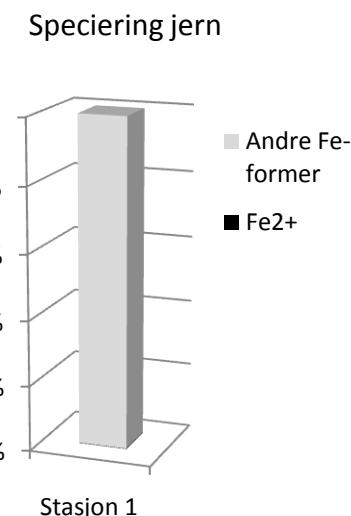
4.9 Størrelsesfraksjonering og speciering av jern

Det vart utført *in situ* specieringsanalyse med spektrofotometer for å bestemme konsentrasjon av Fe^{2+} i bekken. Analysane vart gjort ved stasjon 1, 2 og 3 i Figur 3-9. Resultata (Figur 4-18) syner at konsentrasjon av toverdig jern vart redusert dess lenger nedover bekken analysen vart utført. Det vart òg teke totalprøve frå bekken for å rekne ut kor stor del av jernkonsentrasjonen som førelåg som andre former for jern enn Fe^{2+} , men desse prøvane vart ved ein feil kasta av ein utanforståande før analyse vart utført. Difor vart gjennomsnitt av jernkonsentrasjon i totalprøvane ($n=26$) som vart henta to veker tidlegare (Vedlegg 1, Tabell 3) brukt til det. Dei inneholdt gjennomsnittleg 956 mg Fe per liter, medan det vart påvist berre 1,2 mg Fe^{2+} per liter ved innløp til forsøksbrønnen (nr 1 i Figur 4-18).

Analyse av filtrerte vassprøvar frå bekken viste ein svært liten del av fraksjon 1) (Figur 4-20) av dei målte grunnstoffa; berre av Cu og S, og berre første dag av forsøket. Det var bevegelse i vatnet der prøvane vart tekne og utfelt Cu og S kan ha virvla opp. I utløpsprøvar av filteret vart det analysert Cu, Fe og S i fraksjon 1) og det var høgast konsentrasjon av Fe. Dette minka utover i forsøket (Figur 4-21).

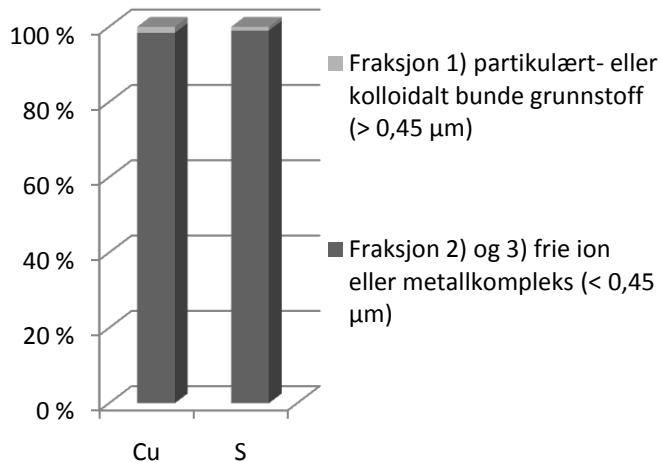


Figur 4-18. Resultat av *in situ* speciering med spektrofotometer. Plassering av stasjonane er framstilt i Figur 3-9 og figuren syner reduksjon av Fe^{2+} dess lenger nedover i bekken analyse vart utført.



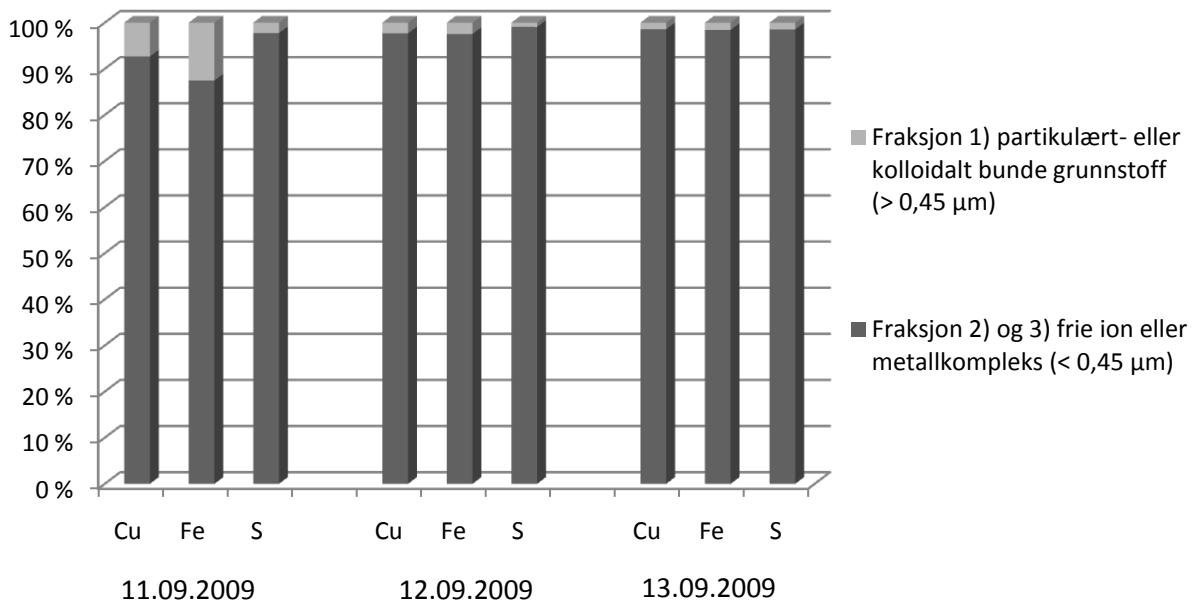
Figur 4-19. Prosentvis fordeling mellom Fe^{2+} og andre former for jern ved stasjon 1 (Figur 3-9). Bestemt toverdig jern er samanlikna med gjennomsnitt av alle utløpsprøvar ($n=26$) som vart teke på eit anna tidspunkt (Vedlegg 1, Tabell 3). Fe^{2+} utgjer ein ubetydeleg del av totalfraksjonen.

Filtrering vassprøvar Innløp 11.09.2009



Figur 4-20. Resultat av filtrerte vassprøvar ($n=2$) frå innløp synte minimal del partikkelbunde grunnstoff. Det var berre funne ein liten del i fraksjonen første dag og berre av Cu og S. Dei resterande hadde overlappande SD (Tabell 4-4).

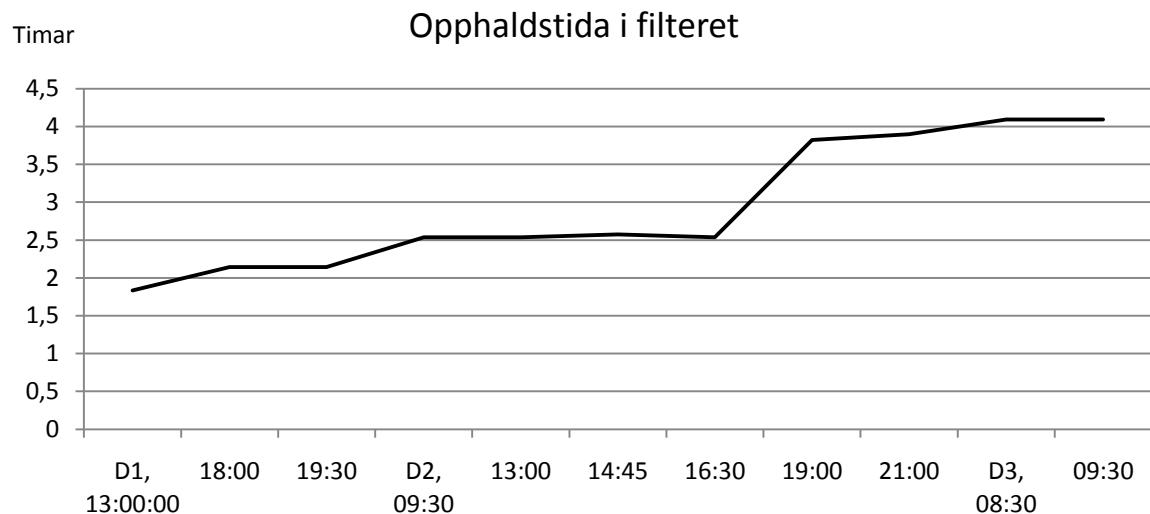
Filtrering vassprøvar utløp



Figur 4-21. Berre utløpsprøvane ($n=2$) inneholdt ein liten fraksjon av partikulært eller kolloidalt bunde grunnstoff (av dei analyserte) heile perioden og berre av Cu, Fe og S. Dei resterande hadde overlappande SD (Tabell 4-4).

4.10 Opphaldstid i filter

I tillegg til at reinseffekten vart redusert i løpet av prøveperioden vart straumen av vatn gjennom filteret seinka over tid (Figur 4-22). Det vart ikke gjort noko justering av vassmengda inn i brønnen i løpet av perioden. Figur 4-23 syner at torva har tetta igjen hola i platene og redusert vassgjennomstrøyminga i filterbrønnen. Gjennomstrøyminga i filter var mellom 0,8 og 1,8 L/min.



Figur 4-22. Opphaldstida i filteret auka utover i prøveperioden. D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009.



Figur 4-23. Bilete av skiljeplatene mellom kammera ved ferdig forsøk der 1) er plata i underkant av det nedste fylte kammeret, 2) plata mellom nedste og midtre kammer og 3) var plassert mellom midtre- og toppkammer. Perforeringane vart i stor grad tetta igjen av filtermassen.

4.11 Mikrobølgjepyrolyse

Mikrobølgjepyrolyse resulterte i ein oskerest (Tabell 4-10 og Figur 4-24) og ein væskefraksjon (Tabell 4-9). Filtermaterialet vart vege før og etter mikrobølgjepyrolyse og vekttapet var om lag 38 % (Tabell 4-10). Ved å analysere metallkonsentrasjonar i brukte og pyrolyserte materiale ser ein ei oppkonsentrering av metall i oskeresten (Figur 4-24). Tabell 4-9 syner gjennomsnittleg metallinnhald (n=12) i oljefraksjonen frå pyrolyseringa. Det er eit svært lavt metallinnhald i olja og halvparten av stoffa har lågare konsentrasjonar enn LOQ.

Tabell 4-9. Tørrvekt i gram av sorbent før og etter pyrolysing og prosent vekttap. Tre uttak vart pyrolysert; eitt frå kvart kammer i filterbrønnen.

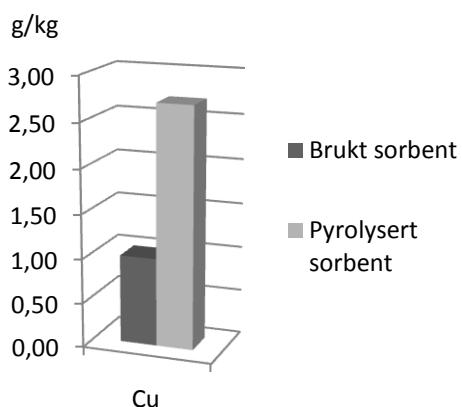
Kammer	Før	Etter	Prosent vekttap
Topp	378	143	38
Midten	406	153	38
Botn	430	160	37
Gjennomsnitt	405	152	38

Tabell 4-10. Gjennomsnittskonsentrasjonar (n=12) av metall i oljefraksjon (mg/L).

Grunnstoff	mg/L
Al	0,02
Ca	0,09
Cd	0,002
Co	<0,002
Cr	<0,002
Cu	<0,002
Fe	0,01
K	<0,03
Mg	<0,003
Mn	<0,0005
Na	0,4
Ni	<0,003
S	100
Si	<0,2
Sr	0,00009
Zn	0,01

* LOQ = SD av blank-prøvar x 10

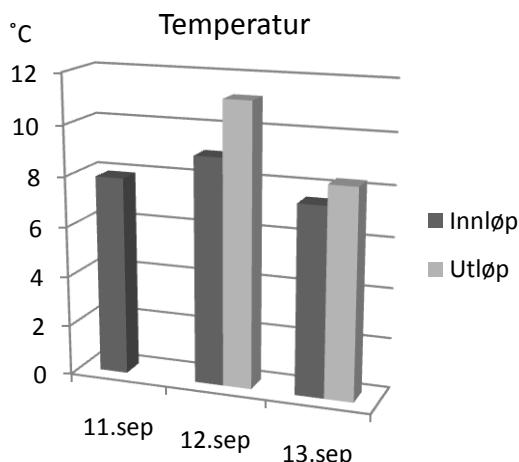
Oppkonsentrering ved pyrolyse



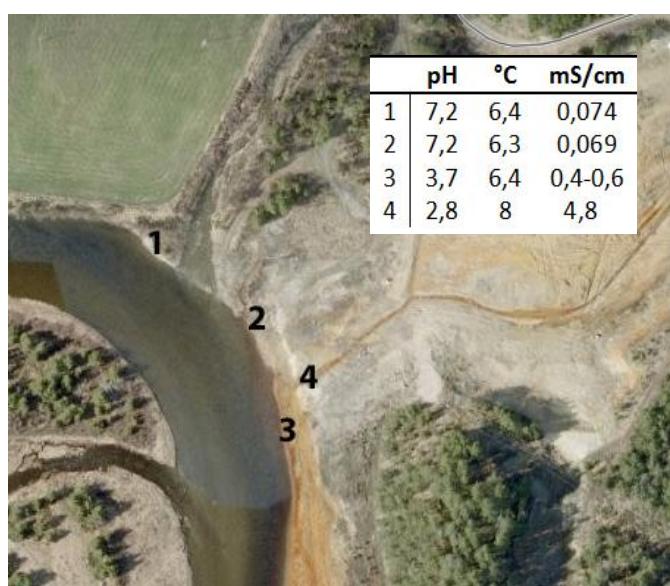
Figur 4-24. Koparkonsentrasjon analysert i brukte og pyrolyserte sorbent (n=21) syner oppkonsentrering av metall.

4.12 Temperatur, leiingsevne og pH

Temperatur vart målt dagleg med begge elektrodar i det kombinerte måleinstrumentet (pH/konduktivitet, Tabell 3-1) og vatnet i både inn- og utløp låg mellom 7,5 og 9 °C heile perioden (Figur 4-25). Ei måling frå utløpet avveik frå dette med 10,8 °C og var den einaste målinga gjort midt på dagen (13:00) frå utløp. Temperatur vart målt med det kombinerte pH/konduktivitetsinstrumentet (Tabell 3-1) med begge elektrodar. Elektroden for pH bestemte temperatur som var 0,1-0,9 grader lågare enn elektroden for konduktivitet og sistnemnde er opphavet til resultata i Figur 4-25 og 4-26. Leiingsevna vart målt til 5,2 mS/cm både før og etter vatnet passerte sorbenten ved alle målingar, bortsett frå ved utløpet siste dag, då den var 5,3 mS/cm. pH var 2,7-2,8 i både inn- og utløp heile perioden og det var ingen forskjell mellom inn- og utløp ved kvar enkelt måling. I Figur 4-26 kan ein sjå forskjell i konduktivitet og pH mellom prøvebekken og elva der AMD vart fortynna. Det vart observert kraftig brunfarge på sjølve vatnet, men lite utfelt slam i bekken. Rundt utløp til elva var det derimot mykje brunt slam.



Figur 4-25. Temperatur vart ikkje målt i utløp 1. dag (Vedlegg 1, Tabell 3). Temperatur 11. og 12. september er teke midt på dagen (13:00), medan måling 13.september er gjort om morgonen (08:30).



Figur 4-26. pH, temperatur (°C) og konduktivitet (mS/cm) vart målt i elva Folla (1-3) og nedst i bekken (4) i tillegg til målingane ved prøvestasjonen. Tabellen i figuren gir resultata.

5) Diskusjon

5.1 Produksjon av sorbent

Dyrkingsmetoden var ei blanding av dei tre kultiveringsmetodane Lee og Shen (2004) skildrar. Batch-kultur vart nytta, men då ein starta med eit svært lite volum, vart råd frå Aarø (2009) om gradvis tilføring av vatn følgd. I tillegg vart alge frå dei forskjellige flaskene og kara blanda frå tid til annan for å tilføre friske alge og metoden kan difor minne om kontinuerleg kultur. Ved å ”fange” algane på den granulerte torva nytta ein element frå ”immobilisert” dyrking.

Celleteljinga vart initiert på grunn av fleire episodar av plutseleg celledød, registrert i form av fargeendring og samling av daude alge på botnen av tankane. Algane vart dyrka med same metode som Lourie et al. (2009) nytta for sine laboratorieforsøk. Det var først når dei store tankane vart teke i bruk at store fluktuasjonar i algetal oppstod. Storskala produksjon førte til tilsetting av store volum av saltvatn, ferskvatn, NaOH og næringsmedium. Dette har antakeleg ført til for store og plutselege endringar i vekstmiljø for algane. For høg temperatur kan òg vere ei orsak til slike tilfelle. 25. august vart det brått ein reduksjon på 70% (Figur 4-1) og i Figur 4-2 kan ein sjå at lufttemperaturen var oppe i 27,9 grader denne dagen. Ved å sjå på eit anna tilfelle av algedød som berre oppstod i ein av tankane (tank 1, 27.-31.08, Figur 4-1), medan det er god vekst i den andre, ser ein derimot at forskjellen må ligge i vekstfaktorar i sjølve tanken. Ein kan ikkje seie sikkert kva temperatur det var i vatnet fordi datalog av vasstemperatur ikkje vart lasta ned. Vasstemperaturen var uansett lågare enn optimal temperatur for algevekst på 20-30 °C (Sandnes et al. 2005a).

Likevel vil mykje vatn fordampe ved så høge temperaturar og føre til auka salinitet som kan ha utsett algane for osmotisk stress (Vonshak & Torzillo 2004). Dette vart etter kvart korrigert ved å tilsetje meir ferskvatn enn saltvatn, men salinitet vart ikkje målt undervegs i dyrkinga. Vatn iblanda næringsmedium og NaOH vart tilsett bøttevis og sjølv om erfaringa viste at algane ikkje tok skade av å blande inn ferskvatn for å spare på saltvatnet (Lourie 2009), kan det hende at så store volum som vart tilsett om gongen har hatt negativ effekt. Grobbelaar (2004) poengterer at overkompensering for avgrensande næringsfaktorar ikkje er løysinga. Det var vanskeleg å halde pH høg nok i dei store tankane då den vart påverka av produksjon i tillegg til likevekt med lufta og tilsetting av vatn. Buffer (kaliumkarbonat) vart tilsett kort tid før dyrkinga vart avslutta og surleik var stabil rundt pH 8 dei siste dagane. Då stikkprøvar med lakkuspapir i staden for kontinuerleg logging vart nytta for å bestemme pH, vil det vere vanskeleg å seie noko sikkert om effekten av surleik på algane. pH kan heller ikkje vere einaste orsak til algedød då buffer vart tilsett før perioden som er vist i Figur 4-1 oppstod. Sandnes et al. (2005b) understrekar viktigheita av å overvake dei forskjellege vekstfaktorane for å kunne ta avgjersler angåande vekstvilkåra frå time til time.

Ved slutten av dyrkinga viste celleteljing ustabile forhold i tank 2 (Figur 4-1). På grunn av tidspress ville ein ikkje risikere eit nytt fall i algetal og torva vart tilsett. Fargen på mediet var kraftig grøn og ein antok at tettleiken var høg nok for å få dekka torva med alge sjølv om logfase ikkje vart nådd. I tank 1 vart logfase gjenoppnådd og torva vart tilsett då fargen var så kraftig grøn at ein ville unngå at lystilgangen skulle bli avgrensande faktor på grunn av algetettleiken (Lee & Shen 2004).

Kontrolleringa av pH hadde antakeleg vore lettare dersom ein hadde nytta tilførsla av CO₂ meir aktivt til denne reguleringa slik Grobbelaar foreslår (2004) og ein hadde unngått tilføring av NaOH bøttevis. Produksjon av sorbent tok nesten ein månad frå eit lite volum (500 mL), men med profesjonell algedyrking ville denne tida vore korta drastisk ned. Røreverket fungerte godt (Figur 3-6 og 3-7), men ved bruk av sylinderiske tankar ville ein unngått at torv stoppa opp i hjørna. Buret rundt tanken var likevel svært praktisk til å henge filterdukane i ved avsiling. Denne delen av produksjonen var effektiv og ved tilgang til ferdig dyrka alge ville produksjon av sorbent teke i underkant av ei veke.

Lourie (2009) hevda at granulert torv ikkje mista oppsugingsevne etter tørking, og i forsøket med bark fann ein at lufttørking var den beste tørkemåten (Lourie et al. 2009). På grunn av tidspress var det ikkje mogleg å lufttørke så store mengder sorbent i dette forsøket. Store klumper vart knust før tørking, men då feltforsøket var over, kunne ein sjå at granular var tørre i kjernen ved å opne nokre av dei. Då den granulerete torva i utgangspunktet vert produsert for å reinse olje, er den termisk handsama slik at overflata vert hydrofob (Axon Miljøteknik AB 2010; Berggrund 2009). Dersom torva ikkje hadde vore produsert på denne måten ville kanskje vatn; både algemedium og AMD, lettare trenge inn på innsida av granulane og på den måten auka overflata til sorbenton drastisk. På den andre sida har algane eit svært høgt innhald av feittsyrer (Krienitz & Wirth 2006) og det kan difor hende at den hydrofobe overflata gjer det lettare for algane å feste seg til torva.

5.2 Størrelsesfraksjonering av vassprøvar og vurdering av Pourbaixdiagram

Figur 4-20 syner at det fins ein minimal del partikulært eller kolloidal bunde grunnstoff i berre ein av parallellelane og tilnærma 100 prosent av grunnstoffa fins som ion eller metallkompleks < 0,45 µm. I starten av forsøket fanst det ein del partikulært eller kolloidal bunde jern og kopar i utløpet (Figur 4-21), noko som kan forklaraast med at lause partiklar i filteret vart spylt ut i starten. Jern og kopar som var bunde til partiklane kan ha vore i sorbenton frå før (Figur 4-16) eller blitt bunde frå bekkevatnet i starten av forsøket. Vasspumpa kan òg ha drege inn partiklar til filteret.

Figur 2-2 syner at i eit Pourbaixdiagram vert AMD plassert saman med elv og innsjø ved øvste stabilitetsgrense, noko som føreset tilgang på oksygen. Skilnaden mellom dei to vasstypane er pH som for AMD ligg mellom 2 og 4, noko som stemmer overeins med målingar utført i denne studien (pH 2,7-2,8). Då prøvevatnet i Folldal er ein open bekk, kan ein difor stadfeste at den kan plasserast innafor deira

markering av *acid mine waters* (AMD). Ved å samanlikne Figur 2-2 med dei tre påfølgande figurane ser ein at kopar førekjem som frie ion (Cu^{2+}). I følgje Figur 2-4 vil Fe førekommme som Fe^{2+} , Fe^{3+} eller $FeOH^{2+}$, medan Figur 2-5 indikerer at det meste av jern vil felle ut som jernoksid (Fe_2O_3). Det vert òg hevda at ved pH høgare enn 2,3 får ein utfelling av $FeOH_3$ og jarositt (Akcil & Koldas 2006). Då det vart observert kraftig brunfarge på prøvevatnet, men utan noko særleg jernslam slik Lottermoser (2003) beskriv, vert teorien om at jern hovudsakleg fins på ioneform (Fe^{2+} , Fe^{3+} eller $FeOH^{2+}$) styrka. Ved utløp til Folla kunne ein derimot sjå at mykje jern vart utfelt på grunn av heva pH (Figur 4-26) kombinert med oksiderande forhold (Figur 2-4 og 2-5). Det er ikkje framstilt fleire stabilitetsdiagram her, men ved å studere slike er det ikkje funne indikasjonar på utfelling av andre metall i AMD ved så låg pH som i prøvevatnet (Pourbaix 1974; Takeno 2005). I enkle system med få grunnstoff i tillegg til H og O er dei fleste av dei målte grunnstoffa framstilt som frie ion ved lågare pH enn 3. Unnataka er S og Si som fins som høvesvis SO_4^{2-} og fast stoff (silikat) (Pourbaix 1974; Takeno 2005). Som nemnd i første kapittel vert diagramma mykje meir komplisert når ein kombinerer fleire grunnstoff fordi dei reagerer med kvarandre. I tillegg er diagramma utrekna med standardføresetnadane medan det i bekken var om lag 8 °C (Figur 4-25). Figur 2-5 inneheld heller ikkje alle grunnstoff ein finn i AMD, men gir eit inntrykk av at kombinasjon av fleire grunnstoff ikkje endrar specieringa i stor grad ved så låg pH som ein finn i prøvevatnet. Dette gjeld sjølv om metalla er kombinert i løysing med 0,1 molal svovel (Figur 2-5). Prøvevatnet inneheldt noko meir svovel (~0,6 molal), men diagramma gir ingen indikasjon på at svovelkonsentrasjonen skal ha betyding for ioneformene utover å halde løysinga sur med sulfat og på den måten løyse ut enda meir metall (Lottermoser 2003).

Partikulært bunde grunnstoff utgjorde ein ubetydeleg del av totalfraksjonane (Figur 4-20) og i kombinasjon med ei teoretisk grunngjeving, samt visuelle observasjonar frå lokaliteten, stadfestar dette at alle dei målte grunnstoffa i all hovudsak førekom som ion eller metallkompleks $<0,45 \mu m$. Vidare gir Pourbaixdiagram ein sterk indikasjon på at dei fleste grunnstoff finns som frie ion (Pourbaix 1974), ei tilstandsform som gjer metalla svært biotilgjengelege (Stumm & Morgan 1996).

5.3 Filteret

5.3.1 Reinsing av kopar

Lourie et al. (2009) og Lourie & Gjengedal (2005a) nyttar ei multimetalløysing utan Fe (Tabell 2-3) og forsøka synte høvesvis 75 % og nesten 100 % reinsing av kopar frå løysing med 30 mg/L Cu sjølv med høgt innhald av Ca (100 mg/L). Prøvevatnet inneheldt 90 mg/L Cu (Figur 4-5) og låg nærmast metalløysinga med 30 mg/L Cu (Tabell 2-3) (Lourie & Gjengedal 2005a). Likevel er det mest realistisk å samanlikne med den høgkonsentrerte løysinga (Tabell 2-3) på grunn av den høge konsentrasjonen av andre metall i bekken (Figur 4-5). I starten av forsøket i Folldal oppnådde ein ei reinsing på 47 % (Figur 4-6), men dette kan ikkje direkte samanliknast med resultatet på 55 % frå høgkonsentrasjonsløysinga (300mg/L Cu) i Lourie & Gjengedal (2005a). Dette av di dei utførte eit batchforsøk, medan forsøket i

Folldal var basert på gjennomstrøyming (Lourie & Gjengedal 2005a). Reinseffekten i denne studien minka fort og filtreringskapasiteten for Cu vart metta i løpet av første dag (Figur 4-6).

5.3.2 Bindingsmekanismar

Figur 4-6 syner at det var meir Cu i innløp enn utløp og metallet vart reinsa frå vatnet, medan Figur 4-7 syner eit motsatt mønster; Ca vart utvaska. Dette indikerer ei ionebytting og Tabell 4-6, 4-7 og 4-8 gir ein oversikt over kva grunnstoff som vart absorbert og kva som lak frå filteret. Gavrilescu (2004) oppsummerer biosorpsjon som hovudsakleg å bestå av ionebytte, men òg å inkludere chelatering, adsorpsjon og diffusjon. Ved å summere alle grunnstoff høvesvis over og under null i Figur 4-13 var det berre 10 $\mu\text{mol/g}$ meir som vart reinsa enn det som lek, noko som tyder på ionebytting. Då homogenitet i konsentrasjonane av Al og Si ikkje var tilfredsstillande, inkluderer ikkje figuren desse og det er heller ikkje analysert for alle grunnstoff i vassprøvane. I tillegg vil forskjell i lading mellom utekkande og reinsa grunnstoff, gjere at bildet ikkje vert komplett ved å summere grunnstoff på pluss- og minussida av Figur 4-13. Dette gjeld særskilt for det monovalente ionet Na^+ fordi det var mest natrium som vart bytta ut av filteret. På grunn av valens har det lågare affinitet til sorbenten enn løyste metall (Stumm & Morgan 1996) då dei hovudsakleg fins som to- eller treverdige ion i AMD (Pourbaix 1974).

Grunnstoffa som vart halde tilbake i filteret ved analyse av sorbent var dei same som vassprøvane syntre reining av (Tabell 4-6, 4-7 og 4-8). Difor verka dei einskilde prøvetypane som ei stadfesting på kvarandre. Nokre grunnstoff vart bestemt med både ICP-OES og -MS og Tabell 4-8 syner at dei det gjeld, gav bekreftande resultat mellom analysemетодane. Fleire grunnstoff vart bestemt med ICP-MS og ein ser at enda fleire grunnstoff lek frå filteret enn det Tabell 4-6, 4-7 og 4-8 syner (Tabell 4-5).

5.3.3 Konkurranse mellom ion

Schiewer og Wong (2000) framset at kopar bind kovalent og vil difor ikkje bli utkonkurrert av Na^+ og Ca^{2+} , medan Niyogi & Wood (2004) beskriv viktigheita av å ta omsyn til hardleik på vatn (Mg^{2+} og Ca^{2+}) når ein vurderer binding til ein ligand. Lourie et al. (2009) tok ikkje omsyn til Mg^{2+} då det er meir Ca^{2+} enn Mg^{2+} i vatn og Strømseng et al. (2008) har ikkje kommentert hardleiken. Ved låge metallkonsentrasjonar såg Lourie et al. (2009) ein nedgang i binding av kopar til sorbenten av bark og alge medan effekten av hardleik på Cu ikkje var å sjå ved bruk av algeaktivert granulert torv (Lourie & Gjengedal 2011). I bekken i Folldal fanst det meir Ca enn den høgaste konsentrasjonen i laboratorieforsøka (Lourie & Gjengedal 2005a; Lourie et al. 2009) (Tabell 2-3 og Figur 4-5) og enda høgare konsentrasjon av Mg enn av Ca (Figur 4-5). Då det er vist at effekten av Ca var synleg i forsøk med algefanga bark, men ikkje ved bruk av granulert torv med alge, kan ein anta at bindinga av Cu til sorbenten ikkje vart påverka negativt av Ca i denne studien (Lourie et al. 2009; Lourie & Gjengedal 2011).

Lydersen et al. (2002) fann at Cu^{2+} har mykje høgare affinitet til ein ligand enn Ca^{2+} og då noko må bytast ut med metalliona, er det positivt med Ca^{2+} og andre salt med lågare affinitet opprinneleg tilstades i sorbenten. Figur 4-13 syner at det er mykje Ca i sorbenten før bruk, men det fins mest Na (11 mg/g, Tabell 4-3) og på grunn av valens er det som nemnd høgast konsentrasjon av Na blant utelekkande grunnstoff (Figur 4-13) (Stumm & Morgan 1996). Då det vart nytta sjøvatn til produksjon av filtermaterialet kjem antakeleg mykje av salta derfrå. Ein fann lågare konsentrasjonar av Ca, Na, K, Mg, Mn og Sr i brukte materiale enn i ubrukt medan Cu vart reinsa (Figur 4-13, 4-14 og 4-15) og kan difor konkludere med at desse grunnstoffa ikkje kunne konkurrere med Cu. Dette samanfell med Lydersen et al. (2002) og Schiewer & Wong (2000).

Lourie & Gjengedal (2010) utførte eit forsøk for å bestemme rekjkjefølgje i affinitet til sorbent med Pb, Cu, Ni, Cd, Co og Zn med like konsentrasjonar (0,5 mM). Dei synte at rekjkjefølgja varierer med type sorbent for grunnstoffa med lågast affinitet (Zn, Co, Cd). Dei viste òg at rekjkjefølgja fråveik noko frå det teoretiske utgangspunktet for Zn, Co, Cd og Ni (Lourie & Gjengedal 2010; Lydersen et al. 2002). Forskjellen mellom affinitetsrekjkjefølgjene og rekjkjefølgja i bindingsgrad i denne studien, gjeld dei same fire grunnstoffa. Eit affinitetsforsøk kan likevel ikkje samanliknast med prøvevatnet og det er tydeleg at konsentrasjon er avgjerande faktor for rekjkjefølgja i bindingsgrad til sorbenten av dei nemnde grunnstoffa (Figur 4-5, 4-11, 4-12 og, 4-14 og 4-15). Kopar bind uansett sterkare til ein ligand enn Zn, Co, Cd og Ni (Figur 4-8, 4-12 og 4-13) (Lourie & Gjengedal 2011; Lydersen et al. 2002; Schiewer & Wong 2000).

Det er svært høge konsentrasjonar av jern i bekken i forhold til kopar (Figur 4-5) og det vart bunde mykje meir jern enn kopar i filteret (Figur 4-8, 4-9 og 4-13). I Figur 4-8 kan ein sjå at jern er det einaste metallet som vart reinsa i betydeleg mengde gjennom heile perioden i tillegg til svovel (Figur 4-9). I vedlegg 2 og 3 er alle grunnstoff framstilt kvar for seg med innløps- og utløpskonsentrasjonar gjennom heile prøveperioden. Ved å tolke Pourbaixdiagram ser ein at svovel i AMD fins som anion (SO_4^{2-}) (Pourbaix 1974) og vil difor ikkje utkonkurrere metall som fins som kation (Figur 2-3, 2-4 og 2-5) i ionebytinga. Når det gjeld jern kan ein sjå av Figur 4-18 at dess lenger sør for drensutløpet ein bestemmer speciering, dess mindre toverdig jern er det å finne. Dette er skulda mindre oksygen innblanda i vatnet øvst i bekken enn nedst (Figur 2-4 og 2-5), fordi drensvatnet frå gruveområdet er lukka i røyr på nordsida av RV29 før det kjem inn i bekken. Etter diskusjonen i kapittel 5.2 står ein difor igjen med FeOH^{2+} og Fe^{3+} som dei mest sannsynlege tilstandsformene i prøvevatnet av dei diskuterte og treverdig jern vil utkonkurrere Cu^{2+} på grunn av lading (Stumm & Morgan 1996).

Då forsøka til Lourie et al. (2009; Lourie & Gjengedal 2010) ikkje inkluderte jern i metalløysingane (Tabell 2-3), er det vanskeleg å seie noko om konkurransen mellom FeOH^{2+} og kopar (Cu^{2+}) ved binding til sorbent. Litteratursøk syner at teoretiske framstillingar som regel omtalar tungmetall og inkluderer difor ikkje Fe. Dessutan vart det vist at affinitetsrekjkjefølgja er avhengig av type sorbent (Lourie & Gjengedal 2010). Likevel kan ein rekne med at det ikkje er affiniteten som er overlegen hjå jern, men

konsentrasjonen, fordi prosent av totalkonsentrasjon som vart reinsa av jern berre var ti prosent høgare enn for kopar (Figur 4-12).

Figur 4-16 syner òg at det er jern i sorbenton før bruk som truleg kjem frå naturleg opptak i myra der mosen er henta. Dette er grunna den effektive ionebyttinga som skjer i myr (Økland & Økland 2006); grunnlaget for at *Sphagnum*-mose eignar seg godt som biosorbent.

5.3.4 Utfelling i filteret

Utfelling vert brukt som reinsemetode av AMD (Kværner 1995), men for dei fleste metall fordrar det enten høg pH eller anaerobe forhold, eller begge deler (Pourbaix 1974). pH var like lav i utløp som i innløp heile perioden (2,7-2,8) og då det var om lag 5 cm klaring frå sorbent opp til neste skiljeplate i kvart kammer, var det lagt opp til at reisinga skulle skje aerobt. Det var heller inga sulfidlukt å merke då filterbrønnen vart opna. Noko utfelling slik Figur 2-5 indikerer, kan likevel forklare kvifor jern var det einaste metallet med sorpsjon i betydeleg mengde (10 %) etter at opptak av alle andre metall opphøyrt. Ved reising i våtmark slik Lourie og Gjengedal (Lourie & Gjengedal 2009) har planar om, vil ein få anaerobe forhold nedover i massane dersom det er vassmetting. På denne måten kan ein unngå treverdig jern og i tillegg få utfelling som ein reinsefunksjon (Kværner 1995).

5.3.5 Omdanning til jernfilter

Litteratursøk syner fleire forsøk med jernoksid som medium for opptak av tungmetall og Strømseng et al. (2008) nytta jernbelagt olivin i ei av filterkolonnene. Dei konkluderte med dette filtermediet som det beste av dei undersøkte for opptak av Cu. Med tanke på dei høge jernkonsentrasjonane som bygde seg opp i sorbenton over tid (Figur 4-13), bør ein vurdere om sorbenton kan ha blitt omdanna til eit jernfilter i løpet av prøveperioden (Jensen 2010). Det er vanskeleg å samanlikne med Strømseng et al. (2008) då metallkonsentrasjonane var svært låge samanlikna med denne studien. Jernkonsentrasjon i bekken er ikkje gitt, men eit overvakingsprogram ved Steinsjøen skytefelt vurderer jernkonsentrasjonane som av liten betydning i forhold til dei store mengdene som fins naturleg i jord og berggrunn (Rognerud 2005). Koparkonsentrasjonane var òg mykje lågare ($0,8\text{-}200 \mu\text{g/L}$) enn i bekken i Folldal (Figur 4-5) og pH var høgare inn til filteret ved Steinsjøen (om lag 6) (Strømseng et al. 2008). Pourbaixdiagramma (Figur 2-3, 2-4 og 2-5) fastslår nødvendigheita av høgare pH enn det ein hadde i Folldal (og/eller anaerobe forhold) for å oppnå binding mellom til dømes kopar og jern. Ein kan her konkludere med at jern ikkje har bidreg positivt for binding av tungmetall i sorbenton, men snarare tvert om, utkonkurrert dei (jamfør diskusjon i kapittel 5.3.3).

5.3.6 Opphaldstid i filterbrønn

Då plateperforeringa i filterbrønnen vart tetta igjen av sorbent (Figur 4-23) utover i forsøket og vasstraum ikkje vart justert, auka opphaldstida etter kvart (Figur 4-22). Strømseng et al. (2008) har føresett at filtermediet har 50% porevolum, men dette er ikkje teke omsyn til ved framstilling av Figur 4-22 i denne studien. Ved skytefeltet var opphaldstida mellom 48 og 62 minutt (Strømseng et al. 2008), medan i dette forsøket varierte det mellom to og fire timer (Figur 4-22). I ei fullskala våtmark ville ikkje reinseffekten minka så fort, då det ville blitt dimensjonert etter forholda. Til samanlikning vart det i eit kompostanlegg på 72 000 liter tilført like mykje AMD (0,8 L/min) med samanliknbare metallkonsentrasjonar (Kværner 1995) som det vart tilført filterbrønnen med berre 90 liter sorbent.

5.4 Oppsett og metode

Dersom sorbenten viser seg å ha høg nok reinsekapasitet har Lourie & Gjengedal (2009) planar om å konstruere våtmark med denne sorbenten for reinsing av diffus avrenning frå gruver (AMD). Bruk av filterbrønnen (Figur 3-5) gav rammene for eit mesokosmos, samt at den kunne plasserast ein stad med enkle arbeidsforhold. Av omsyn til kor stor del toverdig jern det var i bekken i forhold til treverdig, burde brønnen vore plassert lenger oppe og så nær utløp frå drenerøyret nord for RV29 som mogleg (litt nord for stasjon 2A i Figur 3-9). Av nemnde praktiske grunnar samt tilgang til elektrisk straum vart ikkje dette gjort. Filterbrønnen gir ei oppstraums filtrering, noko som skulle sørge for ei jamn fordeling av vatnet i heile filtermassen, men tiltetting av plateperforeringa (Figur 4-23) har antakeleg likevel ført til inhomogenitet av koparkonsentrasjon i sorbenten (Figur 4-17).

5.5 Samanlikning med litteratur

Samanlikning med eksisterande litteratur har vist seg vanskeleg då dette forsøket er eit pilotforsøk på ei anaerob våtmark, som vart utført aerobt. Anaerobe våtmarkssystem er hovudsakleg basert på sulfid-reduserande bakteriar og prosessane skjer ved ein høgare pH enn i dette forsøket (Kværner 1995). Mange eksperiment er òg berre gjort i fullskala, som pilotforsøket i Colorado (Kværner 1995). Det er ikkje mogleg å vite om dei gode resultata frå kolonna med soppkompost var grunna fasiliterte forhold for bakteriane som driv sulfidreduksjonen, eller fordi materialet i seg sjølv hadde best reinsekapasitet. Det vart heller ikkje funne tilsvarande pilotforsøk konstruert som forsøket i Folldal bortsett frå Strømseng et al. (2008). Den største og viktigaste forskjellen mellom dette forsøket og sistnemnde er metallkonsentrasjonane og pH. Der var koparkonsentrasjonane berre mellom 0,8 og 200 µg/L mot om lag 90 mg/L i Folldal. Dette vert òg synleggjort av at konduktiviteten ved Steinsjøen var om lag den same som i Folla oppstraums utløpet frå prøvebekken (1 og 2 i Figur 4-26), medan den var opp til 5,3 ved stasjon 1 (Figur 3-9). pH låg rundt 6 i Strømseng et al. (2008) medan i dette arbeidet var den i underkant av 3. I forsøka til Lourie et al. (Lourie & Gjengedal 2005a; Lourie et al. 2009; Lourie & Gjengedal 2010) vart det nytt samanliknbare konsentrasjonar av metall og pH 3. Dei viktigaste forskjellane mellom deira

forsøk og prosjektet i Folldal var batch versus gjennomstrøyming og førekomst av jern.

5.6 Etterhandsaming av sorbent

Filtreringa resulterer i ein masse med høgt innhald av tungmetall (Figur 4-13) som må etterhandsamast. Mikrobølgjepyrolyseringa vart nytta i dette forsøket og det førte til ein oskerest med oppkonsentrert metallinnhald (Figur 4-24) og nesten 40 % vekttap (Tabell 4-10). Ein væskefraksjon med svært lågt metallinnhald vart danna (Tabell 4-9) fordi temperaturgrensa på 400 °C hindrar metall frå å fordampe (Rindal 2007). Oljefraksjonen har potensiale for å bli brukt som biobrensel (Tunheim 2007), medan oskeresten inneheld metalla (Rindal 2007). På denne måten vil ein del av avfallet frå reinseprosessen få nytteverdi.

Det er fleire moglegheiter for bruk av oskeresten som bør utgreiaast vidare. Dersom det viser seg økonomisk og økologisk berekraftig kan metalla utvinnast (Gjengedal 2010). Dette er det ikkje funne eksempel på i litteraturen.

Det er vist at tungmetall (Cu, Cr, Cd og As) frå mikrobølgjepyrolysert materiale i svært liten grad vert plantetilgjengeleg og kan difor nyttast som karbonkjelde i revegetering av allereie forureina grunn (Hildonen et al. 2010). Slike områder kan vidare nyttast til dyrking av planter for bruk i produksjon av bioolje (Gjengedal 2011).

Mikropyrolysert sorbent har potensiale som fosforsorbent. Metall (hovudsakeleg Fe, Al og Mn) vert brukt for å aggregere og flokkulere fosfor i kommunalt avløpsvatn (Lindquist 2003) og Adler & Sibrell (2003, sitert i Sibrell et al. 2009) fann at flokkulereing av fosfor med AMD gav like gode resultat som syntetiske Al og Fe flokkulantar. I eit seinare forsøk nyttta dei AMD-slam til å adsorbere fosfor frå jordbruksavløp med ein reinsekapasitet på 60-90 % (Sibrell et al. 2009). Wei et al.(2008) undersøkte effekt av AMD på fosfor i kommunalt avløpsvatn med gode resultat frå batchforsøk. Dei konkluderte òg med at faren for utlekkande metall var liten då vanleg pH for reinseprosessen er 6-8. Det har òg blitt nytta AMD-hand-sama fiber av einer (*Juniperus sp.*) til fosforreinsing i avløp frå mjølkeproduksjon (Han et al. 2005). Dei nemnde forsøka har alle nytta gruveavrenninga frå kolgruver som inneheldt lite andre metall enn Fe, Al og Mn (ikkje definert i sistnemnde artikkel). Potensialet for pyrolysert bruk filtermateriale som sorbent i kommunalteknikk bør undersøkast vidare. Sibrell et al. (2009) føreslår òg teknikkar for gjenbruk av fosforen og lagde eit fosforprodukt som var reint nok for kommersielt bruk. Då AMD i Folldal inneheldt andre metall enn desse forsøka, må både effekt og fare for utlekk undersøkjast nærmare.

Dersom det viser seg at fosforproduktet ikkje vert reint nok ved ekstraksjon, bør ein undersøkje moglegheita for å utnytte potensialet av fosforen ved å kombinere fosforreinsing med revegetering. Mikrobølgjepyrolysen bind metall og gjer dei utilgjengelege for opptak (Hildonen et al. 2010), men det er vist at

fosfor aukar tilgjengelegheta for arsen noko (Hildonen 2010). Dette må utgreiaast og fleire undersøkingar på alle metall i AMD er naudsynt.

I tillegg til laboratorie- og feltforsøk må ein vurdere om metodane er økonomisk og økologisk berekraftige.

5.7 Anbefalingar ved nye forsøk

Bortsett frå gruva i Folldal, er Løkken Verk den gruva i Noreg med verst forureiningssituasjon (Iversen & Arnesen 2003). Ved litteratursøk i NIVA-rapportar frå dei største gruvene i Noreg (Figur 1-1) er det stasjon A i Løkken som har koparkonsentrásjonar mest lik stasjon 1 i Folldal (Figur 3-9) med høvesvis om lag 50 mg/L (Iversen 2009b) og 90 mg/L (Figur 4-5). Med over 1 g/L Fe (Figur 4-5) er det om lag dobbelt så mykje Fe i Folldal som ved stasjon A i Løkken (519 mg/L) (Iversen 2009b). Dersom ein ynskjer å undersøkje sorbenten med høgt innhald av metall, men unngå noko av konkuransen med Fe, kan difor Løkken vere ein aktuell lokalitet. Dersom AMD vert samla i eit lukka drensystem ved vald lokalitet, bør ein plassere innløpet til filterbrønn ved drensutløp for å unngå mest mogleg treverdig jern.

Ved eit eventuelt nytt forsøk er det å anbefale at vekstfaktorar i algeproduksjonen vert nøyne overvaka ved storskala produksjon (Sandnes et al. 2005b). I felt bør Eh i tillegg til pH bestemmost slik at ein får meir sikker informasjon frå Pourbaixdiagram. For å finne ut kor stor del av metalla som fins som svært biotilgjengelege labile metallkompleks, og kor stor fraksjon som er stabile metallkompleks (mindre tilgjengeleg for opptak), må *in situ* SCF utførast (Øygard et al. 2007). Figur 4-25 syner at temperaturen aukar inne i boksen i løpet av dagen. Ved høg solinnstråling sommarstid må ein difor følgje dette nøyne. I forkant av eit slikt forsøk bør batchforsøk ved forskjelle temperaturar utførast der jern er inkludert i løysinga. Ein kan nytte siste rapport frå NIVA frå den aktuelle lokaliteten for å syntetisere multi-metalløysingar med tilsvarande konsentrásjonar. Bindingsaffinitet til sorbenten bør bestemmost for alle relevante grunnstoff i AMD med eit liknande forsøk som i Lourie & Gjengedal (2010).

5.8 Tilnærming til bruk av sorbenten i anaerob våtmark

Som nemnd vil anaerobe forhold føre til at jern ikkje vil førekome som Fe^{3+} og ikkje like lett utkonkurrere kopar om binding i filteret (Figur 2-4 og 2-5). Dei fleste anaerobe våtmarker er designa for at reinseplosessen hovudsakleg skal bestå av utfelling (Kværner 1995). Ved å studere Figur 2-5 får ein bekrefta at det er utfelling og ikkje ionebryting som vil stå for reinsinga av kopar. Mykje jern vil òg felle ut, men ein vil finne mykje toverdig jern og andre metall som kan bli reinsa av sorbenten. Dersom mykje fast stoff fell ut, kan det hende dette tettar igjen filteret fort slik at den totale gevinsten av algeproduksjon for å auke overflata på torva ikkje er tilstrekkeleg samanlikna med utfelling. For å tilnærme seg miljøet i ei våtmark, bør ein difor utføre eit kontrollert forsøk anaerobt for å kunne analysere om algedyrkinga er

kostnadseffektiv og økologisk berekraftig samanlikna med utfelling i anaerobe anlegg. Ettner (2009) reinsa lite kopar, men ein del jern i våtmark. For å unngå tiltetting av våtmark med algeaktivert granulert torv som sorbent, kan reinsinga skje i fleire trinn. Med tanke på dei gode reinseresultata Lourie & Gjengedal (2005a) og Lourie et. al (2009) oppnådde utan jern til stades vil sorbenten fungere best som ei etterpoleringseining der mykje jern er fjerna. Det vil likevel vere ein fordel å ikkje vere avhengig av sulfidreduserande bakteriar for å få utført koparreinsing, då det er krevjande å vedlikehalde eit leveleg miljø for dei vinterstid (Ettner 2009; Kværner 1995).

6) Konklusjon

Produksjonsprosessen av sorbent vart meir omfattande og vanskelegare enn først venta. Det oppstod store fluktuasjonar i celletal og ein hadde ikkje god nok kontroll med vekstvilkåra til å vite kva som var årsaka. Ein kan anta at hovudårsaka fram til buffer vart tilsett, var låg pH og bøttevis tilføring av vatn, næring og NaOH. Osmotisk stress på grunn av auka salinitet er òg ein sannsynleg årsak. Blanding av granulert torv og alge var effektivt med utstyret som vart laga til dette og filterdukar verka bra for avsiling av vatn.

Det var ein ubetydeleg fraksjon av partikulært eller kolloidal bunde grunnstoff i bekken og den vesle fraksjonen som vart funne i utløpet var difor antakeleg metallbunde partiklar frå filteret. Resultat frå filtrering i kombinasjon med ei teoretisk vurdering førte til slutninga at nesten alle grunnstoff fanst på ioneform og dei fleste som frie ion på grunn av låg pH og oksiderande forhold. Resultata tyder på at ionebutting er den viktigaste reinseprosessen som skjer i filteret. Iona som lak frå filteret fanst i høge konsentrasjonar både opphavleg i sorbenton og i bekken. Ion som Na, Mg og K i sorbenton kom antakeleg frå sjøvatnet som vart nytta i algeproduksjonen. Hardleik på vatnet vart ikkje vurdert som problematisk då Mg og Ca fanst i mindre konsentrasjonar i sorbenton etter bruk enn før. Folldal som lokalitet vart vald av praktiske årsaker, men det høge jerninnhaldet var problematisk. Sjølv om nesten 50 % av Cu vart reinsa i starten av forsøket var Fe det einaste metallet som vart reinsa i betydeleg konsentrasjon gjennom heile forsøket. Jern utkonkurrerte kopar i binding til sorbent på grunn av høg konsentrasjon og lading. Effekten av dette kunne vore redusert ved å velje ein lokalitet der AMD inneheldt mindre jern. Det var antakeleg mykje treverdig jern ved stasjonen, noko som kunne vore unngått ved å plassere inntak til filterbrønnen nærmare utløp av drensrør. Det oppstod antakeleg ikkje utfelling av kopar i filteret, men truleg har noko jernoksid felt ut. Utfelling kan bli viktigaste reinseprosess i filteret dersom ei anaerob våtmark vert konstruert og ein bør difor undersøkje dette nærmare.

Ved bruk av ein slik sorbent skaper ein eit avfall som må handsamast og her vart det pyrolysert ved mikrobølgjeteknikk. Resultatet var ein væskefraksjon med svært lågt metallinhald og ein oskerest. Etter vidare handsaming av olja kan den nyttast som biobrensel, medan metalla vert oppkonsentrert i oske-resten. Ein kan undersøkje moglegheita for å ekstrahere metall frå avfallet eller for å nytte den pyrolyserte filtermassen som sorbent på nytt. Adsorpsjon av fosfor frå kommunalt avløp er ein moglegheit og dersom ein i tillegg kan nytte adsorbert fosfor som næringssstoff vil ein utnytte potensialet til sorbenton til det fulle i staden for å vurdere det som eit avfall.

Dette arbeidet syner at granulert torv og alge kan nyttast som sorbent til rensing av sur avrenning frå gruver, men at jern gir ei betydeleg utfordring som ein må ta omsyn til i det vidare arbeidet.

7) Kjelder

- Aarø, L. H. (2009). *Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap*. Ås (personleg meddeling).
- Adler, P. R. & Sibrell, P. L. (2003). Sequestration of phosphorus by acid mine drainage floc. *Journal of Environmental Quality*, 32 (3): 1122-1129.
- Akcil, A. & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14 (12-13): 1139-1145.
- Andersen, J. A., Bratli, J. L., Fjeld, E., Faafeng, B., Grande, M., Hem, L., Holtan, H., Krogh, T., Lund, V., Rosland, D., et al. (1997). Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann, 82-7655-368-0. Oslo: Statens Forurensningstilsyn. 31 s.
- Arnesen, R. T. & Iversen, E. R. (1993). Langtidsvirkninger ved deponering av sulfidholdig avgang under vann. *NIVA-rapport 2919*. Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning. 104 s.
- Axon Miljøteknik AB. (2010). *Produsent Axon Miljöfilter Absorbent AFS 30:27*. Sala, Sverige: <http://www.axonmiljoteknik.se/eng/index.html> (lest 4.april).
- Berggrund, K. (2009). *Nordic Environmental Solutions (Norennvi)* Oppgård (Personleg meddeling, e-post).
- Boss, C. B. & Fredeen, K. J. (1997). *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. 2. utg. USA: Perkin Elmer.
- Brenna, B. (2009). *Universitetet for miljø og biovitenskap, Institutt for realfag og teknologi*. Ås (Ansvarleg for konstruksjon av røreverk).
- Dahl, S. (2006). *Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitetet for miljø- og biovitenskap*. Ås (Figur).
- Ettner, D. C. (2009). *GEM consulting*. Oslo (Personleg meddeling).
- Gavrilescu, M. (2004). Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 4 (3): 219-232.
- Gjengedal, E. (2010). *Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap*. Ås (Personleg meddeling).
- Gjengedal, E. (2011). *Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap*. Ås (Personleg meddeling).
- Grobbelaar, J. U. (2004). Algal Nutrition: Mineral Nutrition. I: Richmond, A. (red.) *Handbook of microalgal culture: Biotechnology and applied phycology*, s. 97-115. Oxford: Blackwell.
- Guillard, R. R. & Ryther, J. H. (1962). Studies of marine planktonic diatoms: 1. *Cyclotella nana husted* and *Detonula confervacea* (Cleve) Gran. *Canadian Journal of Microbiology*, 8 (2): 229-239.
- Haizhou, W. (2004). *Certificate of certified reference materials: NCS DC 73348 Bush, branches and leaves*. Beijing: China National Analysis Center for Iron and Steel. 4 s.
- Han, J. S., Min, S. H. & Kim, Y. K. (2005). Removal of phosphorus using AMD-treated lignocellulosic material. *Forest Products Journal*, 55 (11): 48-53.
- Hansen, P. J. (2002). Effect of high pH on the growth and survival of marine phytoplankton: implications for species succession. *Aquatic Microbial Ecology*, 28 (3): 279-288.
- Harris, D. C. (2007). *Quantitative chemical analysis*. New York: Freeman. 663 s.
- Hausser Scientific. (2010). *Metode for bruk av Fuchs-Rosenthal tellekamer*. Direkte link fins ikke, men klikk på products. Tilgjengelig fra: <http://www.hausserscientific.com/index.htm> (lest nettside 29. September).
- Hildonen, H. (2010). *Plantetilgjengelighet av kobber, krom og arsen i jord gjødslet med askeresten fra CCA-impregnert og mikrobølgepyrolisert trevirke*. Masteroppgåve. Ås: Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap.
- Hildonen, H., Rød, K. O., Norheim, A., Heyerdahl, P. H. & Gjengedal, E. (2010, 14.-16. april). *Plant-availability of trace elements in soil fertilized with ash residue of microwave-heated pyrolyzed contaminated feedstock (Poster)*. 3rd Norwegian Environmental Toxicology Symposium – 3. NETS, VilVite, Bergen.
- Horowitz, A. J., Lum, K. R., Garbarino, J. R., Hall, G. E. M., Lemieux, C. & Demas, C. R. (1996). Problems associated with using filtration to define dissolved trace element concentrations in natural water samples. *Environmental Science & Technology*, 30 (11): 3398-3400.
- IUPAC. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements: Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry*, 72: 1453-1470.

- Iversen, E. R. (2001). Oppfølging av forurensningstilførsler fra Folldal sentrum: undersøkelser i 2000. *NIVA-rapport 4365-2001*. Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning. 25 s.
- Iversen, E. R. (2003). Avrenning fra Folldal Verk, Folldal sentrum: undersøkelser i perioden 2001-2003. *NIVA-rapport 4734-2003*. Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning. 38 s.
- Iversen, E. R. & Arnesen, R. T. (2003). Elvestrekninger påvirket av gruveforurensning. *NIVA-rapport 4730-2003*. Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning. 81 s.
- Iversen, E. R. (2004). Avrenning fra Folldal Verk, Folldal sentrum: undersøkelser i 2003-2004. *NIVA-rapport 4934-2004*. Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning. 29 s.
- Iversen, E. R. (2007). Avrenning fra Folldal Verk, Folldal kommune: undersøkelser i 2006-2007. *NIVA-rapport 5507-2007*. Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning. 29 s.
- Iversen, E. R. (2009a). Avrenning fra Folldal verk, Folldal kommune: undersøkelser i 2008-2009. *NIVA-rapport 5852-2009*. Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning. 29 s.
- Iversen, E. R. (2009b). Kontroll av massebalanse i Løkken gruveområde, Meldal kommune: undersøkelser i perioden 1.9.2008 - 31.8.2009. *NIVA-rapport 5855-2009*. Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning. 60 s.
- Iversen, E. R. (2010). Avrenning fra Folldal verk, Folldal kommune: undersøkelser i 2009-2010. *NIVA-rapport 6055-2010*. Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning. 29 s.
- Iversen, E. R. (2011). *Norsk Institutt for Vannforskning*. Oslo (Personleg meddeling).
- Jensen, K. A. (2007). *Bruksanvisning UltraClave*. Ås: Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap.
- Jensen, K. A. (2010). *Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap*. Ås (Personleg meddeling).
- Krienitz, L. & Wirth, M. (2006). The high content of polyunsaturated fatty acids in *Nannochloropsis limnetica* (Eustigmatophyceae) and its implication for food web interactions, freshwater aquaculture and biotechnology. *Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters*, 36 (3): 204-210.
- Kværner, J. (1995). Rensing av sure gruveavløp i våtmarksanlegg. *Rapport nr 7/95*. Ås: Jordforsk. 31 s.
- Lauren, D. J. & McDonald, D. G. (1985). Effects of copper on branchial ionoregulation in the rainbow-trout, *Salmo gairdneri* Richardson. Modulation by water hardness and pH. *Journal of Comparative Physiology B: Biochemical Systemic and Environmental Physiology*, 155 (5): 635-644.
- Leckie, J. O. & Davis, J. A. (1979). Aqueous environmental chemistry of copper. I: Nriagu, J. O. (red.) b. 1 *Copper in the Environment*, s. 89-121. New York: Wiley.
- Lee, Y.-K. & Shen, H. (2004). Basic culturing techniques. I: Richmond, A. (red.) *Handbook in microalgal culture: Biotechnology and applied phycology*, s. 40-56. Oxford: Blackwell.
- Lindquist, A. (red.). (2003). *About water treatment*. Helsingborg, Sverige: Kemira Kemwater. 207 s.
- Lohne, S. (2010). *Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap*. Ås (Personleg meddeling).
- Lottermoser, B. (2003). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Berlin: Springer. 277 s.
- Lourie, E. & Gjengedal, E. (2005a). *Comparison of heavy metal removing from water by peat and algae treated peat (Poster)*. The 2nd international workshop on "Pathways of pollutants and mitigation strategies of their impact on the ecosystems", Dolny, Polen.
- Lourie, E. & Gjengedal, E. (2005b). *Use of bark activated by microalgae for purification of heavy metal contaminated water*. 2nd Joint speciality conference for sustainable management of water quality systems for the 21st century, San Francisco: Proceedings of the Water Environment Federation, Technology 2005. 50-57 s.
- Lourie, E. (2009). *Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap*. Ås (Personleg meddeling).
- Lourie, E. & Gjengedal, E. (2009). *Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap*. Ås (Personleg meddeling).
- Lourie, E., Vishwanath, P. & Gjengedal, E. (2009). Efficient purification of heavy-metal-contaminated water by microalgae-activated pine bark. *Water Air and Soil Pollution*: 493-500.
- Lourie, E. & Gjengedal, E. (2010). Removal of heavy metals from contaminated water by peat activated by microalgae. *Chemosphere*, (Innsendt).
- Lourie, E. & Gjengedal, E. (2011). *Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap*. Ås (Personleg meddeling).

- Lydersen, E., Löfgren, S. & Arnesen, R. T. (2002). Metals in Scandinavian surface waters: Effects of acidification, liming, and potential reacidification. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32 (2-3): 73-295.
- maps.google.no. (2010). *Kart over Folldal* (lest nettside 20.september).
- Niyogi, S. & Wood, C. M. (2004). Biotic ligand model, a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metals. *Environmental Science & Technology*, 38 (23): 6177-6192.
- norgebilder.no. (2010). *Flyfoto lokalitet* (lest nettside 20. september).
- Pettersen, O. (2010). *Norsk Institutt for Vannforskning*. Drøbak (Personleg meddeling, e-post).
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 2. utg. Houston, Texas: National association of corrosion engineers.
- Richmond, A. (2004). Biological Principles of Mass Cultivation. I: Richmond, A. (red.) *Handbook of microalgal culture: Biotechnology and applied phycology*, s. 125-177. Oxford: Blackwell.
- Rindal, B. B. (2007). *Mikrobølgjepyrolyse av trykkimprignert trevirke for produksjon av bioolje - Fordeling av arsen, krom og kopar i tørrstoff - og væskefraksjon avhengig av pyrolysetemperatur*. Masteroppgåve miljø- og naturressurser. Ås: Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap. 54 s.
- Rognerud, S. (2005). Overvåkning av metallforurensing fra militære skytefelt og demoleringsplasser: Resultater fra 14 års overvåking. *NIVA-rapport 4944-2005*. Oslo: Norsk Institutt for Vannforskning.
- Røyset, O. (2005). SCF og DGT: Nye Fraksjoneringsteknikker for metaller i vann. *Kjemi*, 65 (4): 18-21.
- Røyset, O. (2010). *Norsk Institutt for Vannforskning*. Oslo (Personleg meddeling, e-post).
- Sandnes, J. M., Källqvist, T., Wenner, D. & Gislerød, H. R. (2005a). Combined influence of light and temperature on growth rates of *Nannochloropsis oceanica*: linking cellular responses to large-scale biomass production. *Journal of Applied Phycology*, 17: 515-525.
- Sandnes, J. M., Ringstad, T., Wenner, D., Heyerdahl, P. H., Källqvist, T. & Gislerød, H. R. (2005b). Real-time monitoring and automatic density control of large-scale microalgal cultures using near infrared (NIR) optical density sensors. *Journal of Biotechnology*, 122: 209-215.
- Schiewer, S. & Wong, M. H. (2000). Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. *Chemosphere*, 41 (1-2): 271-282.
- Sibrell, P. L., Montgomery, G. A., Ritenour, K. L. & Tucker, T. W. (2009). Removal of phosphorus from agricultural wastewaters using adsorption media prepared from acid mine drainage sludge. *Water Research*, 43 (8): 2240-2250.
- Strømseng, A. E., Ljønes, M., Bakka, L. & Longva, K. S. (2008). Filtermedier for rensing av tungmetaller i avrenningsvann fra skytebaner: Feltforsøk ved Steinsjøen skytefelt. *FFI/RAPPORT - 2007/01321*. Oslo: Forsvarets Forskningsinstiutt. 71 s.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3. utg. New York: Wiley. 1022 s.
- Takeno, N. (2005). *Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological survey of Japan open file report No.419. Tsukuba: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments. 285 s.
- Tomaselli, L. (2004). The microalgal cell. I: Richmond, A. (red.) *Handbook of microalgal culture: Biotechnology and applied phycology*, s. 3-19. Oxford: Blackwell.
- Tunheim, A. I. M. (2007). *Destructive distillation of corn stover by microwave pyrolysis for the production of biofuels*. Masteroppgåve i miljøfysikk. Ås: Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for matematiske realfag og teknologi. 80 s.
- vanLoon, G. W. & Duffy, S. J. (2005). *Environmental Chemistry. A global perspective*. New York: Oxford Press.
- Vonshak, A. & Torzillo, G. (2004). Environmental Stress Physiology. I: Richmond, A. (red.) *Handbook of microalgal culture: Biotechnology and applied phycology*, s. 57-82. Oxford: Blackwell.
- Walker, C. H., Hopkin, S. P., Sibly, R. M. & Peakall, D. B. (2006). *Principles of ecotoxicology*. 3rd utg. New York: CRC Press. 315 s.
- Wei, X. C., Viadero, R. C. & Bhojappa, S. (2008). Phosphorus removal by acid mine drainage sludge from secondary effluents of municipal wastewater treatment plants. *Water Research*, 42 (13): 3275-3284.
- Økland, J. & Økland, K. A. (2006). *Vann og vassdrag 3: Kjemi, fysikk og miljø*. 2. utg. Nesbru: Vett og Viten.
- Øygard, J. K., Gjengedal, E. & Røyset, O. (2007). Size charge fractionation of metals in municipal solid waste landfill leachate. *Water Research*, 41: 47-54.

Vedlegg 1

Tabell 17. Deklarert innhold SuperbaTM
Rød, Yara.

Næringsstoff	Vektprosent
Nitrogen (N)	8,5
som nitrat	7,5
som ammonium	1
Fosfor (P)	4,9
Kalium (K)	24,7
Magnesium (Mg)	4,2
Svovel (S)	5,7
Bor (B)	0,03
Kopar (Cu)	0,01
Mangan (Mn)	0,07
Jern (Fe)	0,18
Molybden (Mo)	0,007
Sink (Zn)	0,037

Tabell 18. Guillard's vitamin f/2 (Guillard & Ryther 1962)

Vitamin	Gram per liter
Cyanocobalamin (Vitamin B ₁₂)	0,0005
Thiamine HCl (Vitamin B ₁)	0,1
Biotin	0,0005

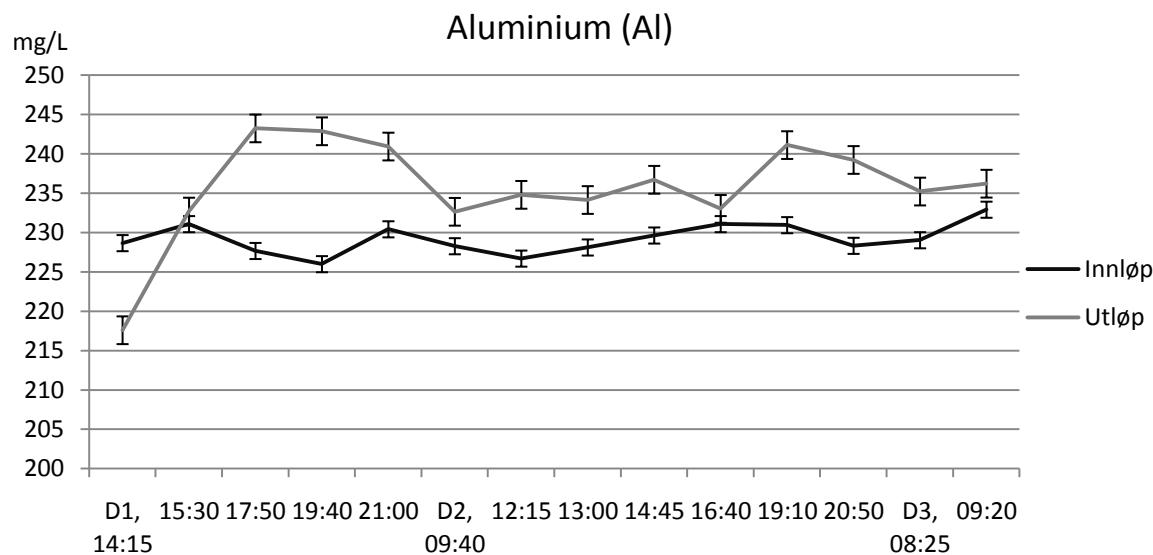
Tabell 19. Tal på prøvar tekne i felt.

Tal på prøvetakingar ved innløp og utløp

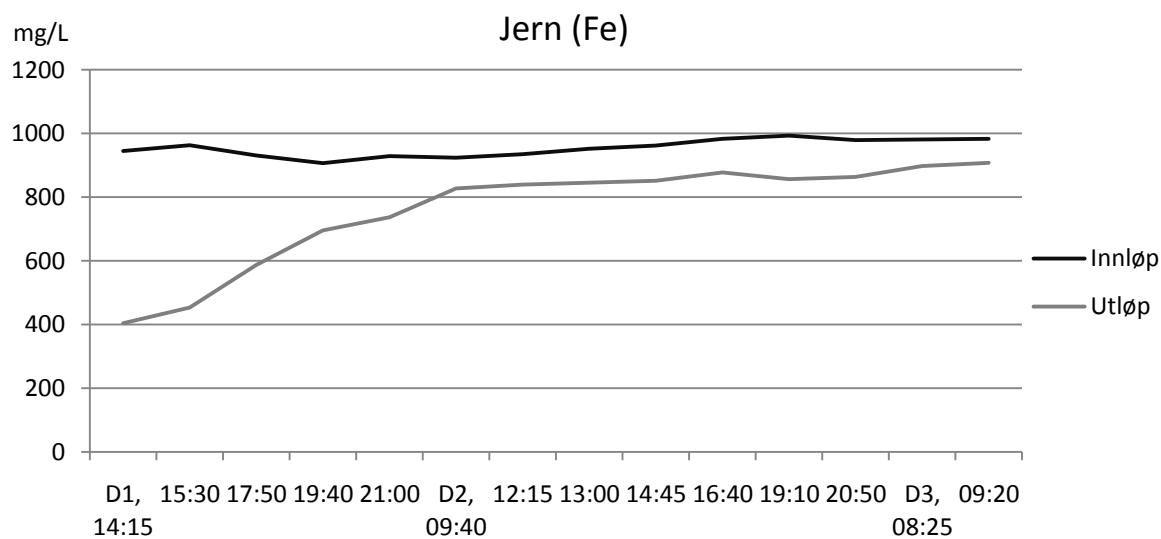
Prøvetype	11.09.2009	12.09.2009	13.09.2009	SUM	26.09.2009
Totalprøve (x2)	5	7	2	n= 28	
Filtrering (x2)	1	1	1	n = 6	
Vasstraum gjennom filter	4	6	2	12	
Leiingsevne, pH og temp. Innløp	1	1	1	3	1
Leiingsevne, pH og temp. Utløp	0	1	1	2	
Fe ²⁺					9

Vedlegg 2

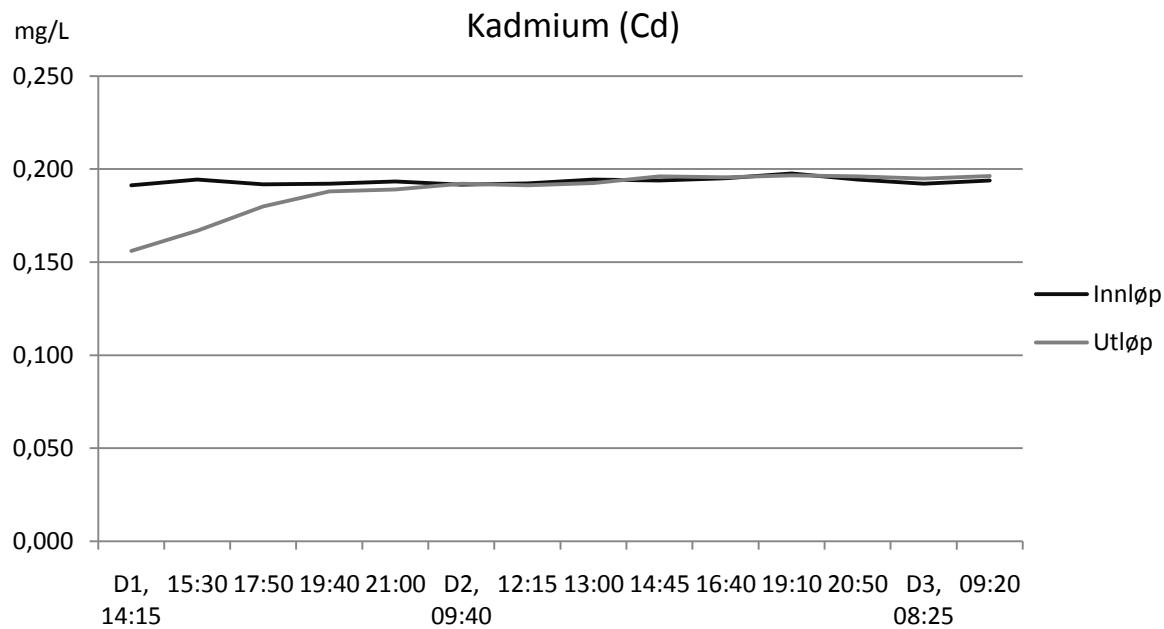
Konsentrasjonar av alle målte grunnstoff i vassprøvane som vart reinsa frå AMD gjennom heile prøveperioden er framstilt i mg/L. Standardavvik er berre lagt inn i dei diagramma der det gir betydeleg utslag.



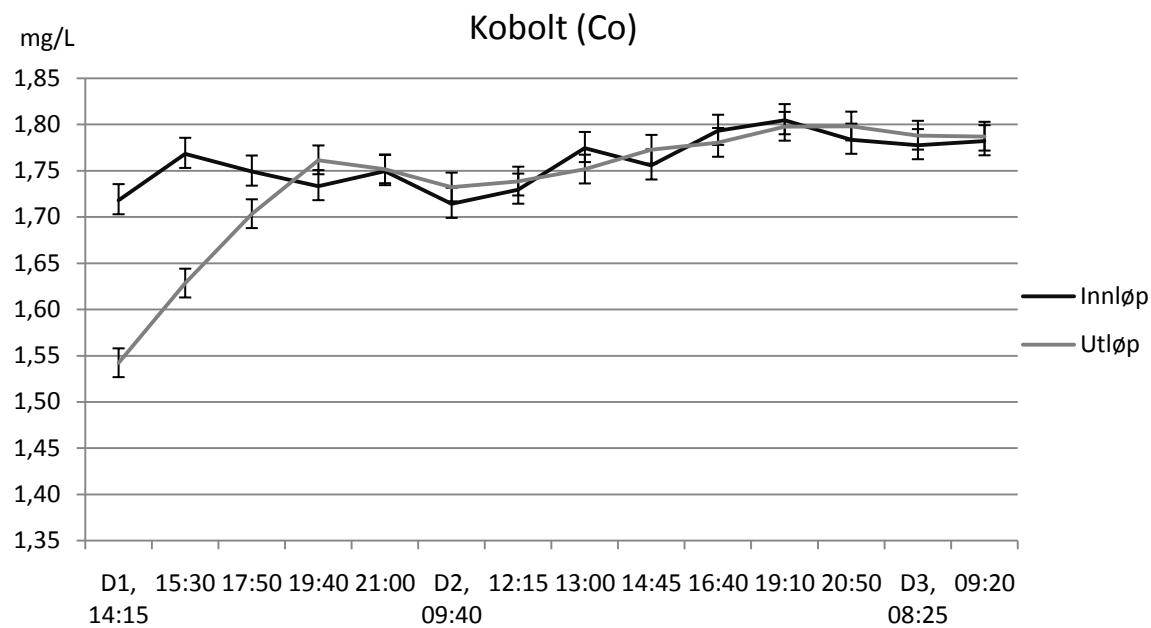
Figur 47. Konsentrasjonar av Al i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).



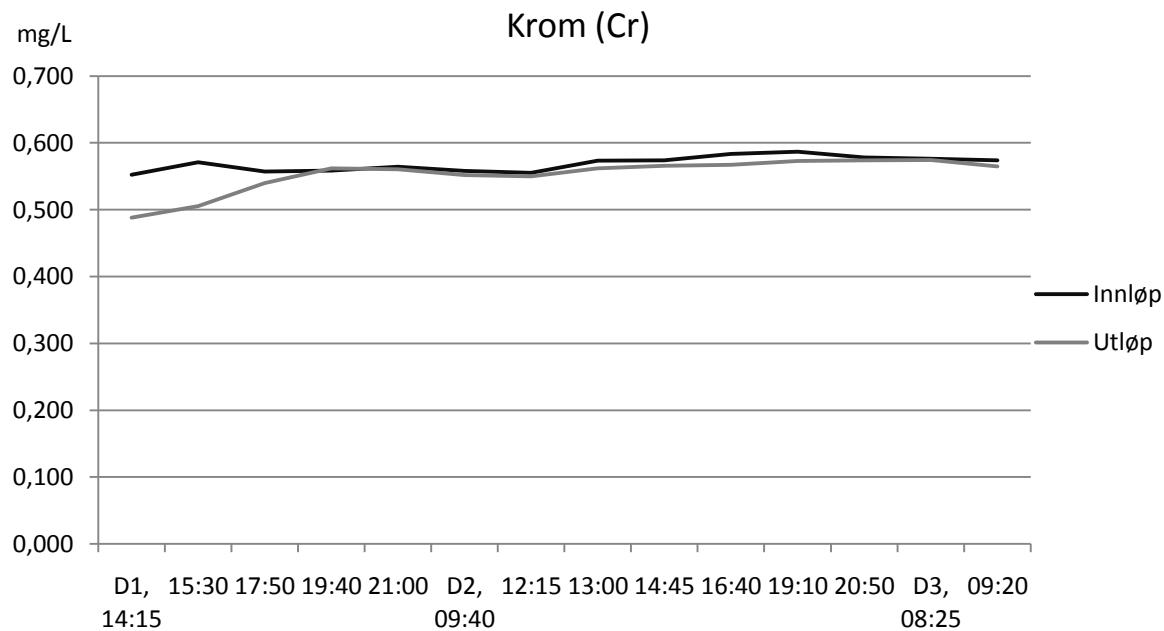
Figur 48. Konsentrasjonar av Fe i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).



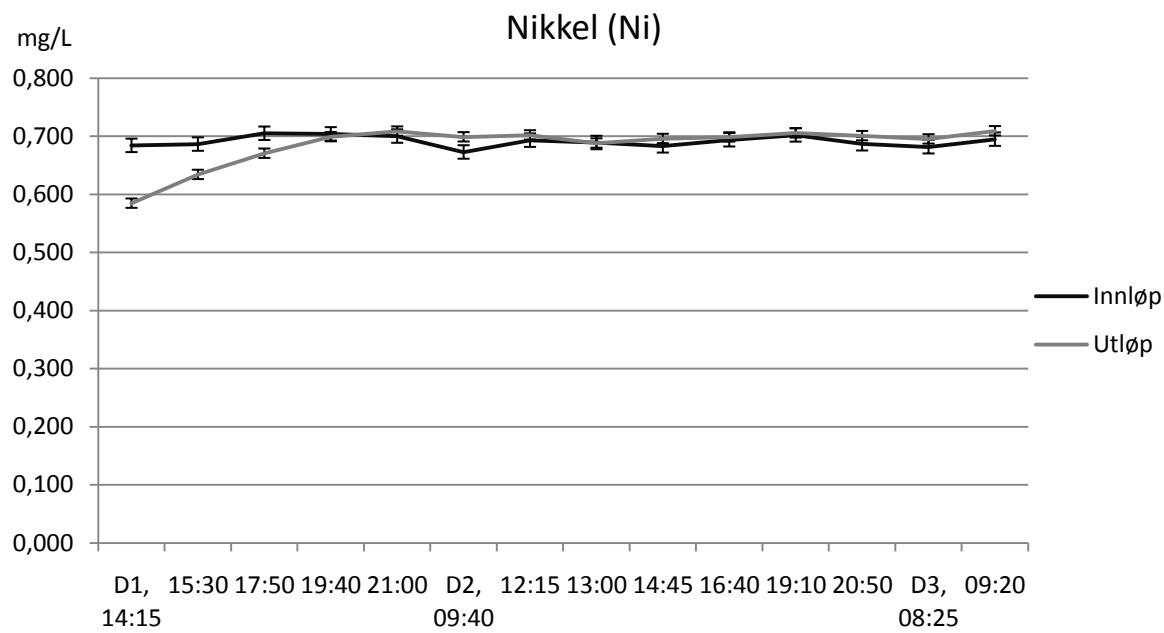
Figur 49. Koncentrasjonar av Cd i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).



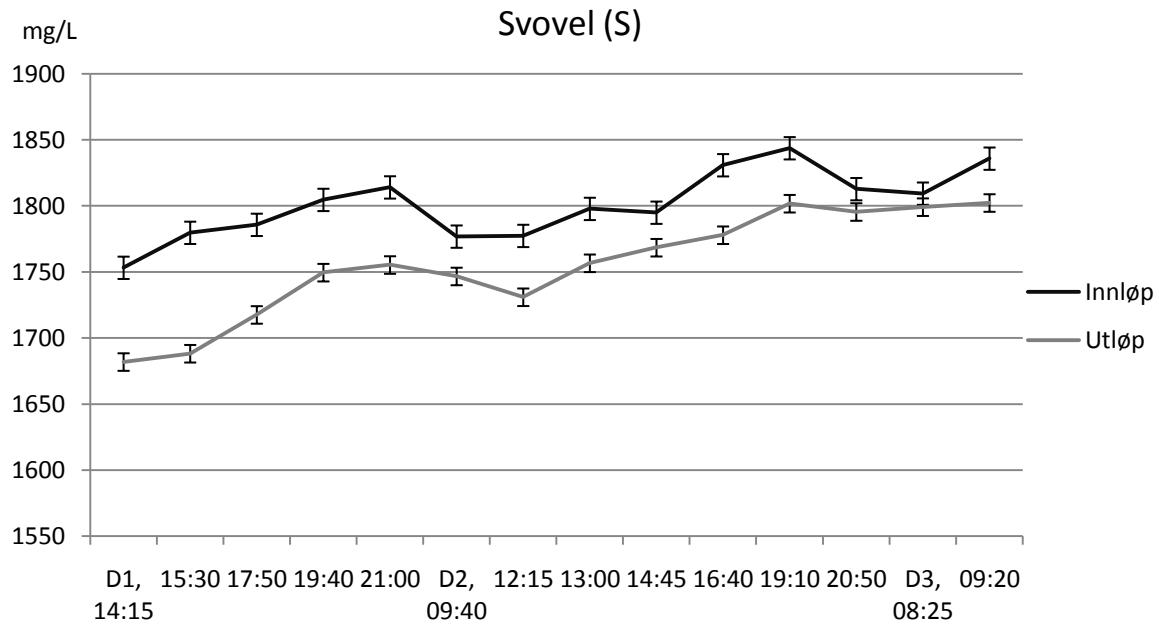
Figur 50. Koncentrasjonar av Co i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).



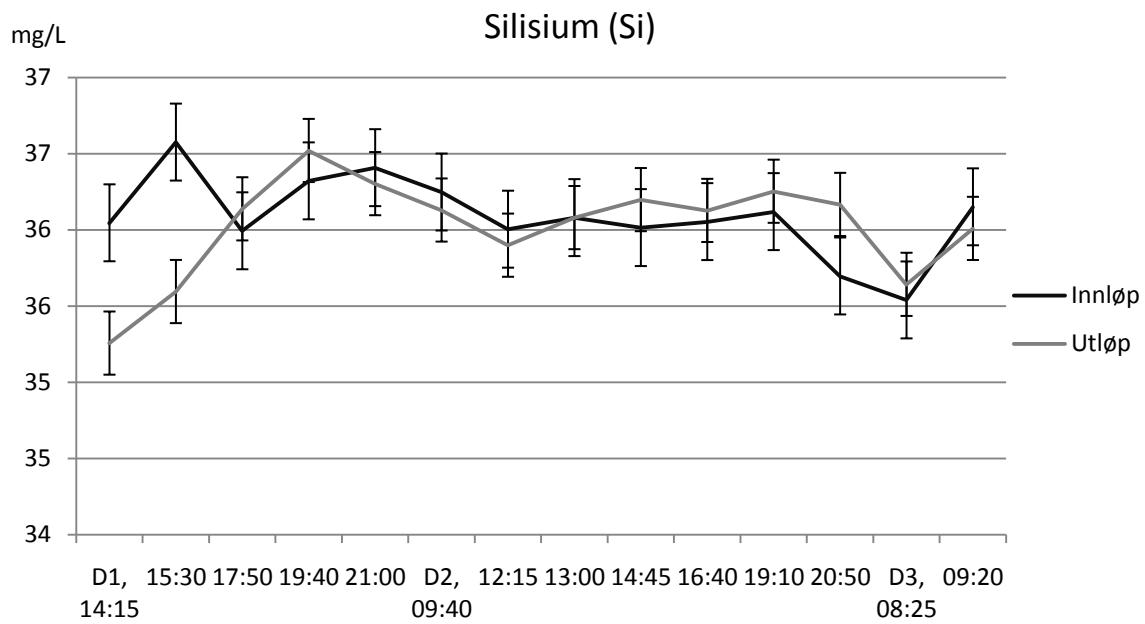
Figur 51. Konsentrasjonar av Cr i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).



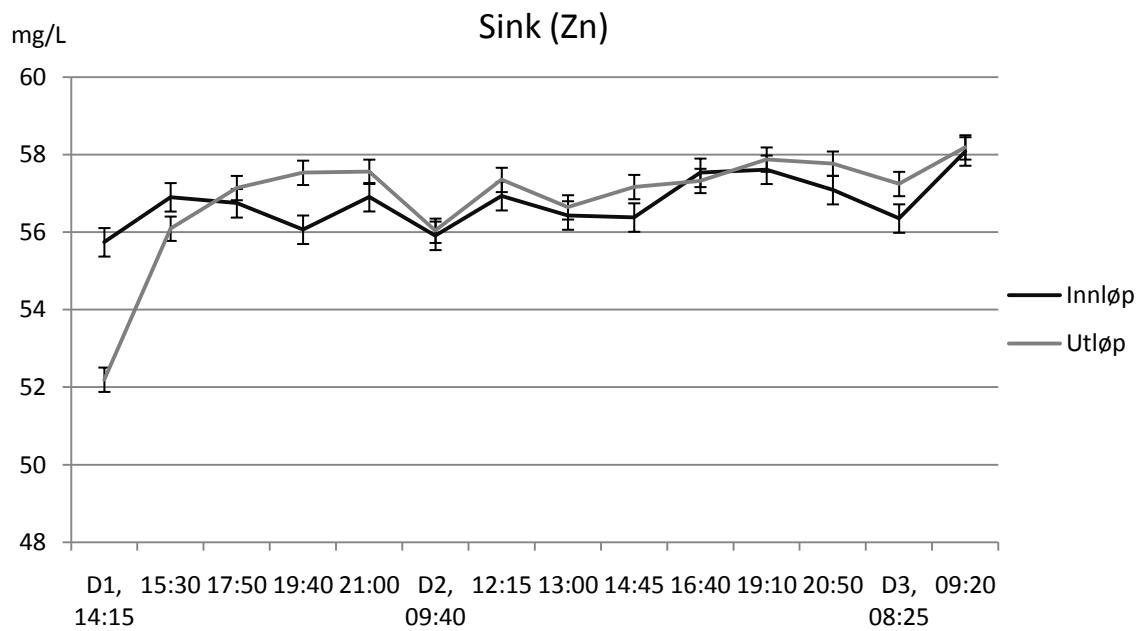
Figur 52. Konsentrasjonar av Ni i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).



Figur 53. Konsentrasjonar av S i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).



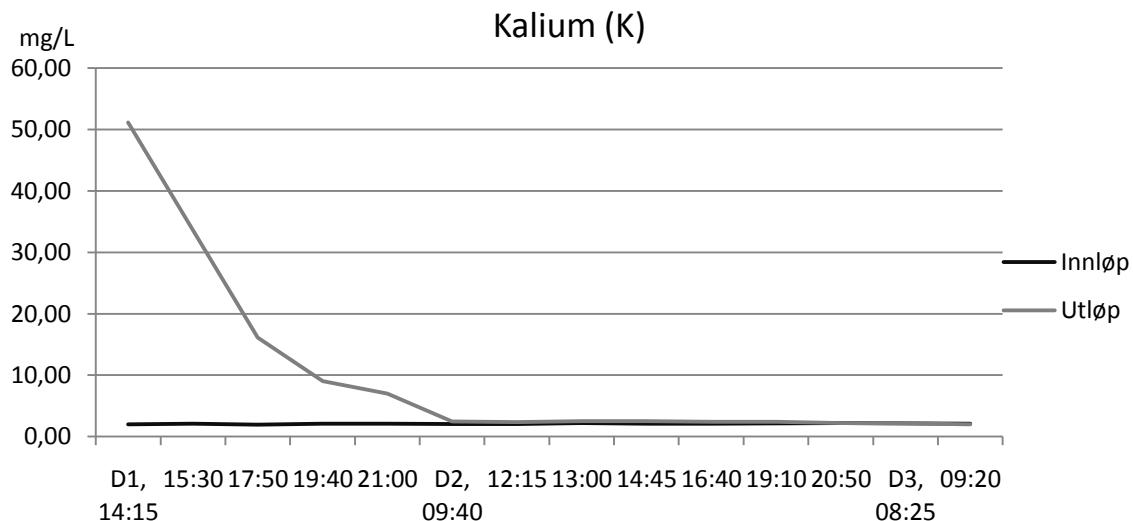
Figur 54. Konsentrasjonar av Si i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1). Vanskeleg å trekke konklusjon for Si, men det tyder på reinsing i starten.



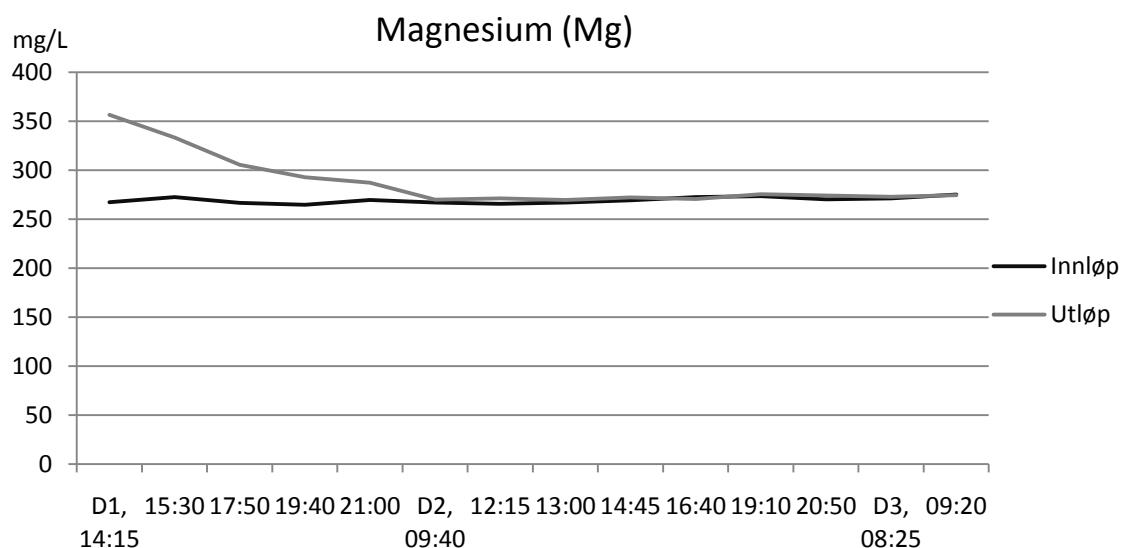
Figur 55. Konsentrasjonar av Zn i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).

Vedlegg 3

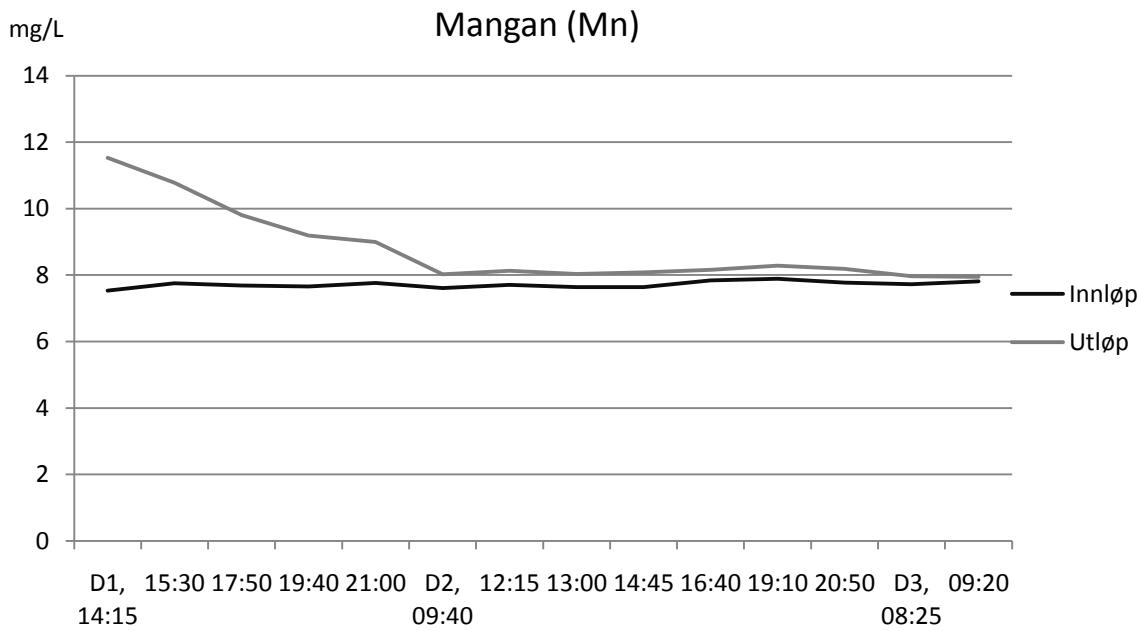
Konsentrasjonar av alle målte grunnstoff i vassprøvane som lak frå filteret gjennom heile prøveperioden er framstilt i mg/L. Standardavvik er berre lagt inn i dei diagramma der det gir betydeleg utslag.



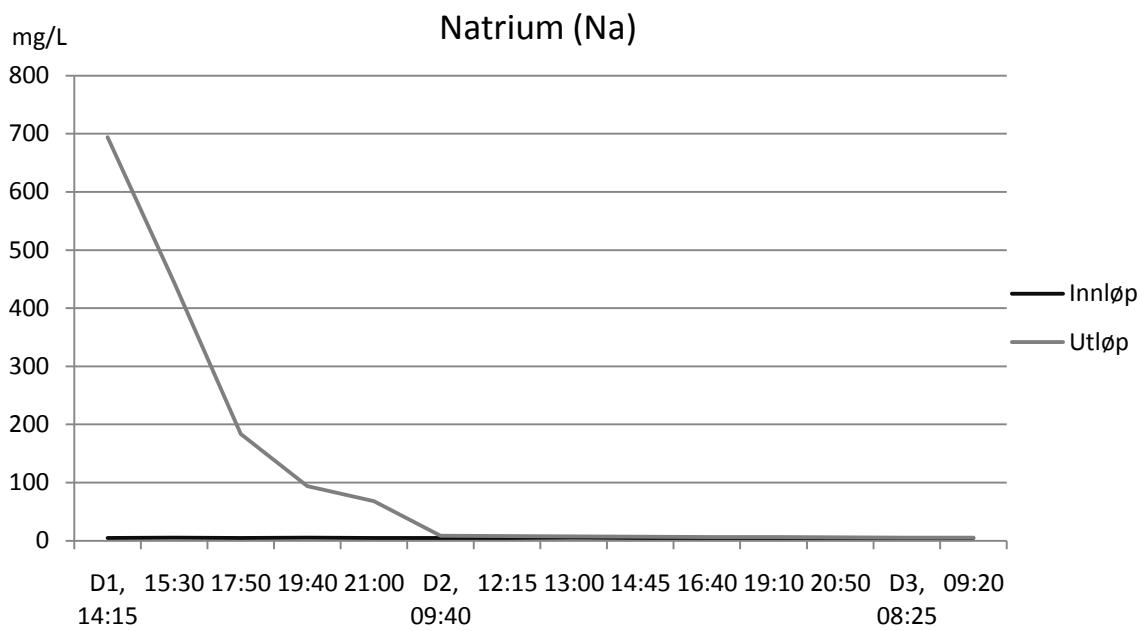
Figur 56. Konsentrasjonar av K i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).



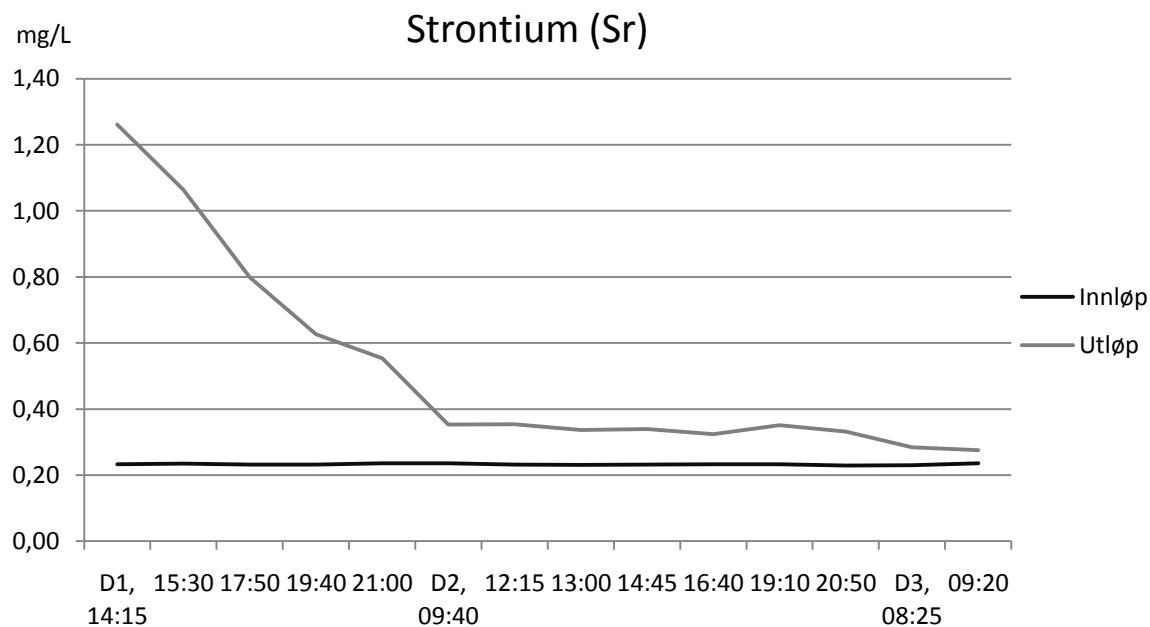
Figur 57. Konsentrasjonar av Mg i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).



Figur 58. Konsentrasjonar av Mn i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).



Figur 59. Konsentrasjonar av Na i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).



Figur 60. Koncentrasjonar av Sr i Innløp- og utløpsprøvar gjennom heile prøveperioden (mg/L). D1, D2 og D3 står høvesvis for 11., 12. og 13. september 2009. Kvart punkt er basert på gjennomsnittet av n=2 (11.09 kl 19:40 og 12.09 kl 16:40; n=1).