



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2018 30 stp

Fakultetet for miljøvitenskap og naturforvaltning

Geokjemiske undersøkelser av tilgrensende områder ved gruvene i Folldal

Geochemical analysis of surfaces adjacent to the
mines in Folldal

Vilde Roko Krogstie

Master i teknologi, kjemi og bioteknologi
Fakultetet for kjemi, bioteknologi og matvitenskap

Forord

Denne oppgaven er skrevet som en avsluttende del av mastergradsstudiet i teknologi innen kjemi og bioteknologi. Oppgaven utgjør 30 studiepoeng og ble gjennomført høsten 2017 og våren 2018 i samarbeid med Norsk Geoteknisk Institutt (NGI). Arbeidet har blitt utført ved fakultetet for miljøvitenskap og naturforvaltning ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU).

Jeg vil gjerne benytte anledningen til å takke alle som har bidratt til å gjøre denne oppgaven mulig. Tusen takk til min hovedveileder Åsgeir Rossebø Almås, som har vært tålmodig og svart på spørsmål, lært meg alt jeg ikke kunne om jord og hjulpet meg i skriveprosessen. Takk for både hjelpsomme tilbakemeldinger, samtaler og konstruktiv kritikk. I tillegg vil jeg takke min biveileder, og kontaktperson hos NGI, Gudny Okkenhaug. Jeg ønsker samtidig å takke alle som har hjulpet meg med labarbeidet. Takk til Susanne Birkeland og Valentina Zivanovic for ICP-MS analysene, til Oddny Gimmingsrud for DOC-, sulfat- og klorid bestemmelsene, til Irene Eriksen Dahl for hjelp med prøvepreparering, tørrstoff, glødetap og pH-måling og til Solfrid Lohne for hjelp med dekomponeringen. Jeg må også takke Even Moen ved Folldal Gruver for tillatelse til å utføre feltarbeidet i gruveområdet.

Helt til slutt vil jeg rekke en kjempestor takk til familien min og vennene mine for moralsk støtte, tilbakemeldinger og oppmuntrende og gode ord. Jeg har satt stor pris på støtten jeg har fått fra dere!

Norges miljø- og biovitenskapelige universitet

Ås, mai 2018

Vilde Roko Krogstie

Abstract

Anthropogenic activities such as mining has led to an increase in and occurrence of heavy metals on the surface of earth. Mining has been an important part of the Norwegian industry for a long time. In the mines in Folldal, copper, zinc and sulphur were extracted. Today, the area surrounding the old mines are influenced by acid mine drainage (AMD) from the tailings, causing parts of the river Folla to be contaminated by heavy metals. In this thesis, the heavy metal contamination in soil and sediments in Folldal was evaluated and the bioavailability of the elements were estimated. The total concentration of copper (Cu), cadmium (Cd), zinc (Zn), lead (Pb) and iron (Fe) was determined in soil samples and pore water from the soil samples. The bioavailable concentrations were estimated using the Diffusive Gradients in Thin films (DGT) technique. The speciation of Cu in extracted pore water was estimated using the model WHAM VII.

It was only the total Cu concentration that were high enough to be classified as class 3 (moderate contamination) by SFT's manual. The speciation analysis showed that the copper in the pore water (Cu_{pw}) was mostly bound to colloidal fulvic acid (FA). When the pH was below 5.5 the fraction of free ions increased. When comparing Cu_{DGT} with Cu_{pw} it is evident that the bioavailable concentration may be higher than the concentration in the pore water. This is due to the fact that the DGT-unit accumulate free Cu-ions from both the pore water as well as the labile fraction of the soil. Although the total concentrations of Cu at one of the mine tailings were classified moderately contaminated (class 3), the concentration of DGT-labile Cu (Cu_{DGT}) were very low. Likewise, was the free Cu^{2+} in pore water negligible. Based on the findings in this study, the Cu contamination is posing insignificant terrestrial toxic risk.

Sammendrag

Antropogen aktivitet som gruvedrift har ført til en økt utbredelse og forekomst av tungmetaller på jordens overflate. Gruvedrift har i en lang tid vært en viktig del av norsk industri. Folldal gruver var et av gruveområdene som utvant kis inneholdende kobber (Cu), sink (Zn) og svovel (S). I dag er området preget av sur tungmetallholdig avrenning fra avgangsmassene. Denne avrenningen har ført til at deler av elva Folla, som renner gjennom Folldal, har blitt sterkt forurenset av tungmetaller. I denne oppgaven ble tungmetallforurensninger i jord og sedimenter rundt Folldal vurdert og biotilgjengeligheten av de ble estimert.

Totalkonsentrasjonen av Cu, kadmium (Cd), Zn, bly (Pb) og jern (Fe) ble bestemt i jordprøver og porevann fra de samme jordprøvene, mens biotilgjengelig konsentrasjon ble estimert ved bruk av Diffusive Gradients in Thin films (DGT). Tilstandsformene av Cu i porevannet ble estimert ved bruk av modellen WHAM VII.

De totale metallkonsentrasjonene viste at det kun var konsentrasjonen av Cu ved enkelte prøvesteder som hadde høy nok konsentrasjon til å bli klassifisert i tilstandsklasse 3 (moderat forurensing) etter SFTs veileder. Tilstandsformanalysen viste at kobberet i porevannet (Cu_{pw}) i hovedsak var bundet til kolloidal fulvosyre (FA). Resultatene viste tydelig at fraksjonen Cu bundet til kolloidalt FA minket ved pH lavere enn 5.5. En sammenlikning av Cu_{DGT} og Cu_{pw} viste at det i noen tilfeller ble tatt opp mer Cu enn det som var tilgjengelig i porevannet. Dette kan skyldes at DGT-enheten akkumulerer litt Cu både fra de frie metallionene i porevannet og fra labile fraksjoner i den faste jordfasen. Selv om den totale Cu-konsentrasjonen ble klassifisert moderat forurenset (klasse 3) ved en av avgangsmassene, er konsentrasjonen av DGT-labil Cu (Cu_{DGT}) veldig lav. På samme måte var konsentrasjonen av fritt Cu^{2+} i porevannet neglisjerbar. Basert på funnene i dette studiet utgjør Cu-forurensningen en ubetydelig toksisk risiko.

Innholdsfortegnelse

Forord	I
Abstract	II
Sammendrag	III
1. Innledning	1
Målsetning og hypoteser	4
2. Teori	5
2.1 Tilstandsklasser	5
2.2 Acid mine drainage (AMD)	5
2.3 Tungmetallforurensning og biotilgjengelighet	8
2.3.1 Fast fase i jord	8
2.3.2 Vannfase i jord og tilstandsformer	9
2.3.3 Regresjonsmodeller beskriver geokjemien til metallene matematisk	10
2.4 Måleprinsipp Diffusive Gradients in Thin films (DGT)	11
3. Materialer og metode	15
3.1 Feltarbeid og prøvetaking	16
3.2 Prøvepreparering	17
3.2.1 Tillaging av vannekstrakter	18
3.2.2 Dekomponering	18
3.3 Tørrstoff og glødetap	19
3.4 pH-måling	19
3.4.1 Jordprøver	19
3.4.2 Vannekstrakter	19
3.5 DOC-, sulfat- og klorid innhold	19
3.6 Bestemmelse av grunnstoff med DGT	19
3.7 Bestemmelse av grunnstoff med ICP-MS	20
3.8 Tilstandsformanalyse med WHAM VII	20
5. Resultater	21
5. Diskusjon	29
5.1 Nøyaktighet og presisjon	29
5.2 Fordelingen av tungmetaller i prøvemarket	29
5.3 Tilstandsformer i utvalgte prøver	30
5.4 Potensielle konsekvenser for jordlevende organismer og for fisk i Folla	31
6. Konklusjon	33
7. Referanser	34
Vedlegg A: Områdebeskrivelse	i

Vedlegg B: Tørrstoff, glødetap, deteksjonsgrenser og kvantifiseringsgrenser	iv
Vedlegg C: DGT resultater og utregning av konsentrasjon	vi
Vedlegg D: Tilstandsklassene	viii

1. Innledning

Antropogen aktivitet som gruvedrift har ført til en økt utbredelse og forekomst av tungmetallforurensning på jordens overflate (Rodríguez et al., 2008). Gruvedrift har i lang tid vært en viktig del av norsk industri. For det moderne samfunnet vi i dag lever i er mineralske råstoffer veldig viktige. Metallet som utvinnes fra metalliske malmer brukes i produkter som sminke og solkrem, datamaskiner, telefoner og annet elektronisk utstyr, sykler, biler og vindmøller i tillegg til tannproteser og andre typer proteser. For å holde tritt med utvikling av ny teknologi er det dermed helt nødvendig med sikker tilgang til mer og flere typer mineraler gjennom gjenvinning av eksisterende metaller og videre utvinning av nye kilder (Norskbergindustri, 2018a; Norskbergindustri, 2018b).

Noen av de mest kjente gruvene i Norge gjennom tidene er blant annet sølvgruvene i Kongsberg og kobbergruvene i Røros (NGU, 2015). Blant gruvene som fremdeles er i drift finner vi Titania i Sokndal, som er den største produsenten av ilmenitt i Europa (Norskbergindustri, 2018b), og gruen i Engebøfjellet som har fått mye oppmerksomhet grunnet Nordic Minings sjødeponi i Førdefjorden (Haugan, 2015). All gruveaktivitet gir grunn til bekymring fordi avgangsmassene kan avgi surt metallholdig sigevann som forurenses økosystemet rundt. I denne oppgaven er det forurensingen fra gruvene i Folldal som skal vurderes.

Gruvne i Folldal (figur 1) var i drift i perioden 1748-1968. Uttaket var av kis som inneholdt kobber (Cu), sink (Zn) og svovel (S). Hovedkildene til avrenningen fra gruveområdet er hovedsakelig gruvevann fra hovedgruva, og avrenning fra avgangsmassene (Miljødirektoratet, 2017). Avgangsmassene fra gruvne ble deponert i området mellom gruvne og elva Folla som er hovedmottaker av avrenningen. Det er dette området som i dag utgjør Folldal sentrum. Som en følge av den tidligere gruvedriften har surt og tungmetallinnholdig vann forurenset elva Folla. I følge NGI har dette ført til at det ikke er fisk i den delen av elva som renner forbi Folldal (Kvennås et al., 2014).

Norsk Geoteknisk Institutt (NGI) har på oppdrag av Direktoratet for mineralforvaltning (DMF) foretatt en vurdering av mulige tiltak for å redusere forurensingen fra den tidligere gruvedriften. Av tiltakene som ble vurdert anbefaler NGI tildekking av avgangsmassene og naturlig nøytralisering og utfelling av gruvevannet ved innblanding av vannet fra Gorbekken

som de tiltakene som vi gi best resultat (Kvennås et al., 2014). Undersøkelser av avgangsmassene viser at de er syredannende og at de har potensial til å danne sur avrenning i en lang tid fremover. Dette vil føre til en ytterligere forurensing av tungmetaller i vannet og jorda i området (Kvennås et al., 2014; Kvennås & Pabst, 2014). I vedlegg A vises en kopi av NGI rapporten (Kvennås et al., 2014) sitt kart over deres kartlegging av syredanningspotensialet i avgangsmassene i Folldal. Kartet viser også lokaliseringen av de ulike deponiene i området.



Figur 1: Oversiktsbilde over Folldal. Det markerte stedet på kartet viser hvor Folldal ligger i Norge. Ruten øverst til venstre i figuren viser Folldal sentrum og området rundt. Gruveområdet er indikert med rød sirkel.

Et metall defineres som et tungmetall når tettheten er større enn 5 g/cm^3 . Tungmetallene er verken biologisk- eller termisk-nedbrytbare. Dette medfører at de vedvarer i miljøet og lett kan akkumuleres til toksiske nivåer som kan påvirke mennesker, dyr og økosystemet (Almås & Singh, 2017). Tungmetaller kan potensielt være toksiske for mennesker og miljøet. Dette avhenger av hvilken form metallet foreligger på og hvor mye av den totale konsentrasjonen som er biotilgjengelig for organismene i jorda (Tipping et al., 2003). Mange av metallene, som kobolt (Co), Cu, krom (Cr), jern (Fe), magnesium (Mg), selen (Se) og Zn, er essensielle for biologiske funksjoner. Enkelte av metallene, som Cr og Cu, har et veldig snevert konsentrasjonsområde mellom gunstige og toksiske effekter (Tchounwou et al., 2012).

Et overskudd av de essensielle metallene kan derimot være skadelig for celler og vev og føre til uheldige effekter og skader. En forhøyet konsentrasjon av metaller i elver kan påvirke vekst og ione-regulering hos fisk og andre akvatiske organismer (Taylor et al., 2000). Det fører også til oksidativt stress og dannelse av reaktive oksygenforbindelser (ROS) som hydroksyradikaler og hydrogenperoksider. Dannelse av ROS kan gi skader på lipider, proteiner, DNA og cellulære funksjoner (Wood, 2012). Metallene i jorda kan utgjøre en stressfaktor på organismene og plantene som lever der biotilgjengeligheten blir for høy. For høye metallkonsentrasjoner vil påvirke jordorganismenes og plantenes reproduksjon, vekst og levetid negativt (Hodson, 2013). Meitemarkpopulasjonen blir påvirket av geokjemiske faktorer i jorda, tilgangen til mat, størrelsen på rovdyrpopulasjon og klima.

Metallkonsentrasjonen i jorda vil utgjøre enda en stressfaktor for meitemarkpopulasjonen, og det er vist at forhøyede konsentrasjoner av metaller i jorda fører til en reduksjon i populasjonen (Spurgeon & Hopkin, 1996). Det har blitt funnet organismer i metal-rik jord, som tyder på at det er mulig for organismene å utvikle mekanismer som gjør de mer tolerante som igjen gjør at de motstår effekten av potensielt metallindusert stress bedre. Enkelte jordorganismer er generelt mer tolerante for høye metallkonsentrasjoner enn andre (Hodson, 2013).

Metalltoksisiteten i planter er avhengig av plantearten, hvilket metall det er høye konsentrasjoner av, den kjemiske formen til metallet, sammensetningen av jorda (organisk materiale, leire, Fe-oksider med mer) og pH. Mange tungmetaller er essensielle for plantevekst, blant annet Cu og Zn som er kofaktorer eller aktivatorer i enzymreaksjoner. Andre tungmetaller, som Cd, Hg og As, er veldig giftige og kan føre til vekstreduksjon og plantedød. Eksempler på effekter på planter som følge av metalltoksisitet er vekstreduksjon, misfarging av blader og blomster, redusert vanninnhold i planten og økt oksidativt stress som følge av større ROS produksjon. Planter som vokser på metallforurensede steder vil også kunne akkumulere metallene og således føre de videre i næringskjeden når planten blir konsumert av dyr eller mennesker (Nagajyoti et al., 2010).

I jorda foreligger metallene grovt inndelt enten som utilgjengelige, geokjemisk aktive eller vannløselige. I den vannløselige delen kan metallene foreligge på ulike tilstandsformer. De kan være bundet til uorganiske ligander eller løst organisk materiale, eller de kan foreligge som frie ionene i vannfasen (Almås & Singh, 2017). Det er de frie ionene som er mest reaktive og toksiske, og det er disse som blir tatt opp av jordorganismene (Ge et al., 1999).

Den biotilgjengelige fraksjonen kan for eksempel bestemmes ved bruk av en ioneselektiv elektrode (som frie ioner), eller den kan modelleres ved bruk av matematiske modeller som WHAM VII (Tipping, 1998). For store areal er det oftest godt nok å estimere biotilgjengeligheten ved bruk av regresjonsmodeller som baserer seg på erfaringsdata (Tipping et al., 2003).

I denne oppgaven har DGT (Diffusive Gradient in Thin films) teknikken blitt benyttet. Denne teknologien er godt egnet for å estimere biotilgjengelig konsentrasjon. Metoden krever at det samles inn prøver, hvor hver prøve eksponeres for en DGT i laboratoriet. Kort fortalt består DGT-teknikken av en ionebytter som er pakket inn i en plastkopp med en åpning som lar labile ioner diffundere gjennom en gel (diffusive gel) med små porer (hindrer ioner bundet til fulvosyrer i å trenge inn), for så å binde seg til et resin straks den eksponeres for en vannmettet jordprøve (Zhang et al., 2001).

Målsetning og hypoteser

Målene med denne oppgaven er å vurdere tungmetallforurensningen i jord og sedimenter hentet fra området rundt Folldal gruver og å estimere biotilgjengeligheten av metallene. Hypotesene framsatt var:

1. Tungmetallkonsentrasjonene i jordprøvene er avtagende med avstand fra gruvene.
2. Konsentrasjonen av frie ioner i vannekstrakter fra jordprøvene vil være høyest i prøvene med lavest pH.
3. Konsentrasjonen tatt opp av DGT-enhetene vil være noe høyere enn konsentrasjonen i vannekstraktene fordi DGT'en akkumulere labile metaller fra både vannfasen og fra jordpartiklene.

For å vurdere disse hypotesene ble det samlet inn jordprøver fra ulike steder i området rundt Folldal gruver og Folldal sentrum. Totalkonsentrasjonen av ulike tungmetaller i jorda og i vannekstrakter fra de samme prøvene blir målt, og den biotilgjengelige konsentrasjonen blir estimert ved bruk av Diffusive Gradients in Thin films (DGT). Bestemmelse av tilstandsformene til Cu i porevannet ble også estimert i vannekstrakter ved bruk av modellen WHAM VII (Tipping, 1998). Både DGT-teknikken og modelleringen av tilstandsformene gir verdifull informasjon om potensiell biotilgjengelighet under ulike geokjemiske forhold i jord.

2. Teori

2.1 Tilstandsklasser

For å enkelt kunne avgjøre om et område er forurenset, og til hvor stor grad forurensingen er, utarbeidet Statens forurensningstilsyn (nå Miljødirektoratet) i 2009 en veiledning for å klassifisere forurenset grunn i ulike tilstandsklasser (SFT, 2009). Disse gir et uttrykk for hva de anser om god og dårlig miljøstand. Miljøgiftene deles inn i tilstandsklassene på basis av konsentrasjon hvor klasse 1 ikke utgjør noen risiko for helse eller miljø. Videre klasseinndeling er basert på en risikovurdering av helsefaren miljøgiftene utgjør hvor klasse 2-4 er akseptable. Fra klasse 5 er konsentrasjonen i jorda så høy at jorda kan anses å være farlig avfall. Tabell 1 viser en beskrivelse av tilstanden ved hver tilstandsklasse.

Tabell 1: Tilstandsklasser for forurenset grunn og beskrivelse av tilstand (SFT, 2009).

Tilstandsklasse	1	2	3	4	5
Beskrivelse av tilstand	Meget god	God	Moderat	Dårlig	Svært dårlig
Øvre grense styres av	Normverdi	Helsebaserte akseptkriterier	Helsebaserte akseptkriterier	Helsebaserte akseptkriterier	Nivå som anses å være farlig avfall

For å bestemme hvilken tilstandsklasse jorden har, måles konsentrasjonen av miljøgiften i et gitt antall jordprøver. Den målte konsentrasjonen sammenliknes med konsentrasjonen for de ulike miljøgiftene i hver tilstandsklasse er definert i SFTs veileder «*Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn*». Et utdrag av veilederen som viser grenseverdiene av de ulike grunnstoffene og forbindelsene til hver tilstandsklasse er gitt i vedlegg D, og denne er brukt for å avgjøre hvilken tilstandsklasse jorden som er beskrevet i denne oppgaven tilhører. Kravene som er satt for prøvetakingen er gitt i veilederen (SFT, 2009).

2.2 Acid mine drainage (AMD)

Sulfidmineraler er vanlige bestanddeler i jordens overflate og i noen områder kan store deler av bergartene bestå av sulfid. Dette gjelder spesielt metall- og fosfatmalm avsetninger, oljeholdig skifer og mineralsand. Når sulfidene blir eksponert for oksygen enten i atmosfæren

eller i oksygenrikt vann, vil sulfidene oksidere og det dannes surt vann (H_2SO_4), gjerne med høye konsentrasjoner av metallioner og metalloider (Lottermoser, 2010). Som en del av gruvedriften blir store kisooverflater eksponert for både fuktighet og oksygen i luften (Arnesen & Iversen, 1995). Dette fører da til oksidasjon av sulfidmineralene, det blir produsert syre og dette gjør at de fleste tungmetallene blir løst ut og mobilisert. Dette omtales som sur gruveavrenning, Acid Mine Drainage (AMD) eller Acid Rock Drainage (ARD) (Kvennås et al., 2014)). Begrepet Acid Rock Drainage er et mer generelt begrep som omhandler både antropogene og naturlige prosesser som genererer og muliggjør syredrenering fra steinformasjoner som steinbrudd, tunneller, veiarbeid, gruver etc. Siden denne oppgaven omhandler forurensing fra gruver (antropogen forurensning) vil begrepene sur gruveavrenning og AMD bli benyttet.

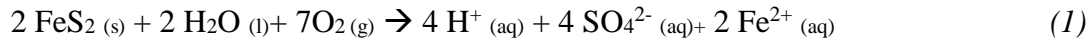
Det vanligste sulfidmineralet som gir problemer med forurensinger etter gruvedrift er svovelkis i form av pyritt (FeS_2). Andre sulfidmineraler som kan gi de samme problemene er magnetkis, kobberkis (CuFeS_2), sinkblende (ZnS), blyglans (PbS) og pentlanditt ($(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$) (Arnesen & Iversen, 1995). Analyser gjort av NGI viser at den dominerende formen av sulfidmineral ved gravene i Folldal er pyritt. I tillegg til pyritt finnes det også noe kobberkis og naturlig svovel i området som kan bidra til syredannelse (Kvennås & Pabst, 2014).

Metallene i sulfidmineralene er normalt veldig sterkt bundet slik at kontakt med vann ikke vil føre til videre spredning av oppløste tungmetaller. Det er først når oksygen tilføres (oksidasjon) at metallene løses og kan lekke ut av forekomsten. En slik utlekking kan igjen føre til at tungmetallene føres med vannet ut i på forhånd uberørte systemer (Arnesen & Iversen, 1995). For å beskrive reaksjonene som skjer ved sur gruveavrenning blir ofte pyritt brukt siden det er veldig vanlig i naturen samtidig som det er veldig reaktivt (Kvennås & Pabst, 2014).

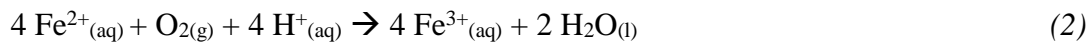
Oksidasjon av pyritt kan skje etter fire typer mekanismer:

1. Abiotisk direkte oksidasjon, oksygen som oksidasjonsmiddel
2. Biotisk direkte oksidasjon, oksygen som oksidasjonsmiddel med tilstedeværelse av mikroorganismer
3. Abiotisk indirekte oksidasjon, oksygen og jern som oksidasjonsmiddel
4. Biotisk direkte oksidasjon, oksygen og jern som oksidasjonsmiddel med tilstedeværelse av mikroorganismer

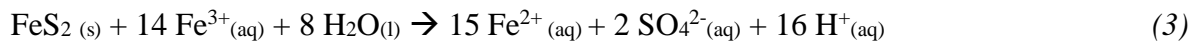
Ved både abiotisk og biotisk direkte oksidasjon av pyritt er det oksygen som virker som oksidasjonsmiddel. Oksidasjonsprosessen er beskrevet av likning 1.



Oksidasjonen av pyritt foregår for det meste indirekte med både oksygen og jern som oksidasjonsmiddel. Denne oksidasjonsprosessen foregår i tre trinn. Først blir pyritt oksidert av oksygen etter likning 1 og det blir dannet svovelsyre og løste Fe^{2+} ioner. Fe^{2+} som dannes blir deretter oksidert til Fe^{3+} . Likning 2 viser denne oksidasjonen.



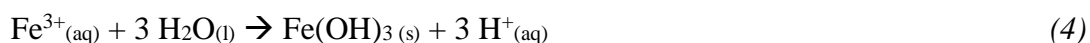
Fe^{3+} ionene som dannes kan deretter oksidere pyritt uten behov for oksygen. Denne oksidasjonen vil da følge likning 3.

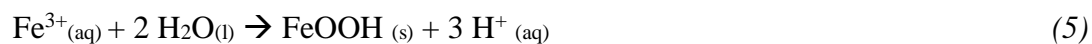


Oksidasjonen av pyritt vist i likning 3 produserer mer Fe^{2+} som igjen kan oksideres til Fe^{3+} etter likning 2. Reaksjonene i likning 2 og 3 danner en syklus hvor Fe^{2+} oksideres av oksygen til Fe^{3+} som oksiderer pyritt og danner Fe^{2+} . Denne syklusen vil fortsette helt til det ikke er mer pyritt eller Fe^{3+} igjen.

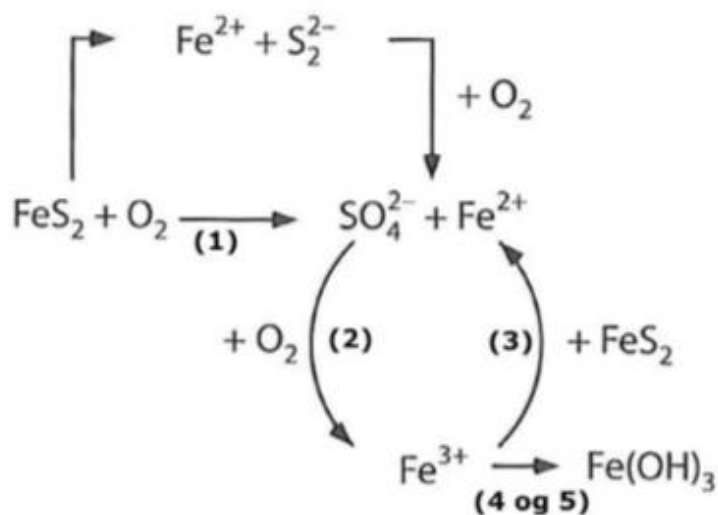
Ved lav pH (< 4) vil oksidasjonsprosessen av Fe^{2+} gå veldig sakte dersom det ikke er bakterier tilstede. Bakterier som trives i sure miljøer, som for eksempel *Acidithiobacillus ferrooxidans*, kan være med på å katalysere oksidasjonen av Fe^{2+} . Den økte konsentrasjonen av Fe^{3+} oksiderer pyritt, og syredannelsen vil dermed også akselereres. Den bakterielle medvirkningen gjør at det ikke er nødvendig med oksygen for oksidasjon av Fe^{2+} (EPA, 1994; Jennings et al., 2008; Lottermoser, 2010).

Forekomsten av Fe^{3+} er avhengig av pH. Dersom pH blir høyere enn 3 vil løseligheten av Fe^{3+} bli dårligere og utfelling av hydroksider begynner:





Dannelsen av H^{+} ved dannelsen av hydroksider justerer pH tilbake slik at Fe^{3+} forblir i løsningsform og kan oksidere pyritt etter likning 3 (Lottermoser, 2010). En forenklet versjon av hele AMD prosessen er vist i figur 2.



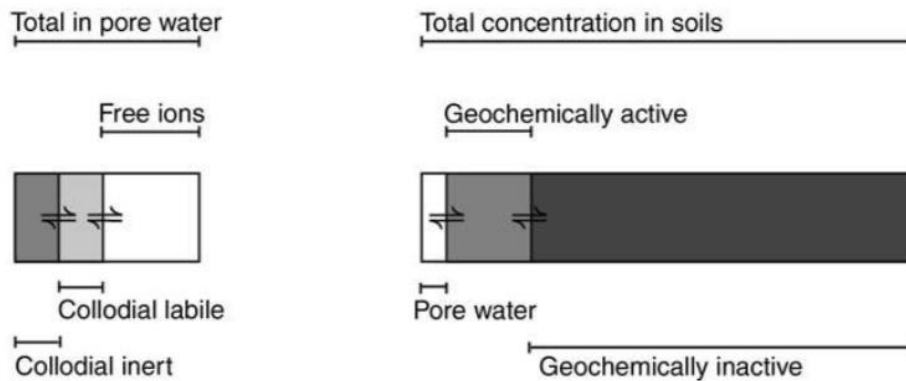
Figur 2: Forenklet diagram som viser de viktigste prosessene ved dannelse av AMD. Tall i parentes viser til likning 1-5. (omgjort etter (Lottermoser, 2010))

2.3 Tungmetallforurensning og biotilgjengelighet

2.3.1 Fast fase i jord

Som tidligere beskrevet avhenger biotilgjengeligheten av spormetaller i jorda avhenger av metallkonsentrasjonen og den kjemiske formen de foreligger på (Tipping et al., 2003), og i porevannet kan de foreligge som frie ioner, eller de kan foreligge som organiske eller uorganiske komplekser (Ge et al., 1999). Deler av den faste jordfasen kan derimot reagere raskt på endringer i fysiske-kjemiske forhold i jord. Metallene som er bundet til denne delen av den faste jordfasen er geokjemisk aktivt (figur 3) og kan dermed bli tilgjengelig i porevannet dersom de fysiske-kjemiske egenskapene til jorda endres. Slike endringer kan for eksempel være reduksjon i pH, endringer i redoks-forholdene i jorda (for eksempel Fe III reduseres til Fe II) eller mengden løst organisk materiale (DOM) i porevannet (Almås & Singh, 2017). Ved lav pH er løseligheten til kationer høy. Ved økende pH vil løseligheten reduseres, og biotilgjengeligheten blir også redusert (Brady & Weil, 2010). De fleste metallene som er

bundet til partikler i jord kan være løst eller sterkt bundet, og dette avgjør om de er labile eller inerte (Almås & Singh, 2017). Cu har for eksempel høyere affinitet for organisk materiale enn for eksempel Cd (Tipping, 1998), og dermed er det viktig å kjenne metallenes bindingsegenskaper til de ulike ligandene.



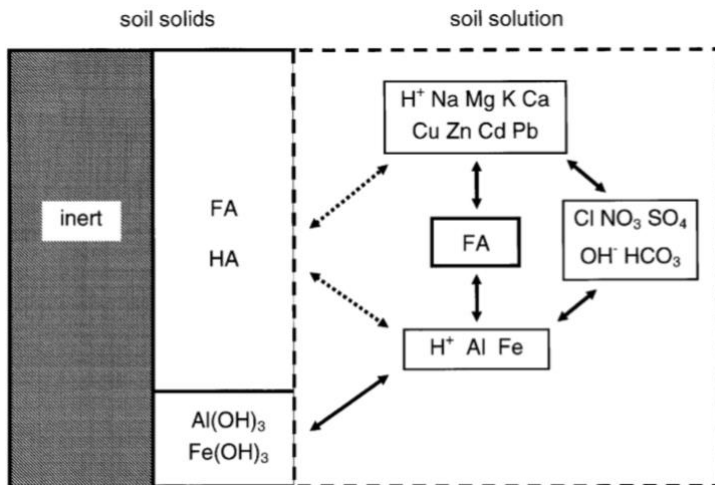
Figur 3: Skjematisert presentasjon av spormetall fordelingen i jord (høyre side) og tilstandsform i jordvæske (venstre side) (Almås & Singh, 2017).

2.3.2 Vannfase i jord og tilstandsformer

Planter og organismer i jorda tar opp metallene som er løst i porevannet, og det er først og fremst de frie ionene i porevannet som blir tatt opp. Når de frie ionene blir tatt opp fører det til at likevekten mellom den faste fasen og porevannet forskyves. For å stabilisere likevekten igjen blir metallene som er løst bundet til den faste fasen og til kolloidene i løsningen løst ut i porevannet. Det er derfor nyttig å bestemme både totalkonsentrasjonen og tilstandsformen av metallene i porevannet for å kunne avgjøre om metallene er biotilgjengelige og om det er toksiske forhold (Ge et al., 1999). Tilstandsformen til metallene i porevannet vil fortelle hvor mye som foreligger på den biotilgjengelige ioneformen, mens bestemmelse av metallenes totalkonsentrasjon i porevannet vil gi et bilde på hvor stor andelen av metall som potensielt kan løses ut av kolloidene i jordløsningen dersom de fysiske-kjemiske egenskapene endres.

Konsentrasjonen av frie metaller i porevannet er en viktig faktor for biotilgjengeligheten. De viktigste faktorene som påvirker denne konsentrasjonen er den totale metallkonsentrasjonen i jorda, konsentrasjon av løst organisk materiale (DOM), jordas pH og konsentrasjonen av metallbindende ligander i porevannet. Anion-innholdet i porevannet har stor betydning, der innholdet av DOM er viktig da det har en høy metallbindingskapasitet (Almås & Singh, 2017). Figur 4 viser en skjematisert fremstilling av hvordan metallene konkurrerer med andre

kationer om de ulike anionene og overflater i jord-porevann systemet. (Tipping et al., 2003). Metallbindingsegenskapene til DOM er i modellen WHAM VII beskrevet i form av fulvosyrer (FA).



Figur 4: Illustrasjonen viser hvordan kationer konkurrerer om de ulike ligandene i vannfase og fast fase. HA og FA er forkortelser for Humic Acid, HA, som ikke løses i vann og, og Fulvic Acid, FA, som løses i vann (Tipping et al., 2003).

Som figur 4 viser, vil H^+ (pH) konkurrere med metallene om bindingsstedene i fast fase men også om ligandene på DOM. Siden DOM har en høy metallbindingskapasitet vil et høyt DOM-innhold øke løseligheten i porevannet, men konsentrasjonen av frie ioner blir redusert. Metallene binding til DOM vil derfor påvirke på biotilgjengeligheten. Bindingene kan være svake eller sterke: en kovalent binding er mye sterkere enn en elektrostatiske binding. Dette gjør at metallene som er bundet med kovalente bindinger til et ligand er mindre biotilgjengelig enn de som er bundet elektrostatiske. Binde metallet kovalent til flere enn ett ligand, dannes chelater. Stabiliteten til chelatene er avgjørende for hvor biotilgjengelig metallene er. Metallet i et lite stabilt chelat vil være mer biotilgjengelig enn et metall i et mer stabilt chelat (Almås, 2018; Brady & Weil, 2010).

2.3.3 Regresjonsmodeller beskriver geokjemien til metallene matematisk

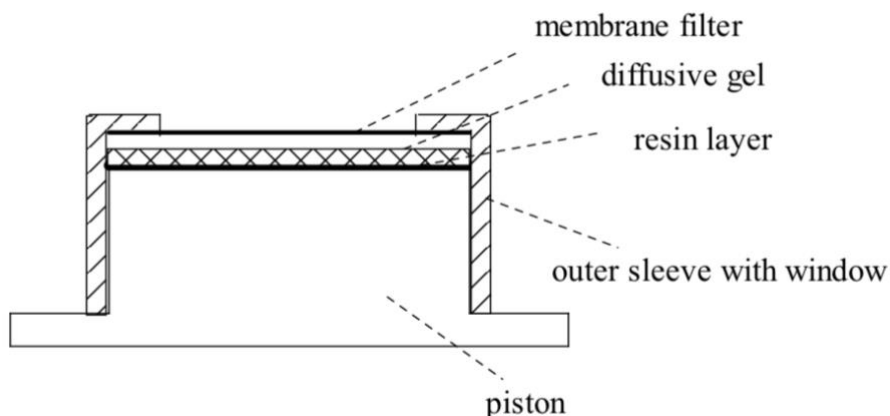
Sammenhengen mellom fast fase og vannfase kan beskrives ved bruk av regresjonsmodeller. Slike modeller er nyttige for å estimere løst metall i porevann, men de er også nyttige fordi de beskriver de viktigste geokjemiske faktorene som styrer metallenes løselighet kvantitativt. Ved gjentatte målinger av metallenes fraksjonering mellom fast og løst fase, der det også måles andre relevante parametere, kan empiriske sammenhenger regnes ut. Slike empiriske

sammenhenger kan beskrives i regresjonsanalyser som relaterer den totale metall konsentrasjonen eller den frie metallkonsentrasjonen til viktige jordvariabler som metallkonsentrasjon i jord, pH og organisk materiale. Disse empiriske modellene ble utviklet for å gi gode kvantitative og forutsigbare beskrivelser av interaksjonene i porevannet. Likning 6 viser den totale metallkonsentrasjonen i porevannet $[M_{sol}]$, som en funksjon av mengde organisk materiale estimert ved glødetap (LOI), pH, konsentrasjon av metall i jorda og løst organisk karbon (DOC) (Tipping et al., 2003).

$$\text{Log } [M_{sol}] = a \log(\% \text{LOI}) + b \text{ pH} + c M_{\text{HN}03} + d [\text{DOC}] + e \quad (6)$$

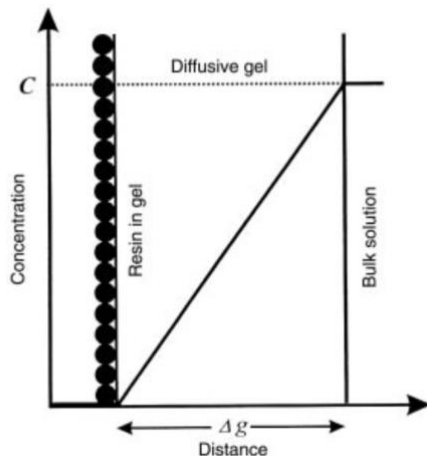
2.4 Måleprinsipp Diffusive Gradients in Thin films (DGT)

Som beskrevet innledningsvis, kan *Diffusive gradient in thin films* (DGT) teknikken nok så enkelt benyttes for å anslå potensielt opptak av spormetallkonsentrasjoner i planter og mikroorganismer. På samme måte som metalloptaket hos planter og mikroorganismer reduseres metallkonsentrasjonen like ved rot- eller celleoverflaten, fører opptaket av labile metaller i DGT'en til en tilsvarende konsentrasjonsreduksjon i porevannet ved membranoverflaten. Ionene som blir tatt opp forskyver likevekten mellom porevannet og jordfasen, slik at geokjemisk aktive ioner løses ut fra jordpartiklene, for siden å kunne bli tatt opp i organismer eller i en DGT (Zhang et al., 2001). Dette er mekanismer som også foregår når løste ioner tas opp i levende organismer og DGT'en blir derfor et godt verktøy for å vurdere den dynamiske biotilgjengeligheten i fuktig jord, vann og sedimenter.



Figur 5: Skjematiske presentasjon av et tverrsnitt av en DGT-enhet (Hooda et al., 1999).

Figur 5 viser oppbygningen av en DGT. De labile metallforbindelsene og ionene i jordvæsken diffunderer gjennom to diffusjonslag i DGT-enheten som først består av et beskyttende membranfilter (ytterst) og deretter et inert diffusjonslag bestående av en hydrogel (i midten). Dette midterste laget fungerer som et filter som hindrer større molekyler å diffundere inn til det innerste laget. Ionene som diffunderer gjennom til det innerste laget adsorberes så irreversibelt til en ionebytter. Det innerste laget er altså en ionebytter bestående av et Chelex resin støpt inn i samme hydrogel som diffusjonslaget. Det er dette laget som tas ut etter endt eksponering for analyser. Konsentrasjonsgradienten som oppstår i diffusjonslaget danner det teoretiske grunnlaget (Fick's lov, likning 7) for å bestemme gjennomsnittskonsentrasjonene på utsiden av DGT gjennom hele eksponeringen (likning 9 eller 11). Figur 6 viser en skjematisk presentasjon av DGT (Popovic et al., 2011; Zhang et al., 2014; Zhang & Davison, 2015).



Figur 6: Skjematisk fremstilling av en DGT-enhet (Hooda et al., 1999).

Dersom konsentrasjonsgradienten er konstant hele tiden DGT-enheten er plassert i jorda kan fluksen (F) av et metall ion gjennom diffusjonslaget regnes ut ved Ficks første diffusjonslov,

$$F = \frac{DC}{\Delta g} \quad (7)$$

hvor D er diffusjonskoeffisienten til metallionet, C er konsentrasjonen av ion i løsning og Δg er tykkelsen på den ionepermeable gelen. Fluksen kan også uttrykkes på følgende måte,

$$F = \frac{M}{At} \quad (8)$$

hvor M er masse metallion akkumulert på bindingsgelen, A er arealet av den ionepermeable gelen og t er eksponeringstiden. En kombinasjon av likning 7 og 8 gjør at konsentrasjonen akkumulert metall kan uttrykkes som,

$$C_{DGT} = \frac{M * \Delta g}{DA t} \quad (9)$$

Massen av ionene som har adsorbert på Chelex gelen kan bestemmes ved å eluere ionene over i løsning for så å bestemme konsentrasjonen av metallene i løsningen. Dette gjør at massen (M) kan uttrykkes som,

$$M = \frac{C(V_g + V_e)}{f_e} \quad (10)$$

hvor C er konsentrasjonen av metall i løsningen, V_g er volum av gelen, V_e er volum av løsningen, og f_e er eluerings effektiviteten. Konsentrasjonen av metall tatt opp av DGT blir dermed regnet ut etter likning 11.

$$C_{DGT} = \frac{\frac{C(V_g + V_e)}{f_e} * \Delta g}{DA t} \quad (11)$$

Den definerte porestørrelsen på diffusjonslaget gjør at det kun er specier med diameter mindre enn en gitt størrelse som diffunderer gjennom (Popovic et al., 2011). Større molekyler, som komplekser med FA, diffunderer mye saktere enn frie ioner. Dette gjør at de ikke, eller i veldig liten grad, inkluderes ved DGT analyse. Metallkonsentrasjonen kan dermed bli noe lavere enn total metallkonsentrasjon i fritt vann (Zhang & Davison, 2015), mens i jord der fast fase også kan frigi metaller, vil geokjemien spille en rolle for om DGT-konsentrasjonen er høyere eller lavere enn i porevannet.

For å kunne si noe om hvor god metoden er har det blitt satt noen krav. Konsentrasjonen av grunnstoffene som bestemmes må være godt over kvantifiseringsgrensen (LOQ). Kravet for bestemmelsen av totalkonsentrasjonen av metallene settes ved å sammenlikne målingene med det sertifiserte referansematerialet 2709a (NIST, 2009). Målingen av dette referansematerialet må treffe innenfor det sertifiserte området gitt i referansematerialets sertifikat for at nøyaktigheten skal være god. Nøyaktigheten for bestemmelse av DGT-konsentrasjonen kontrolleres på samme måte, men med husstandarden 1643H. Presisjonen ved bestemmelse av DGT-konsentrasjonen avgjøres ved å se på det relative standardavviket (%RSD). For at presisjonen av målingen skal bli betraktet å være god må %RSD være mindre enn 15 %.

3. Materialer og metode

Alt materiale og utstyr som ble benyttet er listet opp i tabell 2. Kjemikalier og løsninger benyttet er vist i tabell 3. Begge tabellene viser i hvilken del av metoden utstyret, kjemikalet/løsningen har blitt benyttet.

Tabell 2: Utstyr benyttet i den praktiske delen av arbeidet, alfabetisk ordnet. Siste kolonne viser i hvilken del av metoden utstyret ble benyttet: 1) Feltarbeid og prøvetaking, 2) Prøvepreparering 3) Tørrstoff og glødetap, 4) pH-måling, 5) DOC-, sulfat- og klorid innhold, 6) DGT-analyse, 7) ICP-MS analyse.

Utstyr	Beskrivelse	Metodedel
Agatmorter	Etch RM200	2
Analysevekt	Nøyaktighet på 0,001 g	2
DGT	30 stk DGTresearch.com	6
Elektronisk pipette	BIOHIT	7
Filter	0,45 µm	2
Glassflasker	50 mL	2
Glødeovn		3
ICP-MS	Agilent 8900 QQQ ICP-MS	7
Ionekromatograf		5
pH-meter	Radiometer Copenhagen, PHM210 Standard pH meter Meterlab™ med Thermo Scientific Orion 8172 BNWP, ROSS Sure-Flow Combination pH elektrode	4
Plastposer		1
Ristemaskin	Edmund Bühler, SM-30	2
Sentrifuge	Beckman Coulter, Avanti JXN-26 centrifuge	2
Sentrifugerør	Sarstedt, 15 mL	2
Sentrifugerør	Sarstedt, 50 mL	2
Sikt	3 mm og 2 mm	2
Spade		1
Sprøyte		2
Teflonrør		2
Total organic carbon analyser	Shimadzu TOC-V CPN	5
Tørkeskap	~ 40 °C	2
Tørkeskap	(for tørrstoff)	3
UltraCLAVE®	Milestone	2

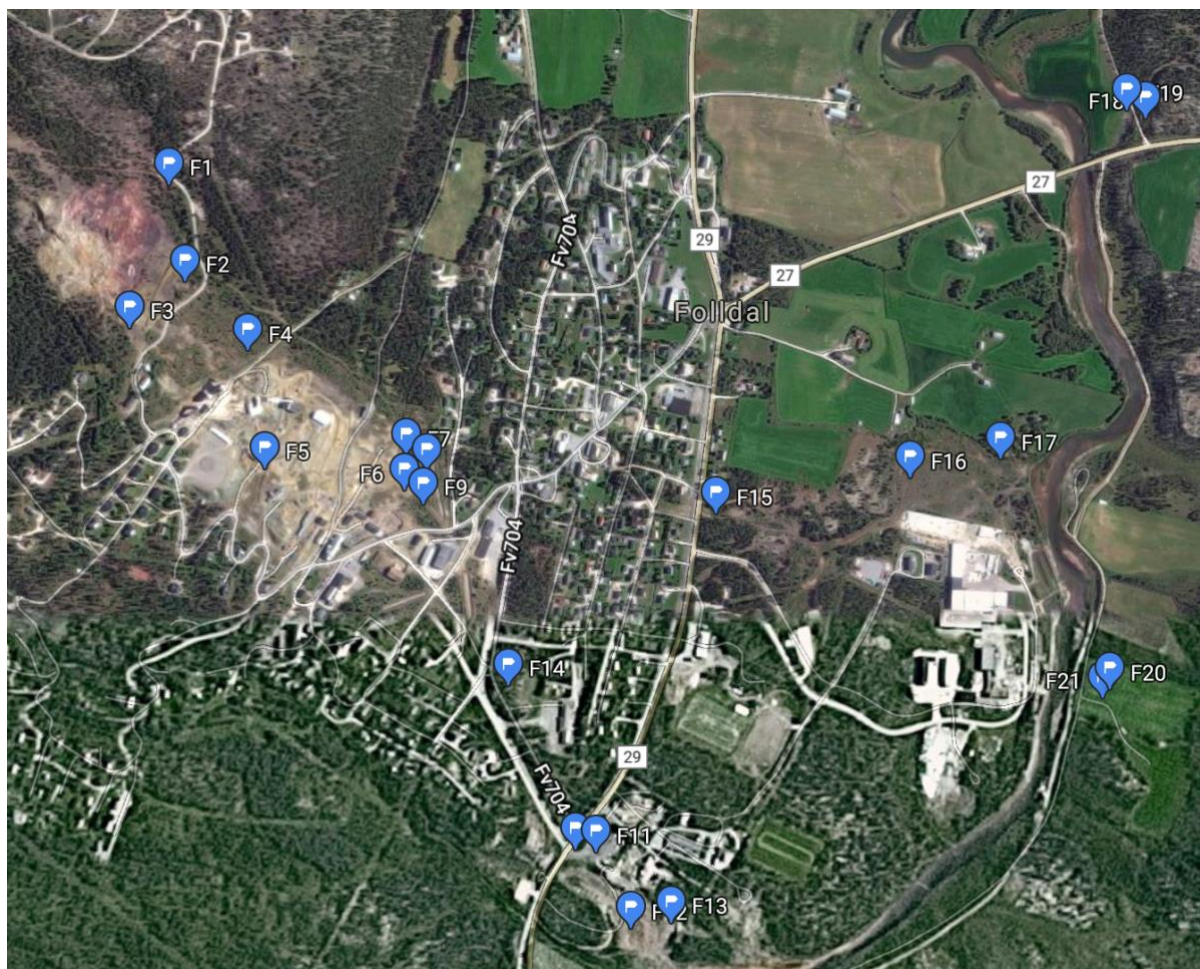
Tabell 3: Gass, kjemikalier og løsninger benyttet i den praktiske delen av arbeidet, alfabetisk ordnet. Siste kolonne viser i hvilken del av metoden kjemikalie/løsningen ble benyttet: 1) Feltarbeid og prøvetaking, 2) Prøvepreparering 3) Tørrstoff og glødetap, 4) pH-måling, 5) DOC, sulfat- og klorid innhold, 6) DGT-analyse, 7) ICP-MS analyse.

Kjemikalie/ løsning	Beskrivelse	Metodedel
Ammoniakk (NH ₃)	Reaksjonsgass i ICP-MS (NN)*	7
Argon (Ar)	Plasmagass ICP-MS Kvalitet 5.0, AGA	7
Destillert vann		2, 6
Helium (He)	Reaksjonsgass i ICP-MS Kvalitet 6.0, AGA	7
Husstandard	1643H	7
Hydrogenperoksid (H ₂ O ₂)	30 % (w/w), teknisk kvalitet (NN)*	2
Oksygen (O ₂)	Reaksjonsgass i ICP-MS Kvalitet 6.0 (99,9999 % ren), AGA	7
Rhodium	1000 mg/L Teknolab A/S	2
Salpetersyre (HNO ₃)	69 % (w/w) NMBU, sub boiled ultrapure, destillert fra Merck Nitric Acid 65 %	2
Saltsyre (HCl)	37 % (w/w) NMBU, sub boiled ultrapure, destillert fra VWR Hydrochlorid acid 37 %	2
Standard referansemateriale (SRM)	2709a (NIST, 2009)	2

*produsent ikke kjent

3.1 Feltarbeid og prøvetaking

Jordprøvene fra Folldal ble tatt den 13.06.2017. Innhenting av prøvene fra øvre jordlag, ble gjort ved flere lokaliteter i området rundt Folldal gruver og Folldal sentrum. Koordinatene til prøvestedene samt beskrivelse av prøveområdet er vist i tabell 10 i vedlegg A. Figur 6 viser et oversiktsbilde over Folldal hvor prøvetakingsstedene er markert.



Figur 7: Oversiktskart over Follidal hvor lokaliteten til hver prøve som ble tatt er markert og nummerert.

Det ble tatt jord fra de 10 øverste cm av jordlaget, men like under det organiske sjiktet, med en spade. Jorda ble oppbevart i plastposer ved 4 °C frem til videre bruk.

3.2 Prøvepreparering

Alle jordprøvene ble grovsiktet gjennom en 3 mm sikt for å få et mer homogent materiale og for å fjerne steiner, røtter etc. Dette er særlig gjort med tanke på DGT-eksponeringene som skal gjøres i tilnærmet intakt jord (altså ikke tørket på forhånd). Deretter ble prøvene delt opp og behandlet på ulike måter. En del av prøvene ble tatt ut og lufttørket ved 40 °C i to døgn for deretter å bli knust i en agatmorter i 5 min. Prøvene ble oppbevart ved 4 °C frem til videre bruk. En annen del av den resterende fuktige jorda ble tatt ut og lufttørket ved 40 °C i to døgn før den ble siktet på en 2 mm sikt. Disse prøvene ble oppbevart ved romtemperatur i pappesker frem til videre bruk.

3.2.1 Tillaging av vannekstrakter

Nøyaktig 4,00 g av jordprøvene som var lufttørket og siktet gjennom en 2 mm sikt ble veid inn i hver sin glassflaske. Deretter ble 40 mL destillert vann tilsatt til hver flaske. Prøvene ble ristet i en ristemaskin i 24 timer ved 1.25 mot/min. Da ristingen var ferdig ble flaskene tatt ut og satt i ro i noen timer slik at partiklene i væsken fikk sedimentere. Væsken ble deretter helt over i sentrifugerør og prøvene ble sentrifugert ved 3000 rpm i 20 min. Etter sentrifugering ble prøvene filtrert gjennom et 45 µm filter over i nye sentrifugerør (15 mL) i tre paralleller. Blankprøvene ble også filtrert.

3.2.2 Dekomponering

Bestemmelse av metallinnholdet i jorda på ICP-MS krever at prøvene er på væskeform. Den delen av jordprøvene som er tørket og knust må derfor bli dekomponert ved mikrobølgeteknikk i en lukket dekomponering i Milestone ultraCLAVE før videre analyse.

Nøyaktig ca 0,3 g av hver av de tørkede og knuste jordprøvene ble veid inn i hver sine teflonrør og nøyaktig vekt av hver prøve ble notert. Det ble også veid inn nøyaktig ca 0,3 g av det sertifiserte referansematerialet 2709a (NIST, 2009). Nøyaktig vekt av denne ble også notert ned. Deretter ble det tilsatt 0,250 ml internstandard og 5 mL ultrapure HNO₃ til hver prøve. Internstandard som ble lagd slik at den bestod av 8 mg/L Rh og 2 % ultrapure HCl. Korkene ble satt på teflonrørene, og rørene ble plassert i et stativ som ble satt inn i ultraCLAVE.

Loaden til ultraCLAVE ble lagd ved å blande ca 400 mL vann, 30 mL H₂O₂ og 5 mL H₂SO₄ i en bønne som ble plassert i brønningen i ultraCLAVE. Dette gjøres for å bufre eventuelle fordampningsprodukter i løpet av dekomponeringen.

Dekomponeringen av prøvene ble utført i 70 min. Maksimaltemperatur under dekomponeringen var 260 °C, denne temperaturen ble holdt i 30 min. Trykket var på 50 bar. Etter fullført dekomponering ble prøvene overført kvantitativt til hvert sitt sentrifugerør og fortynnet med destillert vann til 50 mL merket.

3.3 Tørrstoff og glødetap

Tørrstoffinnhold og glødetap ble bestemt i jordprøvene som var lufttørket og siktet gjennom en 2 mm sikt, etter metode beskrevet i *Metoder for jordanalyse* (Krogstad, 1992).

3.4 pH-måling

3.4.1 Jordprøver

Jordprøvene som ble lufttørket og siktet gjennom en 2 mm sikt ble benyttet til denne delen. Metode for bestemmelse av pH i jord er beskrevet i *Metoder for jordanalyse* (Krogstad, 1992).

3.4.2 Vannekstrakter

pH ble også målt i vannekstraktene, kap 3.2.1, i en parallell prøve som ikke ble sendt til ICP-MS eller analyse av uorganiske ioner (se kap 3.5).

3.5 DOC-, sulfat- og klorid innhold

Konsentrasjon av løst organisk karbon ble målt i 0,45 µm filtrert prøver ved bruk av en Shimadzu TOC-V CPN Total organic carbon analyzer, mens konsentrasjonene av totalt sulfat og klorid ble målt ved bruk av en ionekromatograf.

3.6 Bestemmelse av grunnstoff med DGT

De fuktige jordprøvene ble overført til plastbokser og mettet med destillert vann. Overflødig vann ble helt av og boksene ble stående i 24 timer før tre DGTer ble plassert i hver boks. Etter 48 timer ble DGTene fjernet, demontert og den bindingsgelen (den innerste gelen) ble overført til sentrifugerør. Til hvert sentrifugerør ble det tilsatt 10 mL ultrapure HNO₃. *Gelene ble fjernet*, og væsken i rørene ble overført til nye sentrifugerør før bestemmelse av metallkonsentrasjoner ved ICP-MS.

DGT analysen ble ikke gjennomført for alle prøvene. Tabell 4 viser hvilke prøver som ble benyttet i denne analysen.

Tabell 4: Oversikt over prøvene som ble benyttet ved DGT-analysen.

Prøver analysert ved DGT

F1

F3

F7

F11

F13

F15

F17

F20

F21

3.7 Bestemmelse av grunnstoff med ICP-MS

Metallkonsentrasjonen i dekomponerte jordprøver, porevann (vannekstrakter) og DGT-ekstrakter ble bestemt ved bruk av Induktivt koplekt plasma masse spektrometri (ICP-MS). Instrumentet som ble benyttet var en Agilent 8900 QQQ ICP-MS. Som standard referanse materiale (SRM) for jordprøvene ble SRM 2709a (NIST, 2009) benyttet. Rhodium ble benyttet som internstandard ved alle analysene. Husstandarden 1643H ble benyttet i analysen av DGT-ekstraktene for å kontrollere nøyaktigheten.

3.8 Tilstandsformanalyse med WHAM VII

Tilstandsformen til Cu i porevannet ble kalkulert ved bruk av WHAM VII (Tipping, 1998). Input filen inneholdt informasjon om total Cu-konsentrasjon, konsentrasjonen av anioner som klorid (Cl^-) og sulfat (SO_4^{2-}), løst organisk karbon (DOC) og pH i porevannet. Det ble antatt at det løste organiske materialet har like ionebindings egenskaper som fulvic acid (FA), som definert i WHAM VII. Videre ble det antatt at 50 % av DOM består av DOC og at 50 % av de teoretisk tilgjengelige ligandene er aktive i proton dissosiering og metallbinding.

5. Resultater

Totalkonsentrasjonen av de ulike metallene i jorda ble bestemt ved ICP-MS analyse av dekomponerte jordprøver. Resultatene av denne analysen er vist i tabell 5 og blir oppgitt i mg/kg eller g/kg tørrstoff (TS). Tabellen viser hvilken isotop og reaksjonsgass som ble benyttet i analysen. Utrekning av tørrstoffinnhold er vist i vedlegg B.

Resultatene i tabell 5 ble vurdert opp mot tilstandsklassene gitt av Statens forurensningstilsyn (SFT) vist i vedlegg D. Fargen på ruten indikerer hvilken tilstandsklasse jorden faller inn under. Resultatene i tabell 5 viser at enkelte av prøvestedene er moderat forurenset av Cu.

Tabell 5: Konsentrasjon av metaller i dekomponerte jordprøver. Konsentrasjon i jordprøvene har blitt korrigert for tørrstoffinnhold. Fargen på ruten indikerer hvilken tilstandsklasse jorden faller under, med unntak av Fe som ikke fantes verdier for. Overskriftsraden viser hvilke masser og reaksjonsgasser som ble benyttet for de ulike metallene. Fargen på resultatene til det sertifiserte referansematerialet (2709a) indikerer om målingen traff innenfor sertifisert intervall (rød= utenfor, grønn= innenfor, gul = grenseland). Tabellen viser også deteksjonsgrenser (LOD) og kvantifiseringsgrenser (LOQ) for grunnstoffene.

	111 → 111 Cd [O₂]	208 → 208 Pb [O₂]	66 → 66 Zn [NH₃]	57 → 57 Fe [He]	63 → 63 Cu [NH₃]
	[mg/kg]	[mg/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]
LOD	0,00060	0,0040	0,000020	0,00070	0,0000020
LOQ	0,0021	0,014	0,000058	0,0024	0,0000065
2709a	0,35	11,5	0,093	31	0,0295
Prøve	[mg/kg] TS	[mg/kg] TS	[g/kg] TS	[g/kg] TS	[g/kg] TS
F1	0,16	30	0,099	47	0,19
F2	0,26	11	0,13	38	0,16
F3	0,085	14	0,049	49	0,11
F4	0,18	7,2	0,077	45	0,12
F5	0,097	6,3	0,076	52	0,16
F6	0,13	8,0	0,053	14	0,056
F7	0,32	7,0	0,098	21	0,11
F8	0,42	5,3	0,21	16	0,053
F9	0,19	7,0	0,075	18	0,044
F10	0,88	72	0,33	50	0,37
F11	1,3	29	0,46	43	0,31
F12	0,40	8,7	0,17	34	0,29
F13	0,95	30	0,43	41	0,58
F14	0,20	12	0,064	24	0,13
F15	0,048	9,0	0,036	17	0,031

	111 → 111 Cd [O ₂]	208 → 208 Pb [O ₂]	66 → 66 Zn [NH ₃]	57 → 57 Fe [He]	63 → 63 Cu [NH ₃]
	[mg/kg]	[mg/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]
F16	0,24	7,4	0,091	29	0,038
F17	0,95	59	0,41	46	0,50
F18	0,19	15	0,064	15	0,035
F19	0,12	6,7	0,065	27	0,022
F20	0,11	7,7	0,053	28	0,021
F21	0,11	11	0,028	12	0,013

Konsentrasjon av metallene ble også bestemt i porevannet. Tabell 6 viser resultatene fra disse målingene. Det er ikke etablert tilstandsklasser for porevann, disse målingene er dermed ikke gradert med fargekoder slik som i tabell 5.

Tabell 6: Målt konsentrasjon av metallene i porevannet samt deteksjonsgrenser (LOD) og kvantifiseringsgrenser (LOQ) for elementene.

	Cd [µg/l]	Pb [µg/l]	Zn [µg/l]	Fe [mg/l]	Cu [µg/l]
LOD	0,0070	0,20	1,0	0,0030	0,60
LOQ	0,025	0,66	4,1	0,0087	1,9
Prøve					
F1	0,17	1,8	64	0,97	57
F2	< 0,025	< LOD	< 4,1	0,15	37
F3	0,043	< 0,66	81	2,6	63
F4	< LOD	< LOD	< LOD	0,26	13
F5	0,08	< LOD	22	0,032	11
F6	0,029	< 0,66	10	0,32	30
F7	0,051	< 0,66	5,2	0,41	62
F8	0,088	< 0,66	22	0,40	28
F9	0,061	< 0,66	9,1	0,31	20
F10	0,056	< 0,66	4,4	0,81	57
F11	0,057	< LOD	< 4,1	0,035	26
F12	0,39	0,72	88	1,4	190
F13	< 0,025	< LOD	< LOD	< 0,0087	15
F14	0,31	2,4	150	2,6	170
F15	< 0,025	1,7	55	1,7	46
F16	0,027	< 0,66	6,9	0,51	12
F17	0,88	1,4	63	0,47	32

F18	0,20	3,0	210	2,6	43
F19	0,28	< LOD	63	0,20	26
F20	0,037	< 0,66	8,1	0,51	18
F21	0,14	5,3	65	3,1	23

Konsentrasjonen av Cu i porevannet varierer mellom 190-11 µg/l. Pb-konsentrasjonen er omtrent ikke over LOQ og enkelte av prøvene har så lav konsentrasjon av de ikke kan detekteres (< LOD). De målbare konsentrasjonene av Cd, Zn og Fe varierer mellom henholdsvis 0,88-0,025 µg/l, 210 – 4,1 µg/l og 3,1- 0,0087 mg/l.

Resultatene fra DGT eksponeringen er vist i tabell 7. Utregning av konsentrasjon metall tatt opp av DGT ble gjort ved bruk av likning 11. Eksempel på utregning er vist i vedlegg C sammen med resultatene av ICP-MS målingen av DGT-ekstraktene.

Tabell 7: Gjennomsnittlig konsentrasjon med standardavvik (SD) av de utvalgte metallene tatt opp av DGT samt relativt standardavvik (% RSD) for målingene av Cu (n = 3).

Prøve	Gjennomsnittlig konsentrasjon Cd		Gjennomsnittlig konsentrasjon Pb		Gjennomsnittlig konsentrasjon Zn		Gjennomsnittlig konsentrasjon Cu		%RSD Cu
	[µg/l]	SD [µg/l]	[µg/l]	SD [µg/l]	[µg/l]	SD [µg/l]	[µg/l]	SD [µg/l]	
F1	0,645	0,017	2,59	0,17	69,4	6,8	117	12	10,3
F3	0,2503	0,0083	0,5	0,0	26,7	2,5	35,34	0,47	1,3
F7	0,136	0,046	0,5	0,0	7,4	6,3	14	11	78,6
F9	0,1029	0,0048	0,5	0,0	13,2	6,9	4,38	0,17	3,8
F11	1,1	0,0	0,5	0,0	47,4	2,9	25,3	1,4	5,5
F13	0,370	0,032	0,5	0,0	24,5	4,6	18,5	4,5	24,3
F15	0,1196	0,0048	1,79	0,10	114,2	9,7	51,7	3,4	6,6
F17	6,87	0,35	1,58	0,28	585	76	95	25	26,3
F20	0,1558	0,0048	0,5	0,0	11,3	4,4	5,52	0,12	2,2
F21	0,364	0,021	3,02	0,24	63,0	4,1	10,87	0,47	4,3
Blank	0,0673	0,0042	0,71	0,45	14,0	1,5	1,71	0,18	10,5

Resultatene i tabell 7 viser at det er stor variasjon i Cu-konsentrasjonen i porevannsprøvene. Konsentrasjonen varierer mellom 117 – 4,38 µg/ og de relative standardavvikene varierer mellom 78,6- 1,3 %.

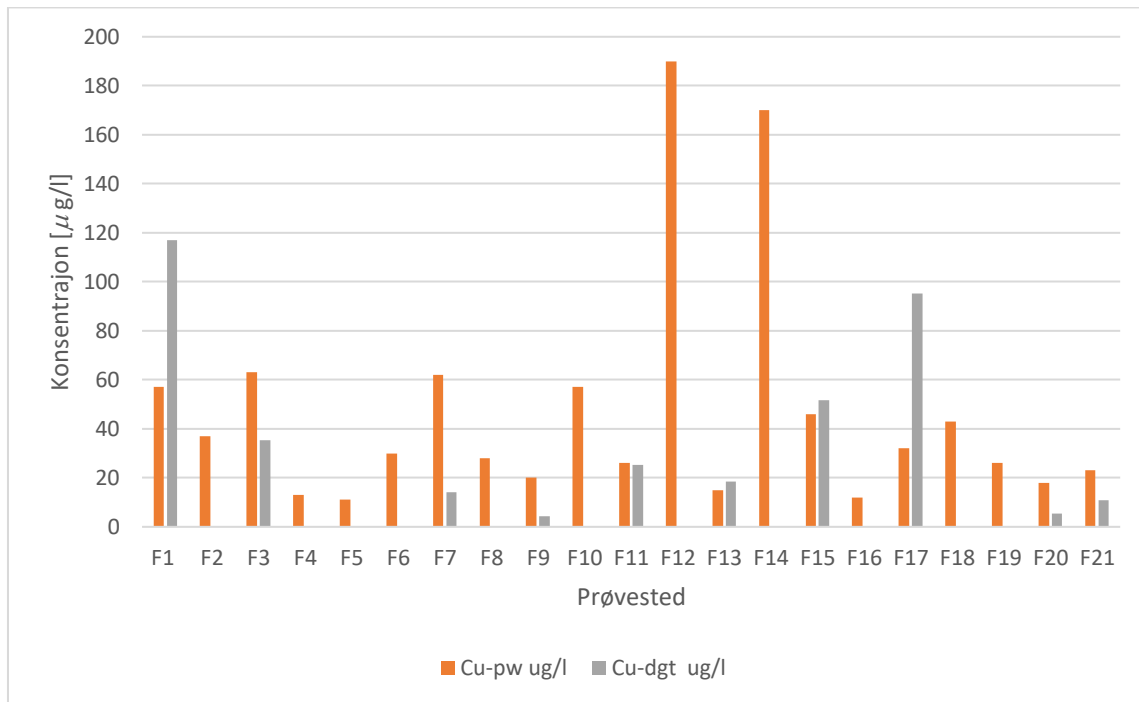
Tabell 8 viser resultatene fra pH målingene i jord og i porevann i tillegg til innholdet av DOC, sulfat og klorid. Høyeste målte pH i porevannet ble målt til 8,18, mens høyeste og laveste pH måling i jord var henholdsvis 7,92 og 4,21. DOC-innholdet var størst i prøve F18 med 110 mg/l og prøve F13 hadde det lavest DOC-innhold med 3,6 mg/l.

Tabell 8: pH i jordprøver og porevann samt DOC-, sulfat- og kloridinnhold

Prøve	pH i jord	pH i porevann	DOC [mg/l]	Sulfat [mg/l]	Klorid [mg/l]
F1	4,38	4,61	22	11	0,42
F2	7,92	7,91	12	2,5	0,43
F3	5,59	6,33	56	12	0,73
F4	7,09	7,60	6,8	1,8	0,17
F5	4,54	4,91	6,6	25	0,15
F6	7,58	8,17	28	5,6	0,57
F7	7,60	7,96	21	1,9	0,40
F8	7,42	7,89	18	1,5	0,26
F9	7,55	8,18	36	4,8	0,41
F10	7,45	7,95	13	14	0,25
F11	7,35	7,99	9,9	147	0,20
F12	4,87	5,44	22	1,2	0,25
F13	7,72	7,96	3,6	20	0,072
F14	4,46	4,81	52	1,7	0,66
F15	5,04	5,64	29	2,9	0,13
F16	7,50	7,92	10	4,1	0,073
F17	5,69	6,54	8,2	53	0,25
F18	4,39	4,73	110	9,8	1,6
F19	5,09	5,43	6,8	18	0,70
F20	6,19	7,14	26	2,3	0,23
F21	4,21	4,45	130	2,7	1,5

For å finne ut hvor mye av kobberet i porevannet som kan bli tatt opp av planter og mikroorganismer i jorda, ble porevannskonsentrasjonen av kobber (Cu_{pw}) sammenliknet med Cu-konsentrasjonen tatt opp av DGT-enhetene (Cu_{DGT}). Figur 8 viser sammenlikningen mellom Cu-konsentrasjonen i porevannet (Cu_{pw}) og Cu-konsentrasjonen tatt opp av DGT-

enhetene (C_{UDGT}). Her vises det tydelig at C_{upw} er høyest i prøve F12 og F14. I F1 og F17 er C_{UDGT} mye større enn C_{upw} .



Figur 8: Sammenlikning av Cu-konsentrasjon i porevann (C_{upw}) og Cu-konsentrasjon tatt opp av DGT (C_{udgt}).

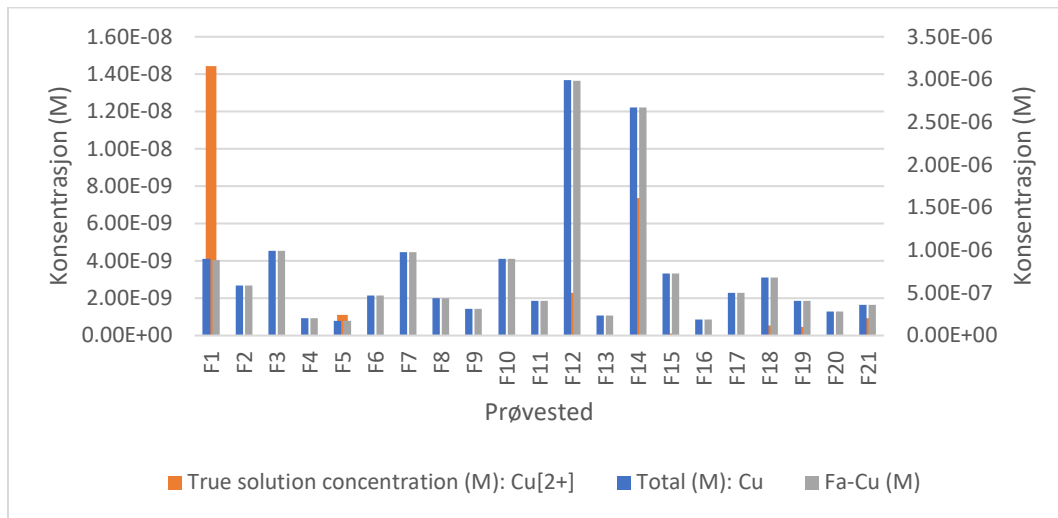
For å kunne avgjøre om Cu-konsentrasjonen i miljøet foreligger på en form som gjør at det kan bli tatt opp av organismer og planter i jorda ble en tilstandsform-analyse med WHAM VII gjennomført. Resultatene fra denne analysen er presentert i tabell 9. Tabellen viser hvor stor konsentrasjon av frie kobberioner (Cu^{2+}) som er i jordvæska, konsentrasjonen av Cu bundet til FA og hvor stor fraksjon dette utgjør av totalt Cu-innhold. Her vises det at alt Cu i porevannet er bundet til kolloidalt FA, med unntak av noen prøver hvor tilnærmet alt er bundet til kolloidalt FA. I tillegg viser tabellen konsentrasjon Cu som er spesifikt bundet til FA og diffust bundet, altså utbyttbar konsentrasjon, til FA.

Tabell 9: Resultatene fra tilstandsform-analysen av Cu i WHAM VII. Tabellen viser total konsentrasjon av Cu [M], konsentrasjonen Cu^{2+} i løsnings [M], fraksjon Cu bundet til kolloidalt FA, konsentrasjon Cu bundet til kolloidalt FA [M], konsentrasjon Cu spesifikt bundet til kolloidalt FA [mol/g] samt konsentrasjon Cu diffust bundet til kolloidalt FA [mol/g].

Prøve	Total Cu	Cu^{2+}	Fraksjon FA:Cu	FA-Cu	Spesifikk Cu på FA	Diffust Cu på FA
	[M]	[M]		[M]	[mol/g]	[mol/g]
F1	$8,97 \times 10^{-7}$	$1,44 \times 10^{-8}$	0,985	$8,84 \times 10^{-7}$	$1,56 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-5}$
F2	$5,82 \times 10^{-7}$	$1,93 \times 10^{-15}$	1,000	$5,82 \times 10^{-7}$	$4,06 \times 10^{-8}$	$4,85 \times 10^{-5}$
F3	$9,91 \times 10^{-7}$	$7,71 \times 10^{-13}$	1,000	$9,91 \times 10^{-7}$	$1,61 \times 10^{-7}$	$1,75 \times 10^{-5}$
F4	$2,05 \times 10^{-7}$	$1,15 \times 10^{-14}$	1,000	$2,05 \times 10^{-7}$	$1,07 \times 10^{-7}$	$3,00 \times 10^{-5}$
F5	$1,73 \times 10^{-7}$	$1,11 \times 10^{-9}$	0,993	$1,72 \times 10^{-7}$	$9,44 \times 10^{-6}$	$1,66 \times 10^{-5}$
F6	$4,72 \times 10^{-7}$	$7,91 \times 10^{-17}$	1,000	$4,72 \times 10^{-7}$	$4,17 \times 10^{-9}$	$1,69 \times 10^{-5}$
F7	$9,76 \times 10^{-7}$	$1,28 \times 10^{-15}$	1,000	$9,76 \times 10^{-7}$	$2,38 \times 10^{-8}$	$4,64 \times 10^{-5}$
F8	$4,41 \times 10^{-7}$	$1,11 \times 10^{-15}$	1,000	$4,41 \times 10^{-7}$	$1,86 \times 10^{-8}$	$2,45 \times 10^{-5}$
F9	$3,15 \times 10^{-7}$	$3,52 \times 10^{-17}$	1,000	$3,15 \times 10^{-7}$	$2,48 \times 10^{-9}$	$8,74 \times 10^{-6}$
F10	$8,97 \times 10^{-7}$	$1,21 \times 10^{-15}$	1,000	$8,97 \times 10^{-7}$	$2,58 \times 10^{-8}$	$6,90 \times 10^{-5}$
F11	$4,09 \times 10^{-7}$	$5,89 \times 10^{-17}$	1,000	$4,09 \times 10^{-7}$	$9,88 \times 10^{-9}$	$4,13 \times 10^{-5}$
F12	$2,99 \times 10^{-6}$	$2,30 \times 10^{-9}$	0,999	$2,99 \times 10^{-6}$	$3,03 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-4}$
F13	$2,36 \times 10^{-7}$	$7,94 \times 10^{-16}$	1,000	$2,36 \times 10^{-7}$	$1,36 \times 10^{-7}$	$6,54 \times 10^{-5}$
F14	$2,68 \times 10^{-6}$	$7,34 \times 10^{-9}$	0,998	$2,67 \times 10^{-6}$	$1,69 \times 10^{-5}$	$3,45 \times 10^{-5}$
F15	$7,24 \times 10^{-7}$	$9,30 \times 10^{-11}$	1,000	$7,24 \times 10^{-7}$	$3,35 \times 10^{-6}$	$2,16 \times 10^{-5}$
F16	$1,89 \times 10^{-7}$	$7,05 \times 10^{-16}$	1,000	$1,89 \times 10^{-7}$	$1,17 \times 10^{-8}$	$1,89 \times 10^{-5}$
F17	$5,04 \times 10^{-7}$	$5,21 \times 10^{-13}$	1,000	$5,04 \times 10^{-7}$	$1,48 \times 10^{-7}$	$6,13 \times 10^{-5}$
F18	$6,77 \times 10^{-7}$	$5,40 \times 10^{-10}$	0,999	$6,76 \times 10^{-7}$	$1,09 \times 10^{-6}$	$5,06 \times 10^{-6}$
F19	$4,09 \times 10^{-7}$	$4,63 \times 10^{-10}$	0,999	$4,09 \times 10^{-7}$	$6,41 \times 10^{-6}$	$5,37 \times 10^{-5}$
F20	$2,83 \times 10^{-7}$	$2,45 \times 10^{-14}$	1,000	$2,83 \times 10^{-7}$	$6,78 \times 10^{-8}$	$1,08 \times 10^{-5}$
F21	$3,62 \times 10^{-7}$	$9,45 \times 10^{-10}$	0,998	$3,61 \times 10^{-7}$	$8,73 \times 10^{-7}$	$1,91 \times 10^{-6}$

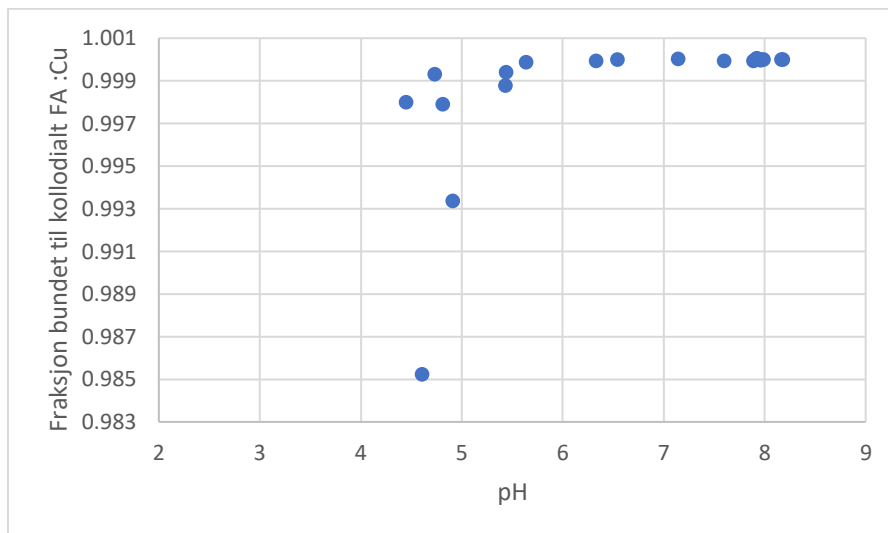
Konsentrasjonen frie Cu-ioner ble sammenliknet med konsentrasjon Cu bundet til FA i porevannet og totalt Cu-innhold i porevannet. Denne sammenlikningen er vist i figur 9. I likhet med resultatene i tabell 9 viser denne figuren at alt Cu er bundet til kolloidalt FA i

omtrent alle prøvene. Figuren viser også at konsentrasjonen av frie Cu-ioner (Cu^{2+}) er veldig lav.



Figur 9: Sammenlikning av total Cu-konsentrasjon med konsentrasjon frie Cu-ioner og Cu-konsentrasjon bundet til FA i porevannet. Total Cu-konsentrasjon og Cu-konsentrasjon bundet til FA vises på den høyre y-aksen, konsentrasjon frie ioner vises på den venstre y-aksen.

Sammenhengen mellom fraksjon Cu bundet til FA og pH kan vises ved å plote de to variablene mot hverandre. Figur 10 viser hvordan fraksjonen bundet til FA begynner å synke når pH blir lavere enn 5,5.



Figur 10: Sammenhengen mellom pH og fraksjon Cu bundet til kolloidalt FA.

5. Diskusjon

5.1 Nøyaktighet og presisjon

Nøyaktigheten i metoden for bestemmelse av totalkonsentrasjon i jorda ble bestemt ved å benytte det sertifiserte referansematerialet 2709a. For at nøyaktigheten i metoden skal være tilstrekkelig må målingene treffe innenfor det sertifiserte intervallet oppgitt i sertifikatet (NIST, 2009). Resultatene fra målingene av det sertifiserte referansematerialet viser at nøyaktigheten ikke er god for noen av metallene som ble analysert. Av metallene som har et sertifisert intervall er det ingen som treffer dette. Målingene av Cd og Fe er like utenfor dette området, mens målingen av Pb ligger langt utenfor. Presisjonen i metoden er det ikke mulig å si noe om da det ikke ble tatt replikate prøver og det derfor ikke er noe standardavvik.

Ved bestemmelse av Cu konsentrasjonen DGT-enhetene hadde tatt opp ble husstandarden 1643H benyttet for å kontrollere nøyaktigheten. Resultatene av denne analysen er vis i vedlegg E. Målingen av 1643H faller innenfor det gyldige området, og nøyaktigheten kan dermed ansees som god. Presisjonen i målingene varierer veldig mellom prøvestedene. Tre av prøvene (F7, F13, F17) har et relativt standardavvik (%RSD) som er høyere enn kravet på 15 %. Siden det kun er enkelte av prøvene som har en dårlig presisjon kan det tyde på at det har skjedd en tilfeldig feil eller at prøven ikke er homogen. I dette tilfellet er den dårlige presisjonen mest sannsynlig et resultat av at jorda ikke er homogen.

5.2 Fordelingen av tungmetaller i prøvefeltet

Resultatene fra bestemmelsen av totalkonsentrasjonen i jord ble vurdert etter SFTs veileder «*Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn*» for å avgjøre hvordan forurensningstilstanden i jorda rundt Folldal gruver er (SFT, 2009). I denne veilederen er det satt en rekke krav til prøvetakingen når det gjelder metode for prøvetaking og antall prøver. Prøvene som har blitt benyttet i denne oppgaven oppfyller ikke disse kravene ved at de ikke ble innhentet etter gitt metode og at det ikke var rett antall. Sammenlikningen med tilstandsklassene vil derfor ikke være helt korrekte men det vil gi en god indikasjon på hvordan forholdene er. Som resultatene i tabell 5 viser, er det kun enkelte av prøvestedene som kan klassifiseres som klasse 3 for kobber. De resterende prøvene klassifiseres som klasse 1 eller 2, uavhengig av metallet. Klasse 1 og klasse 2 er tilstandsklasser som beskriver tilstanden som meget god og god, mens klasse 3 beskriver tilstanden som moderat. Prøvene

som klassifiseres som klasse 1 eller klasse 2 er dermed ikke særlig forurenset.

Konsentrasjonen av de utvalgte metallene er generelt lav og tilstanden til jorda beskrives som meget god eller god. Det er kun et par av prøvestedene som har Cu-konsentrasjoner høye nok til å beskrive jordas tilstand som moderat. Av den grunn vil diskusjonen fokusere på forurensingen og biotilgjengeligheten av kobber.

Den totale Cu-konsentrasjonen i jorda (Cu_{tot}) varierer mellom de ulike prøvestedene og resultatene viser at det ikke er noen sammenheng mellom avstand fra gruen og konsentrasjonen av kobber. Mest sannsynlig kan dette skyldes av at avgangsmassene fra gruva ble deponert på ulike steder i området ned mot Folla. Prøve F10, F11, F12 og F13 er fra det samme området og alle har en høyere Cu-konsentrasjon. En sammenlikning med kartet i vedlegg A, som viser lokaliseringen av avgangsmassedeponiene og kartleggingen av deres syredannende potensiale, viser at prøvene som var moderat forurenset (prøvene i tilstandsklasse 3) ligger i områder med større syredannende potensialer. Prøvene med lavere konsentrasjoner (F5, F6, F7, F8, F9) ligger i områder hvor det syredannende potensialet er lavere. Dette viser at jorda som ligger i områder hvor det syredannende potensialet er større har en høyere Cu konsentrasjon.

5.3 Tilstandsformer i utvalgte prøver

Som nevnt tidligere er det metallene i porevannet som blir tatt opp av plantene og organismene (Ge et al., 1999). Totalkonsentrasjonen av metallene ble dermed også bestemt i porevannet og er vist i tabell 6. Den kjemiske formen metallene foreligger på i porevannet vil være avgjørende for biotilgjengeligheten da det er metallene som foreligger som frie ioner som blir tatt opp.

En sammenlikning av Cu_{DGT} og Cu_{pw} viser at det i noen tilfeller blir tatt opp mer Cu i DGT'en enn det som er tilgjengelig i porevannet, figur 9. Dette kan skyldes at DGT-enheten akkumulerer litt Cu både fra de labile metallionene i porevannet og fra labile fraksjoner i den faste jordfasen. For de resterende målingene er Cu_{DGT} lavere enn Cu_{pw} . Dette kan ha en sammenheng med DOC innholdet i prøvene. En sammenlikning av DOC målingene vist i tabell 8 og Cu_{DGT} viser at prøvene som har lavere DGT-konsentrasjon også har et høyere DOC- innhold. Det lave Cu_{DGT} kan da forklares ved at kobberionene i porevannet har mer

DOC å binde seg til slik at den labile konsentrasjonen dermed er lavere. Porestørrelsen i gelen i DGT'ene er liten og dette hindrer diffusjon av DOM inn til resinet.

Tilstandsformanalysen med WHAM VII viste at det meste av kobberet i porevannet var bundet til kolloidalt FA. Resultatene fra analysen er vist i tabell 9 og grafisk i figur 9. Dette betyr det meste av kobberet ikke er direkte tilgjengelig for plantene og organismene i jorda slik det foreligger nå. Tilstandsformanalysen viste i tillegg godt hvordan sammenhengen mellom pH og tilstandsform er. Figur 10 viser sammenhengen mellom pH og fraksjon Cu bundet til kolloidalt FA. Her vises det tydelig at når pH blir lavere enn 5.5 så blir andelen Cu bundet til kolloidalt FA mindre. Reduksjonen er kvantitativt ubetydelig, men den indikerer at når pH synker, i dette tilfellet under ca pH 5.5, finnes Cu i økende grad som frie ioner. Hadde prøvene hatt enda lavere pH, er det mulig denne trenden ville vært tydeligere, på samme måte som i Almås et al. (2007). Dette betyr at en større andel av Cu-konsentrasjonen vil foreligge som ioner og dermed være tilgjengelige for organismer og planter i jorda når pH blir lavere.

Det har blitt gjort flere undersøkelser av forholdene rundt gruvene i Folldal. Klimpel, (2017), foretok analyser av vannet i Gorbekken, og kom frem til at konsentrasjonen av Cu var så høy at forholdene var svært toksiske. I tillegg viste tilstandsformanalysen at Cu i hovedsak forelå som frie ioner. I det studiet hadde de riktignok utelatt løst organisk materiale (DOM) i beregningene av tilstandsformanalysen, og det er derfor mulig at aktiviteten av fritt Cu er overestimert.

5.4 Potensielle konsekvenser for jordlevende organismer og for fisk i Folla

Dersom det foreligger store konsentrasjoner Cu bundet til kolloidalt FA eller den faste jordfasen vil dette kunne bli biotilgjengelig om pH i jorda blir lavere. Dette kan gi store forurensende problemer for et gruveområde som Folldal som har avgangsmasser med stort syreproduserende potensiale. Selv om jord buftrer slik syreavrenning, er det likevel en viss risiko for at jordas pH blir lavere i et slikt område, noe som igjen kan føre til at metallene som er bundet i jorda blir biotilgjengelig for jordorganismene. Dette kan føre til toksiske effekter hos organismene som redusert vekst og reproduksjon, og økt produksjon av ROS som fører til oksidativt stress. Store forurensninger kan føre til at organismen dør (Hodson, 2013).

Dersom metallkonsentrasjonen bundet til jordfasen og kolloidalt FA ikke er så store, er det ikke sikkert de vil utgjøre en toksisk effekt på jordorganismene. Utfallet av de toksiske effektene avhenger av metallkonsentrasjonen som blir biotilgjengelig og hvilken type metall det er (Tipping et al., 2003).

6. Konklusjon

Som resultatene av totalkonsentrasjon i jord viste så er det ingen sammenheng mellom avstand fra graven og total Cu-konsentrasjon i jorda (Cu_{tot}). Hypotesen om at Cu-konsentrasjonen ville avta med økende avstand fra graven kan dermed forkastes. Vurderingen av totalkonsentrasjonene av metallene opp mot SFTs Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset jord viste at det kun var Cu som hadde høy nok konsentrasjon til å gi en moderat forurenset jord. Fordi prøvetakingen ikke ble gjort etter kravene til SFT vil det være hensiktsmessig å gjøre dette ved en senere anledning for å få et helt sikkert svar på tilstanden til jorda

Resultatene viste tydelig at pH hadde en stor påvirkning på tilstandsformen til Cu. Det ble også vist at innholdet av DOC påvirket biotilgjengeligheten av Cu. Ut i fra resultatene som har blitt oppnådd i denne oppgaven kan det ikke konkluderes med at jorda inneholder toksiske nivåer av Cu, og i motsetning til Klimpel (2017) viser resultatene fra denne oppgaven at majoriteten av Cu som er i porevannet er bundet til FA og er dermed utilgjengelig for plantene og mikroorganismene i jorda.

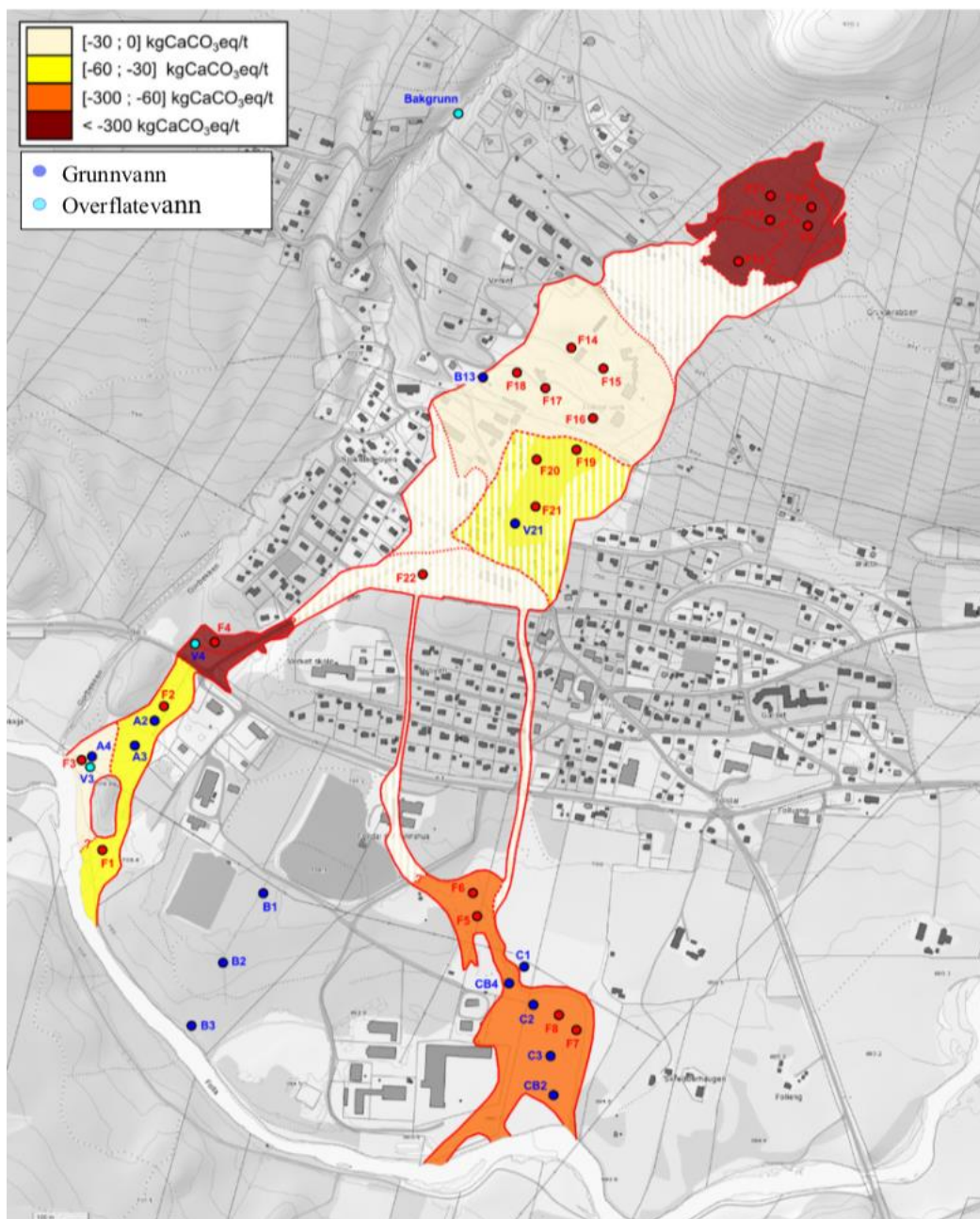
For å bedre kunne se sammenhengen mellom faktorene som påvirker konsentrasjonen av Cu-ionene i porevannet og konsentrasjon Cu-ioner i porevann kan det gjennomføres for eksempel en PCA analyse (Principal Component Analysis, en statistisk test) eller en «stepwise regression analysis». Slike analyser vil avdekke de viktigste faktorene som styrer Cu-ionene i porevannet. Det vil også være hensiktsmessig å få tatt flere prøver slik at det er mulig å bruke regresjonsmodellen utviklet av Tipping et al (2003) for å estimere Cu-konsentrasjonen over et større område uten å måtte kjenne til andre parametere enn totalt Cu i jord, LOI og pH. Siden målingen av det sertifiserte referansematerialet ikke traff innenfor det sertifiserte området ved bestemmelse av den totale metallkonsentrasjonen i jordprøvene er det hensiktsmessig å forta nye målinger for å sikre god nøyaktighet. Det vil da også være gunstig å foreta repeterte målinger av prøvene slik at metodens presisjon også kan bestemmes.

7. Referanser

- Almås, Å. R., Lofts, S., Mulder, J. & Tipping, E. (2007). Solubility of major cations and Cu, Zn and Cd in soil extracts of some contaminated agricultural soils near a zinc smelter in Norway: modelling with a multisurface extension of WHAM. *European Journal of Soil Science* (58).
- Almås, Å. R. & Singh, B. R. (2017). *Trace metal contamination*. 3rd utg. Encyclopedia of Soil Sciences
- Almås, Å. R. (2018). *Personlig meddeling* Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
- Arnesen, R. T. & Iversen, E. R. (1995). *Transport av tungmetaller fra norske kisgruver* Norsk institutt for vannforskning (NIVA).
- Brady, N. C. & Weil, R. R. (2010). *Elements of the nature and properties of soils* 3 utg.: Pearson
- EPA. (1994). *Technical Document - Acid Mine Drainage Prediction*. Washington United States Environmental Protection Agency
- Ge, Y., Murray, P. & Hendershot, W. H. (1999). Trace metal speciation and bioavailability in urban soils *Environmental Pollution* 107.
- Haugan, I. (2015). *Sjødeponi kan være den beste løsningen*. Forskning.no. Tilgjengelig fra: <https://forskning.no/forurensning-bergfag-geofag-kjemi/2015/05/sjodeponi-kan-vaere-den-beste-losningen> (lest 26.04.2018).
- Hodson, M. E. (2013). Effects of heavy metals and metalloids on soil organisms. I: J.Alloway, B. (red.) b. 3 *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* Springer.
- Hooda, P. S., Zhang, H., Davison, W. & Edwards, A. C. (1999). Measuring bioavailable trace metals by diffusive gradients in thin films (DGT): soil moisture effects on its performance in soils *European Journal of Soil Science* (50).
- Jennings, S. R., Neuman, D. R. & Blicher, P. S. (2008). *Acid Mine Drainage and Effects on Fish Health and Ecology: A Review* Bozeman, MT: Reclamation Research Group Publication
- Klimpel, F. (2017). *Natural neutralization of acid mine drainage: A possible remedial measure for the Folldal an Sulitjelma mines?* : University of Oslo
- Krogstad, T. (1992). *Metoder for jordanalyse* Ås Norges Landbrukshøgskole, institutt for jordfag.
- Kvennås, M., Okkenhaug, G., Breedveld, G. & Lundgren, T. (2014). *Folldal gruver - Vurdering av mulige tiltak mot avrenning fra tidligere gruvevirksomhet* Norsk Geoteknisk Institutt (NGI).
- Kvennås, M. & Pabst, T. (2014). *Folldal Gruver- Kartlegging av avgangsmasser og vann* Norsk Geoteknisk institutt (NGI).
- Lottermoser, B. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts* 3utg. Berlin: Springer.
- Miljødirektoratet. (2017). *Avrenning av tungmetaller fra avlagte kisgruver: Folldal verk*. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/tema/ferskvann/miljogifter-i-ferskvann/avrenning-av-tungmetaller-fra-nedlagte-kisgruver/folldal-verk/> (lest 17.04.2017).
- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D. & Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8 (3).
- NGU. (2015). *Gruver og steinbrudd* Norges Geologiske Undersøkelse. Tilgjengelig fra: <https://www.ngu.no/fagomrade/gruver-og-steinbrudd> (lest 27.04.2018).
- NIST. (2009). *Certificate of analysis. Standard Reference Material 2709a. San Joaquin Soil.* : National institute of standards and technology

- Norskbergindustri. (2018a). *Fakta om berindustrien* Norsk Bergindustri. Tilgjengelig fra: <https://www.norskbergindustri.no/fakta-bergindustrien/> (lest 26.04.2018).
- Norskbergindustri. (2018b). *Malm og mineraler*: Norsk Bergindustri. Tilgjengelig fra: <https://www.norskbergindustri.no/fakta-bergindustrien/malm-og-mineraler-1/> (lest 26.04.2018).
- Popovic, O., Almås, Å. R., Manojlovic, M., Muratovic, S. & Singh, B. R. (2011). Chemical speciation and bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn in Western Balkan soils. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science* 61 (8).
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J. & Rincón, J. (2008). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain *Journal of Environmental Management* (90).
- SFT. (2009). *Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn* Statens forurensningstilsyn
- Spurgeon, D. J. & Hopkin, S. P. (1996). The effects of metal contamination on earthworm populations around a smelting works: quantifying species effects *Applied Soil Ecology* 4(2).
- Taylor, L. N., McGeer, J. C., Wood, C. M. & McDonald, D. G. (2000). Physiological effects of chronic copper exposure to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in hard and soft water: evaluation of chronic indicators *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19 (9).
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. . I: Luch, A. (red.) b. 101 *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. Springer, Basel: Experientia Supplementum.
- Tipping, E. (1998). Humic ion-binding Model VI: An improved description of the interactions of protons and metal with humic substances. *Aquatic Geochemistry* 4: 3-48.
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M. R., Lofts, S., Hill, M. T. R., Farago, M. E. & Thornton, I. (2003). The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales *Environmental Pollution*.
- Wood, C. M. (2012). An introduction to metals in fish physiology and toxicology: basic principles I: *Homeostasis and toxicology of essential metals*. Amsterdam: Academic press.
- Zhang, C., Ding, S., Xu, D., Tang, Y. & Wong, M. H. (2014). Bioavailability assessment of phosphorus and metals in soils and sediments: a review of diffusive gradient in thin films (DGT). *Environmental monitoring and assessment, Springer International Publishing*, 186 (11).
- Zhang, H., Zhao, F.-J., Sun, B., Davidson, W. & McGrath, S. P. (2001). A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants *Environmental Science & Technology* 35 (12).
- Zhang, H. & Davison, W. (2015). Use of diffusive gradients in thin-films for studies of chemical speciation and bioavailability *Environmental Chemistry* (12).

Vedlegg A: Områdebeskrivelse



Figur 11: Kartlegging av syredannelsespotensiale i avgangsmassene i Folldal (Kvennås et al., 2014).

Tabell 10: Oversikt over prøvenavn samt koordinatene og beskrivelsene av de ulike lokalitetene.

Prøve	Koordinater	Beskrivelse av området
F1	N62 08.483 E10 00.036	Furutrær (5-10 m høye), dvergbjørk, lyng
F2	N62 08.469 E9 59.841	Furutrær (> 5m høye), dvergbjørk, lyng
F3	N62 08.522 E9 59.746	Furutrær (5-10 m høye), dvergbjørk, lyng
F4	N62 08.411 E9 59.702	Furutrær (5-10 m høye), dvergbjørk, lyng
F5	N62 08.397 E9 59.459	Litt mindre vegetasjon, for det meste gress og lyng
F6	N62 08.262 E9 59.412	Litt mindre vegetasjon, for det meste gress og lyng. I overkant av et større grøntområde
F7	N62 08.260 E9 59.485	Furutrær (5-10 m høye), bjørk, lyng
F8	N62 08.240 E9 59.453	Furutrær (5-10 m høye), bjørk, lyng
F9	N62 08.244 E9 59.382	Furutrær (5-10 m høye), bjørk, lyng
F10	N62 08.093 E9 58.650	Langs en bekk, ca 10 år gamle furuer omtrent uten plantedekke.
F11	N62 08.073 E9 58.643	Langs en bekk, ca 10 år gamle furuer omtrent uten plantedekke.
F12	N62 08.038 E9 58.478	Mye vegetasjon, inne i skogen et lite stykke unna bekken
F13	N62 07.997 E9 58.490	Furutrær (5-10 m høye), dvergbjørk, lyng
F14	N62 08.160 E9 59.000	Furutrær, lyng og mose på bakken
F15	N62 07.954 E9 59.361	Høye furutrær (10-12 m), lyng og mose på bakken
F16	N62 07.759 E9 59.437	Dvergbjørk, lyng og mose på bakken
F17	N62 07.669 E9 59.477	Dvergbjørk, lyng og mose på bakken

Prøve	Koordinater	Beskrivelse av området
F18	N62 07.525 E10 00.202	Furutrær, lyng og mose på bakken
F19	N62 07.543 E10 00.219	Ute på et jorde
F20	N62 07.561 E9 58.987	Ute på et jorde
F21	N62 07.568 E9 58.969	Furutrær, lyng og mose på bakken

Vedlegg B: Tørrstoff, glødetap, deteksjonsgrenser og kvantifiseringsgrenser

Tabell 11: Tørrstoff og glødetap til hver jordprøve.

Prøve	Innvekt (g)	Vekt (g) etter tørrking	Vekt (g) etter gløding	% tørrstoff	% glødetap
F1	4,045	4,009	3,803	99,11	5,14
F2	8,024	7,973	7,746	99,36	2,85
F3	5,761	5,703	5,339	98,99	6,38
F4	8,470	8,429	8,266	99,52	1,93
F5	8,735	8,660	8,428	99,14	2,68
F6	3,836	3,775	3,299	98,41	12,61
F7	4,549	4,509	4,249	99,12	5,77
F8	4,252	4,196	3,806	98,68	9,39
F9	2,284	2,237	1,888	97,94	15,60
F10	3,435	3,399	3,251	98,95	4,95
F11	4,836	4,766	4,530	98,55	4,95
F12	7,581	7,540	7,300	99,46	3,18
F13	8,415	8,364	8,257	99,39	1,28
F14	4,647	4,583	4,129	98,62	9,91
F15	8,116	8,056	7,656	99,26	4,97
F16	5,745	5,699	5,566	99,20	2,33
F17	5,110	5,064	4,872	99,10	3,79
F18	1,883	1,842	1,403	97,82	23,83
F19	6,608	6,583	6,453	99,62	1,97
F20	5,230	5,166	4,794	98,78	7,20
F21	3,369	3,279	2,400	97,33	26,81

Formler for beregning av prosent tørrstoff og prosent glødetap:

$$\% \text{ Tørrstoff} = \frac{m_3 - m_1}{m_2} * 100 \%$$

$$\% \text{ Glødetap} = \frac{m_3 - m_4}{m_3 - m_1} * 100 \%$$

hvor: m_1 = vekt av tom digel

m_2 = vekt av digel + jord før tørking

m_3 = vekt av digel + jord etter tørking

m_4 = vekt av digel + jord etter gløding

Formler for beregning av deteksjonsgrenser (LOD) og kvantifiseringsgrenser (LOQ):

$$LOD = 3 * SD_{blank}$$

$$LOQ = 10 * SD_{blank}$$

Vedlegg C: DGT resultater og utregning av konsentrasjon

Tabell 12: Konsentrasjonene av Cu, Zn, Cd og Pb i DGT-ekstraktene. Tabellen viser i tillegg deteksjonsgrenser (LOD), kvantifiseringsgrenser og målinger av husstandarden 1643H til all grunnstoffene.

	Cu	Zn	Cd	Pb
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
LOD*	0,062	4,5	0,011	0,47
LOQ*	0,21	15	0,037	1,6
1643H*	22	79	6,2	19
Prøve				
1-1	160	92	0,78	4,4
1-2	140	76	0,79	4,0
1-3	130	81	0,75	3,9
3-1	44	29	0,3	< 1,6
3-2	043	32	0,29	< 1,6
3-3	43	35	0,31	< 1,6
7-1	23	17	0,19	< 1,6
7-2	2	< LOD	0,1	< 1,6
7-3	26	< 15	0,2	< 1,6
9-1	5,6	16	0,12	< 1,6
9-2	5,2	24	0,13	< 1,6
9-3	5,3	< 15	0,12	< 1,6
11-1	33	60	1,3	< 1,6
11-2	30	57	1,3	< 1,6
11-3	30	53	1,3	< 1,6
13-1	29	35	0,47	< 1,6
13-2	20	24	0,4	< 1,6
13-3	19	29	0,46	< 1,6
15-1	60	130	0,14	2,8
15-2	68	150	0,15	3,0
15-3	62	130	0,14	2,7
17-1	150	800	8,7	3,0
17-2	90	620	7,9	2,2
17-3	110	680	8,1	2,3
20-1	6,6	< 15	0,19	< 1,6
20-2	6,8	16	0,18	< 1,6
20-3	6,9	17	0,19	< 1,6
21-1	14	73	0,41	4,6
21-2	13	81	0,44	4,5
21-3	13	72	0,46	5,2

	Cu	Zn	Cd	Pb
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
Blank 1	2,5	15	0,073	2,4
Blank 2	2,0	19	0,083	< 1,6
Blank 3	2,0	17	0,085	< 1,6
Blank 4	2,0	18	0,084	< 1,6
Blank 5	2,9	15	0,078	< 1,6

Eksempel utregning DGT-konsentrasjon:

Bruker likning 10 for å regne ut Cu-konsentrasjonen til prøve 1-1.

$$C_{DGT} = \frac{\frac{c(V_g + V_e)}{f} * \Delta g}{DA t}$$

hvor:	C = målt konsentrasjon (verdi i tabell x)	= 160 µg/l
	V _g = volum av gelen	= 1,60 x 10 ⁻⁴ l
	V _e = volum av løsningen	= 1,00 x 10 ⁻² l
	f = elueringseffektivitet	= 0,8
	Δg = tykkelsen på gelen	= 0,1 cm
	D = diffusjonskonstant	= 5,74 x 10 ⁻⁶ cm ² /s
	A = areal av gel	= 3,14 cm ²
	t = eksponeringstid	= 86400 s

$$C_{DGT} = \frac{\frac{160 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} (1,60 \times 10^{-4} \text{ l} + 1,00 \times 10^{-2} \text{ l})}{0,8} * 0,1 \text{ cm}}{(5,74 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) * 3,14 \text{ cm}^2 * 86400 \text{ s}} * 1000 \text{ ml/l} = \underline{\underline{130,49 \mu\text{g/l}}}$$

Vedlegg D: Tilstandsklassene

Tabell 13: Tilstandsklassene for forurenset grunn. Konsentrasjonene er gitt i mg/kg TS (SFT, 2009).

Tilstandsklasse/ Stoff	1	2	3	4	5
	Meget god	God	Moderat	Dårlig	Svært dårlig
Arsen	< 8	8-20	20-50	50-600	600-1000
Bly	< 60	60 -100	100-300	300-700	700-2500
Kadmium	<1,5	1,5-10	10-15	15-30	30-1000
Kvikksølv	<1	1-2	2-4	4-10	10-1000
Kobber	< 100	100-200	200-1000	1000-8500	8500-25000
Sink	<200	200-500	500-1000	1000-5000	5000-25000
Krom (III)	<50	50-200	200-500	500-2800	2800-25000
Krom (VI)	<2	2-5	5-20	20-80	80-1000
Nikkel	< 60	60- 135	135-200	200-1200	1200-2500
∑PCB ₇	< 0,01	0,01-0,5	0,5-1	1-5	5-50
DDT	<0,04	0,04-4	4-12	12-30	30-50
∑PAH ₁₆	<2	2-8	8-50	50-150	150-2500
Benzo(a)pyren	< 0,1	0,1-0,5	0,5- 5	5 -15	15-100
Alifater C8-C10 ¹⁾	< 10	≤10	10-40	40-50	50-20000
Alifater > C10- C12 ¹⁾	< 50	50- 60	60-130	130-300	300-20000
Alifater > C12- C35	< 100	100-300	300-600	600-2000	2000-20000
DEHP	<2,8	2,8-25	25-40	40-60	60-5000
Dioksiner/furaner	<0.00001	0,00001- 0,00002	0,00002- 0,0001	0,0001- 0,00036	0,00036-0,015
Fenol	<0,1	0,1-4	4-40	40-400	400-25000
Benzen ¹⁾	<0,01	0,01-0,015	0,015-0,04	0,04-0,05	0,05-1000
Trikloretan	<0,1	0,1-0,2	0,2-0,6	0,6-0,8	0,8-1000

1) For flyktige stoffer vil gass som eksponeringsvei gi lave grenseverdier for human helse. Dersom gass i bygg ikke er en relevant eksponeringsvei bør det utføres en stedspesifikk risikovurdering for å beregne stedspesifikke akseptkriterier.



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway