



Norges miljø- og  
biovitenskapelige  
universitet

Masteroppgave 2017 60 stp  
Fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning

## **Mikrobiell metabolisme, hvilken betydning har den for vitring?**

Microbial metabolism,  
does it affect weathering?

Elisabeth Gautefall Hiis  
Lektorutdanning i realfag

*Denne siden er blank med hensikt*

## Forord

Denne mastergradsoppgaven er skrevet ved fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU) på Ås og markerer avslutningen for min lektorutdanning i realfag. Oppgaven er skrevet som en del av prosjektet "Mitigation of greenhouse gas emission from cropped soil by mafic mineral applications" (MIGMIN).

Først og fremst vil jeg rette en stor takk til mine veiledere Lars Bakken og Michael Heim for all den tid dere har satt av til diskusjon av forsøksoppsett, resultater og selve oppgaven. Deres innspill og veiledning underveis i arbeidet har vært helt avgjørende for at jeg kom i mål. Takk også til medveileder Tore Krogstad for lån av utstyr og god hjelp i oppstarten av forsøket.

Det er mange som fortjener takk for å ha hjulpet meg gjennom arbeidet med masteroppgaven. Takk til Trygve Fredriksen for god mottakelse, oppmuntring og hjelp på laben. Takk til Lars Molstad for all hjelp med måling av gass og nitritt/nitrat. Takk til Peter Dörsch for hjelp når jeg har stått fast. En stor takk rettes også til øvrige ansatte ved laben for deres imøtekommenhet og hjelp underveis. Takk til Anne Grethe Kolnes for alt du ordner og for utskrift og innbinding av oppgaven.

Takk til Astrid for konstruktive, faglige diskusjoner og gjennomlesing av tekster. En stor takk til Halvard for språkvask av hele oppgaven. Takk for mange gode klemmer underveis og tilbud om gjennomlesing, Gunnar. Joar fortjener stor takk for uvurderlig støtte og god hjelp med alt fra påfylling/drenering og gassmålinger på laben, til matlaging. En stor takk til mamma og pappa for all hjelp og støtte dere har gitt meg underveis.

Sist, men ikke minst, vil jeg takke all familie og venner som har vist interesse for arbeidet og støttet meg gjennom prosessen.

Ås, 15.august 2017

Elisabeth Gautefall Hiis

## Sammendrag

Klimaendringer fører til endringer i temperatur- og nedbørsmønstre over hele jordkloden og er en av vår tid største utfordringer. Drivhusgasser som karbondioksid (CO<sub>2</sub>), metan, vanndamp, dinitrogenoksid (lystgass, N<sub>2</sub>O) og ozon er drivkreftene bak endringene. Jordbruk er en betydelig kilde til slike utslipp, og selv om dette er en uunngåelig følge av matproduksjon bør det etterstrebes å redusere disse utslippene. Lystgassutslipp fra jord skyldes hovedsakelig mikrobiell nitrifikasjon og denitrifikasjon, prosesser som reguleres av pH, temperatur, substrat- og oksygentilgang. Flere studier har vist nedgang i mikrobiell produksjonsratio  $[N_2O/(N_2O + N_2)]$  ved økning av jord-pH fra sur til basisk. Kalking kan derfor medvirke til en ønsket reduksjon i lystgassutslipp fra jordbruk. Ulempen er at tilførsel av kalk i jord potensielt fører til økte utslipp av CO<sub>2</sub>. En mulig løsning er å benytte mafiske silikatmineraler som pH-økende middel i jorda. Det kan gi reduksjon i lystgassproduksjonen uten økte CO<sub>2</sub>-utslipp, i tillegg til å forsyne jorda med et spekter av plantenæringsstoffer.

Utnyttelse av silikatmineraler som jordforbedringsmiddel krever kunnskap om deres oppbygning, geokjemiske sammensetning og ikke minst hvordan de forvitrer i jordsystemet. Hensikten med denne studien var å undersøke hvordan jordbakteriers ulike former for aktivitet påvirker vitring av silikatmaterialene Altagro, noritt og olivin. Dette ble undersøkt i systemer utelukkende bestående av silikatmateriale, ekstraherte jordbakterier og ulike næringsløsninger med glukose, ammoniumsulfat og oksalsyre som hovedkomponent, (vann som kontroll). Som forventet førte bakteriell ammoniumoksidasjon og nedbrytning av glukose til forsuring og økt vittringshastighet. Tilførsel av oksalsyre økte også vittringshastigheten som følge av forsuring, selv om bakterienes nedbrytning av oksalysyren gradvis førte til økning i pH. Likevel ble det ikke gjort funn som tyder på at oksalysyrens virkning avtar med tiden på grunn av eskalerende nedbrytningshastighet. Studiens mange variabler; geokjemi, pH, vitring, nydannelse av mineraler, mikrobiell metabolisme og eventuell chelat-produksjon vanskeliggjorde arbeidet med å skille mellom deres betydning for resultatene. Overordnet ser det ut til at jordvæskens pH var av størst betydning for vittringshastigheten. Undersøkelsene i denne studien viser samlet sett at det ikke er holdepunkter for å hevde at mikrobiell metabolisme i vesentlig grad påvirker vittringshastigheten til Altagro, noritt og olivin, ut over det som skyldes endringer i pH.

## Abstract

A changing climate with altered temperature and precipitation regimes is one of the biggest challenges of our time. The driving force are greenhouse gases like carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), methane, water vapour, nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) and ozone. A considerable amount of greenhouse gas emissions stems from agriculture. This is an inevitable consequence of food production, but it should be enforced to reduce these emissions. Microbial nitrification and denitrification are the most prominent reasons for N<sub>2</sub>O emissions from soils. These processes are controlled by pH, temperature and the supply of oxygen and suitable substrates. Several studies show a decrease in the microbial production of [N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>)] ratio when the soil pH is changed from acidic to more alkaline. Liming of soils is one possible solution for reducing nitrous oxide emissions from agriculture, but this might cause increased CO<sub>2</sub> emissions. The use of mafic silicate minerals to increase soil pH might be a solution to both; the increased pH reduces N<sub>2</sub>O emissions, without amplifying the emissions of CO<sub>2</sub>. In addition, silicate minerals provide the soil with a range of plant nutrients.

The use of silicate minerals as a soil conditioner requires knowledge of their geochemical content and structure, and how they are weathered in a soil system. The purpose of our study was to investigate how different forms of microbial activity influence the weathering of three different silicate materials (Altagro, norite and olivine). The investigation was based on a system exclusively consisting of silicate material, extracted soil bacteria and different nutrient solutions with one of the following as the main component; glucose, ammonium sulfate or oxalic acid, with water as control. The microbial oxidation of ammonium and the breakdown of glucose caused acidification and a following increase of weathering rates. The same effect was shown when oxalic acid was added, although microbial breakdown of the compound resulted in an increase of pH. Yet there were no findings suggesting that the impact of oxalic acid decreases with time following intensified rates of breakdown. There are many variables that potentially are of significance to the experimental results; geochemistry, pH, weathering, formation of secondary minerals, microbial metabolism and potential chelating effects. Nevertheless, bulk pH seems to be the most significant factor to the weathering rates. Altogether this study shows that the weathering rates of Altagro, norite or olivine are not considerably affected by microbial metabolism, beyond the changes of pH.

# Innholdsfortegnelse

<b>Forord</b>	<b>ii</b>
<b>Sammendrag</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Innholdsfortegnelse</b>	<b>v</b>
<b>1 Innledning</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Jordbruk, klimagassutslipp og mikroorganismer</i>	1
1.2 <i>Silikatmineraler</i>	4
1.3 <i>Studiens formål</i>	7
<b>2 Materialer og metoder</b>	<b>8</b>
2.1 <i>Materialer</i>	8
2.1.1 Altagro fra Stjernøya (Sibelco)	8
2.1.2 Noritt fra Tellnes (Titania AS)	9
2.1.3 Olivin fra Åheim (Sibelco)	9
2.1.4 Jordbakterier	10
2.1.5 Næringsløsninger	10
2.2 <i>Metoder</i>	11
2.2.1 Forbehandling av steinmel	11
2.2.2 Prøvesplitting	11
2.2.3 Eksperimentelt oppsett	12
2.2.4 Ekstraksjon av bakterier	14
2.2.5 Gasskromatografi	16
2.2.6 Sideforsøk: måling av gass	17
2.2.7 Måling av pH	17
2.2.8 Måling av nitritt og nitrat	17
2.2.9 ICP-MS	19
2.2.10 ICP-OES og ICP-MS	19
2.2.11 Brunauer-Emmett-Teller (BET)	20
2.2.12 Beregning av oppløsningshastighet	20
<b>3 Resultater</b>	<b>21</b>

3.1	<i>Geokjemisk karakterisering av materialene</i>	21
3.2	<i>Gassmålinger</i>	22
3.2.1	Kolonneforsøk: kumulativt oksygenforbruk	22
3.2.2	Kolonneforsøk: substratindusert oksygenforbruk	25
3.2.3	Sideforsøk: kumulativt oksygenforbruk uten bakterier	28
3.2.4	Kolonneforsøk: karbondioksid (CO <sub>2</sub> )	30
3.2.5	Kolonneforsøk: lystgass (N <sub>2</sub> O)	31
3.3	<i>pH</i>	35
3.3.1	Altagro	35
3.3.2	Noritt	36
3.3.3	Olivin	37
3.4	<i>Nitritt og nitrat</i>	38
3.4.1	Ammoniumsulfatløsning	38
3.4.2	Oksalsyreløsning	40
3.4.3	Glukoseløsning	41
3.5	<i>Løste stoffer og vitringshastighet</i>	42
3.5.1	Altagro	42
3.5.2	Noritt	45
3.5.3	Olivin	49
3.6	<i>Oppløsningshastighet</i>	52
3.6.1	Altagro	52
3.6.2	Noritt	53
3.6.3	Olivin	54
3.7	<i>Kvantifisering av olivin-vitringen</i>	55
<b>4</b>	<b>Diskusjon</b>	<b>56</b>
4.1	<i>Gassmålinger</i>	56
4.1.1	Oksygen (O <sub>2</sub> )	56
4.1.2	Karbondioksid (CO <sub>2</sub> )	58
4.1.3	Lystgass (N <sub>2</sub> O)	59
4.2	<i>Nitritt og nitrat</i>	62
4.2.1	Ammoniumsulfatløsning	62
4.2.2	Glukose- og oksalsyreløsning	63
4.3	<i>Vitring</i>	63
4.3.1	Vitringshastighet	63

4.3.2	Kvantifisering av olivin-vitring	73
4.3.3	Frigjøring av tungmetaller	74
<b>5</b>	<b>Konklusjon</b>	<b>77</b>
<b>6</b>	<b>Videre arbeid</b>	<b>78</b>
<b>7</b>	<b>Litteraturliste</b>	<b>79</b>
<b>8</b>	<b>Vedlegg</b>	<b>85</b>



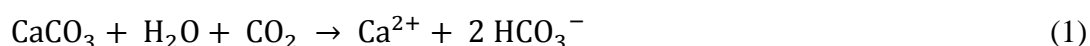
# 1 Innledning

Denne masteroppgaven er en del av prosjektet "Mitigation of greenhouse gas emission from cropped soil by mafic mineral applications" (MIGMIN). Dette er et samarbeidsprosjekt mellom Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU), Universitetet i Bergen (UiB) og Institutt for energiteknikk (IFE). Formålet med MIGMIN er å utføre felt- og laboratorieforsøk for å undersøke mafiske mineralers innvirkning på jord-pH og hvordan dette påvirker mikrobielle omdanninger av nitrogen i jorda, spesielt med hensyn til utslipp av dinitrogenoksid (N<sub>2</sub>O, lystgass).

## 1.1 Jordbruk, klimagassutslipp og mikroorganismer

Klimaendringer er en av vår tids største utfordringer. Endringer i meteorologiske variabler som økt temperatur og endrede nedbørsmengder og –mønstre, påvirker økosystemer over hele jordkloden. Planter og dyr utsettes blant annet for tap eller endring av habitat, fysiologisk stress, interaksjoner med invaderende arter, nye sykdommer, fenologiske endringer i utakt med andre arter, hvilket i ytterste konsekvens kan føre til utryddelse (Hughes 2000; Parmesan & Yohe 2003; Thomas et al. 2004; Walther et al. 2002). Årsaken til klimaendringene er økte mengder drivhusgasser i atmosfæren, og jordbruk er en betydelig kilde til slike utslipp (Cole et al. 1997). Siden 1750 har konsentrasjonen av de lengelevende drivhusgassene karbondioksid (CO<sub>2</sub>) og dinitrogenoksid (N<sub>2</sub>O, lystgass) økt med henholdsvis 31 og 17 % (IPCC 2001). Klimagassutslipp er en uunngåelig følge av matproduksjon, likevel bør det etterstrebes å fortsette den påbegynte utviklingen med stadig færre utslipp per produksjonseenhet (Bennetzen et al. 2016).

En av årsakene til CO<sub>2</sub>-utslipp fra jordbruket er tilførsel av kalk for å heve pH i jorda (Grønlund & Harstad 2014). Knust kalkstein (CaCO<sub>3</sub>) som tilføres jord produserer to mol CO<sub>2</sub>-ekvivalenter (2 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, bikarbonat) per mol CO<sub>2</sub> som bindes (ligning 1) (West & McBride 2005).



Bikarbonatmolekylene som produseres kan enten vaskes ut eller bli igjen i jorda, hvor de reagerer med tilgjengelige hydrogenkationer (H<sup>+</sup>) og danner karbonsyre (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) som vist i ligning 2 (West & McBride 2005).

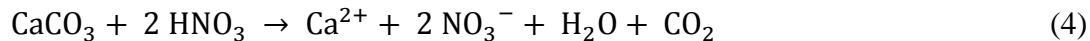


Karbonsyre er i likevekt med  $\text{CO}_2$  i jordvæsken (ligning 3):

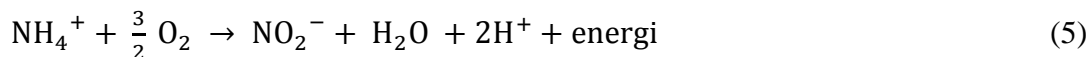


Dannelse av karbonsyre fører dermed til produksjon av  $\text{CO}_2$ , som slippes ut til atmosfæren (West & McBride 2005).

Kjemiske reaksjoner mellom kalksteinskalk og sterke syrer i jorda, for eksempel salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ), fører også til  $\text{CO}_2$ -utslipp (ligning 4) (West & McBride 2005).



Salpetersyre i jord blir dannet ved mikrobiell nitrifikasjon: en aerob prosess hvor ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) oksideres til nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ). Først omdanner ammoniumoksidierende bakterier, som *Nitrosomonas*, ammonium til nitritt ( $\text{NO}_2^-$ ) (ligning 5). Videre oksiderer f.eks. *Nitrobacter* nitritt til nitrat (ligning 6). Prosessene er energigivende for bakteriene og er videre beskrevet av Firestone og Davidson (1989) og van Straaten (2007).



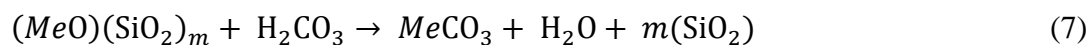
For hvert mol  $\text{NH}_4^+$  som oksideres, produseres to mol  $\text{H}^+$ , hvilket fører til en forsuring av omgivelsene. Nitrifikasjonshastigheten reguleres av tilgjengelig karbon- og nitrogen-substrat, temperatur, oksygentilgang og pH (Grønlund & Harstad 2014; Khalil et al. 2004; Mosier et al. 1998; Yamulki et al. 1997). Ved mangelfull tilgang på oksygen (anaerobe forhold), kan bakterier benytte nitrat som elektronakseptor ved metabolisme av organiske energikilder (Tortora et al. 2010). Ved slike denitrifikasjonsprosesser omdanner bakterier nitrat, via nitritt, til nitrogenmonoksid ( $\text{NO}$ ), nitrogengass ( $\text{N}_2$ ) og  $\text{N}_2\text{O}$ , som slipper ut i atmosfæren (Firestone & Davidson 1989).

Lystgassutslipp fra jord skyldes i hovedsak mikrobiell nitrifikasjon og denitrifikasjon, og utslippene øker når jorda tilføres nitrogen i form av gjødsling (Bennetzen et al. 2016; Bremner & Blackmer 1978; Grønlund & Harstad 2014; Mosier et al. 1998; Smith et al. 2003; Yamulki et al. 1997). Selv om det er knyttet stor usikkerhet til måling av  $\text{N}_2\text{O}$ -utslipp, ser det ut til at minst 50 % av de antropogene  $\text{N}_2\text{O}$ -utslippene til atmosfæren kommer fra jord (IPCC 2001; Prather et al. 1995). I et 100 års-perspektiv, har lystgass et globalt

oppvarmingspotensiale som er 296 ganger høyere enn CO<sub>2</sub> per mol (IPCC 2001; Lashof & Ahuja 1990), og er i dag den mest dominerende substansen i nedbrytningen av det stratosfæriske ozonlaget (Ravishankara et al. 2009). Det bør derfor fokuseres på tiltak for å redusere disse utslippene.

Flere studier tyder på at økt jord-pH (fra 4 til 8) fører til en nedgang i den mikrobielle produksjonsratioen for lystgass [N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>)] (Jiang & Bakken 1999; Liu et al. 2010; Mørkved et al. 2013; Šimek & Cooper 2002). Dette innebærer at N<sub>2</sub>O-utslipp fra sur jord potensielt kan reduseres ved kalking. Ulempen vet dette er at tilførsel av knust kalkstein fører til CO<sub>2</sub>-utslipp fra jord (ligning 1-4). Et mulig alternativ til kalk for å heve jord-pH er mafiske silikatmineraler. Tilførsel av sistnevnte kan potensielt senke utslippene av både CO<sub>2</sub> og N<sub>2</sub>O.

MIGMIN-prosjektet undersøker mulighetene for å bruke ulike typer silikat-steinmel med mafiske mineraler som pH-økende middel. Dette kan føre til den ønskede pH-økningen som stimulerer mikrobene til å emittere N<sub>2</sub> fremfor N<sub>2</sub>O (Lackner 2003; Mørkved et al. 2013). I tillegg danner kalsium (Ca) og magnesium (Mg) karbonater med CO<sub>2</sub> (ligning 7) (Lackner 2002), hvilket reduserer mengden av denne klimagassen.



I ligningen kan *Me* byttes ut med et divalent metallion, som for eksempel Ca<sup>2+</sup> eller Mg<sup>2+</sup>. Utover å øke jord-pH og redusere CO<sub>2</sub>- og N<sub>2</sub>O-utslippene, tilfører silikatmineralene potensielt også et spekter av plantenæringsstoffer til jorda (Bakken et al. 1997; Manning 2010; van Straaten 2006). Til tross for fordelene er det likevel ikke uproblematisk å erstatte kalk med silikatsteinmel i jordbruket. Lav løselighet sammenlignet med alternativene som finnes til jordbruksformål er en av utfordringene ved å bruke mafiske silikater som pH-regulerende middel og næringsstoffkilde (Bakken et al. 2000; van Straaten 2006). Innholdet av tungmetaller i steinmelet, f.eks. nikkel og krom, er potensielt også et problem dersom disse løses og blir biotilgjengelige i jorda. Opptak av tungmetaller kan, avhengig av mengde, blant annet føre til hemmet plantevekst og -utvikling (Nagajyoti et al. 2010; Peralta et al. 2001). Det er altså viktig å ha kjennskap til silikatmineralenes oppbygning, geokjemiske sammensetning og hvordan forvitringen av dem foregår i jordsystemet.

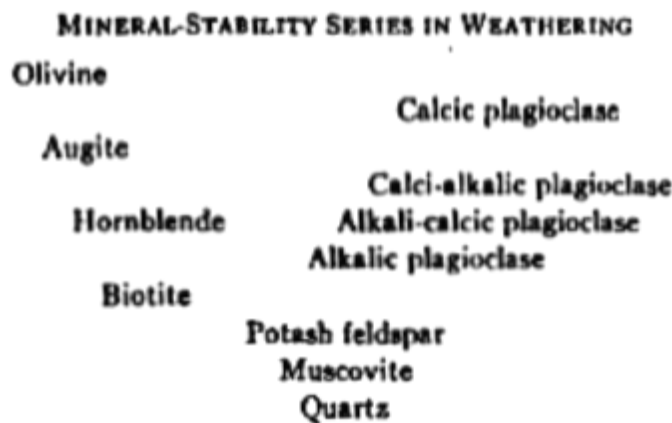
## 1.2 Silikatmineraler

Grunnformen til silikatmineraler er det karakteristiske pyramideformede tetraedret som består av silisium ( $\text{Si}^{4+}$ ) og oksygen ( $\text{O}^{2-}$ ). Silisium-kationet utgjør sentrum og har fire oksygen-anioner kovalent bundet til seg (Lutgens & Tarbuck 2012). Oksygenets ene valenselektron er i binding med Si, mens det andre er tilgjengelig for å danne binding med andre Si-ioner eller et annet metall-kation, vanligvis  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , eller  $\text{Ca}^{2+}$  (Lutgens & Tarbuck 2012). Sammenlenking av  $\text{SiO}_4$ -tetraedre åpner for mange strukturer av mineraler med ulike egenskaper. Om et mineral for eksempel er hardt som kvarts eller flakete som biotitt, avhenger av dannelsesforholdene.

Silikatmineraler kan dannes på jordas overflate ved forvitring av andre silikatmineraler (til leirmineraler), i forbindelse med fjellkjedefolding (metamorfose), eller de er primære produkter av at en flytende steinsmelte (magma) nedkjøles og krystalliseres (Lutgens & Tarbuck 2012). Magmasammensetningen og størkningsforholdene er avgjørende for hvilke mineraler som dannes. Bowens reaksjonsserie (1922) viser at mafiske mineraler som olivin og pyroksen har høyere smeltepunkt enn andre mafiske mineraler, og derfor krystalliserer først ved en nedkjøling av basaltisk magma. Mafiske mineraler inneholder mye Fe, Mg og Ca, som de felsiske mineralene (for eksempel kvarts) har et lavere innhold av, siden disse krystalliserer sist (Bowen 1922; Lutgens & Tarbuck 2012). Dette gjenspeiles i forvitringen. Mineraler som krystalliseres først er minst resistente mot forvitring, mens de som krystalliseres sist er mest motstandsdyktige (Goldich 1938).

Forvitring er nedbrytning av mineraler og bergarter ved mekaniske og/eller kjemiske prosesser, og er av betydning for frigjøringen av grunnstoffer. Dette er avgjørende for hvordan ulike typer steinmel kan fungere som jordforbedringsmiddel og  $\text{CO}_2$ -binder. Mekanisk forvitring karakteriseres av fysiske prosesser som bryter ned bergarter og mineraler uten at kjemien endres (Lutgens & Tarbuck 2012). Termisk ekspansjon fører til at bergarter brytes opp som følge av gjentagende oppvarming og nedkjøling, slik at det bergartene blir utsatt for stress på grunn av mineralenes ulike ekspansjons- og nedkjølings-hastigheter. Rotsprengning, saltsprengning og frostsprengning skyldes at henholdsvis røtter, saltkrystaller og vann (som fryser) vokser seg større i sprekker og utvider disse (Cooke 1979; Hall 1986). Slik mekanisk forvitring fører til at nye overflater eksponeres og blir tilgjengelige for kjemisk forvitring.

Kjemisk forvitring omfatter prosesser mellom omgivelsene og mineralene, som enten fører til at sistnevnte omdannes til andre mineraler (endring i kjemisk sammensetning) eller oppløses. Mineraler er ustabile på jordoverflaten, fordi de utsettes for forhold som klart skiller seg fra dannelsesomgivelsene, hvor de er stabile (Bonneville et al. 2009). Som en analogi til Bowens reaksjonsserie for krystallisering av mineraler, utviklet Goldich (1938) en stabilitetsserie som rangerer mineralers motstandsdyktigheten mot forvitring (figur 1). Motstandsdyktigheten mot kjemisk forvitring øker fra olivin til kvarts, i overensstemmelse med krystalliseringsrekkefølgen (Bowen 1922).



Figur 1. Stabilitetsserie for forvitring av mineraler. Motstandsdyktigheten mot forvitring øker fra olivin til kvarts. Figuren er hentet fra s. 56 i Goldich (1938).

Vann er en forvitrende agent som fører til oppløsning av bergarter (Lasaga et al. 1994). Når  $\text{CO}_2$  løses i vann dannes svake karbonsyrer (ligning 2 og 3). En annen forvitrende agent er oksygen, som fører til oksidasjon av grunnstoffer, f.eks. omdanning av toverdug jern ( $\text{Fe}^{2+}$ ) til rust ( $\text{Fe}^{3+}$ ). I tillegg til disse abiotiske forvitrende agentene, finnes det en rekke former for biotisk nedbrytning av (silikat-)mineraler.

Oksalsyre er kjent som en viktig vitrende agens i jordsystemet. Det er gjort flere studier av hvordan planterøtter (Alexandre et al. 1997; Hinsinger et al. 2001) og sopp (Burford et al. 2003; Jongmans et al. 1997; Landeweert et al. 2001; van Breemen et al. 2000; van Schöll et al. 2008) påvirker mineralforvitring.

Det er også gjort flere studier av ulike former for mikrobiell innvirkning på vitring av ulike mineraler. Rogers og Bennett (2004) studerte for eksempel mikroorganismer i en petroleumskontaminert akvifer og i laboratoriet for å undersøke hvorvidt bakteriell vitring av

silikater er fordelaktig for bakteriene selv, eller om det helt enkelt bare er en konsekvens av grunnleggende biokjemisk aktivitet. Resultatene deres viste at det fortrinnsvis var silikater med innhold av de begrensede næringsstoffene fosfor (P) og jern (Fe) som ble kolonialisert og forvitret av bakteriecellene, til forskjell fra lignende silikater uten disse næringsstoffene som ikke ble kolonialisert. De fant også ut av at de koloniserende mikrobene løser opp silikat-matriksen ved å produsere chelater spesifikt for jern. Disse ligandene danner også tosidige komplekser med Si og Al, hvilket fører til en effektiv fjerning av disse metallene fra krystallgitteret/-strukturen, og en følgelig økt vitringshastighet.

Bakteriell utskillelse av organiske syrer er også potensielt en kilde til økt vitringshastighet av silikatmineraler. Welch og Ullman (1999) undersøkte spesifikt effekten av bakteriers glukosemetabolisme for innvirkning på vitring. Det viste seg at bakteriell produksjon av glukonsyre økte vitringshastigheten, som følge av mekanismer knyttet til protoner (og glukonat).

Mikrobiell aktivitets innvirkning på vitring kan ha flere former og effekter. Utnyttelse av silikatmineraler som jordforbedringsmiddel krever kunnskap om deres oppbygning, geokjemiske sammensetning og ikke minst hvordan de forvitres i jordsystemet. Det vil være interessant å studere hvilke effekter ulike former for mikrobiell metabolisme kan medføre på samme materialtype.

### 1.3 Studiens formål

Den overordnede problemstillingen for denne studien er:

Hvordan påvirker ulike typer mikrobiell metabolsk aktivitet forvitringen av tre spesifikke silikatmaterialer: Altagro, noritt og olivin?

For denne problemstillingen ble det stilt følgende hypoteser:

- Mikrobiell metabolisme endrer vitringshastighetene til Altagro, noritt og olivin ved å påvirke pH; ammoniumoksidasjon og nedbrytning av glukose fører til forsuring.
- "Hotspots" med høyere/lavere pH enn i jordvæsken fører til at endringene i vitringshastighet er større enn det som kan forventes ut fra målt pH.
- De ulike metabolismene (glukose- og oksalsyre-nedbrytning versus ammoniumoksidasjon) har ulike effekter på vitring, som ikke kan tilskrives pH.
- Slike forskjeller kan skyldes at de ulike bakteriegruppene har ulik innvirkning på løselighet/utfelling og dannelse av nye silikatmineraler på overflaten.
- Virkningen av oksalsyre i kolonnene avtar med tiden på grunn av eskalerende nedbrytningshastighet (vekst av oksalsyre-nedbrytende bakterier).

## 2 Materialer og metoder

### 2.1 Materialer

Det ble benyttet tre typer steinmel i forsøket: Altagro, noritt og olivin. Bortsett fra sistnevnte, er dette avfallsmateriale som hoper seg opp i mineralindustrien. Det er derfor av både miljømessige og økonomiske hensyn interessant å finne bruksområder for disse materialene.

#### 2.1.1 Altagro fra Stjernøya (Sibelco)

Altagro er overskuddsmateriale fra uttak av nefelinsyenitt i den sørlige delen av Lillebukt alkaline kompleks (LAK), på Stjernøy i Alta kommune. Det er i dag Silbelco Nordic som driver uttak av nefelinsyenitt fra fjellet Nabbaren, men ulike selskaper har drevet gruvevirksomhet der siden begynnelsen av 1960-tallet. I følge Gautneb et al. (2009), er metagabbroer hovedbergarten i dette området, og det sterkt deformerte LAK er en del av Seilandsprovinsen, som ligger i den vestlige delen av det kaledonske Kalak-dekkekomplekset. Nefelinsyenittganger er et resultat av den siste perioden med magmatisk aktivitet og finnes gjennomgående i den mafiske til ultramafiske Seilandsprovinsen, som er omtrent 5000 km<sup>2</sup> i utstrekning (Roberts et al. 2010).

Altagro består hovedsakelig av mafiske mineraler og er avgangen etter magnetisk separasjon. Nefelinsyenitt opparbeides til konsentrater av nefelin-K-feltspat, som brukes i produksjon av keramikk og glass. Altagros mineralogiske sammensetning er hentet fra Gautneb og Bakken (1995) og vises i tabell 1. Den kjemiske sammensetningen til Altagro brukt i denne studien er beskrevet i kapittel 2.3 (Geokjemisk karakterisering av materialene). Sammensetningen kan variere over tid, i samsvar med variasjoner i bergartsmineralogien. Det er gjort flere studier på bruk av Altagro (også kalt Lurgi) som plantenæringsmiddel (Bakken et al. 1996; Bakken et al. 2000; Gautneb & Bakken 1995) og steinmelet er godkjent av DEBIO til bruk i økologisk landbruk (Vold 2006).

Tabell 1. Mineralogien til Altagro i volum-%, fra Gautneb og Bakken (1995). Sammensetningen kan variere over tid, i samsvar med variasjoner i bergartsmineralogien.

<b>Mineral</b>	<b>Hornblende</b>	<b>Biotitt</b>	<b>K-feltspat</b>	<b>Nefelin</b>	<b>Kalkspat</b>	<b>Annet</b>
<b>Volum %</b>	34	29	20	13	3	1



### 2.1.2 Noritt fra Tellnes (Titania AS)

Tellnesforekomsten er en av de største ilmenitt-malmforekomstene i verden og utgjør en del av Åna-Sira anortosittkomplekset i Rogaland anortosittprovins. Hovedprodukt er titandioksid ( $\text{TiO}_2$ ), et hvitt pigment som brukes i blant annet kosmetikk, papir og maling (Charlier 2005; Ettner 2005; Kullerud 2003). Den ilmenitt-rike noritten i dette området er en gabbroid bergart av magmatisk opphav, og mineralogien til malmforekomsten er heterogen i det 2700 m lange og 400 m brede utbredelsesområdet. Titania A/S, som eies av Kronos Worldwide, har tatt ut malm fra Tellnes siden 1960. Ilmenitt-konsentratet blir blant annet brukt i produksjonen av  $\text{TiO}_2$ . Noritt-avgangen er en blanding av overskuddsmaterialene etter magnetisk og gravimetrisk separasjon, samt flotasjon av ilmenitt-noritten, og dets mineralogi er beskrevet av Ettner (2005) (se tabell 2). Variasjoner i bergartsmineralogien fører til at sammensetningen av materialet kan variere noe over tid. Den kjemiske sammensetningen til Altagro brukt i denne studien er fremstilt i kapittel 2.3 (Geokjemisk karakterisering av materialene). Tidligere ble avgangen (2 millioner tonn per år) deponert i Jøssingfjorden, med siden 1993 har materialet blitt lagret på land (Charlier 2005; Kullerud 2003). Etableringen av landdeponi har vært gjenstand for en rekke undersøkelser og rapporter av konsekvenser knyttet til utslipp av tungmetaller og fosforforbindelser, se for eksempel Schaanning et al. (1992) og Tobiesen (2003).

Tabell 2. Mineralogien til overskuddsmaterialet (noritt) fra Titania AS sin produksjon av  $\text{TiO}_2$ , fra (Ettner 2005). Materialets sammensetning kan variere over tid, i tråd med variasjoner i bergartsmineralogien. Verdiene er oppgitt i volum-%.

<b>Mineral</b>	<b>Plagioklas</b>	<b>Ilmenitt</b>	<b>Hypersthen</b>	<b>Biotitt</b>	<b>Andre silikater</b>	<b>Apatitt</b>	<b>Sulfider</b>
<b>Volum %</b>	64	13	10	7	5	0,5	0,2

### 2.1.3 Olivin fra Åheim (Sibelco)

Olivin er et mineral med mange bruksområder og anvendes blant annet som ballast, blåsesand, støperisand, og ikke minst som slaggdanner i stålindustrien. I følge Carstens (2006), har olivin i stor grad erstattet dolomitt som bindingsmiddel for avfallsstoffer i jernfremstillingen. Dette har ført til en betydelig reduksjon i utslipp av karbondioksid ( $\text{CO}_2$ ). Olivin er også godkjent av DEBIO som jordforbedringsmiddel innen økologisk landbruk (Vold 2006).

Gusdal olivinbrudd på Åheim har en årlig produksjon på over 2 millioner tonn, antagelig minst 1 milliard tonn i reserver og er verdens største forekomst og uttak av olivinstein/dunitt (Carstens 2006). Dagbruddet ligger i en olivinrik og relativt sentrert del av Almklovdalen peridotittmassiv, en ultramafisk skålformet kropp beliggende i den vestlige gneisregionen på Sunnmøre (Carstens 2006; Kostenko et al. 2002). Området domineres prekambriske bergarter (1,5-2 millioner år gamle), som ble sterkt omdannet under den kaledonske fjellkjedefoldningen.

#### 2.1.4 Jordbakterier

For å oppnå et mangfoldig inokulum, representativt for landbruksjord, ble bakterier ekstrahert fra to jordtyper i Ås kommune. Leir-rik jordbruksjord ble innhentet utenfor forsøksfeltene på Kjerringjordet<sup>1</sup>, hvor det blant annet foregår felteksperimenter for bestemmelse av mineralers virkning på N<sub>2</sub>O-emisjon. Prøvene ble tatt fra ploglaget (de øverste 20 cm) etter innhøstingen, i et område hvor det dyrkes korn. Organisk jord ble innhentet fra en barskog i Dyster-Eldorområdet<sup>2</sup>. Strølaget ble fjernet før det organiske laget (omtrent 10 cm) ble spadd opp. Større røtter og ikke-nedbrutte deler ble fjernet. For å sikre aerobe forhold og hindre fordamping, ble det innhentede materialet oppbevart i zip-lock poser med stort luftvolum. Prøvene ble lagret i kjøleskap inntil bruk.

#### 2.1.5 Næringsløsninger

For å kontrollere den mikrobielle metabolismen ble det benyttet næringsløsninger med ett av følgende som substrat: glukose, ammoniumsulfat eller oksalsyre. I tillegg til disse hovedkomponentene bestod løsningene av næringsstoffer som komplementerte steinmelenes kjemiske sammensetning, for å sikre grunnlaget for mikrobiell vekst. Olivin mangler flere vesentlige grunnstoff som er essensielle for at bakterier skal kunne vokse, sammenlignet med Altagro og noritt. Følgelig ble førstnevnte tilført næringsløsninger av en litt annen sammensetning (tabell 3). Destillert vann ble brukt som kontroll.

---

<sup>1</sup> Koordinater: 59°39'47.6"N 10°45'46.5"E

<sup>2</sup> Koordinater: 59°39'22.4"N 10°48'50.2"E

Tabell 3. Næringsløsningenes kjemiske sammensetning ble bestemt ut fra steinmelenes geokjemiske innhold. Olivin skiller seg fra Altagro og noritt i geokjemisk sammensetning og det ble derfor laget to ulike typer næringsløsninger.

<b>Substrat</b>	<b>Altagro and Noritt</b>	<b>Olivin</b>
<b>Glukose</b>	0,75 mM Glukose 0,30 mM NaNO <sub>3</sub> 0,03 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,75 mM Glukose 0,30 mM Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,015 mM K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Ammoniumsulfat</b>	3,0 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,0 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,003 mM CaCl <sub>2</sub> 0,006 mM KCl 0,009 mM NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Oksalsyre (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b>	6,0 mM oksalsyre 0,30 mM NaNO <sub>3</sub> 0,03 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,0 mM oksalsyre 0,30 mM Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,015 mM K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,009 mM NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Vann</b>	Destillert vann	Destillert vann

## 2.2 Metoder

### 2.2.1 Forbehandling av steinmel

Steinmelprøvene bestod i utgangspunktet av leire, silt og sand, og ble siktet under rennende vann gjennom en sikt med maskevidde 63 µm for å fjerne de fineste og mest reaktive kornstørrelsene (leire og silt). Materialet benyttet i forsøkene bestod derfor kun av sandfraksjonene og vil heretter betegnes som sand (ikke steinmel). For å unngå eventuelle kjemikalierester etter industriell oppredning ble sanden vasket i henhold til beskrivelser fra van Noort (2016). Materialet ble ristet i et minutt med destillert vann i en lukket beholder i seks runder, hvor vannet ble helt av mellom hver omgang. Deretter ble prøvene ristet med destillert vann og behandlet i ultrasonisk bad i fem minutter før dekantering og påfylling av nytt vann. Dette ble gjort syv ganger med destillert vann og gjentatt fem ganger med isopropanol. Til slutt ble sanden tørket i varmeskap ved 80°C.

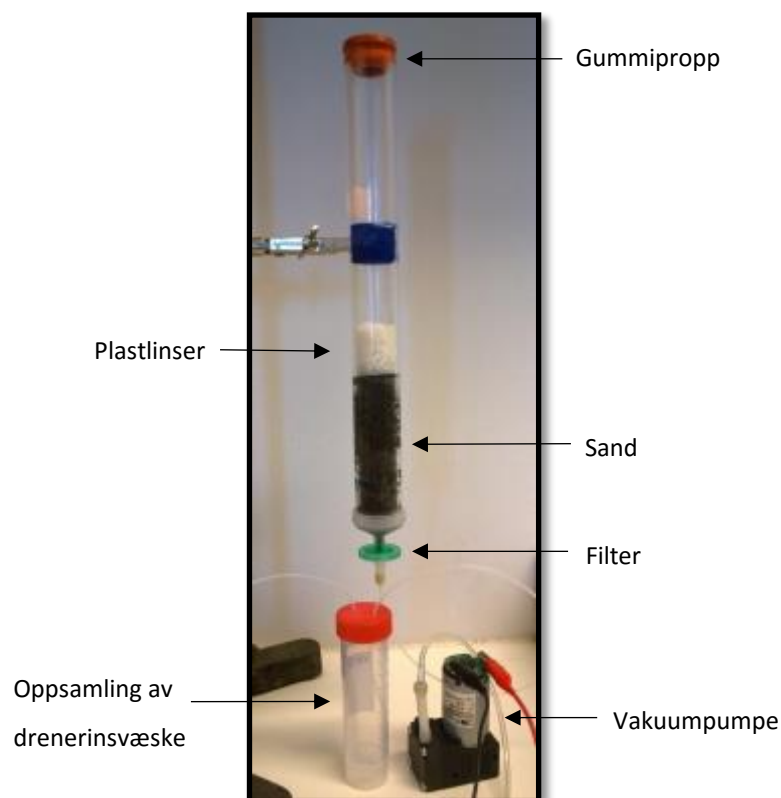
### 2.2.2 Prøvesplitting

For å sikre et homogent og representativt uttak av sand fra utgangsmaterialet ble det brukt en prøvesplitter (DR100, Retsch, Haan, Tyskland). Dette instrumentet fordelte prøvematerialet til åtte 50 mL Duran-flasker via en vibrerende mater samtidig som flaskene ble snurre rundt. Vibrasjonsamplituden ble satt til 40, ettersom denne hastigheten ble vurdert til å være best egnet til å fordele sanden jevnt. Ved vibrasjonshastigheter over eller under dette kunne man risikere en ujevn fordeling av materialet mellom flaskene.

### 2.2.3 Eksperimentelt oppsett

Hensikten med forsøket var å undersøke jordbakteriers innvirkning på forvitringen av Altagro, noritt og olivin. Dette kan enten studeres ved å tilføre bakterier i et system hvor øvrige faktorer (jord, planter og lignende) er utelukket, eller ved å fjerne bakteriene fra systemet som undersøkes. Det er vanskelig å holde et langvarig forsøk (med næringstilgang) sterilt, derfor ble det valgt å undersøke et system bestående av sand og jordbakterier (tilført næringsløsning).

Dette krevde et forsøksoppsett med muligheter for prøvetaking av væsken og måling av gass underveis i forsøket (figur 2). Det ble benyttet plastkolonner med lengde 31 cm, indre diameter 2,4 cm og volum 138 m<sup>3</sup>. Toppen av kolonnen ble tettet med en gummiplugg innsmurt med et tynt lag silikonbasert vakuump-fett (Dow Corning® high vacuum grease, Dow Corning Corporation, Midland, MI, USA), for å hindre gasslekkasjer. I bunnen av kolonnen var to plastdeler gjenget i hverandre og gjengeteip av polytetrafluoreten (PTFE) ble brukt for å tette systemet. I enden av dette ble det festet et sprøytefilter av typen Arcodisc® 25 mm, med en 5 µm Versapor® membran (Pall Corporation, Ann Arbor, MI, USA), og en 1 mL plastsprøyte ble brukt som propp. Filteret hindret at mineralpartikler fulgte med eluatene ved drenering av kolonnene, slik at eluatene kunne analyseres ved ICP-MS uten videre opparbeiding.



Figur 2. Figuren viser oppsettet av en kolonne med vakuumpumpe og oppsamlingsrør (utstyr brukt ved drenering).

Forsøksoppsettet bestod av kolonner med enten Altagro, noritt eller olivin (beskrevet i 2.1.1-2.1.3) og en av næringsløsningstypene (beskrevet i 2.1.5), altså  $3 \times 4 = 12$  ulike kolonner. Med tre replikater av hver, var prøveoppsettet på totalt 36 kolonner. Hver kolonne ble fylt med 50 mL sand. På grunn av ulike tettheter, var den korresponderende vekten forskjellig for de ulike materialene: 75 g Altagro, 79 g noritt og 82 g olivin. Små plastlinser med (diameter 4 mm) ble lagt i et ~3,5cm tykt lag over sanden i hver kolonne, dette for å sørge for at næringsløsningen ble fordelt i hele materialet ved påfylling.

Ekstraherte bakterier fra de to jordtypene ble blandet til en suspensjon og tilsatt næringsløsningene rett før de ble tilført kolonnene. Injeksjonen av næringsløsning med bakterier ble utført med en 50 mL plasticsprøyte koblet til filteret i bunnen av kolonnen. Hensikten med at den første påfyllingen ble gjort nedefra og opp var å forhindre eventuelle luftfylte porer i kolonnene. På denne måten ble det sikret at all sanden var i kontakt med løsningen med jordbakterier og næring. Det ble tilført 30 mL løsning til hver kolonne, ettersom forberedende forsøk viste at dette resulterte i fullstendig oversvømmelse av materialet. Etter omkring 10 min ble ca. 15 mL løsning drenert fra hver kolonne ved bruk av en vakuumpumpe (figur 2). Dette ble gjort for å sikre aerobe forhold med ~50 % luftfylte porer i kolonnene. Av den drenerte væsken ble 7 mL tatt ut og konserverert med 0,7 mL ultraren salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ), for senere ICP-MS-analyse. Noen få milliliter ble tatt ut til pH-måling og resten av eluatet ble satt i kjøleskap for måling av nitritt og nitrat neste dag.

Etter drenering, ble søylene lukket med propp øverst og sprøyte i bunnen, før de ble "flushet" med en blanding av helium og oksygen (80,1% He and 19,9%  $\text{O}_2$ ) i 1 min. Videre fikk olivinkolonner med ammoniumsulfatløsning 1 mL  $\text{CO}_2$ -gass sprøytet inn gjennom proppen. Ammoniumoksiderende bakterier bruker  $\text{CO}_2$  som karbonkilde og denne tilførselen ble gjort for å sikre vekst i et system med olivin som en effektiv  $\text{CO}_2$ -binder. Deretter ble gassinnholdet i alle kolonnene analysert ved bruk av en gasskromatograf (se 2.2.5 Gasskromatografi). "Flushing" med He-O ble gjort for å senke nitrogen-nivåene ( $\text{N}_2$ ) i søylene, slik at målt  $\text{N}_2$ -konsentrasjon senere kunne benyttes for å kvantifisere luftlekkasjer (78%  $\text{N}_2$  og 21%  $\text{O}_2$ ) inn i hver kolonne.

Etter omkring 500, 1198, 1848, 2348 og 2500 timer ble søylene etterfylt med næringsløsning og drenert. Ved bruk av en kalibrert automatisk pipette ble 15 mL løsning tilført fra toppen av

kolonnene. Om lag 10 min etter tilførsel av næringsløsning ble ~15 mL væske drenert fra bunnen av søylen ved bruk av vakuum. Den drenerte væsken ble behandlet likt som ved første drenering.

For å hindre algevekst, ble kolonnene oppbevart i spesiellagde enheter for å minimere lystilgangen gjennom hele forsøket. I perioder med gassmåling ble kassen i figur 3 benyttet til oppbevaring av kolonnene, og ellers ble de lagret i skapet vist i samme figur. Prosessen med etterfylling og drenering av væske foregikk i et mørkt rom med rød lyskilde.



Figur 3. Til venstre: oppsettet som ble benyttet ved måling av gass. Søylen ble oppbevart i en trekasse og dekket til for å hindre lystilgang. På bildet vises også peristaltpumpen og den automatiserte prøvetakeren. Til høyre: skapet som ble benyttet til oppbevaring av søylene ved påfylling/drenering og i perioder uten gassmåling.

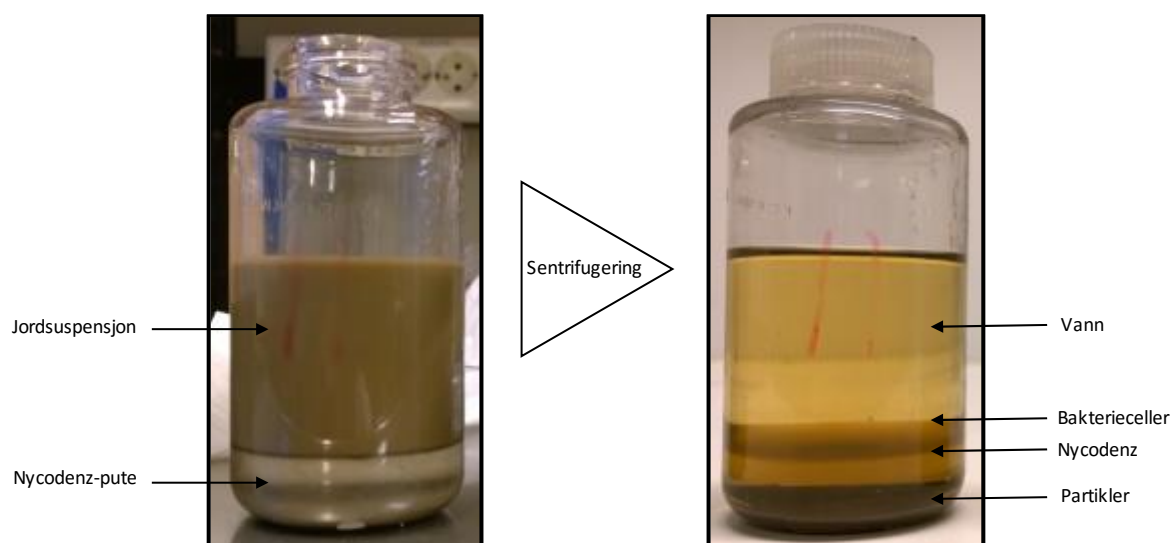
#### 2.2.4 Ekstraksjon av bakterier

Tetthetsgradient-sentrifugering ble benyttet for å oppnå representative fraksjoner av jordbakterie-populasjonen og samtidig få med minst mulig jordpartikler (hvilket ville gjort målingene av sandens vitring uklare). I følge Aakra et al. (2000), er ammoniumoksidierende bakterier (AOB) sterkt festet til jordpartikler, hvilket medfører at kun en mindre andel av disse vil bli uthentet ved tetthetsgradient-sentrifugering. Dette problemet kan imidlertid løses ved å indusere vekst av AOB forut for ekstraksjonen ettersom nyvokste AOB er svakere festet (Aakra et al. 2000), antagelig fordi etableringen av et sterkt feste er en gradvis prosess. For å fremme vekst av AOB i jorda, ble metoden til Aakra et al. (2000) tilpasset. 50 g av hver

jordtype (en leirrik og en organisk (2.1.4 Jordbakterier) ble oversvømt 10 min hver dag, med en løsning bestående av 3,8 mM urea og 30 mM fosfatbuffer med pH 7,5. Etter hver slik oversvømmelse, ble vakuum benyttet for å drenere jorden til den hadde tilnærmet samme vekt som før væsken ble tilført. Dette for å sikre aerobe forhold i jorden. Denne prosedyren ble gjentatt hver dag i 12 dager.

Ekstraksjon av bakterier fra de to jordtypene ble utført etter metoden med Nycodenz-ekstraksjon, beskrevet av Lindahl og Bakken (1995). Dette er en to-steps prosedyre, hvor bakterier først separeres fra de grove jordpartiklene ved dispergering og lavhastighetscentrifugering (separasjon basert på forskjeller i sedimentasjonsrate). Disse suspensjonene inneholder vesentlige mengder leirmineraler, som videre separeres fra bakteriecellene med bakgrunn i deres høye densitet, sammenlignet med bakterier. En jordsuspensjon med 30 g jord og 300 mL destillert vann ble dispergert ved høy hastighet i en Waring blender i 3 x 1 min, avbrutt av nedkjøling (5 min) i isbad. Suspensjonene fikk stå og sedimentere i noen minutter før de ble silt gjennom gassbind og overført til sentrifugeflaskene. Ved bruk av plastsprøyte ble en pute av 40 mL Nycodenz-løsning (0,8 g/mL) varsomt plassert under jord-/leirsuspensjonen (rolig injeksjon med spinalnål for å minimere sammenblanding). Deretter ble flaskene sentrifugert ved 10 400 x g i to timer i en Avanti<sup>™</sup> J-25 sentrifuge (Beckman Coulter, Inc., Fullerton, CA, USA), med sakte akselerasjon (12 min opp til 500 rpm) og nedbremsing (500-0 rpm i løpet av 9 min).

Sentrifugeringen separerte flaskenes innhold i lag: jordpartikler på bunnen, en Nycodenz-pute med et tynt lag bakterieceller på toppen og vann øverst (figur 4). Vakuum ble benyttet til å suge av vannlaget og deretter samle bakteriecellene i separate flasker. Denne metoden fører til at noe Nycodenz følger med bakteriecellene. For å bli kvitt så mye Nycodenz som mulig, ble det innsamlede materialet fortynnet 1:10 med destillert vann, slik at tettheten til Nycodenz ble redusert til å være omtrent som vann, og bakteriene kunne bli samlet som en pellet fra bunnen av flasken etter enda en times sentrifugering (10 400 x g).



Figur 4. Bakterier fra en leirrik og en organisk jordtype ble ekstrahert ved hjelp av Nycodenz-ekstraksjon. Til venstre: sentrifugeflaske med jordsuspensjon og Nycodenz-pute. Til høyre: sentrifugeflasken etter sentrifugering. Innholdet ble lagdelt etter flytedensitet, med partikler i bunnen, Nycodenz, et tynt lag bakterieceller over Nycodenz-puten og vann.

### 2.2.5 Gasskromatografi

For å overvåke den metabolske aktiviteten i kolonnene, ble konsentrasjonene av CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> og N<sub>2</sub>O målt og analysert av en gasskromatograf (modell 7890 A, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Et robotisert inkubasjonssystem utviklet av Molstad et al. (2007) ble tilpasset kolonnene og benyttet for automatisert prøvetaking (uten vannbad og omrøring). Ved hver prøvetaking ble ~0,5 mL gass trukket ut fra kolonnen, og tilsvarende mengde heliumgass ble injisert for å opprettholde 1 atm trykk. For å kunne lage omregningsfaktorer for gasskonsentrasjonene fra målte toppraealer til ppm, ble standarder målt før hver prøvetaking. Omregningsfaktorene er basert på målte standarder med 151 ppm N<sub>2</sub>O, 1 % CO<sub>2</sub> og 1 % CH<sub>4</sub> (høy standard) og 361 ppm CO<sub>2</sub>, 210 000 ppm O<sub>2</sub>, 780 000 ppm N<sub>2</sub>, 1,89 ppm CH<sub>4</sub> og 0,585 ppm N<sub>2</sub>O (lav standard). Det er tatt høyde for luftlekkasjer i hver kolonne fra omgivelsene (78 % N<sub>2</sub> og 21 % O<sub>2</sub>) i kalkuleringen av gasskonsentrasjoner ved å bruke N<sub>2</sub> som sporing for lekkasjer. Justeringer av gassmålingene (lekkasjer og tap ved prøvetaking) ble gjort i henhold til Molstad et al. (2007).



### 2.2.6 Sideforsøk: måling av gass

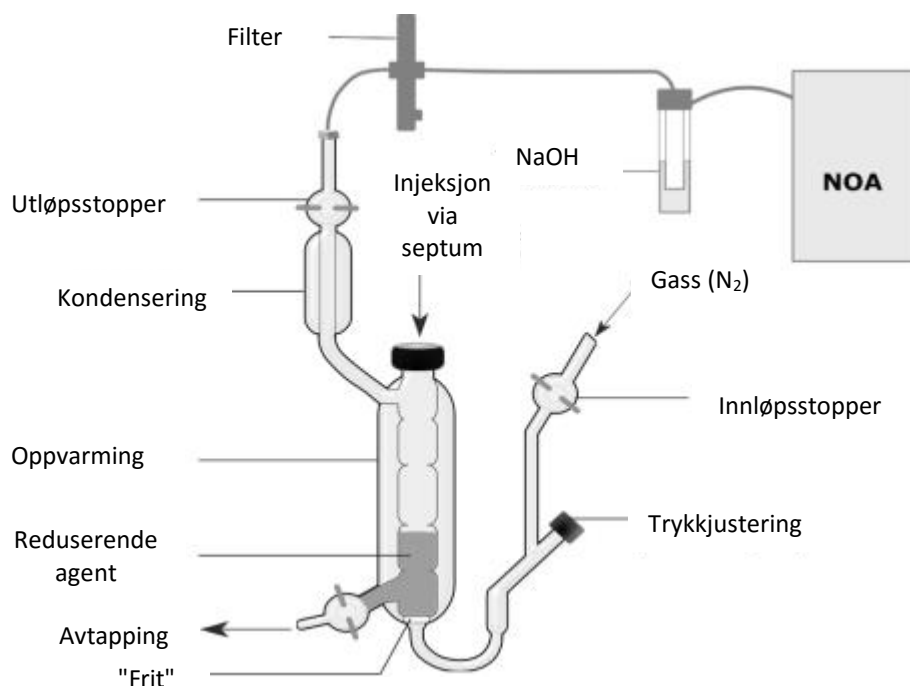
Det ble også gjort et kortvarig sideforsøk (140 t), med gassmålinger av materialet uten inokulum. Tilsvarende mengde Altagro, noritt og olivin som det var i hver kolonne i hovedforsøket ble veid inn i 120 mL serumflasker. For hver sandtype ble fire replikater tilsatt 15 mL destillert vann og tre replikater tilsatt 15 mL 0,15  $\mu\text{M}$  natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ). Natriumazid ble tilført for å sikre at det ikke var respirasjon i flaskene. Det ble sikret 1 atm trykk i serumflaskene før oppstart. Gass ble målt i et robotisert inkubasjonssystem utviklet av (Molstad et al. 2007).

### 2.2.7 Måling av pH

Det ble benyttet et pH-meter med glasselektrode for alle pH-målingene (Thermo Scientific™ Orion™ 2-Star Benchtop pH Meter). pH ble målt i alle næringsløsningene og dreneringsvæsken fra hver runde med påfylling og drenering. Instrumentet måler pH ved en fiksert temperatur på 25 °C. Selv om pH er temperaturavhengig, anses ikke dette å påvirke målingene betydelig, ettersom prøvene var romtempererte og ble målt i et rom med temperatur 25 °C. pH-meteret ble kalibrert før bruk. Det ble brukt bufferløsninger av typen Singlet™ (Hach®, Loveland, CO, USA) med pH 4,01, pH 7,00 og pH 10,01, alle med usikkerhet  $\pm 0,02$  ved 25 °C.

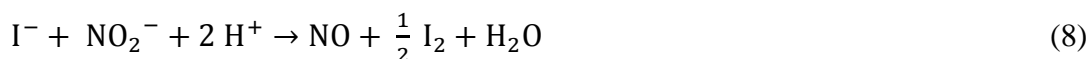
### 2.2.8 Måling av nitritt og nitrat

De drenerte væskeprøvene ble analysert for nitritt ( $\text{NO}_2^-$ ) og nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) ved hjelp av et instrument av typen Sievers Nitric Oxide Analyser (modell NOA 280i, GE Analytical Instruments, Boulder, CO, USA). Utstyret er satt opp i henhold til bruksanvisningen, slik det er vist i figur 5 (Hillier 2015). Merk at gassen kun strømmer gjennom begeret med NaOH i romtemperatur ved måling av nitritt og nitrat (totalkonsentrasjon), for å hindre sur gass fra å nå detektoren (Braman & Hendrix 1989).

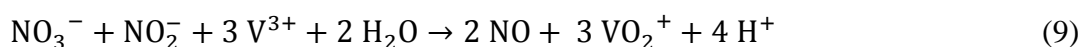


Figur 5. Prøven injiseres via septum til den reduserende agensen: Natriumjodid i eddiksyre, romtemperatur (ved måling av nitritt) eller vanadiumklorid i saltsyre, 95°C (ved måling av total nitritt og nitrat). Nitritt og/eller nitrat blir redusert til nitrogenmonoksid (NO), som deretter blir analysert av NOA (nitrogenoksid analyserer). Merk at gassen kun strømmer gjennom begeret med NaOH ved måling av nitritt og nitrat (totalkonsentrasjon). Figuren er konstruert av Hillier (2015) og oversatt til norsk.

En 10  $\mu\text{L}$  prøve ble injisert til en reduserende løsning via septum. Denne inneholdt  $\sim 3$  mL natrium-jodid (i 1 % wt/vol i eddiksyre) ved måling av kun nitritt, og vanadium(III)klorid (i 1 M HCl) ved måling av nitritt og nitrat (totalkonsentrasjon). Den reduserende agenten konverterer nitritt og/eller nitrat til nitrogenoksid under anaerobe og sure forhold (ligning 8 og 9). Den konstante strømmen av helium gjennom systemet sikrer anaerobe forhold. Nitrogenoksid-gassen måles av nitrogenoksid-analysereren (NOA) ved kjemoluminescence, en metode som muliggjør deteksjon av små mengde nitritt og nitrat (Braman & Hendrix 1989; Cox 1980).



Ligning 1. Omdanningen av nitritt til nitrogenoksid ved bruk av natriumjodid som reduserende agens (fra Sievers Nitric Oxide Analyzer NOA 280i Operation and Maintenance Manual).



Ligning 2. Omdanningen av nitrat til nitrogenoksid ved bruk av vanadium(III)klorid som reduserende agens (fra Sievers Nitric Oxide Analyzer NOA 280i Operation and Maintenance Manual).

Beregningene av nitritt- og nitratkonsentrasjonene som er presentert i resultatene er basert på lineære kalibreringskurver laget med utgangspunkt i blankprøver og målte standarder med 0,10 mM, 1,0 mM og 10 mM  $\text{NO}_2^-$  eller  $\text{NO}_3^-$ .

#### 2.2.9 ICP-MS

Dreneringsvæsken fra hver kolonne ble analysert ved induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS), for å kvantifisere grunnstoff-nivåene av jern (Fe), magnesium (Mg), silisium (Si), aluminium (Al), fosfor (P), kalium (K), kalsium (Ca), nikkel (Ni) og krom (Cr). Alle analysene ble utført ved laboratoriet til Fakultetet for miljøvitenskap og naturforvaltning ved NMBU, av Valentina Zivanovic. ICP-MS er mye brukt innen grunnstoff-analyse, blant annet fordi det er mulig å analysere for flere grunnstoffer samtidig og fordi det er en svært sensitiv metode. Den er basert på at grunnstoffene ioniseres, før de gjennom et massefilter separeres med utgangspunkt i masse:ladning ( $m/z$ ) ratioer og deretter detekteres av massespektrometeret (Yamasaki 2006). I følge Balcaen et al. (2015) har ny teknologi (fra 2012) klart å overkomme tidligere interferensproblemer ved å tilføre ytterligere et massefilter i systemet. Denne ekstra kvadropolen gir bedre kontroll over reaksjonene ved å kun slippe ioner med en bestemt  $m/z$ -ratio videre. Det er et slikt ICP-MS/MS –instrument (8800 ICP-MS Triple Quad, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) som ble benyttet til analysene. Instrumentet ble kjørt i  $\text{O}_2$ -modus. Indium og rhodium ble benyttet som intern standard (100  $\mu\text{g/L}$ ), fordi disse stoffene ikke er forventet i hverken næringsløsning eller steinmel. Prøvene ble fortynnet i to trinn før analyse; først ved tilsetning av 0,7 mL ultraren salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ) til 7 mL prøve, rett etter drenering (for konservering). Videre ved fortynning rett før analyse: 2 mL prøve tilsatt 7 mL destillert vann og 1 mL  $\text{HNO}_3$  (5 x fortynning). Til sammen gir dette fortynningsfaktor 5,5 x for prøvene ved analysering, hvilket ble tatt høyde for ved beregning av konsentrasjon i opprinnelig prøve.

#### 2.2.10 ICP-OES og ICP-MS

Den kjemiske sammensetningen til sanden som ble benyttet i forsøket ble analysert ved laboratoriet til Bureau Veritas Commodities Canada Ltd. i Vancouver (BC, Canada). Prøvene ble først oppløst og sammensmeltet med litiumborat (Suhr & Ingamells 1966), før de ble oppløst i en svak syre og analysert for grunnstoffsammensetning. Sporelementer ble analysert ved ICP-MS og hovedelementer ble analysert ved induktivt koblet plasma optisk emisjonsspektrometri (ICP-OES).

Sistnevnte metode er beskrevet av Hou og Jones (2000) og baseres på at prøvekomponentene atomiseres og ioniseres. Når de eksiterte atomene faller tilbake til sine grunntilstander sendes det ut elektromagnetisk stråling som separeres og detekteres av massespektrometeret.

#### 2.2.11 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Det spesifikke overflatearealet ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) til Altagro, noritt og olivin ble målt ved metoden Brunauer-Emmett-Teller (BET). Arbeidet ble utført ved Universitetet i Bergen. I forkant av målingene ble materialet aktivert ved  $150\text{ }^\circ\text{C}$  under dynamisk vakuüm i 21 timer (Altagro og noritt) og 20 timer (olivin).  $\text{N}_2$ -adsorpsjonsmålingene ble utført ved  $77,35\text{ K}$  på et BELSORP-max instrument (Dietzel 2017).

#### 2.2.12 Beregning av oppløsningshastighet

Basert på endring i dreneringsvæskens konsentrasjon av grunnstoff per tidsenhet ble oppløsningshastigheter ( $r = \text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ) beregnet. Formelen Hellevang et al. (2010) ble tilpasset:

$$r_t = \frac{V}{m * S_{BET}} * \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (10)$$

hvor  $V$  betegner løsningsvolumet (L),  $C$  er konsentrasjonen av grunnstoffet (g/L),  $m$  er sandprøvens initielle masse (g),  $S_{BET}$  er prøvens overflateareal ved start ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) og  $t$  er tiden mellom dreneringene (s) (ligning 10). Ettersom det var  $\sim 15\text{ mL}$  væske i kolonnen før påfylling (nye  $15\text{ mL}$  løsning) og det ble antatt fullstendig sammenblanding av væskene, ble  $\Delta C$  beregnet som vist i ligning 11:

$$\Delta C = C_2 - \frac{1}{2} C_1, \quad (11)$$

hvor  $C_1$  og  $C_2$  er konsentrasjonen (g/L) av grunnstoffet ved to etterfølgende dreneringstidspunkter.

### 3 Resultater

Følgende forkortelser brukes for de ulike næringsløsningene i figurer og tabeller: glukose (G), ammoniumsulfat (AS), oksalsyre (OX) og destillert vann (V). Alle kolonnene ble tilført næringsløsning og drenert 10 min, 500 t, 1198 t, 1848 t, 2348 t og 2500 t etter første påfylling. For ordens skyld er tidspunktene for påfylling/drenering i det følgende beskrevet slik: drenering 0 (10min), drenering 1 (500 t), drenering 2 (1198 t), drenering 3 (1848 t), drenering 4 (2348 t) og drenering 5 (2500 t).

#### 3.1 Geokjemisk karakterisering av materialene

Den geokjemiske sammensetningen til utgangsmaterialene Altagro, noritt og olivin ble analysert ved ICP-OES (kapittel 2.2.10) og er presentert i tabell 4.

Tabell 4. Den geokjemiske sammensetningen til Altagro, noritt og olivin i studien.

	<b>Altagro</b>	<b>Noritt</b>	<b>Olivin</b>	<b>enhet</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,8	41,9	43,6	%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18,9	16,4	0,35	%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8,78	15,2	7,21	%
<b>MgO</b>	3,41	5,72	47,4	%
<b>CaO</b>	6,34	6,04	0,06	%
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	6,08	3,33	<0,01	%
<b>K<sub>2</sub>O</b>	5,31	0,77	0,02	%
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,89	10,1	<0,01	%
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,13	0,2	<0,01	%
<b>MnO</b>	0,22	0,1	0,09	%
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,01	0,032	0,2	%
<b>Ba</b>	1301	262	13	ppm
<b>Ni</b>	32	236	2507	ppm
<b>Sc</b>	8	12	5	ppm
<b>LOI<sup>a</sup></b>	1,6	-0,1	0	%
<b>Sum</b>	99,6	99,7	99,2	%

<sup>a</sup>LOI: Loss on ignition (norsk: glødetap)

Altagro består hovedsakelig av silisiumoksid (47 wt% SiO<sub>2</sub>) og aluminium (19 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), med konsentrasjoner av grunnstoffene Mg (MgO), K (K<sub>2</sub>O), Na (Na<sub>2</sub>O), Ca (CaO), Fe (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i området 3,4–8,8 wt%. Hovedelementene i noritten er SiO<sub>2</sub> (42 wt%), Al (16 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) og Fe (15,21 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Av andre grunnstoff i denne sandtypen ble Na (Na<sub>2</sub>O), Mg (MgO), Ca (CaO) og Ti (TiO<sub>2</sub>) målt til 3,3–10 wt%. Olivinsanden bestod hovedsakelig av Mg (47 wt% MgO), SiO<sub>2</sub> (44 wt%) og Fe (7,2 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Utgangsmaterialenes sporstoffer, analysert ved ICP-MS, er presentert i vedlegg 1.

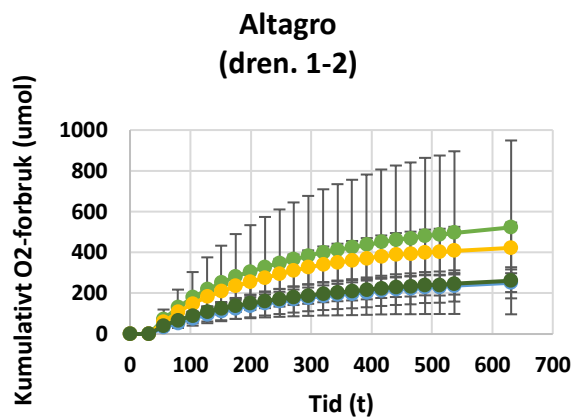
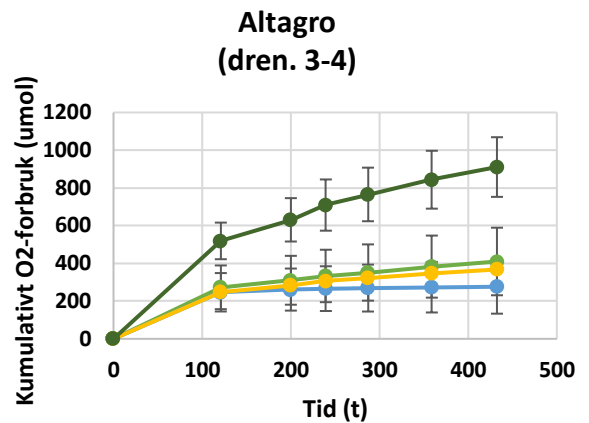
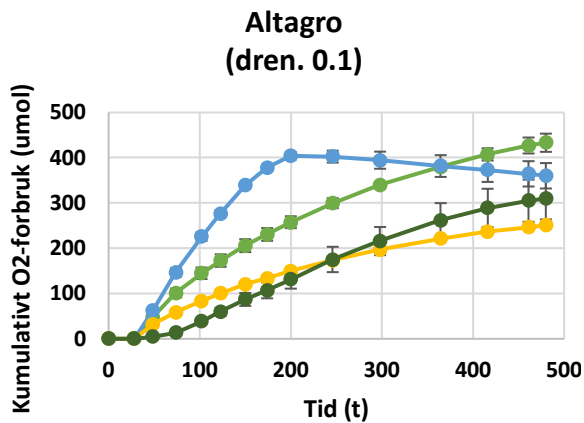
## 3.2 Gassmålinger

Justeringer av gassmålingene (lekkasjer og tap ved prøvetaking) for beregning av kumulativ N<sub>2</sub>O-produksjon og konsum av O<sub>2</sub> ble utført i henhold til Molstad et al. (2007). Det ble ikke målt gass i perioden mellom drenering 2 og 3.

### 3.2.1 Kolonneforsøk: kumulativt oksygenforbruk

#### **Altagro**

Kumulativt O<sub>2</sub>-forbruk ble beregnet for Altagro i periodene mellom drenering 0-1, 1-2 og 3-4. Gjennomsnittsverdiene for tre parallelle kolonner er fremstilt i figur 6. Kolonner med ammoniumsulfatløsning hadde størst O<sub>2</sub>-forbruk i den første perioden (~400 µmol), sammenlignet med de to neste periodene (260-275 µmol). For oksalsyreløsningen var derimot O<sub>2</sub>-forbruket størst i siste periode: 911 µmol ved siste gassmåling. Oksygenforbruket i den andre perioden var størst i kolonner med glukoseløsning eller vann, henholdsvis 523 µmol og 422 µmol.

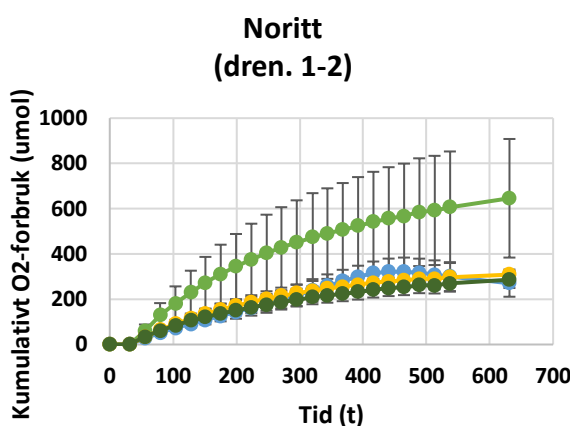
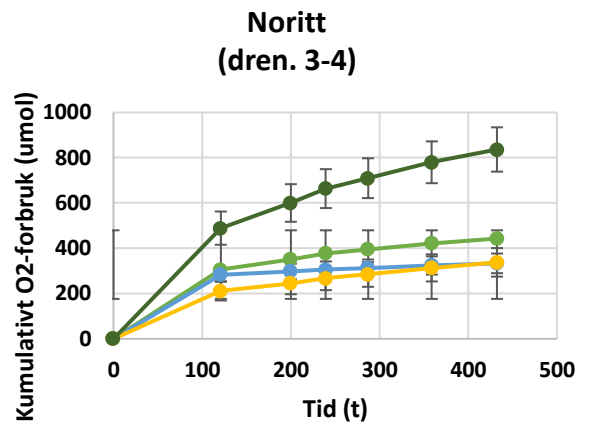
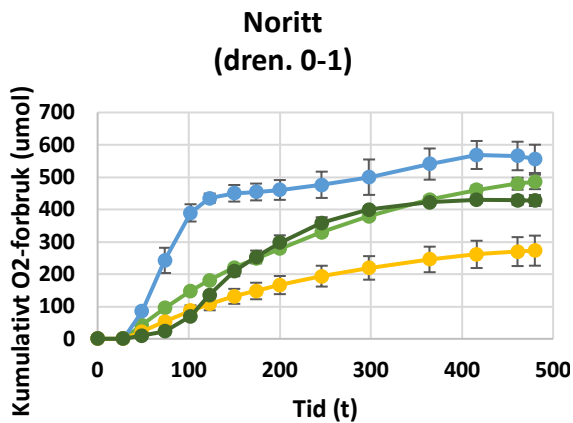


G AS V OX

Figur 6. Kumulativt O<sub>2</sub>-forbruk (μmol) for Altagro-kolonner i periodene mellom drenering 0-1, 1-2 og 3-4. Verdiene er gjennomsnittlige for tre parallelle kolonner og standardavviket er vist med lodrette linjer.

### Noritt

Det kumulative oksygenforbruket i noritt-kolonnene var >270 μmol for periodene mellom drenering 0-1, 1-2 og 3-4 (figur 7). I første periode ble det beregnet lavest O<sub>2</sub>-forbruk for kontrollkolonnene (~270 μmol) og størst for kolonner med ammoniumsulfatløsning (~565 μmol). Glukoseløsningen skilte seg ut for perioden mellom drenering 1-2, med opp mot 650 μmol, sammenlignet med de øvrige næringsløsningenes beregnede O<sub>2</sub>-forbruk (~290 μmol). I perioden mellom drenering 3 og 4 var det størst oksygenforbruk i noritt-kolonner med oksalsyreløsning (837 μmol) og lavest i kolonner med vann eller glukoseløsning (338 μmol).



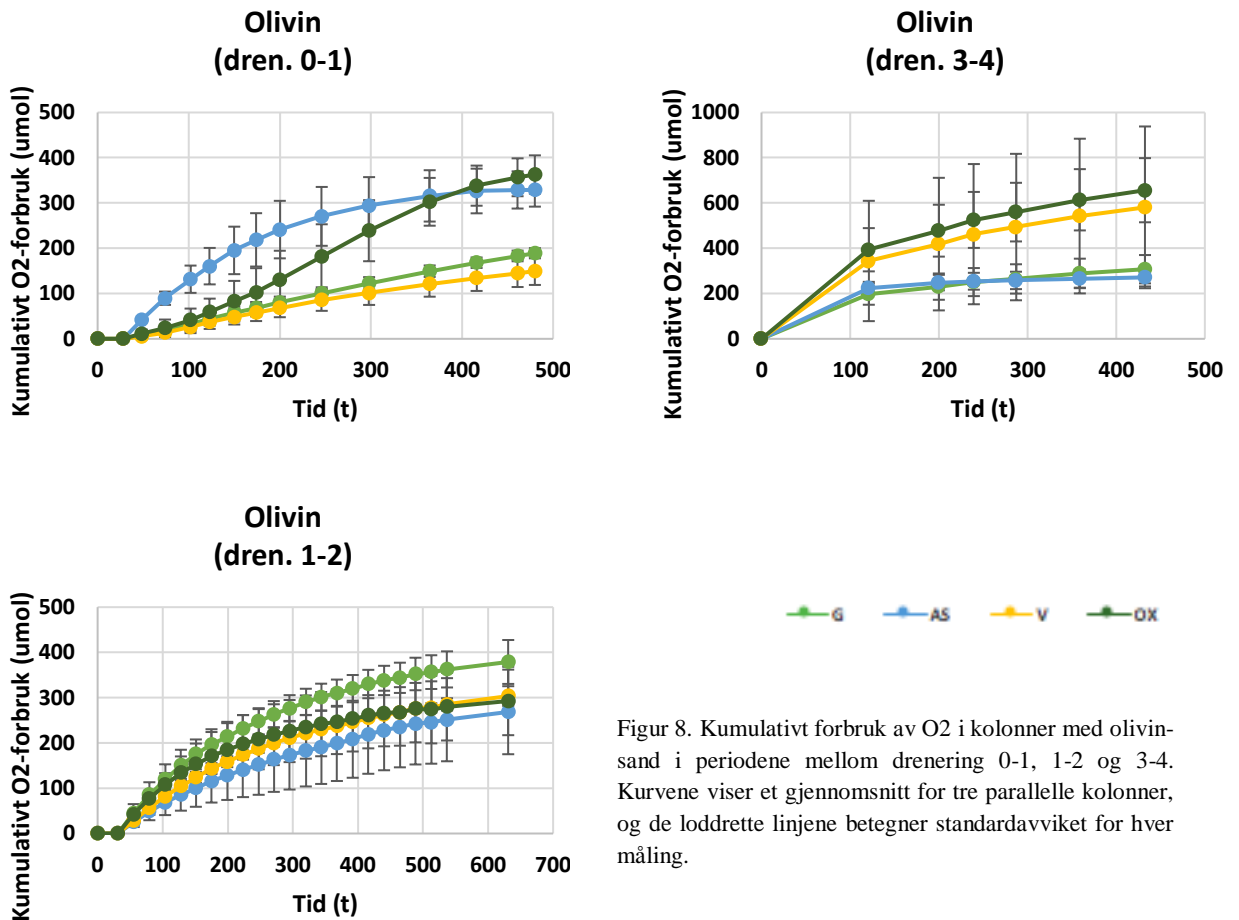
G AS V OX

Figur 7. Gjennomsnittlig O<sub>2</sub>-forbruk for kolonner med noritt i periodene mellom drenering 0-1, 1-2 og 3-4 (n=3). Standardavviket vises som lodrette linjer.

## Olivin

Forbruket av oksygen i olivin-kolonner med de ulike næringsløsningene er fremstilt i figur 8. I perioden mellom drenering 0 og 1 var det større O<sub>2</sub>-forbruk i kolonner med oksalsyre- eller ammoniumsulfatløsning (330-360 µmol), sammenlignet med vann og glukoseløsningen (150-190 µmol). O<sub>2</sub>-forbruket i kolonner med glukoseløsning var opp mot 100 µmol større enn for de øvrige løsningene i den neste perioden. Gassmålingene fra perioden mellom drenering 3-4 viste at oksygenforbruket i kolonner med ammoniumsulfat- eller glukoseløsning var i området 270-300 µmol. I samme periode var beregnet forbruk av O<sub>2</sub> 581 µmol og 657 µmol for henholdsvis kontroll-kolonner og oksalsyreløsning.





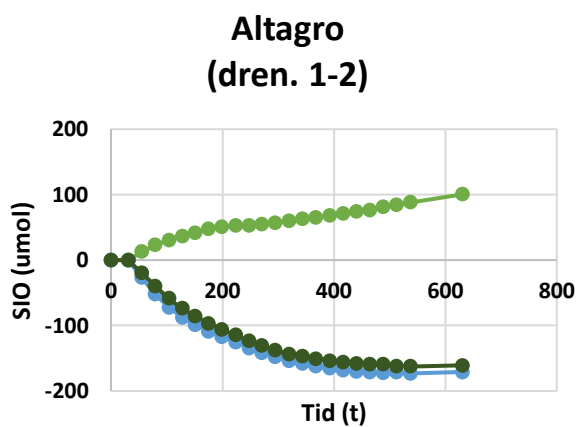
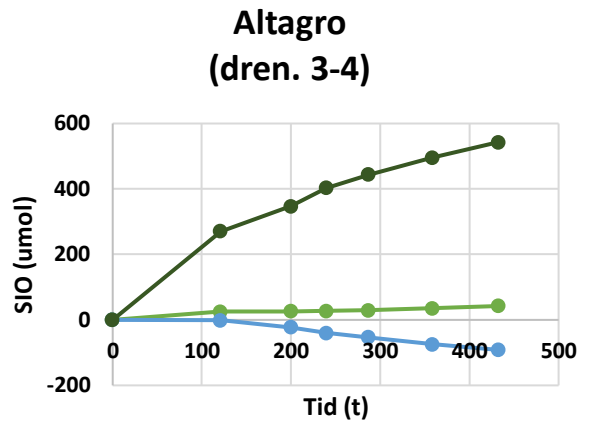
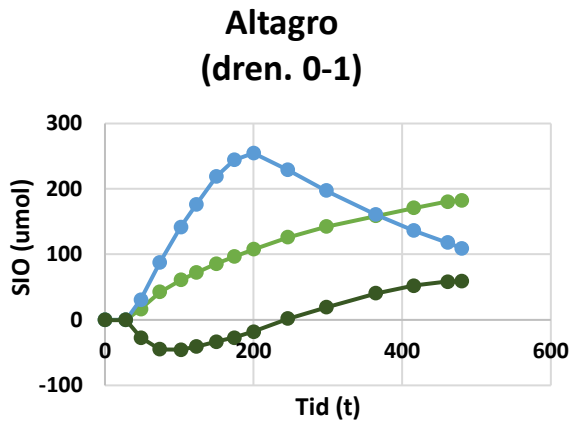
Figur 8. Kumulativt forbruk av O<sub>2</sub> i kolonner med olivinsand i periodene mellom drenering 0-1, 1-2 og 3-4. Kurvene viser et gjennomsnitt for tre parallelle kolonner, og de lodrette linjene betegner standardavviket for hver måling.

### 3.2.2 Kolonneforsøk: substratindusert oksygenforbruk

Substratindusert oksygenforbruk (SIO), det vil si O<sub>2</sub>-forbruk induisert av de ulike substratene, er forsøksvis beregnet ved å trekke fra kontrollverdiene (vann).

#### Altagro

Det beregnede substratinduserte forbruket av oksygen i Altagro-kolonnene varierte blant næringsløsningene i periodene mellom drenering 0-1, 1-2 og 3-4 (figur 9). Kolonner med ammoniumsulfatløsning hadde en økning i netto O<sub>2</sub>-forbruk opp mot 255 µmol i løpet av de første 200 t etter drenering 0, før trenden ble avtagende. I de andre periodene var netto oksygenforbruk i disse kolonnene negativt. For glukoseløsningen var forbruket størst i første periode (~180 µmol), og deretter avtagende: ~100 µmol mellom drenering 1-2 og 42 µmol mellom drenering 3-4. Kolonner med oksalsyreløsning hadde størst netto O<sub>2</sub>-forbruk i perioden mellom drenering 3-4 (~540 µmol) og negativt forbruk mellom drenering 1-2 (~160 µmol).

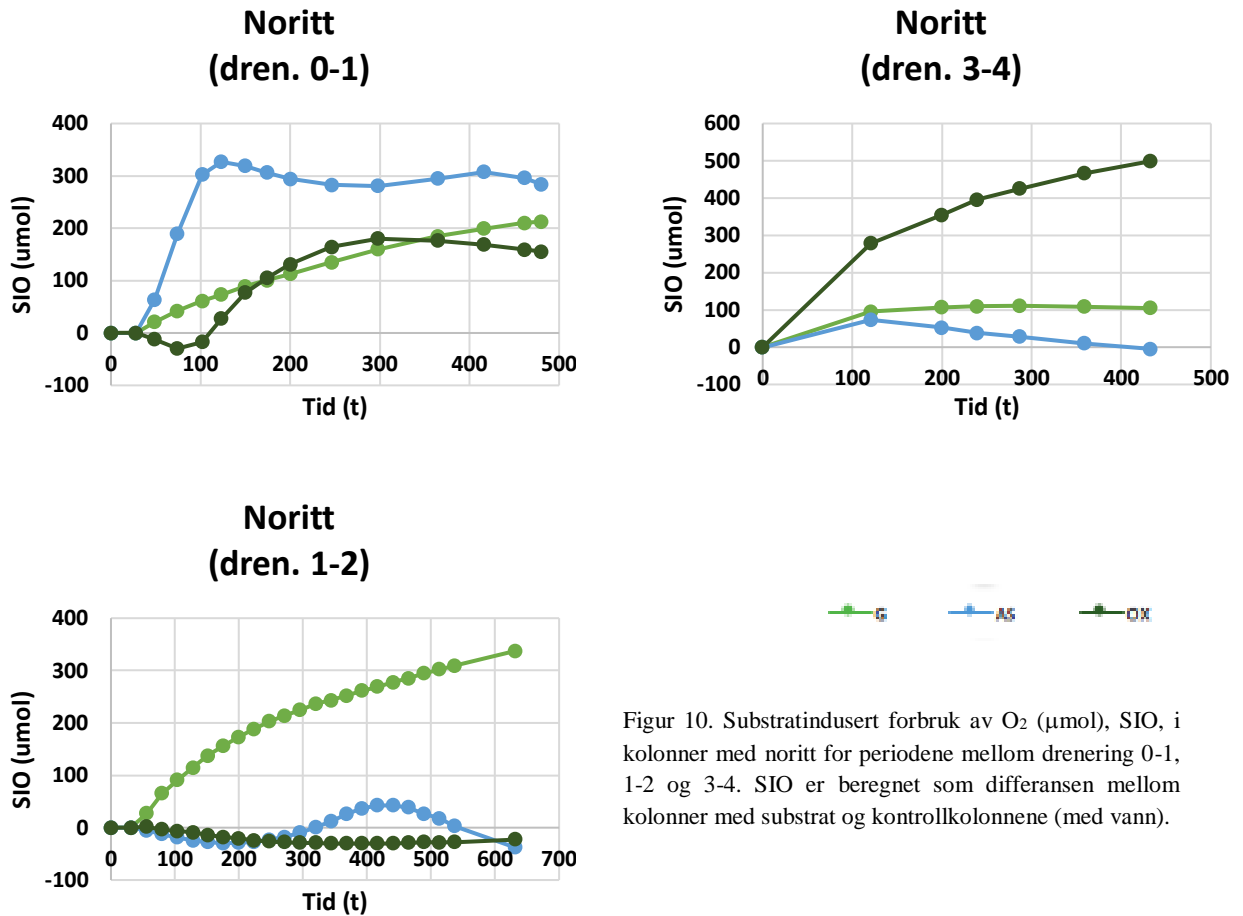


G AS OX

Figur 9. Substratindusert forbruk av  $O_2$  ( $\mu\text{mol}$ ), SIO, i kolonner med Altagro for periodene mellom drenering 0-1, 1-2 og 3-4. SIO er beregnet som differansen mellom kolonner med substrat og kontrollkolonnene (med vann).

## Noritt

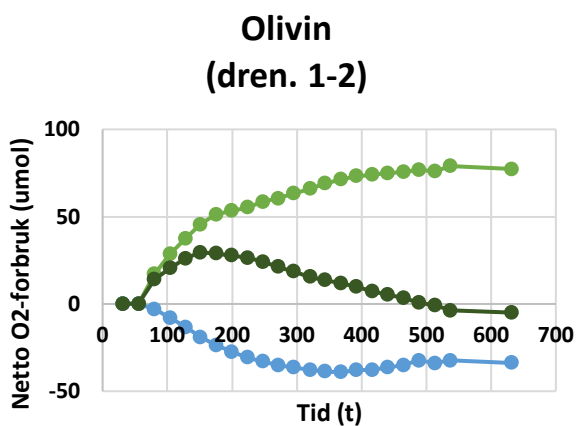
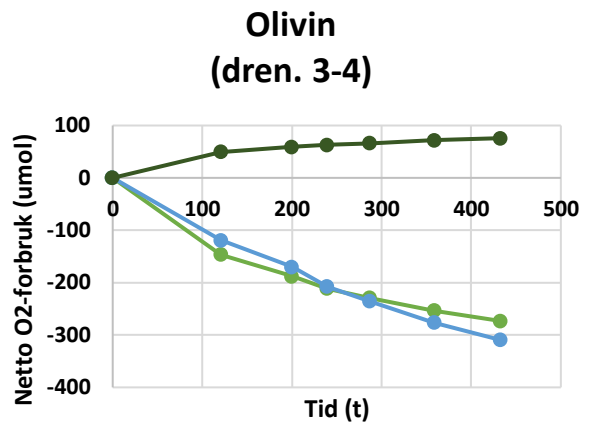
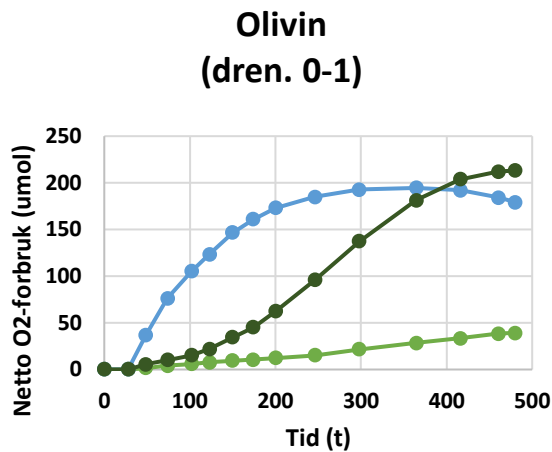
Substratindusert oksygenforbruk i noritt-kolonnene for periodene mellom drenering 0-1, 1-2 og 3-4 er fremstilt i figur 10. Det var stor variasjon i nettoforbruket for kolonnene med oksalsyreløsning. I den første perioden var det hovedsakelig positivt med  $180 \mu\text{mol}$  som høyeste punkt, mellom drenering 1-2 var  $O_2$ -forbruket negativt ( $-30 \mu\text{mol}$ ) og mellom drenering 3-4 var det positivt opp mot  $500 \mu\text{mol}$ . Variasjonen var noe mindre for glukoseløsningen, med et netto oksygenforbruk omkring  $210$ ,  $340$  og  $110 \mu\text{mol}$  i de tre periodene. Noritt-kolonner med ammoniumsulfatløsning hadde størst beregnet nettoforbruk i den første perioden ( $\sim 330 \mu\text{mol}$ ) og lavest i tiden mellom drenering 3-4 (avtagende etter en topp omkring  $70 \mu\text{mol}$  ved  $121 \text{ t}$ ).



Figur 10. Substratindusert forbruk av O<sub>2</sub> (µmol), SIO, i kolonner med noritt for periodene mellom drenering 0-1, 1-2 og 3-4. SIO er beregnet som differansen mellom kolonner med substrat og kontrollkolonnene (med vann).

## Olivin

Substratindusert oksygenforbruk (SIO) i kolonner med olivin varierte for periodene mellom drenering 0-1, 1-2 og 3-4 (figur 11). For kolonner med glukoseløsning var nettoforbruket henholdsvis omkring 40, 80 og -270 µmol i de tre periodene. Ammoniumsulfatløsningen viste en mer gjennomgående avtagende trend, med netto ~ 190 µmol O<sub>2</sub>-forbruk mellom drenering 0-1 og negative verdier mellom drenering 1-2 og 3-4 (henholdsvis -39 µmol og -309 µmol). Nettoforbruket av oksygen var hovedsakelig positivt for kolonner med ammoniumsulfatløsning, med 213 µmol i den første perioden og 76 µmol ved siste gassmåling mellom drenering 3 og 4.

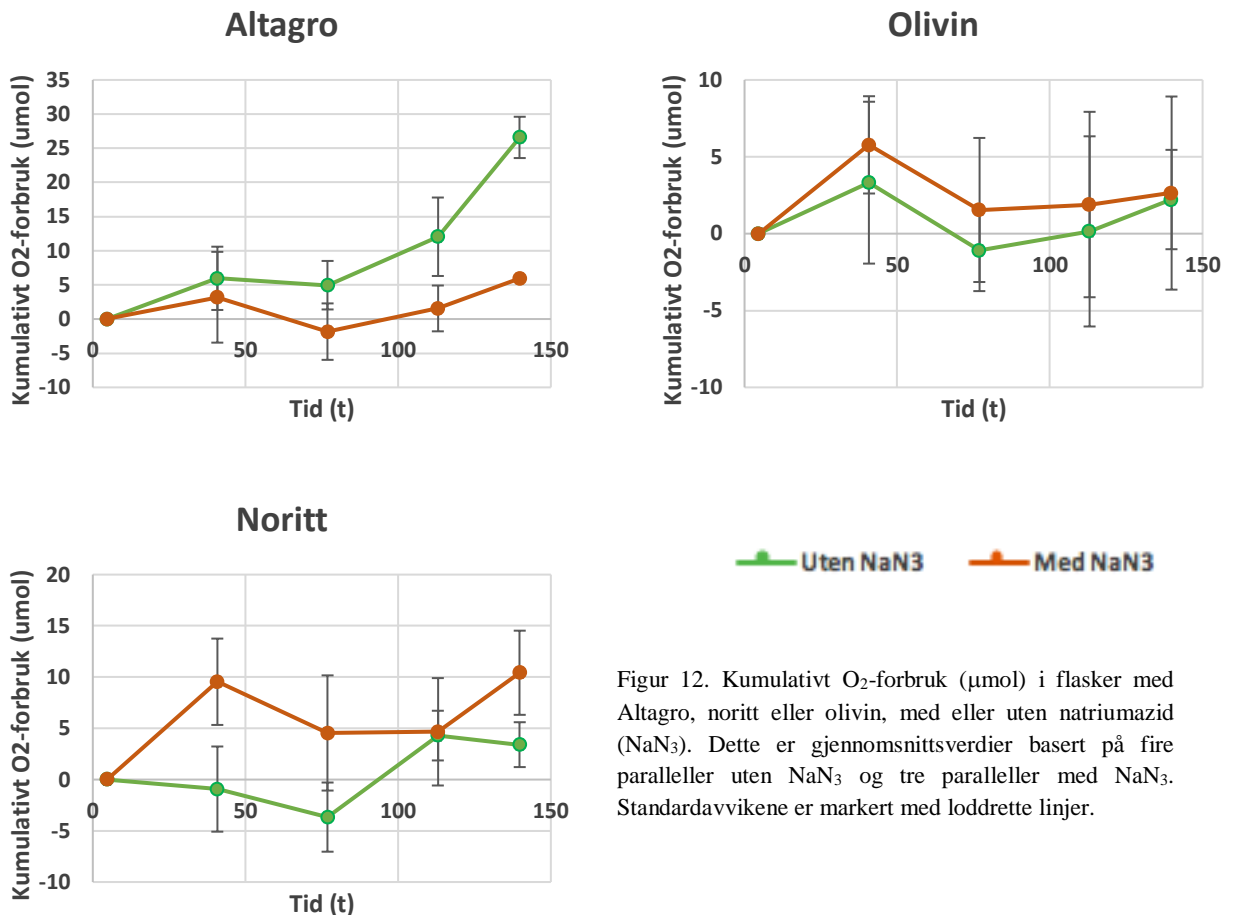


● SIO ● AS ● O<sub>2</sub>

Figur 11. Substratindusert forbruk av O<sub>2</sub> (µmol), SIO, i kolonner med olivin for periodene mellom drenering 0-1, 1-2 og 3-4. SIO er beregnet som differansen mellom kolonner med substrat og kontrollkolonnene (med vann). Standardavviket er markert med lodrette linjer.

### 3.2.3 Sideforsøk: kumulativt oksygenforbruk uten bakterier

I et sidestilt forsøk ble gass målt i serum-flasker med Altagro, noritt eller olivin, med og uten natriumazid (NaN<sub>3</sub>) (figur 12). Motivet for dette var for det første å oppnå en mer nøyaktig bestemmelse av oksygenforbruket, ettersom kolonnene som ble brukt i hovedforsøket hadde betydelige lekkasjer, noe som gjør verdiene usikre. Ved å bruke serumflasker med septa av butylgummi ble disse problemene eliminert (Molstad et al. 2007). Hensikten med å inkludere behandlinger med natriumazid var å kvantifisere kjemisk oksygenforbruk; natriumazid er en generell og effektiv respirasjonshemmer (Weyermann et al. 2005). Verdiene er gjennomsnittet av fire paralleller uten NaN<sub>3</sub> og tre paralleller med NaN<sub>3</sub>. For Altagro var det en tydelig forskjell i kumulativt O<sub>2</sub>-forbruk mellom flasker med og uten NaN<sub>3</sub>, og verdiene var gjennomgående høyest for Altagro uten respirasjonshemmer. I flaskene med noritt eller olivin var standardavvikene overlappende for oksygenforbruket med og uten tilsatt respirasjonshemmer.

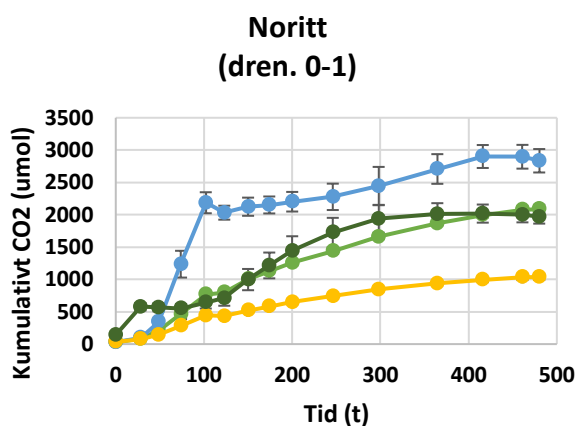
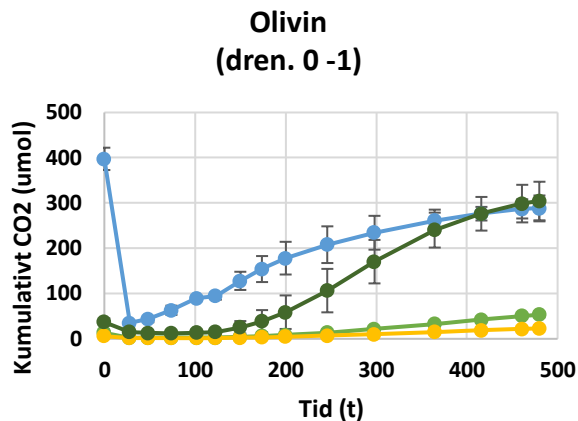
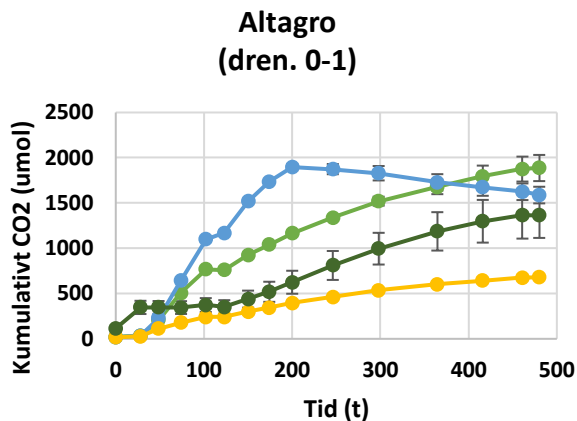


Figur 12. Kumulativt O<sub>2</sub>-forbruk (µmol) i flasker med Altagro, noritt eller olivin, med eller uten natriumazid (NaN<sub>3</sub>). Dette er gjennomsnittsverdier basert på fire paralleller uten NaN<sub>3</sub> og tre paralleller med NaN<sub>3</sub>. Standardavvikene er markert med lodrette linjer.

Oksygenforbruket var lavt og nærmet seg grensen for systemets deteksjonsgrense. For å vurdere hvorvidt det er et detekterbart oksygenforbruk, ble det gjennomført regresjonsanalyse (kumulativt O<sub>2</sub>-forbruk mot tid, samtlige replikate målinger inkludert, med unntak av den første målingen). Disse analysene viser at  $p > 0,05$  for samtlige flasker med NaN<sub>3</sub>, hvilket innebærer at oksygenforbruket i disse flaskene ikke er statistisk signifikant. Det var heller ikke signifikant oksygenforbruk i olivin uten NaN<sub>3</sub>. Men for Altagro og noritt var det en signifikant økning over tid ( $p < 0,01$ ). Ved regresjon ble oksygenforbruket estimert for Altagro (standardfeil i parentes):  $0,19$  (SE=0,04) µmol O<sub>2</sub> t<sup>-1</sup> og for noritt:  $0,06$  (SE=0,03) µmol O<sub>2</sub> t<sup>-1</sup>. Det er verdt å merke at regresjonsanalysen viser at konfidensintervallet (95%) for oksygenforbruket i olivin (uten NaN<sub>3</sub>) er relativt stort:  $[-0,04; 0,11]$  µmol O<sub>2</sub> t<sup>-1</sup>.

### 3.2.4 Kolonneforsøk: karbondioksid (CO<sub>2</sub>)

Forsøksvis beregning av kumulativ CO<sub>2</sub>-produksjon er basert på beregning av CO<sub>2</sub> både i gassfasen og i matriks (mineral og vann). Sistnevnte er basert på målt CO<sub>2</sub> i gassfasen og likevekts-konsentrasjon av CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> og CO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Molstad et al. 2007), som er avhengig av målt pH (i dreneringsvæsken). Den kumulative CO<sub>2</sub>-produksjonen (μmol) var flere størrelsesordener lavere for olivin, sammenlignet med Altagro og noritt i perioden mellom drenering 0 og 1 (figur 13). For olivin-kolonner med ammoniumsulfatløsning falt CO<sub>2</sub>-nivået fra ~ 400 til 15 μmol mellom de to første målingene (0-28 t), før kurven viser en økning mot ~ 300 μmol mot slutten av perioden. Kurvene for kumulativt CO<sub>2</sub> var relativt sammenfallende for kontrollen (vann) og glukoseløsningen. For både Altagro og noritt var det overordnet mest kumulativt CO<sub>2</sub> i kolonner med ammoniumsulfatløsning og minst i kontroll-kolonnene. For Altagro var de kumulative CO<sub>2</sub>-nivåene i størrelsesorden opp mot ~ 2000 μmol for ammoniumsulfat- og glukoseløsningen, ~ 1400 μmol for oksalsyreløsningen og ~ 700 μmol for vann. Tilsvarende var de kumulative CO<sub>2</sub>-nivåene i noritt-kolonnene i størrelsesorden opp mot ~ 3000 μmol for ammoniumsulfatløsningen, ~ 2000 μmol for glukose- og oksalsyreløsningen, og ~ 1000 μmol for vann.



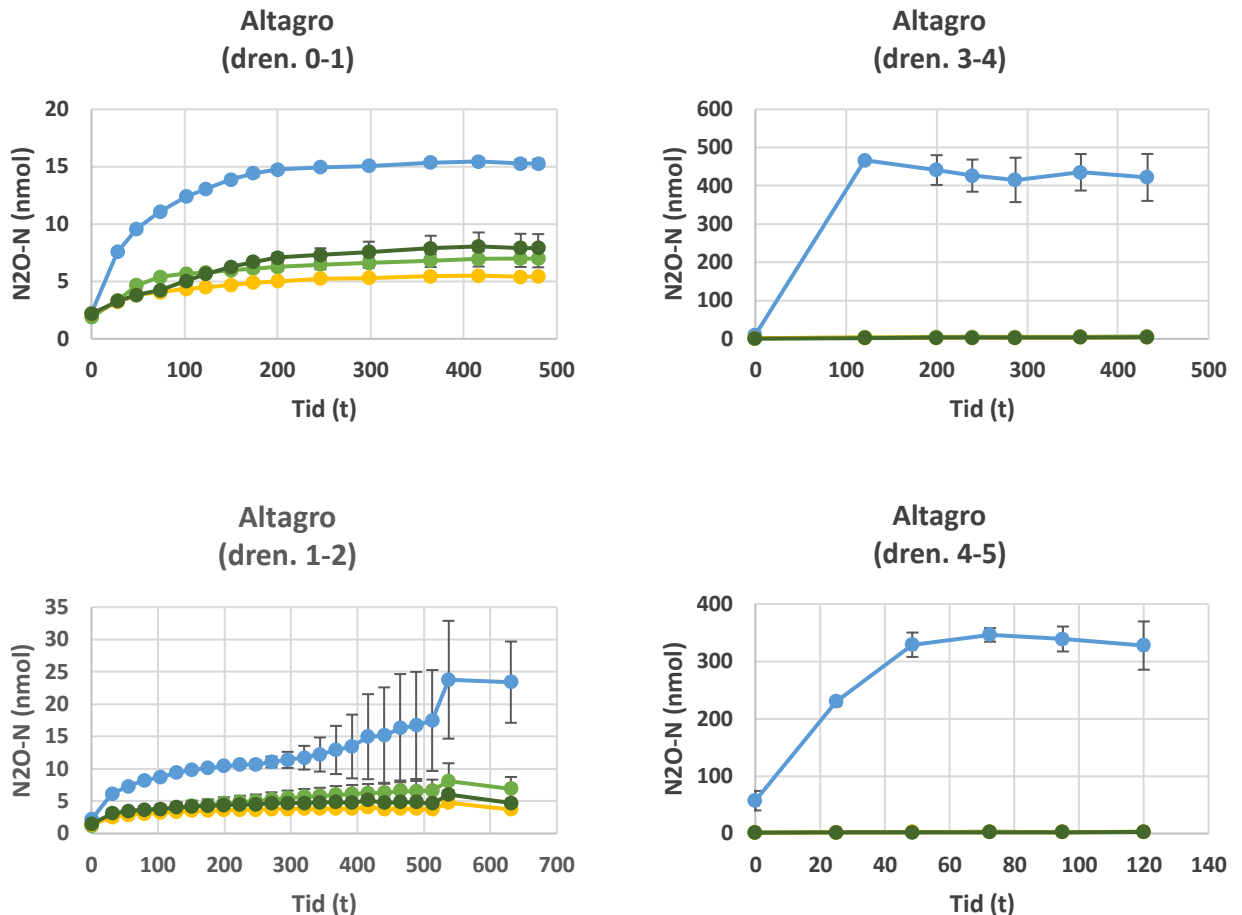
— G — AS — V — OX

Figur 13. De kumulative CO<sub>2</sub>-verdiene for Altagro, noritt og olivin i perioden mellom drenering 0 og 1. Merk at nivåene var betydelig lavere for kolonner med olivin, sammenlignet med de to andre materialene. Verdiene er basert på tre parallelle kolonner og standardavvikene er vist med lodrette linjer.

### 3.2.5 Kolonneforsøk: lystgass (N<sub>2</sub>O)

#### Altagro

I periodene mellom drenering 0-1 og 1-2 var det <25 nmol N<sub>2</sub>O-N i Altagro-kolonner med ammoniumsulfatløsning (figur 14). Kurvene viser gjennomsnittet for tre parallelle kolonner. Gassmålingene fra periodene mellom drenering 3-4 og 4-5 viste at nivåene av N<sub>2</sub>O-N stabiliserte seg opp mot henholdsvis 400-450 nmol og 320-350 nmol. For de øvrige løsningene var ble det målt N<sub>2</sub>O-N <10 nmol for alle periodene.

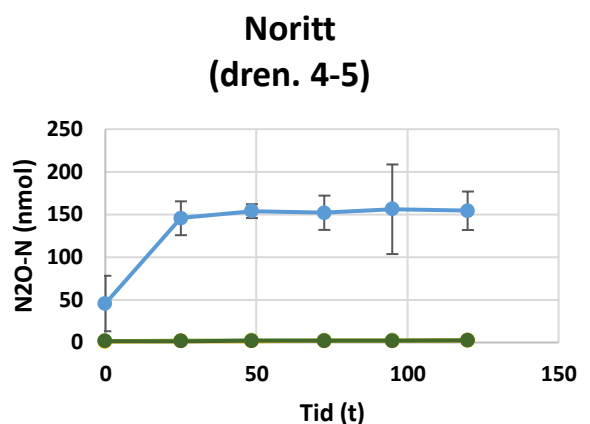
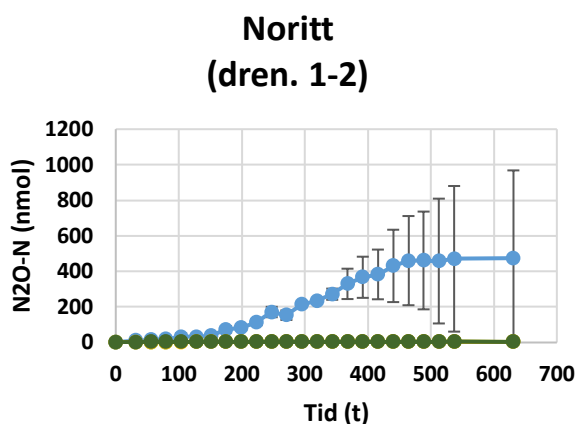
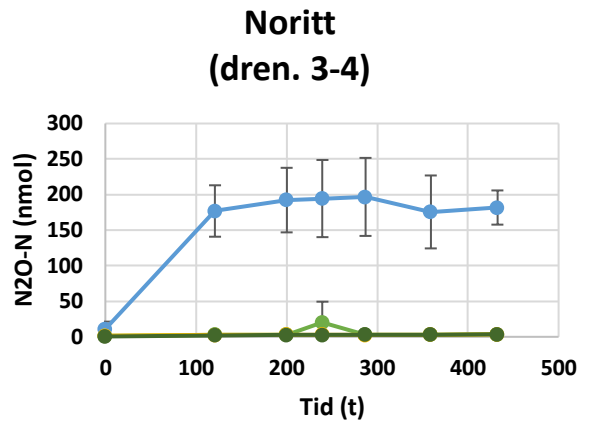
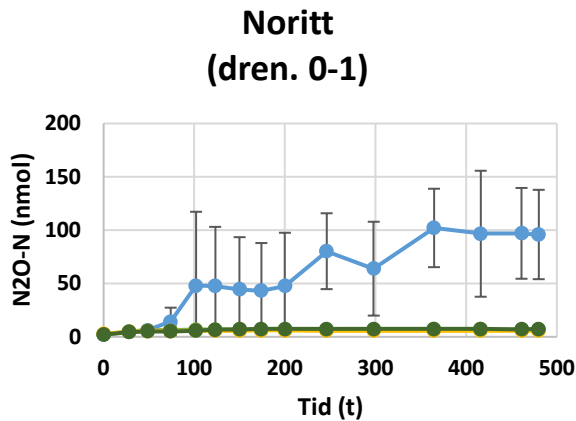


Figur 14. N<sub>2</sub>O-N (nmol) i Altagro-kolonner for periodene mellom drenering 0-1, 1-2, 3-4 og 4-5. Kolonner med ammoniumsulfat hadde N<sub>2</sub>O-nivåer <25 nmol for de to første periodene og over henholdsvis 400 nmol og 300 nmol i periodene mellom drenering 3-4 og 4-5. De øvrige næringsløsningene hadde N<sub>2</sub>O-N <10 nmol i alle periodene. Kurvene viser gjennomsnittet for tre parallelle kolonner og standardavviket er markert med lodrette linje

## Noritt

Noritt-kolonner med ammoniumsulfatløsning hadde ~100 nmol N<sub>2</sub>O-N mot slutten av perioden mellom drenering 0-1 (figur 15). For periodene mellom drenering 1-2, 3-4 og 4-5 var lystgassnivåene relativt stabile omkring henholdsvis 460-475 nmol, 180-200 nmol og 145-155 nmol. N<sub>2</sub>O-N målt i kolonner med de øvrige løsningstypene var <10 nmol (med unntak av én måling for glukoseløsningen i perioden mellom drenering 3 og 4).



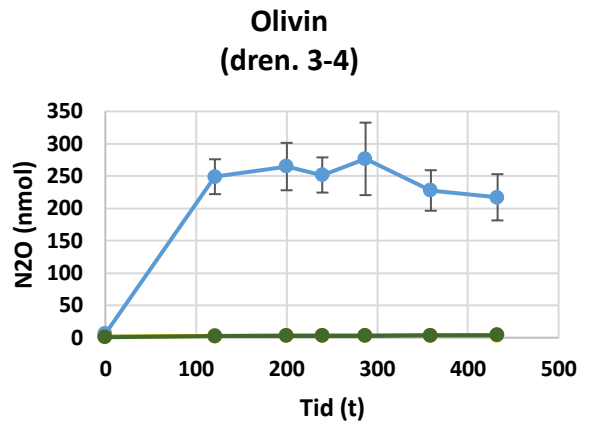
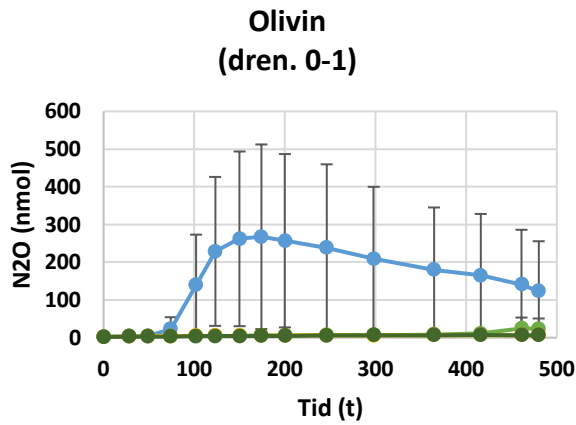
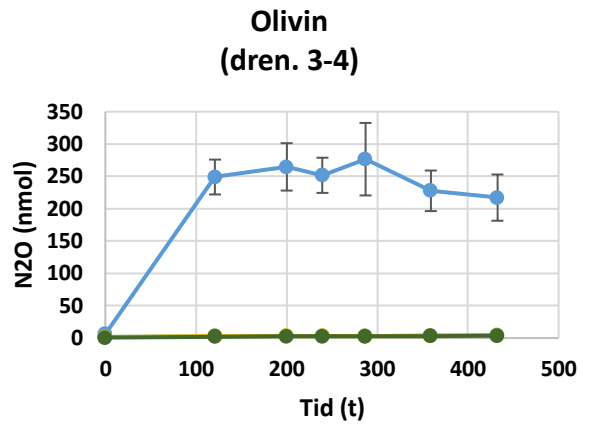
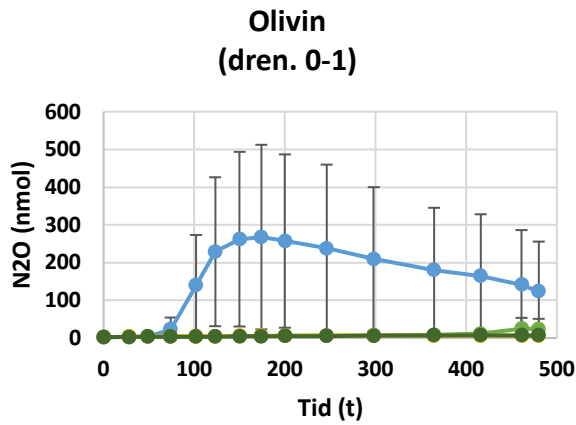


● G    ● AS    ● V    ● OX

Figur 15. Nivåene av  $N_2O-N$  (nmol) i noritt-kolonnene for periodene mellom drenering 0-1, 1-2, 3-4 og 4-5. I kolonner med ammoniumsulfatløsning var det stabilt  $>100$  nmol  $N_2O-N$  i alle periodene. For perioden mellom drenering 1-2 stabiliserte nivået seg opp mot 460-475 nmol mot slutten. For de øvrige løsningstypene var  $N_2O-N$   $<10$  nmol i alle periodene (med unntak av én måling for glukoseløsning i perioden mellom drenering 3-4). Kurvene viser gjennomsnittet for tre parallelle kolonner og standardavviket er markert med lodrette linjer.

## Olivin

Lystgass-nivåene i kolonner med olivin for periodene mellom drenering 0-1, 1-2, 3-4 og 4-5 er fremstilt i figur 16. Nivået av  $N_2O-N$  var  $<10$  nmol for kolonner med vann, glukose- eller oksalsyreløsning i alle periodene. For olivin ble det målt nivåer opp mot eller over 200 nmol  $N_2O-N$  i alle periodene, selv om det var variasjoner mellom dem. I første periode var det en økning i  $N_2O-N$  opp mot  $\sim 270$  nmol omkring 174 t, før en avtagende trend for resten av perioden. Gassmålingene fra periodene mellom drenering 3-4 og 4-5 viste at nivåene av lystgass var relativt stabile omkring henholdsvis 220-280 nmol og 175-190 nmol.



—●— G   
 —●— AS   
 —●— V   
 —●— OX

Figur 16. Nivåene av N<sub>2</sub>O-N (nmol) i olivin-kolonnene for periodene mellom drenering 0-1, 1-2, 3-4 og 4-5. Kolonner med ammoniumsulfatløsning hadde høyest N<sub>2</sub>O-N (opp mot eller over 200 nmol), men disse varierte mellom periodene. For de øvrige løsningsstypene ble det målt N<sub>2</sub>O-N <10 nmol i alle periodene. Kurvene viser gjennomsnittet for tre parallelle kolonner og standardavviket er markert med loddrette linjer

### 3.3 pH

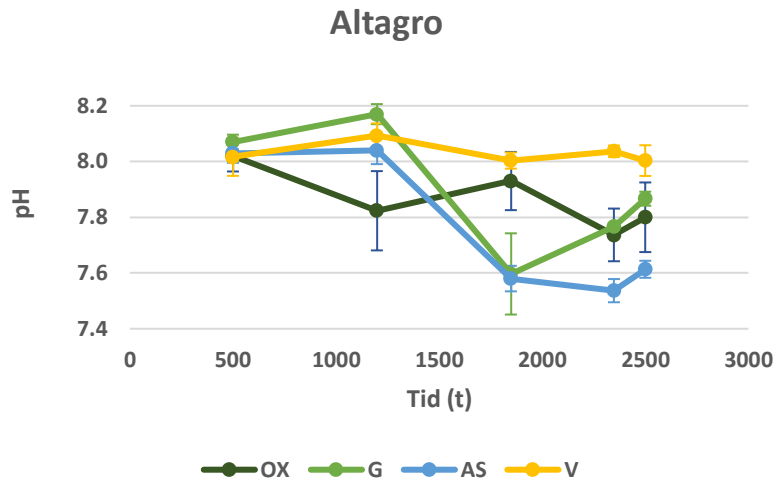
pH målt i næringsløsningene og eluatene viste en alkalisering av løsningene i samtlige kolonner allerede ved drenering 0; 10 min etter første tilførsel av næringsløsning (tabell 5). Destillert vann og næringsløsningene med ammoniumsulfat eller glukose som hovedsubstrat hadde i utgangspunktet pH 5,4-5,6. Oksalsyreløsningen skilte seg ut med klart lavest utgangspH (2,3). Felles for alle kolonnene, uavhengig av næringsløsning og sandtype, var at pH hadde økt med minst en enhet fra utgangsløsningen til eluater fra drenering 1. Størst økning var det for oksalsyreløsningen, som i utgangspunktet var svært sur, men pH økte også med minst to enheter i kolonner som ble tilført ammoniumsulfat.

Tabell 5. pH målt i næringsløsningene som ble tilført kolonnene og i eluatene fra drenering kun 10 min etter første tilførsel av næringsløsning (drenering 0). Resultatet viser en rask alkalisering av løsningene.

	Næringsløsning	Altagro v/dren. 0	Noritt v/dren. 0	Olivin v/dren. 0
<b>AS</b>	5,4 ± 0,4	8,1 ± 0,1	7,5 ± 0,0	7,5 ± 0,0
<b>V</b>	5,5 ± 0,2	7,4 ± 0,2	7,2 ± 0,1	6,7 ± 0,1
<b>G</b>	5,6 ± 0,3	7,1 ± 0,1	7,2 ± 0,0	6,7 ± 0,2
<b>OX</b>	2,3 ± 0,1	6,5 ± 0,1	4,6 ± 0,0	5,2 ± 0,2

#### 3.3.1 Altagro

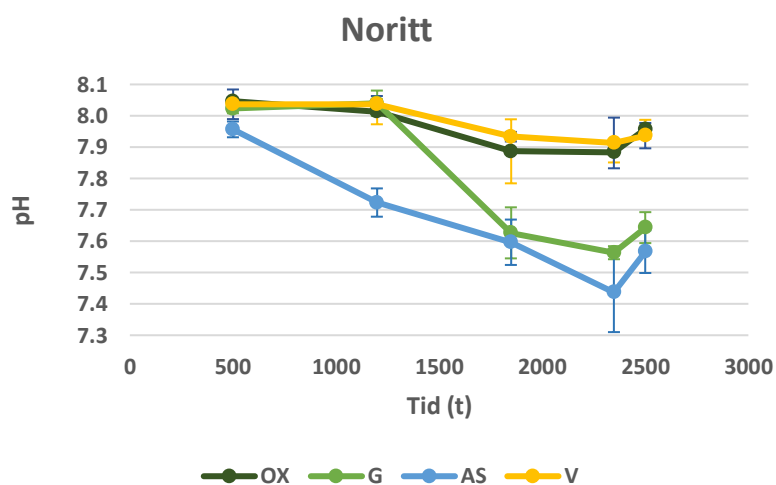
Målingene av eluatene fra kolonner med Altagro er fremstilt i figur 17. Fra drenering 1 og utover var pH i den drenerte væsken i området 8,0-8,1, uavhengig av type næringsløsning. Videre var pH i kolonnene som ble tilført vann relativt stabil i dette området, etter den initielle økningen fra pH 5,5 i utgangsløsningen. Grafen for kolonner med oksalsyreløsning varierer i større grad og har et større standardavvik. Løsningen som ble tilsatt disse kolonnene var den sureste (pH 2,3), og etter måling ved drenering 1 (pH 8,0), sank pH til 7,7-7,8 utover i perioden. Kolonner med ammoniumsulfatløsning hadde en stabil pH (8,0) i perioden fra drenering 1 til 2, før den sank med 0,4 enheter og stabiliserte seg i dette området. Frem til drenering 3 fulgte pH i kolonner med glukoseløsning samme trend som ammoniumsulfatløsning. Etter dette økte pH tydelig, fra 7,6 ved drenering 3 (merk standardavviket) til 7,9 ved siste drenering.



Figur 17. Gjennomsnittlige målte pH-verdier for kolonner med Altagro (n=3). Standardavvikene vises med linjer for hver enkelt måling. Kontrollkolonnene (vann) hadde relativt stabil pH omkring 8,0. Fra og med drenering 3 hadde kolonner med ammoniumsulfatløsning lavest pH (7,5-7,6).

### 3.3.2 Noritt

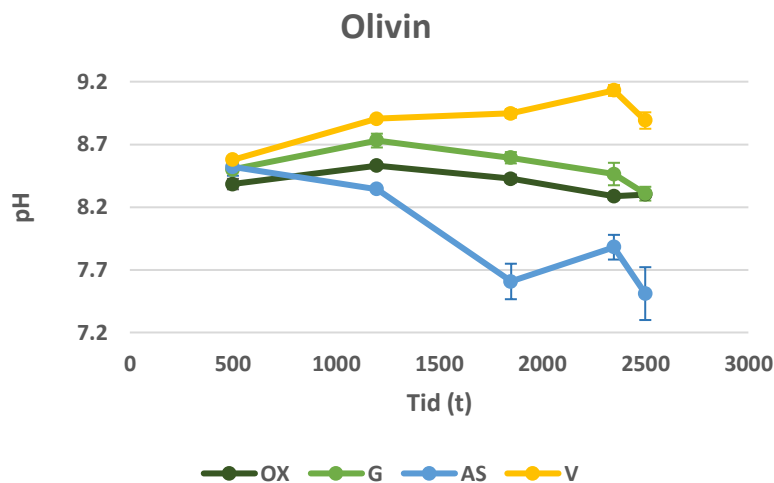
pH målt i eluatene fra noritt-kolonnene er fremstilt i figur 18. Kolonner med vann eller oksalsyreløsning fulgte samme stabile trend, med pH-verdier omkring 7,9-8,0 i hele perioden. I eluatene fra kolonner med ammoniumsulfatløsning ble det målt synkende pH fra drenering 1 til 4 (merk standardavviket), før en mulig økning til pH 7,6 ved siste måling. Noritt-kolonner med glukoseløsning hadde pH 8,0 ved de to første målingene. Deretter sank den og stabiliserte seg omkring pH 7,6.



Figur 18. Gjennomsnittlige målte pH-verdier i eluatene fra kolonner med noritt (n=3). Standardavvikene vises med linjer for hver enkelt måling. pH målt fra kolonner med vann eller oksalsyreløsning viser sammenfallende og stabile grafer, med pH omkring 7,9-8,0 gjennom hele perioden. Lavest pH ble målt i eluatene fra kolonner med ammoniumsulfatløsning.

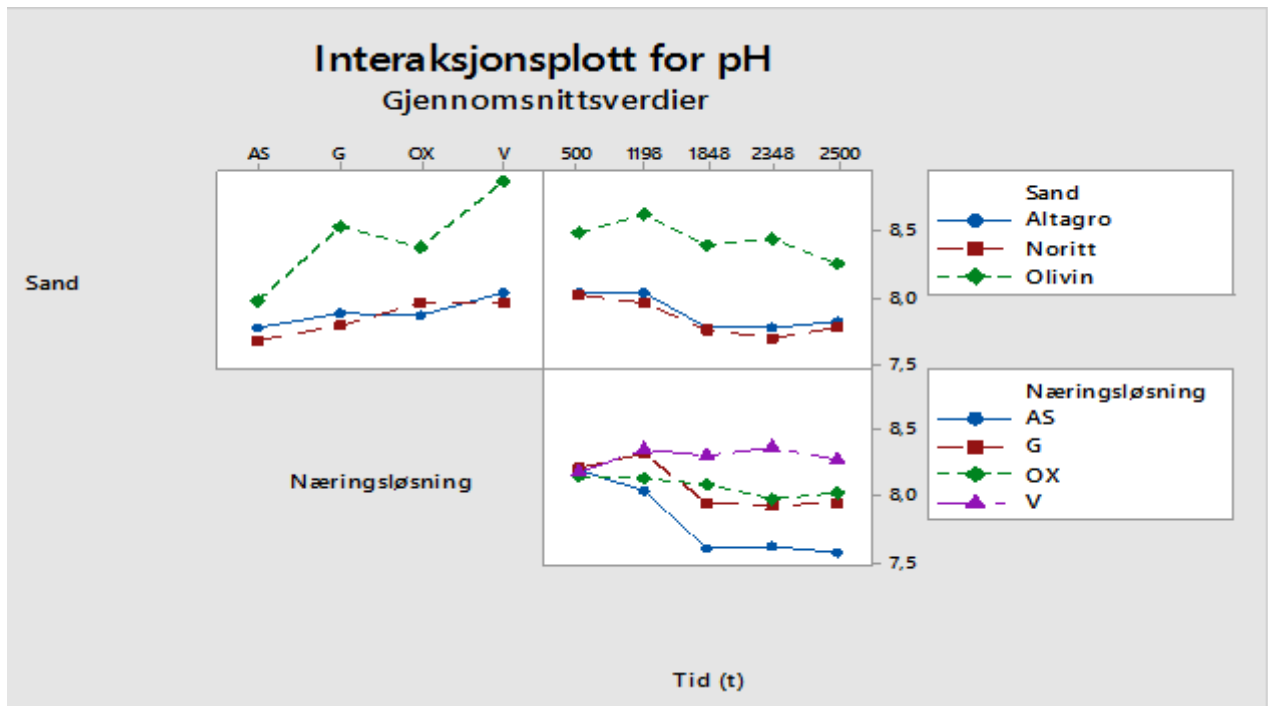
### 3.3.3 Olivin

Målte pH-verdier for olivin-kolonnene er fremstilt i figur 19. pH var høyest i kontrollkolonnene (vann), som økte fra pH 8,6 ved drenering 1 til høyeste målte verdi (pH 9,1) ved drenering 4. Kolonner med oksalsyre- eller glukoseløsning hadde sammenfallende trender, selv om sistnevnte gjennomsnittlig var 0,2 enheter høyere frem til siste måling. Grafene for disse kolonnene viser en økning mellom drenering 1 og 2, før de gradvis synker til pH 8,3. I motsetning til de andre næringsløsningene, økte ikke pH i kolonner med ammoniumsulfatløsning mellom første og andre drenering. Gjennomsnittlig pH i disse kolonnene hadde en overordnet synkende trend (med en økning ved drenering 4), og verdiene var dermed lavere enn for olivin, sammenlignet med de andre næringsløsningene.



Figur 19. Gjennomsnittlige målte pH-verdier for kolonner med olivin (n=3). Standardavvikene vises med linjer for hver enkelt måling. pH var gjennomgående høyest for kontrollkolonnene (vann) og lavest for kolonner med ammoniumsulfatløsning. Glukose- og oksalsyreløsningens grafer følger samme trend, men med førstnevnte gjennomgående 0,2 pH-enheter høyere.

Et interaksjonsplott for gjennomsnittlige pH-verdier relatert til type sand, næringsløsning og tidspunkt (drenering 1-5) for målingene er fremstilt i figur 20. Overordnet er det tydelig at pH økte i alle kolonnene, uavhengig av type næringsløsning og sand, sammenlignet med utgangspunktet (tabell 5). pH målt i kolonner med olivin skilte seg fra kolonner med Altagro og noritt med gjennomgående høyere verdier. Det var også større variasjon mellom olivin-kolonner med ulike næringsløsninger. I den nederste ruta vises det at pH utviklet seg ulikt som en respons på type næringsløsning. Kolonner med ammoniumsulfatløsning fikk en betydelig senket pH i perioden mellom drenering 1 og 3 (ved henholdsvis 500 og 1848 t).



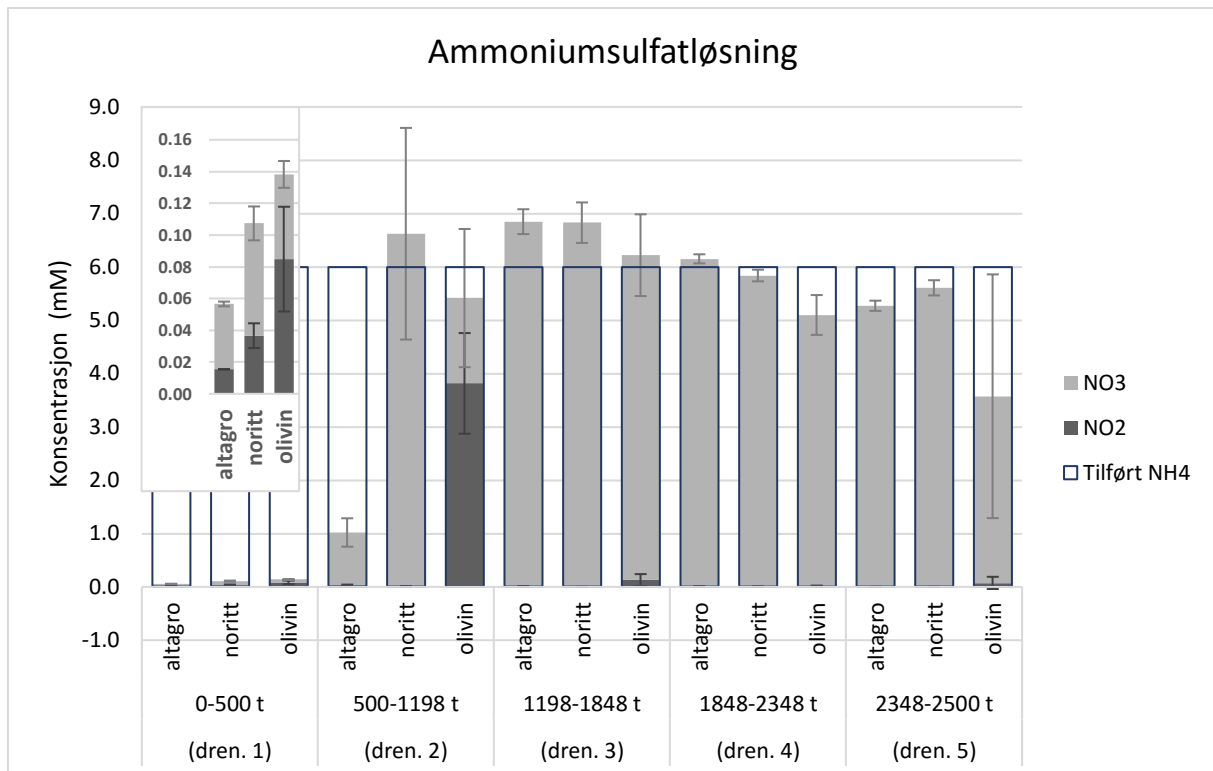
Figur 20. Interaksjonsplottet viser gjennomsnittlige pH-verdier relatert til type sand, næringsløsning og måletidspunkt (500 t = drenering 1, 1198 t = drenering 2, 1848 t = drenering 3, 2348 t = drenering 4 og 2500 t = drenering 5). Rute øverst til venstre: gjennomsnittlige pH-verdier relatert til type sand og næringsløsning. Rute øverst til høyre: pH-verdier relatert til sandtype og måletidspunkt. Nederste rute: pH-verdier relatert til type næringsløsning og måletidspunkt.

### 3.4 Nitritt og nitrat

Konsentrasjoner av nitritt og nitrat ble målt i dreneringsvæsken fra kolonnene for å undersøke den mikrobielle aktiviteten knyttet til ammoniumoksidasjon og nitrat-assimilasjon. Destillert vann tilført kontrollen inneholdt ikke målbart  $\text{NO}_2^-$  eller  $\text{NO}_3^-$  (deteksjonsgrense  $\sim 1 \mu\text{M}$ ). Det ble ikke målt konsentrasjoner av betydning i disse kolonnene.

#### 3.4.1 Ammoniumsulfatløsning

Nitritt- og nitratverdiene i eluatene fra kolonner med ammoniumsulfatløsning er fremstilt i figur 21. Alle søylene ble tilført løsninger med 3 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , altså 6 mM ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ).



Figur 21. Summediagram for gjennomsnittlige målte konsentrasjoner av nitritt og nitrat i eluatene fra kolonner tilført ammoniumsulfatløsning (n=3). Målingenes standardavvik er vist med loddrette linjer. De åpne søylene viser den tilførte mengden ammonium (6 mM). Søylen øverst til venstre viser verdiene for målt NO<sub>2</sub><sup>-</sup> og NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ved drenering 1, forstørret for å få frem nyansene.

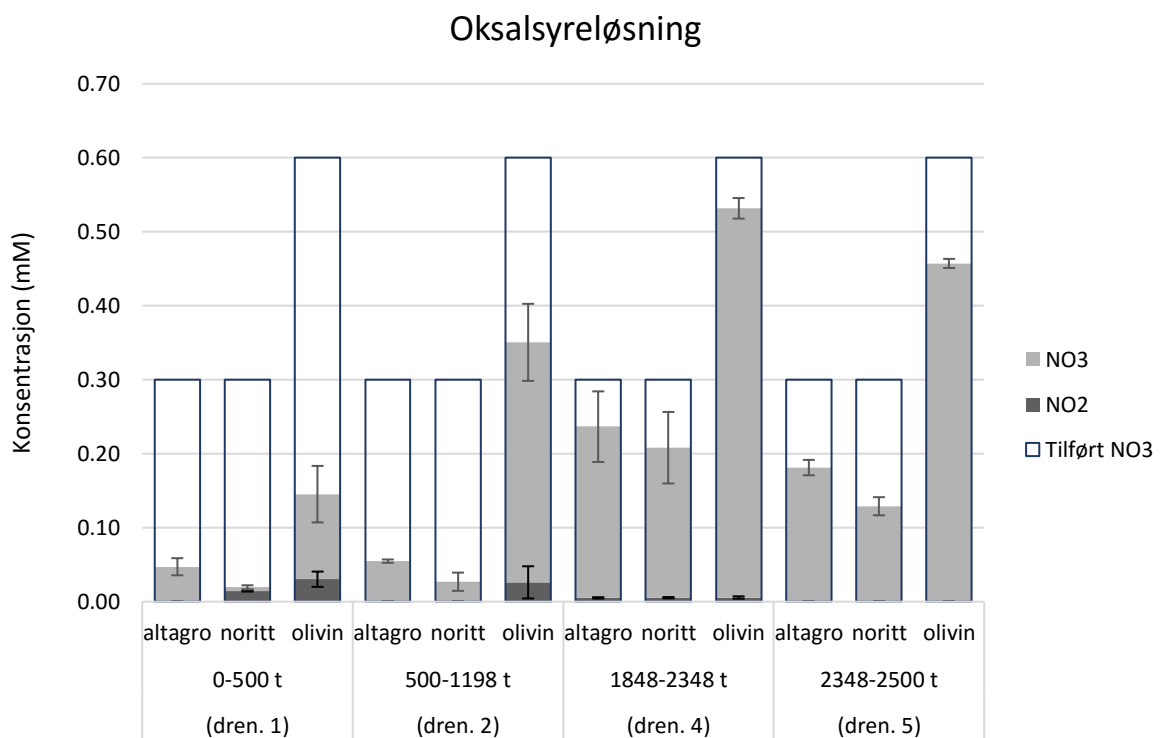
Det ble målt svært lave konsentrasjoner av nitritt og nitrat i alle eluatene ved drenering 1, uavhengig av type sand. Ved drenering 2 var gjennomsnittet for de tre parallelle Altagro-kolonnene 0,99 mM NO<sub>3</sub>. Nitratkonsentrasjonen målt i eluatene fra Altagro ved drenering 3, var hele 6,8 mM. For de neste målingene var trenden jevnt synkende, mot 5,3 mM NO<sub>3</sub> ved drenering 5. Eluatene fra de tre parallelle noritt-kolonnene hadde gjennomsnittlige nitratkonsentrasjoner i området 5,6-6,8 mM ut hele perioden allerede fra drenering 2. Eluatene fra sistnevnte drenering ble målt til 6,6 mM NO<sub>3</sub>. Konsentrasjonen av NO<sub>2</sub> var gjennomgående lav for Altagro- og noritt-kolonnene i hele perioden, med høyeste målte verdi på 0,045 mM (eluat fra en Altagro-kolonne etter 1198 t).

Ved drenering 2 var gjennomsnittskonsentrasjonen av NO<sub>2</sub> høyere enn NO<sub>3</sub>, henholdsvis 3,8 mM og 1,6 mM, for de tre parallelle olivin-kolonnene. I eluatene fra de tre siste dreneringene i perioden, var derimot trenden for olivin-kolonnene tilsvarende som for Altagro- og noritt-kolonnene, med lave konsentrasjoner av nitritt og med nitrat-verdier omkring 3,5-6,1 mM. For olivin-søylen helt til høyre i figur 21 er det tydelig at standardavviket er svært høyt for

gjennomsnittsverdien av  $\text{NO}_3$  ( $3,5 \pm 2,3$  mM) for de tre kolonnene. Dette skyldes at nitratkonsentrasjonen i én av de tre kolonnene skilte seg ut med 0,87 mM  $\text{NO}_3$ , sammenlignet med de andre to (5,0 mM og 4,7 mM).

### 3.4.2 Oksalsyreløsning

Oksalsyreløsningen tilført kolonner med Altagro og noritt inneholdt 0,3 mM  $\text{NO}_3$ . Den tilsvarende løsningen for olivin inneholdt 0,6 mM  $\text{NO}_3$ . De målte konsentrasjonene av  $\text{NO}_2$  og  $\text{NO}_3$  i eluatene fra de dreneringene er fremstilt i figur 22. Det ble ikke foretatt målinger av væsken fra drenering 3.



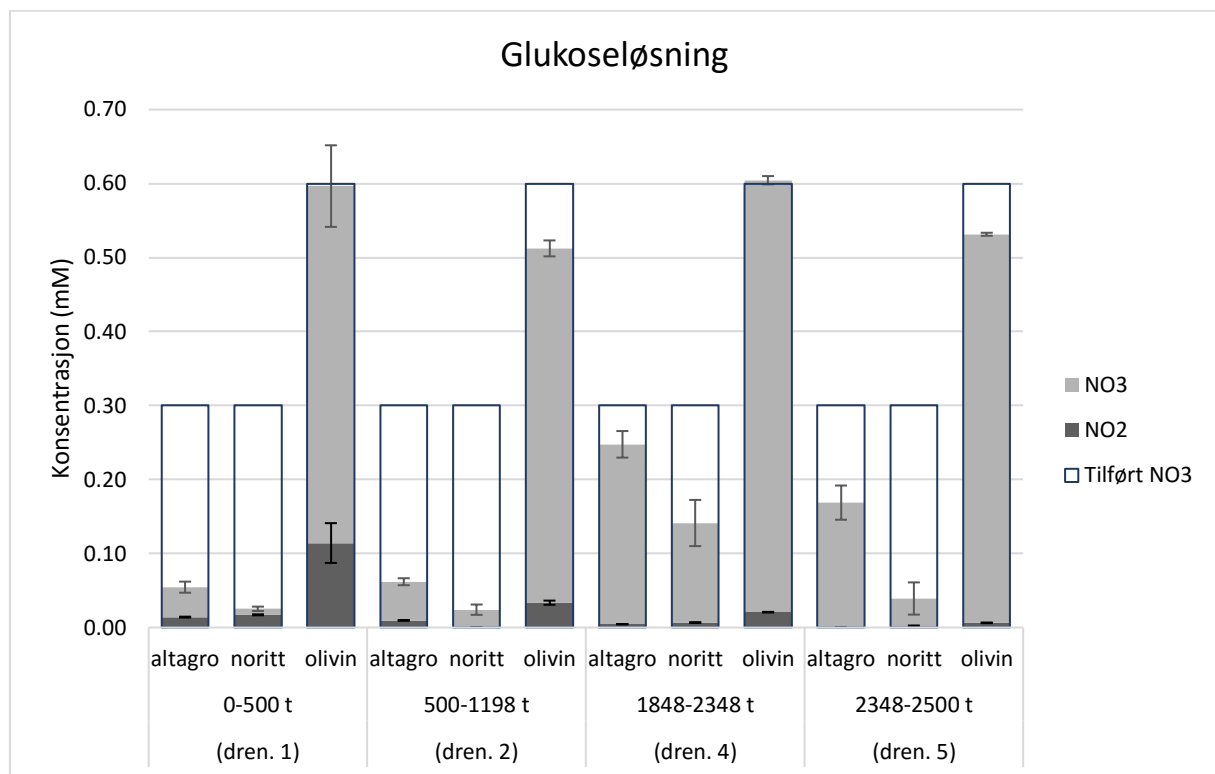
Figur 22. Målte konsentrasjoner av nitritt og nitrat i eluatene fra kolonner tilført oksalsyreløsning. Åpne søyler ved 0,3 mM og 0,6 mM markerer mengde nitrat tilført henholdsvis Altagro- og noritt-, og olivin-kolonnene. Standardavvikene vises med lodrette linjer for hver enkelt måling.

Diagrammet viser at konsentrasjonen av nitrat (og nitritt) var  $<0,10$  mM i væsken som ble drenert fra Altagro- og noritt-kolonnene ved 500 t og 1198 t. Ved de to neste målingene var nivåene høyere: rundt 0,20 mM ved 2348 t og 0,10-0,20 mM ved 2500 t. I eluatene fra olivin-kolonnene ble det målt stigende konsentrasjoner av nitrat fra 500 t til 2348 t (0,53 mM). Ved siste måling var konsentrasjonen noe lavere (0,46 mM).



### 3.4.3 Glukoseløsning

Glukoseløsningen som ble tilført kolonner med Altagro og noritt inneholdt 0,3 mM NO<sub>3</sub>, mens den tilsvarende løsningen for olivin inneholdt 0,6 mM NO<sub>3</sub>. Målte konsentrasjonene av NO<sub>2</sub> og NO<sub>3</sub> i dreneringsvæsken er fremstilt i figur 23. Det ble ikke foretatt målinger av væsken fra drenering 3.



Figur 23. Målte gjennomsnittskonsentrasjoner av nitritt og nitrat i eluatene fra kolonner tilført glukoseløsning (n=3). Standardavvikene vises med loddrette linjer for hver enkelt måling. Åpne søyler ved 0,3 mM og 0,6 mM markerer mengde nitrat tilført henholdsvis Altagro-, noritt-, og olivin-kolonnene.

For Altagro- og noritt-kolonnene var den totale konsentrasjonen av nitritt og nitrat <0,10 mM i eluatene fra drenering 1 og 2. Ved drenering 4 ble konsentrasjonene målt til å være 0,24 mM og 0,13 mM for henholdsvis Altagro og noritt. Ved siste måling var konsentrasjonen 0,17 mM for Altagro og <0,050 mM for noritt, altså var trenden synkende for begge sandtypene ved de to siste dreneringene. For olivin-kolonner med glukoseløsning, var total konsentrasjonen av NO<sub>3</sub><sup>-</sup> og NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 0,50-0,60 mM i eluatene fra hver drenering, med avtagende NO<sub>2</sub>-konsentrasjon.

### 3.5 Løste stoffer og vitringshastighet

Drenert væske fra hver kolonne ble analysert ved ICP-MS for å undersøke vitringen av Altagro, noritt og olivin ved ulike former for mikrobiell metabolisme (indusert ved tilførsel av spesifikke næringsløsninger). I tilfeller hvor det ble målt konsentrasjoner over metodens deteksjonsgrense (LD, engelsk: limit of detection), men under kvantifiseringsgrensen (LQ, engelsk: limit of quantification), er verdiene satt til LQ/2. Dette er en vanlig brukt metode (Beal 2001). Blankprøvene viste varierende konsentrasjoner av Fe, Al, Ni og Cr. For disse ble en operasjonell LD beregnet (3 x blankprøvenes standardavvik) og trukket fra. Disse verdiene er derfor potensielt underestimert.

#### 3.5.1 Altagro

Gjennomsnittlige konsentrasjoner (mg/L) av Si, Al, P, Fe, Ca, K og Mg i eluatene fra kolonner med Altagro er presentert i figur 24. For de fleste grunnstoffene, med unntak av Al, var konsentrasjonene sammenfallende for kolonner med glukoseløsning og vann (kontroll). Sistnevnte hadde gjennomgående lavest konsentrasjoner av de målte grunnstoffene, med unntak av aluminium.

Mengden løst **kalsium** var betydelig høyere enn de øvrige grunnstoffene, med nivåer opp mot 10 ganger så mye løst stoff som av K (nest høyest konsentrasjoner). Særlig høye Ca-konsentrasjoner ble det målt i eluatene fra Altagro-kolonner med ammoniumsulfatløsning fra og med drenering 3 (>200 mg/L). For kolonner med vann, oksalsyre- eller glukoseløsning stabiliserte nivåene seg mer eller mindre fra og med drenering 2, etter en kraftig nedgang fra drenering 1 (sammenfallende med ammoniumsulfatløsningen).

En betydelig nedgang i grunnstoffkonsentrasjon mellom drenering 1 og 2 ble også målt for **magnesium**, uavhengig av løsnings substrattypen. Kurvene for vann, glukose- og oksalsyreløsning følger en relativt sammenfallende synkende trend for hele perioden, mens ammoniumsulfatløsningen skilte seg noe ut ved en økning i løst Mg ved drenering 3.

Konsentrasjonen av **kalium** var også generelt synkende i løpet av måleperioden, men kurvene flater noe ut fra og med drenering 3. Kolonner med vann eller glukoseløsning hadde sammenfallende og lavest mengde løst K, mens nivåene var høyere for kolonner med

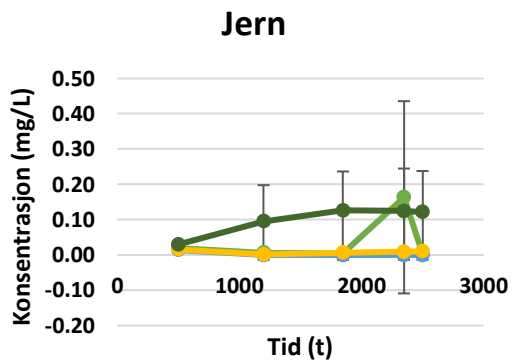
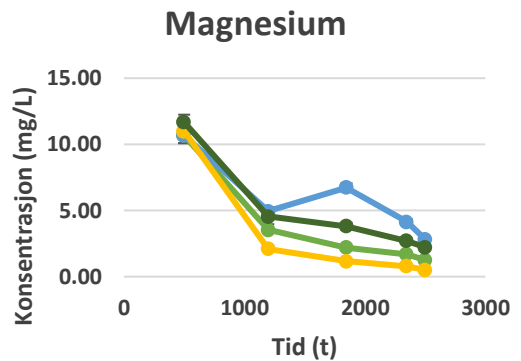
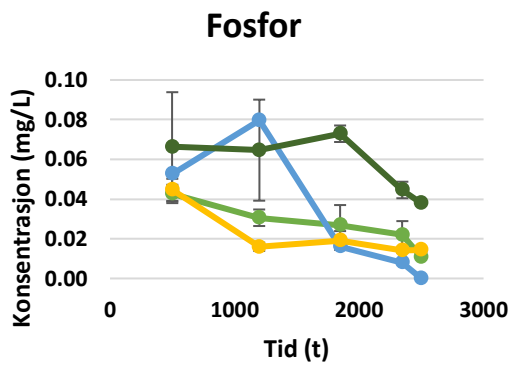
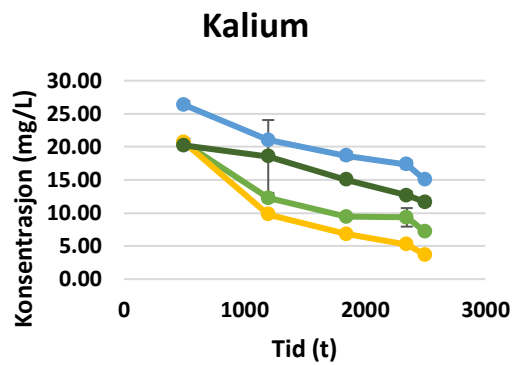
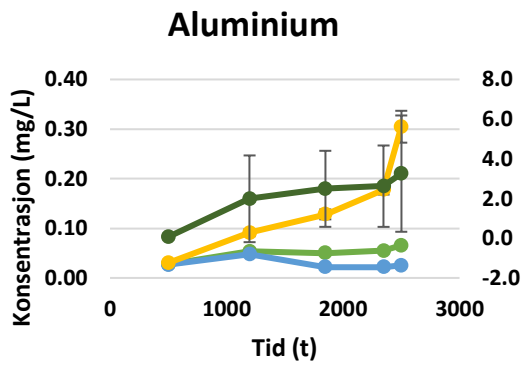
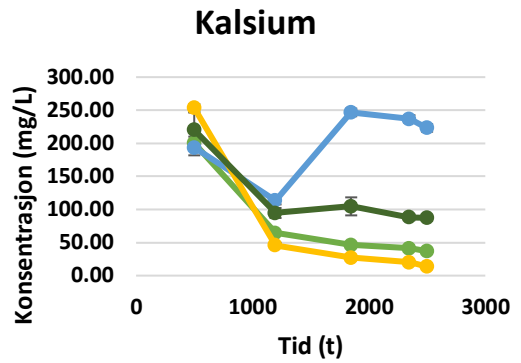
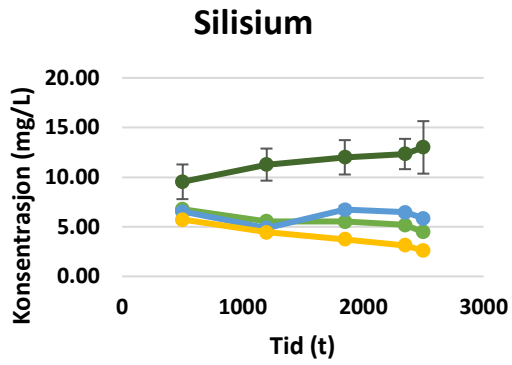
oksalsyre- eller ammoniumsulfatløsning. K-konsentrasjonene for kontrollen var 20 mg/L ved drenering 1 og 3,7 mg/L ved siste drenering.

**Silisium**-nivåene i eluatene fra kontroll-kolonnene var i samme størrelsesorden, med 5,7 mg/L ved første drenering og 2,6 mg/L ved siste. Også for dette grunnstoffet var konsentrasjonene lavest for kolonner med vann. Trenden var likevel sammenfallende og det var først ved drenering 3 at mengden løst Si var høyere i eluatene fra kolonner med glukose- eller ammoniumsulfatløsning. Altagro-kolonnene med oksalsyreløsning skilte seg ut med høyest Si-konsentrasjon og økende mengde gjennom perioden, fra 9,5 mg/L ved første drenering til 13 mg/L ved siste.

Oksalsyreløsningen skilte seg også ut med en betydelig større mengde løst **aluminium** gjennom hele perioden og er derfor vist på sekundæraksen i figur 24. Til forskjell fra de øvrige grunnstoffene det ble analysert for, var nivåene av Al i eluatene fra kontrollene høyere enn fra kolonner med glukose- eller ammoniumsulfatløsning. Konsentrasjonen var likevel lav, med høyeste målte verdi 0,33 mg Al/L. Felles for alle næringsløsningene var en økning i mengde løst Al mellom drenering 4 og 5. Dette var også en kortere tidsperiode enn ellers og vitringshastigheten for aluminium økte i dette intervallet.

Noen slik økning ble ikke målt for **fosfor**. Konsentrasjonen av P var generelt lav (<0,1 mg/L) og synkende utover perioden for alle kolonnene uavhengig av type næringsløsning. Altagro-kolonner med oksalsyreløsning hadde gjennomgående størst mengde løst P i eluatene. Grafene er relativt sammenfallende for de øvrige næringsløsningene, om det tas høyde for det store standardavviket til eluatet fra drenering 2 av ammoniumsulfatløsningene.

Det samme gjelder for dreneringsvæskenes konsentrasjoner av **jern**. Ved å ta høyde for det store standardavviket ved drenering 4 av kolonner med glukoseløsning, er grafene for vann, ammoniumsulfat- og glukoseløsning sammenfallende for mengde løst Fe. Nivåene var svært lave (<0,25 mg Fe/L). For kolonner med ammoniumsulfatløsning var målingene fra og med drenering 2 i området for blankprøve-verdiene og det er derfor ikke mulig å bestemme om disse Fe-konsentrasjonene skyldes frigjøring fra Altagro eller forurensning fra metoden.



G AS V QX

Figur 24. Gjennomsnittlige konsentrasjoner (n=3) av grunnstoffene Si, Al, P, Fe, Ca, K og Mg i eluatene fra drenering av kolonner med Altagro. Konsentrasjonene er oppgitt i mg/L og standardavvikene vises med linjer for hver måling, drenering 1-5. Al-konsentrasjoner i kolonner med oksalsyreløsning er vist på sekundæraksen.

**Nikkel**-konsentrasjonen i eluatene fra kolonner med Altagro-sand var generelt svært lav (<0,1 mg/L), og i mange tilfeller var verdiene i det samme området som for blankprøvene (tabell 6). I slike tilfeller kan det ikke fastsettes hvorvidt de målte konsentrasjonene skyldes frigjøring av Ni fra Altagro eller et ledd i metoden og derfor oppgis kun gjennomsnittsverdier og standardavvik for blankprøvene til disse målingene. Eluatene fra drenering 1-5 av kolonner med oksalsyreløsning hadde Ni-konsentrasjoner i området for blankverdiene. Med unntak av drenering 1 fra kontroll-kolonnene (0,0042 mg/L), ble nikkel-nivåene fra kolonner med Altagro og vann også målt til å ligge i området for blankprøvene.

Tabell 6. Gjennomsnittlige konsentrasjoner (n=3) og standardavvik for nivåene (mg/L) av nikkel i eluatene fra Altagro-kolonnene ved drenering 1-5. Analyseresultater med Ni-nivåer i området for blankprøvene er utelatt til fordel for de aktuelle blankprøvenes gjennomsnittsverdier og standardavvik. Dette er markert med <sup>a</sup>.

	<b>1.dren.</b>	<b>2.dren.</b>	<b>3.dren.</b>	<b>4.dren.</b>	<b>5.dren.</b>
<b>AS</b>	0,0071 ± 0,006 <sup>a</sup>	0,0071 ± 0,006 <sup>a</sup>	0,023 ± 0,013	0,011 ± 0,004	0,041 ± 0,048
<b>G</b>	0,027 ± 0,04	0,0045 ± 0,003 <sup>a</sup>	0,0045 ± 0,003 <sup>a</sup>	0,053 ± 0,034	0,0045 ± 0,003 <sup>a</sup>
<b>V</b>	0,0042 ± 0,0004	0,0015 ± 0,001 <sup>a</sup>	0,0015 ± 0,001 <sup>a</sup>	0,0015 ± 0,001 <sup>a</sup>	0,0015 ± 0,001 <sup>a</sup>
<b>OX</b>	0,023 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,023 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,023 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,023 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,023 ± 0,02 <sup>a</sup>

Analysene viste også at alle **krom**-verdiene i eluatene fra Altagro-kolonnene var i området for blankverdiene. Som for nikkel kunne det derfor ikke bestemmes om disse Cr-konsentrasjonene hadde opphav i frigjøring fra sanden eller forurensning fra metoden som ble benyttet. De gjennomsnittlige konsentrasjonene og standardavvikene til Cr i blankprøvene var: 0,0071 ± 0,0060 mg/L i ammoniumsulfatløsningen, 0,023 ± 0,016 mg/L i glukoseløsningen, 0,0045 ± 0,0026 mg/L i vann og 0,0015 ± 0,0012 mg/L i oksalsyreløsningen.

### 3.5.2 Noritt

Gjennomsnittskonsentrasjonene (mg/L) av Si, Al, P, Fe, Ca, K, Mg og Ni i eluatene fra noritt-kolonnene er fremstilt i figur 25. Kontrollkolonnene (vann) hadde, med noen unntak, lavest konsentrasjon av de ulike grunnstoffene ved hver drenering (1-5).

Som for Altagro ble det målt vesentlig større mengder **kalsium** i eluatene, sammenlignet med de øvrige stoffene. Ammoniumsulfatløsning skilte seg ut ved at eluatene hadde store mengder løst Ca ved alle dreneringene (> 240 mg/L) og at frigjøringen av Ca var stabil i måleperioden. For noritt-kolonner med vann, glukose- eller oksalsyreløsning sank Ca-konsentrasjonen

betydelig mellom drenering 1 og 2. Fra drenering 3 økte Ca-mengden for oksalsyreløsningen, mens det for de to førstnevnte løsningene stabiliserte seg en svakt synkende trend.

Tilsvarende var løst mengde **magnesium** i kontrollkolonnene størst ved drenering 1 (56 mg/L), og den største nedgangen i konsentrasjon var til drenering 2, selv om trenden var synkende for hele perioden. Nivåene av Mg var gjennomgående høyest i eluatene drenert fra kolonner med ammoniumsulfat- eller oksalsyreløsning, med unntak av en høy måling (49 mg/L) for glukoseløsning ved drenering 4.

**Silisium**-konsentrasjonen i noritt-kolonnene var svært sammenfallende for alle de ulike løsningene ved hver måling. Trenden var svakt synkende, fra 21-26 mg/L ved drenering 1 til 10-13 mg/L ved siste drenering.

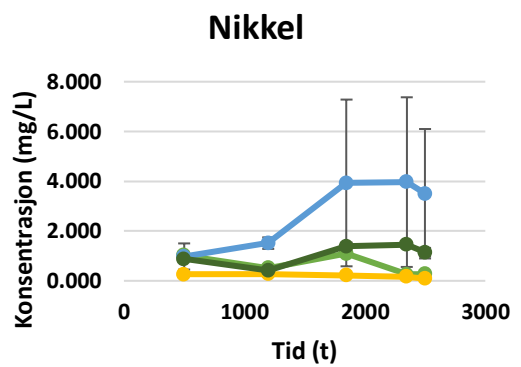
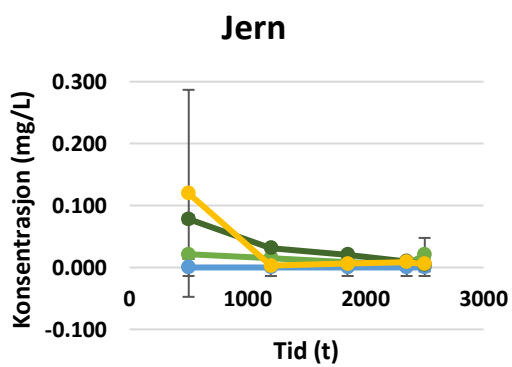
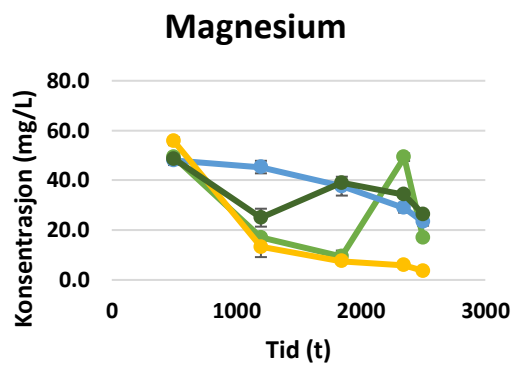
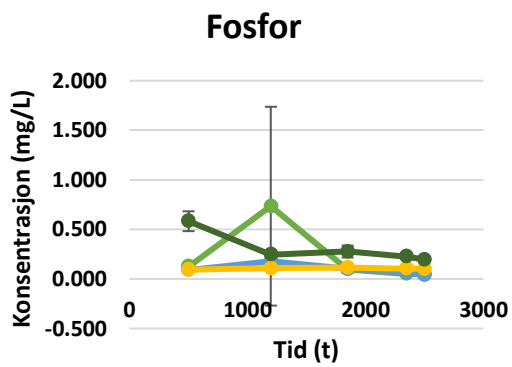
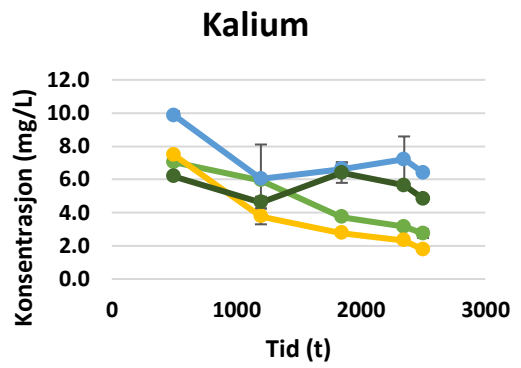
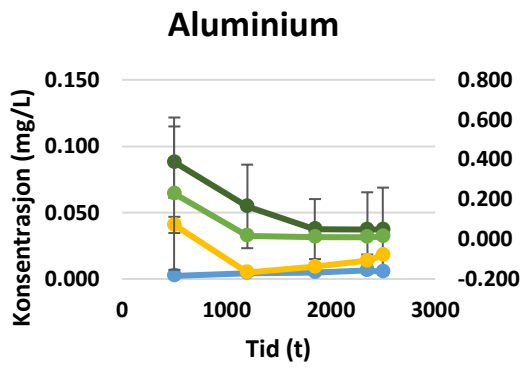
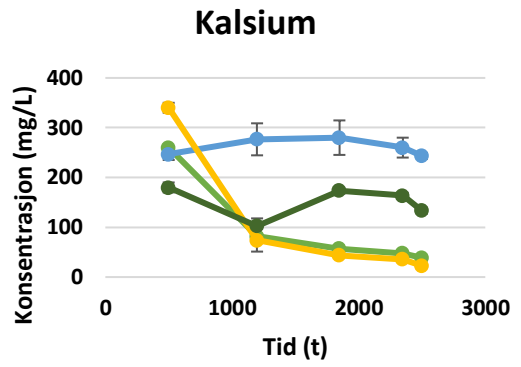
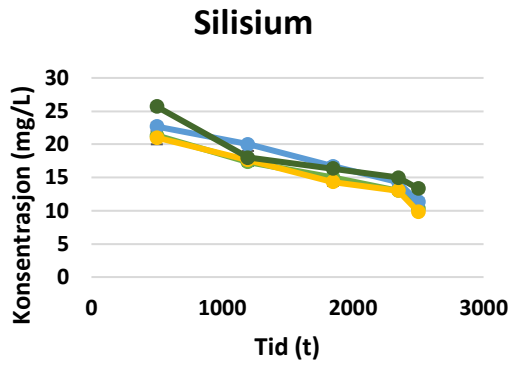
Mengdene løst **kalium** fra kontroll-kolonnene var noe lavere, med 7,5 mg/L og 1,8 mg/L ved henholdsvis drenering 1 og 5. Noritt-kolonner med glukoseløsning hadde en tilsvarende trend med noe høyere verdier. Grafene for ammoniumsulfat- og oksalsyreløsningene viser en svak økning fra drenering 3 og selv med en påfølgende slak nedgang hadde kolonnene med disse væskene høyest K-konsentrasjoner.

Mengden løst **aluminium** var gjennomgående størst for kolonner med oksalsyreløsning, selv om det maksimalt var 0,11 mg/L i disse eluatene. En noritt-kolonne med glukoseløsning hadde høyere Al-konsentrasjon ved drenering 1 (0,67 mg/L), hvilket medførte et stort standardavvik for gjennomsnittsverdien til denne kolonnetypen (0,23 mg/L). For at standardavviket ikke skulle overskygge fremstillingen av de øvrige verdiene ble denne grafen satt til sekundæraksen i figur 25. Vitringshastigheten til Al var økende for vann, glukose- og oksalsyreløsningen mot slutten av perioden.

Mengden **fosfor** i dreneringsvæsken var avtagende for alle noritt-kolonnene, uavhengig av type næringsløsning. P-konsentrasjonene var generelt lave og høyeste gjennomsnittsverdi ble målt i eluatene fra kolonner med oksalsyreløsning ved første drenering (0,58 mg/L). Med unntak av fosfor-nivået ved drenering 2 av kolonner med glukoseløsning (stort standardavvik), hadde oksalsyreløsningen gjennomgående størst mengde P i eluatene.

Eluatkonsentrasjonene av **jern** var generelt lave og avtagende for alle næringsløsningene, bortsett fra en økning ved siste drenering av glukoseløsningen (stort standardavvik). Også eluatet fra første drenering av kontrollkolonnene hadde høyt standardavvik, og med unntak av denne målingen ble det ikke målt Fe-konsentrasjoner over 0,085 mg/L. Noritt-kolonner med ammoniumsulfatløsning hadde Fe-nivåer i området for blankprøvekonsentrasjonene. Hvorvidt slike verdier representerer jern frigjort fra noritt-sanden eller forurensning fra metoden kan ikke avgjøres og derfor oppgis kun blankprøvenes gjennomsnittsverdier og standardavvik for disse målingene.

Mengden løst **nikkel** fra noritt var gjennomgående størst i eluatene fra kolonner med ammoniumsulfatløsning (4,0 mg/L ved drenering 4). Det høye standardavviket for de tre siste målingene skyldtes én kolonne med høyere Ni-konsentrasjoner enn de andre to, men selv uten denne kolonnens verdier ville gjennomsnittet for ammoniumsulfatløsningen vært høyest. Grafen for Ni-nivåene i eluatene fra oksalsyreløsningen fulgte samme trend for ammoniumsulfatløsningen, men med lavere verdier (1,5 mg/L ved drenering 4). Frem til drenering 3 (1,1 mg/L) fulgte også glukoseløsningen samme trend, før Ni-konsentrasjonene sank til < 0,3 mg/L ved de to siste målingene. Kontrollkolonnene (vann) hadde gjennomgående lavest verdier (< 0,3 mg/L ved alle dreneringene).



— G — AS — V — OX

Figur 25. Gjennomsnittlige konsentrasjoner (mg/L), n=3, av grunnstoffene Si, Al, P, Fe, Ca, K og Mg i eluatene fra kolonner med noritt. Standardavvikene vises med linjer for hver måling, drenering 1-5.



Konsentrasjonene av **krom** i eluatene fra kolonner med noritt var også gjennomgående lave. Med unntak av kolonnene med vann ved drenering 1 ( $0,037 \pm 0,052$  mg/L), ble alle Cr-verdiene målt til å være i området for blankprøvenes verdier. De kan derfor ikke kvantifiseres. Blankprøvenes gjennomsnittskonsentrasjoner og standardavvik var  $0,0071 \pm 0,0060$  mg/L for ammoniumsulfatløsningen,  $0,0045 \pm 0,0026$  mg/L for glukoseløsningen,  $0,0015 \pm 0,0012$  mg/L for vann (drenering 2-5) og  $0,023 \pm 0,016$  mg/L for oksalsyreløsningen. Uavhengig av type næringsløsning var altså mengden løst krom i alle eluatene liten.

### 3.5.3 Olivin

De gjennomsnittlige konsentrasjonene av Si, Al, Fe, Mg, Ni og Cr er fremstilt i figur 26. Det ble ikke analysert for P, Ca og K i eluatene fra olivin-kolonnene, ettersom disse stoffene ble tilført med næringsløsningene (se kapittel 2.1.5). Overordnet viser grafene at trenden var sammenfallende for kolonner med vann og glukoseløsning, uavhengig av grunnstoff.

Dette var også tilfelle for **silisium**-konsentrasjonene, hvor mengden løst Si var lavest for kontrollen og glukoseløsningen. Si-nivåene var henholdsvis 2,9 og 3,5 mg/L ved drenering 1 og deretter var trenden svakt avtagende gjennom perioden. Dette står i kontrast til eluatene fra drenering av kolonner med ammoniumsulfat- eller oksalsyreløsning, hvor mengden løst Si økte med tiden. Sistnevnte hadde gjennomgående høyest konsentrasjoner og en økning fra 10 mg/L til 20 mg/L fra drenering 1 til 5. I samme periode økte Si-konsentrasjonen fra 4,7 mg/L til 16 mg/L (stort standardavvik) for ammoniumsulfatløsningen, som dermed nærmet seg nivåene for oksalsyreløsningen.

Nivåene for løst mengde **magnesium** var mye høyere enn silisiumkonsentrasjonene, men trenden var derimot avtagende for alle næringsløsningene gjennom hele tidsperioden. Konsentrasjonen av Mg var størst i eluatene fra kolonner med ammoniumsulfat- eller oksalsyreløsning (henholdsvis 343 og 320 mg/L ved drenering 1). Mengden løst Mg var henholdsvis 160 og 183 mg/L i eluatene fra første drenering av kolonner med vann eller glukoseløsning. Ved siste drenering var nivåene betydelig lavere for alle kolonnene (figur 26).

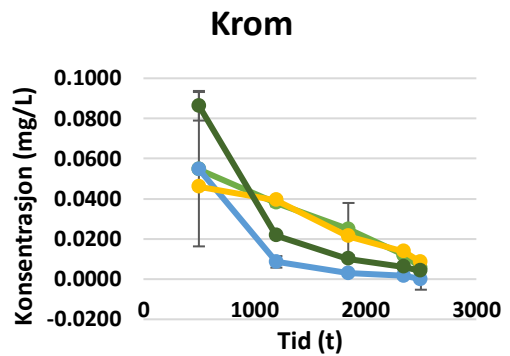
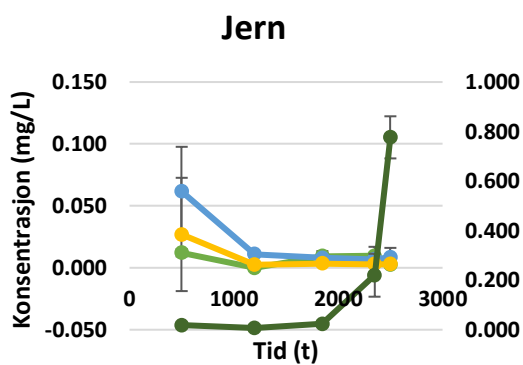
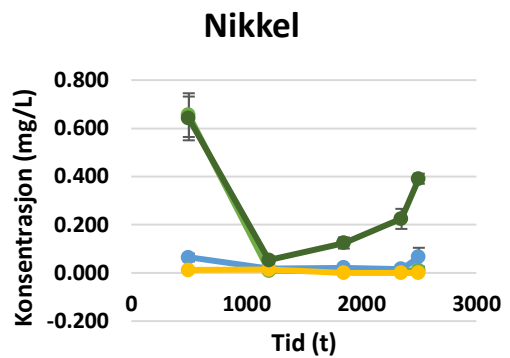
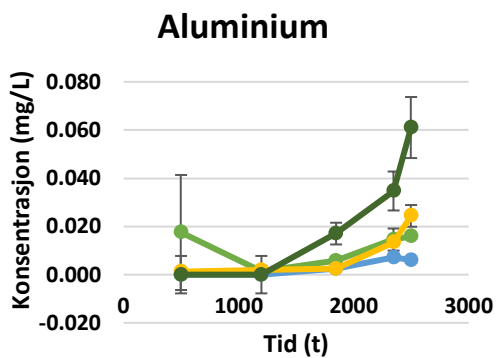
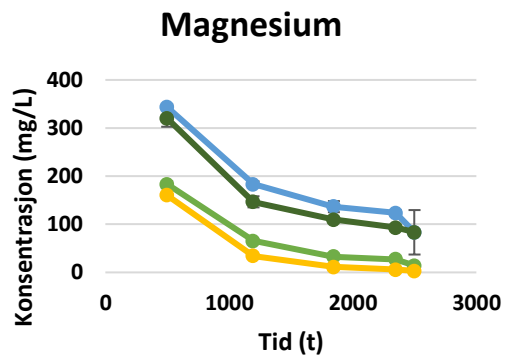
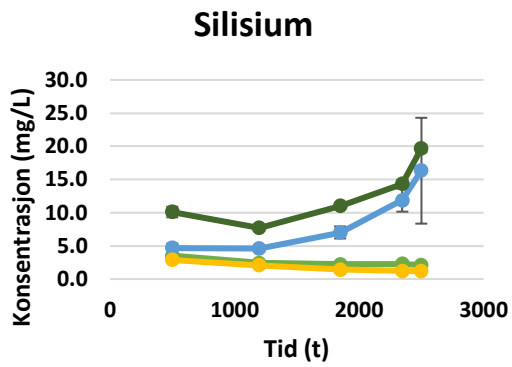
Det ble også målt nedgang i mengden løst **jern** i eluatene fra kolonner med vann, glukose- eller ammoniumsulfatløsning mellom drenering 1 og 2, med en videre stabilisering av nivåene

(<0,01 mg/L). Trenden for oksalsyreløsningen skilte seg ut med betydelig økende Fe-konsentrasjoner fra drenering 3 til 5 (økning fra 0,027 mg/L til 0,78 mg/L).

Konsentrasjonen av **aluminium** økte også gjennom forsøksperioden. Fra drenering 3 var mengden løst Al størst i eluatene fra kolonner med oksalsyreløsning (0,061 mg/L ved siste drenering). Det var også økende Al-konsentrasjonene for vann, glukose- og ammoniumsulfatløsningene, selv om nivåene var lavere.

Som for Al og Fe ble det målt største konsentrasjon av **nikkel** i eluatene fra kolonner med oksalsyreløsning. Grafen for denne næringsløsningen viser en betydelig nedgang mellom de to første dreneringene og deretter økning mot siste drenering (0,39 mg/L). Mengdene løst Ni var vesentlig lavere for de øvrige løsningstypene gjennom hele perioden (< 0,1 mg/L).

Lave var også **krom**-konsentrasjonene i eluatene fra olivin, uavhengig av løsningstype (< 0,1 mg/L). Som det fremgår av figur 26, sammenfaller grafene for vann og glukoseløsning som begge hadde en jevn nedgang i mengde løst Cr gjennom forsøksperioden. Trenden for kolonner med oksalsyre- eller ammoniumsulfatløsning var også sammenfallende, med en betydelig nedgang i Cr-konsentrasjon mellom drenering 1 og 2, og deretter slakere avtagende kurver.



— G — AS — V — OX

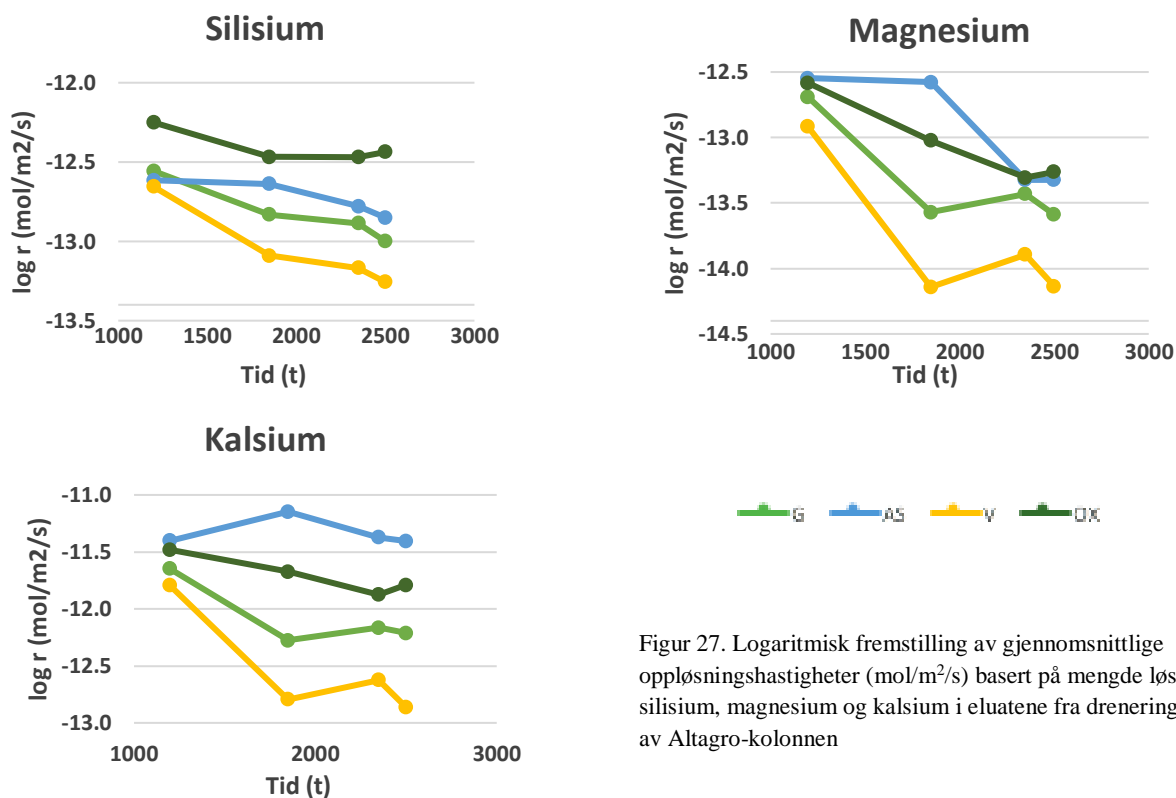
Figur 26. Gjennomsnittlige konsentrasjoner (n=3) av grunnstoffene Si, Al, Fe, Mg, Ni og Cr i eluatene fra drenering av kolonner med olivin. Konsentrasjonene er oppgitt i mg/L og standardavvikene vises med lodrette linjer for hver måling, drenering 1-5. Fe-konsentrasjoner i kolonner med oksalsyreløsning er vist på sekundæraksen.

### 3.6 Oppløsningshastighet

Gjennomsnittlige oppløsningshastigheter ( $\text{mol/m}^2/\text{s}$ ) ble beregnet for Si, Mg og Ca, fordi det antas at disse i liten grad ble påvirket av fellingsreaksjoner (som Fe), chelerende effekter (som Fe og Al) eller assimilering av bakterier (som P og K). Konsentrasjonene ble beregnet med utgangspunkt i stoff-konsentrasjonene ved drenering 1 og derfor er det kun oppgitt hastigheter for drenering 2-5.

#### 3.6.1 Altagro

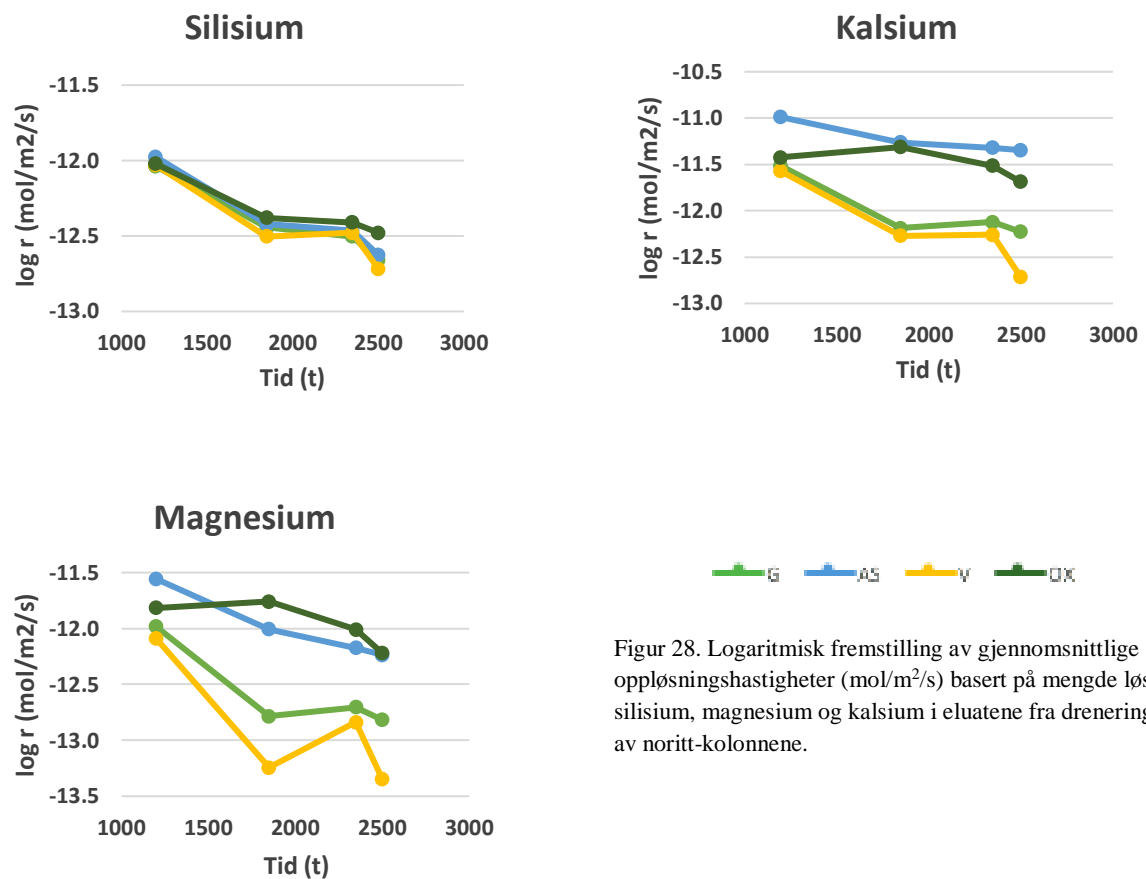
Figur 27 viser en logaritmisk fremstilling av de gjennomsnittlige oppløsningshastighetene til Si, Mg og Ca, basert på konsentrasjoner målt i eluatene ved drenering 2-5. Overordnet var hastigheten lavest i kontroll-kolonnene, etterfulgt av kolonner med glukoseløsning. For silisium ble de høyeste oppløsningshastighetene beregnet for oksalsyreløsningen, som også skiller seg ut ved en svak økning mellom de to siste dreneringen (nedgang for de øvrige løsningstypene). For magnesium og kalsium var det generelt høyest oppløsningshastighet med ammoniumsulfatløsning. Det var en sammenfallende trend for Altagro-kolonner med ammoniumsulfat- eller oksalsyreløsning, hvor oppløsningshastighetens toppunkt var ved drenering 3. Trenden var også sammenfallende for de to øvrige løsningstypene, men gjennomgående motsatt av førstnevnte trend.



Figur 27. Logaritmisk fremstilling av gjennomsnittlige oppløsningshastigheter ( $\text{mol/m}^2/\text{s}$ ) basert på mengde løst silisium, magnesium og kalsium i eluatene fra drenering av Altagro-kolonnen

### 3.6.2 Noritt

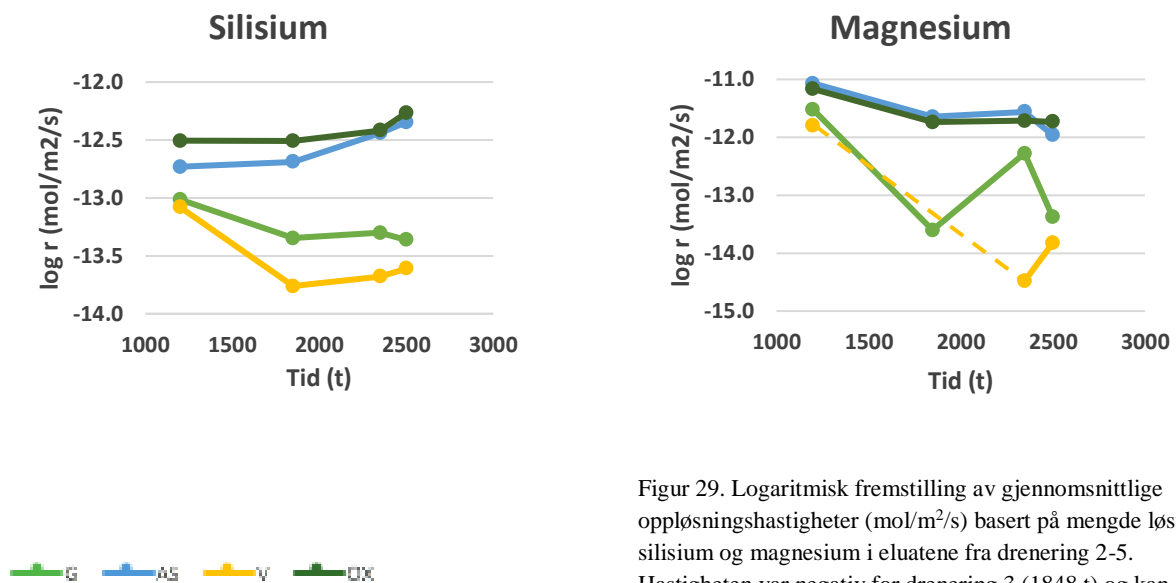
Overordnet viser logaritmiske fremstillingen at det var stor variasjon i trendene for de gjennomsnittlige oppløsningshastighetene av Si, Mg og Ca i noritt-kolonnene (figur 28). For silisium viser grafene at hastigheten var avtagende gjennom perioden, og at det var liten forskjell mellom næringsløsningene. For magnesium og kalsium var det høyest oppløsningshastighet i kolonner med ammoniumsulfat- eller oksalsyreløsning. Norittkolonner med vann eller glukoseløsning hadde relativt sammenfallende trender også for disse stoffene.



Figur 28. Logaritmisk fremstilling av gjennomsnittlige oppløsningshastigheter ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ) basert på mengde løst silisium, magnesium og kalsium i eluatene fra drenering av noritt-kolonnene.

### 3.6.3 Olivin

Den logaritmiske fremstillingen av gjennomsnittlig oppløsningshastighet for Si og Mg i olivin-kolonnene viser at trendene var sammenfallende for ammoniumsulfat- og oksalsyreløsning (figur 29). Oppløsningshastigheten til silisium var størst og tydelig økende for disse næringsløsningene gjennom hele forsøksperioden. Lavest oppløsningshastighet av Si var det i kontrollkolonnene. Dette var også tilfelle for magnesium, men for vann ble ett målepunkt utelatt fra fremstillingen fordi oppløsningshastigheten var negativ (drenering 3). Kolonner med ammoniumsulfat- eller oksalsyreløsning hadde størst oppløsningshastighet for magnesium og den sammenfallende trenden stabil, men svakt avtagende med tiden. Oppløsningshastigheten til Mg i Olivin-kolonner med glukoseløsning var svært varierende ved de ulike dreneringstidspunktene og spenner over to størrelsesordener.



Figur 29. Logaritmisk fremstilling av gjennomsnittlige oppløsningshastigheter ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ) basert på mengde løst silisium og magnesium i eluatene fra drenering 2-5. Hastigheten var negativ for drenering 3 (1848 t) og kan ikke fremstilles logaritmisk; stiplet linje mellom drenering 2 og 4.

### 3.7 Kvantifisering av olivin-vitringen

Ved forvitring av olivin er forventningen at det frigjøres dobbelt så mye Mg som Si ( $Mg/Si \approx 2$ ), med utgangspunkt i olivinmineralets kjemiske oppbygning:  $Mg_2SiO_4$  (forsteritt).

Forholdstallene for Mg/Si løst fra olivinsanden i denne studien er basert på ICP-MS-analysene og stoffkonsentrasjon i eluatene ble omregnet til antall mol frigjort Mg og Si.

Beregninger og tallverdier brukt for å kvantifisere vitringen av olivin er vist i vedlegg 3. Som det fremgår av tabell 7 var forholdstallene langt unna det teoretiske ved de første dreneringene. Det er likevel tydelig at trenden for samtlige næringsløsninger var at mengden løst Mg og Si nærmet seg det teoretiske forholdstallet for glukose og oksalsyre med tiden.

Tabell 7. Forholdet mellom løste mengder magnesium og jern (Mg/Si) i dreneringsvæsken fra kolonner med olivinsand. Teoretisk forhold ved forvitring av olivin:  $Mg/Si \approx 2$ .

	Forholdstall Mg/Si				
	dren. 1	dren. 2	dren. 3	dren. 4	dren. 5
<b>G</b>	60	31	17	14	8
<b>AS</b>	86	46	23	12	6
<b>V</b>	65	19	9	6	3
<b>OX</b>	37	22	12	8	5

De teoretiske mengdene Mg og Si (mol) på olivinsandens overflate ble beregnet (vedlegg 3) for å undersøke vitringen nærmere. Sammenligningen med mengden løst Mg og Si (mol) i dreneringsvæsken (tabell 8), viser at det ble løst noe mer Mg enn det teoretiske var på overflaten. Som vist i figur 26 ble det frigjort mest Mg fra olivinsand i kolonner med oksalsyre eller ammoniumsulfat. Antall mol Si frigjort var nærmest det teoretiske antallet på overflaten i eluatene fra kolonner med vann eller glukoseløsning. Ingen av næringsløsningene kom helt opp mot det teoretiske forholdet.

Tabell 8. Teoretisk mengde Mg og Si på olivin-materialets overflate ved forsøksstart var henholdsvis  $1,0 \times 10^{-4}$  mol og  $5,7 \times 10^{-5}$  mol. Sammenligning med total mengde løst Mg og Si (mol) i dreneringsvæskene fra kolonner med ulike næringsløsninger.

	Teoretisk mengde Mg (mol)	Total mengde Mg løst (mol)	Teoretisk mengde Si (mol)	Total mengde Si løst (mol)
<b>G</b>	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-6}$
<b>AS</b>		$5,4 \times 10^{-4}$		$2,4 \times 10^{-5}$
<b>V</b>		$1,3 \times 10^{-4}$		$4,7 \times 10^{-6}$
<b>OX</b>		$4,7 \times 10^{-4}$		$3,4 \times 10^{-5}$

## 4 Diskusjon

### 4.1 Gassmålinger

Formålet med gassmålingene var å bruke disse for å beregne den mikrobielle kinetikken i kolonnene underveis i forsøket. Ved å ta utgangspunkt i kjente reaksjonsligninger for oksidasjon av substratene (glukose, oksalsyre og ammonium), kan forventet  $N_2O$ - og  $CO_2$ -produksjon og  $O_2$ -forbruk beregnes, gitt at mengden substrat i kolonnen etter en påfylling og drenering er kjent. Det er ikke umiddelbart gitt hvor stor andel av substratet som blir igjen i kolonnen etter en påfylling og etterfølgende drenering. Dette skyldes sorpsjon og eventuelt gjenværende substrat fra forrige dose: Det ble tilført 15 mL næringsløsning ved hver påfylling, og kolonnen inneholdt på forhånd et tilsvarende volum vann. Ved å anta fullstendig blanding av "ny" og "gammel" næringsløsning i kolonnen før drenering (totalt 30 mL) og at substratet fra forrige påfylling var fullstendig oppbrukt ved ny tilførsel, vil substrat-dosen tilsvare 7,5 mL næringsløsning. Dette er et minimums-estimat. Sorpsjon, ikke-perfekt blanding og gjenværende substrat fra forrige dose vil gi en større mengde tilgjengelig substrat. Det opereres derfor med forventninger til forbruk og produksjon av de ulike gassene med utgangspunkt i at det ble tilført substrat tilsvarende 7,5-15 mL næringsløsning.

#### 4.1.1 Oksygen ( $O_2$ )

Hensikten med å måle oksygen-forbruket i kolonnene var å bruke dette til å bestemme den mikrobielle aktiviteten underveis i forsøket, og ikke minst å finne ut hvor hurtig substratene blir oksidert. Ved oksidasjon av substratene kan det forventes et  $O_2$ -forbruk i størrelsesorden 34-68  $\mu\text{mol}$  (glukoseløsning), 45-90  $\mu\text{mol}$  (oksalsyreløsning) og 90-180  $\mu\text{mol}$  (ammoniumsulfatløsning), avhengig av substratmengden i kolonnene etter drenering. Det kumulative  $O_2$ -forbruket (se kapittel 3.1.1) var langt over forventningene for alle kolonnene (også vann) og det må derfor være flere  $O_2$ -sluk i systemet.

En mulig forklaring kan være oksidasjon av jern fra mineralene. Ettersom mineralsammensetningen ikke er analysert for materialene tas det utgangspunkt i olivin for å undersøke denne muligheten. Siden fellingskjemien knyttet til jern er komplisert, ble strategien å beregne mengden løst Fe ut fra mengden løst Mg, basert på støkiometri. Som for kvantifiseringen av vitringen var utgangspunktet at olivin-sanden i forsøket var en forsteritt med 93 % Mg og 7 % Fe. Beregninger viste at oksygenforbruket ville vært  $<5 \mu\text{mol}$  for hver



periode, dersom all Fe som var forventet frigjort ble oksidert. Slike verdier er altfor lave til at dette skal ha vært av betydning for det observerte O<sub>2</sub>-forbruket. En innvending mot denne beregningen kan være at den bygger på underestimerte Mg-verdier og at mengden løst Fe, og følgelig O<sub>2</sub>-forbruket ved oksidasjon, ble underestimert. Dette kan ha vært tilfelle dersom negative ladninger i kolonnene holdt tilbake magnesium fra løsningen. Slike negative ladninger i systemet kan potensielt komme av at sanden var negativt ladd eller kontaminasjon av organisk materiale som fulgte med suspensjonen av jordbakterier ved oppstart. Metoden med Nycodenz-ekstraksjon av bakterier gir ikke en ren bakteriesuspensjon (Bakken 1985) og organisk kontaminasjon er en rimelig antagelse. Kationbyttekapasiteten til systemet er ukjent, men oksygenforbruket ville ikke blitt betydelig påvirket av jern-oksidasjonen selv om Mg-verdiene ble justert opp fem ganger så høyt som de målte verdiene.

En annen forklaring kan muligens være respirasjon basert på eget cellemateriale (endogen respirasjon) i bakteriene som ble tilført søylene, eller oksidasjon av den organiske kontamineringen (mye organisk materiale følger med bakteriene ved ekstraksjon; renheten på karbonbasis er sannsynligvis maksimalt 20% (Bakken 1985)). Hvor stort O<sub>2</sub>-forbruk dette eventuelt ville tilsvart er ukjent, men potensielt av betydning. Det kan også se ut til at det var enda et O<sub>2</sub>-sluk i systemet. I sideforsøket ble gass målt i serumflasker som inneholdt Altagro, noritt eller olivin uten tilførte jordbakterier, med og uten respirasjonshemmer (NaN<sub>3</sub>). Resultatene av dette kortvarige forsøket viste ikke signifikant oksygenforbruk i prøver med NaN<sub>3</sub>, men i prøvene uten NaN<sub>3</sub> var estimert O<sub>2</sub>-forbruk (per kolonne) 0,19 μmol O<sub>2</sub> t<sup>-1</sup> i Altagro og 0,06 μmol O<sub>2</sub> t<sup>-1</sup> i Noritt. For Olivin fant vi ikke signifikant O<sub>2</sub>-forbruk, men konfidensintervallet var stort [-0.04; 0.11] μmol O<sub>2</sub> t<sup>-1</sup>. Til sammenligning var det gjennomsnittlige O<sub>2</sub>-forbruket i kolonnene tilført vann 0,5-1 μmol O<sub>2</sub> t<sup>-1</sup> (basert på data presentert i figurene 6-8). Det er med andre ord klart at mineralmaterialene inneholder organismer og substrat som kan forklare en betydelig andel av oksygenforbruket i kolonner tilført vann.

I tillegg til substratoksidasjon er det altså flere mulige O<sub>2</sub>-sluk i systemet. Det substrat-induserte O<sub>2</sub>-forbruket (SIO) ble forsøksvis beregnet ved å trekke kontroll-verdiene (O<sub>2</sub>-forbruket i kolonner kun tilført vann) fra de øvrige verdiene (figurer 9-11). Dette er en vanlig tilnærming for beregning av substrat-indusert respirasjon i jord (Beare et al. 1990; Nakamoto & Wakahara 2004). Forutsetningen for denne beregningen av SIO er at substrattilførselen ikke påvirker de oksygen-slukene som ikke skyldes substratoksidasjonen. Resultatene fra

beregningen viste negative verdier for netto oksygenforbruk i noen tilfeller. Dette kan for eksempel komme av at substratet har hemmet oksygenforbruket som ikke drives av substratoksidasjonen, det være seg rent kjemisk oksidasjon eller respirasjon hos de organismene som bruker andre elektrondonorer enn substratene. I andre tilfeller var SIO langt høyere enn det som kan forklares ved substratoksidasjon; hvilket kan tolkes som et resultat av at substratet stimulerer oksygenforbruket som ikke drives av substratoksidasjonen. Alt tyder derfor på at forutsetningene for en tradisjonell beregning av SIO ikke holder. Måling av oksygenforbruket kan dermed ikke brukes som metode for beregning av substratoksidasjon.

#### 4.1.2 Karbondioksid (CO<sub>2</sub>)

I likhet med O<sub>2</sub> var hensikten med å måle CO<sub>2</sub>-nivåene i kolonnene å bruke disse dataene til å beregne oksidasjon av glukose og oksalsyre (ikke ammoniumsulfat, ettersom denne oksidasjonen ikke frigjør CO<sub>2</sub>). Ved fullstendig oksidasjon av glukose og oksalsyre produseres det henholdsvis 6 og 2 mol CO<sub>2</sub> per mol substrat. Glukoseløsningen som ble tilført inneholdt 0,75 mM glukose og oksalsyreløsningen inneholdt 6 mM oksalsyre (se 2.1.5 Næringsløsninger). Av dette ble det beregnet en forventet CO<sub>2</sub>-produksjon på 34-68 µmol i kolonner med glukoseløsning og 90-180 µmol for oksalsyreløsningen. Dette er langt mindre enn CO<sub>2</sub>-nivåene som ble målt (figur 13). Om vi tar Altagro glukose som eksempel var kumulert produksjon mellom drenering 0 og 1 hele 1887 µmol, og det tilsvarende nivået for noritt var 1968 µmol. De tilsvarende tall for kolonner tilført vann var henholdsvis 678 µmol og 1038 µmol. Differensen mellom glukoseløsningen og kontrollen var dermed ca. 1000 µmol. Dette er en størrelsesorden høyere enn forventet substrat-indusert CO<sub>2</sub>-produksjon.

En mulig forklaring er at det har skjedd en dekarbonatisering av materialet, som følge av forsuring. Dette er helt tydelig for ammoniumsulfat, som uten unntak ga den høyeste CO<sub>2</sub>-produksjonen, på tross av at ammoniumoksidasjon i seg selv ikke produserer CO<sub>2</sub> (organismene assimilerer CO<sub>2</sub>, men helt marginalt på grunn av det lave energiutbyttet ved ammonium- og nitritt-oksidasjon (Bock & Wagner 2006)). Dekarbonatisering som følge av forsuring ser tilsynelatende også ut til å gjelde for oksalsyre.

Ved beregning av CO<sub>2</sub>-mengdene ble det tatt hensyn til karbonat-kjemien, ved at mengden CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> og CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> i væskefasen ble beregnet som en funksjon av pH. Denne beregningen er ikke holdbar. Sannsynlig forklaring er for det første at eneste mål for pH som var

tilgjengelig var pH i eluatene fra kolonnene. Denne kan avvike fra pH på overflaten av mineralmaterialet, og ikke minst i biofilmer/mikrokolonier med aktive mikroorganismer. Det kan heller ikke utelukkes at enzymet karbonsyreanhydrase (CA) kan ha spilt en rolle for frigjøring av karbonat-CO<sub>2</sub>, i tillegg til virkning av senket pH. CA katalyserer overgangen mellom HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> og CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, og det har vært spekulert i om dette enzymet faktisk kan spille en rolle for vitring av silikat-mineraler (Xiao et al. 2015).

Sammenlignet med Altagro og noritt var CO<sub>2</sub>-nivået i olivin-kolonnene betydelig lavere. Nivået av CO<sub>2</sub> i olivin-kolonner med oksalsyreløsning var omkring 300 µmol mot slutten av tidsrommet mellom drenering 0-1; ca. 280 µmol mer enn i kolonnene med vann. Dette er likevel høyere enn forventningen (90-180 µmol). For glukose var resultatet det motsatte: netto glukose-indusert CO<sub>2</sub>-frigjøring var bare ~23 µmol CO<sub>2</sub> (figur 13, hvilket er lavere enn forventet for fullstendig oksidasjon av glukose (34-68 µmol). Olivin har sterkere evne til å binde CO<sub>2</sub> enn de andre mineralene, hvilket antyder at pH på mineraloverflaten av olivin er langt høyere enn pH i eluatene.

Konklusjonen for dette er at heller ikke CO<sub>2</sub>-målingene er egnet for kvantifisering av substrat-mineralisering.

#### 4.1.3 Lystgass (N<sub>2</sub>O)

Ammoniumoksidierende bakterier (AOB) forventes å produsere N<sub>2</sub>O-N tilsvarende 0,05-0,5 % av nitrogenet som oksideres ved nitrifikasjonsprosessen (Jiang & Bakken 1999). I følge Hink et al. (2016) er forventningen til produksjonen av N<sub>2</sub>O-N ved nitrifikasjon lavere for ammoniumoksidierende arkebakterier (AOA). Mekanismene som forårsaker denne N<sub>2</sub>O emisjon er ikke fullt forstått, men antas å skyldes reaksjon mellom hydroxylamin (et mellomprodukt) og nitritt eller NO. I forsøket fikk hver kolonne tilført 15 mL 3 mM (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, hvilket tilsvarer en dose på 45-90 µmol NH<sub>4</sub> ved hver påfylling, avhengig av hvor mye substrat som fjernes ved drenering (som diskutert tidligere avhenger dette av adsorpsjon av kationer). Ved å anta at produksjonen av N<sub>2</sub>O-N tilsvarte 0,05-0,5 % av nitrogenet som ble oksidert, er det forventet i størrelsesorden 23-450 nmol N<sub>2</sub>O-N. På tross av den store usikkerheten i forventet N<sub>2</sub>O-utbytte, kan man anta at det i hver kolonne er en konstant produktstøkiometri (N<sub>2</sub>O-N/(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)) gjennom hver inkubasjonsperiode, og N<sub>2</sub>O-kinetikken kan derfor være en god indikator på nitrifikasjonskinetikken. Målingene av NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

og  $\text{NO}_3^-$  i eluatene kan gi indikasjoner på om store deler av ammonium-dosen i 15 mL adsorberes (nærmere 90  $\mu\text{mol NH}_4$ ) eller ikke (påfylling og drenering gir 45  $\mu\text{mol NH}_4$ ). Forutsetningen for dette er selvsagt at alt tilført ammonium oksideres (inkludert det som eventuelt adsorberes).

### **Altagro**

Gassmålingene viste lave  $\text{N}_2\text{O}$  nivåer (<25 nmol) for Altagro-kolonner med ammoniumsulfatløsning i periodene mellom drenering 0-1 og 1-2. Dette tyder på lavt antall nitrifikasjonsbakterier. Denne observasjonen stemmer godt overens med  $\text{NO}_2^-$  og  $\text{NO}_3^-$  målingene (figur 21), som også viste at nitrifikasjonen først kom skikkelig i gang i tidsrommet mellom drenering 2 og 3. Det ble ikke målt gass i denne perioden, så dette kan ikke sammenlignes med produksjonen av  $\text{N}_2\text{O}$ . Det ble målt ~1 mM  $\text{NO}_2$  og  $\text{NO}_3$  (totalt) i eluatet fra drenering 2, og denne begynnende nitrifikasjonen antydes muligens også i gass-dataene, ved en økning til 23-24 nmol  $\text{N}_2\text{O}$  for de to siste målingene i perioden (mellom drenering 1 og 2).

For de to siste måleperiodene (mellom drenering 3-4 og 4-5) var nivåene innenfor forventningen, med en stabilisering omkring henholdsvis 410-440 nmol og 320-350 nmol  $\text{N}_2\text{O-N}$ . Den observerte nedgangen i produksjonen av  $\text{N}_2\text{O}$  mellom disse måleperiodene sammenfalt med en nedgang i  $\text{NO}_3^-$ -konsentrasjonen målt i eluatene (henholdsvis 6,1 mM og 5,3 mM). En mulig forklaring på dette er at ikke-ammoniumoksidierende bakterier skulle ha assimilert nitrogenet, men dette er lite sannsynlig ettersom disse hadde liten eller ingen tilgang til karbonkilder. En annen mulighet er at den siste perioden (drenering 4-5) var for kort (152 t, sammenlignet med  $\geq 500$  t) til å sikre fullstendig oksidasjon av alt ammoniumet.  $\text{N}_2\text{O}$ -kinetikken gir imidlertid lite holdepunkt for dette:  $\text{N}_2\text{O}$  nådde et stabilt platå etter ca. 50 timer.

Resultatene for  $\text{N}_2\text{O}$  viser generelt at nitrifikasjonshastigheten har vært økende gjennom hele forsøket. Dette avspeiler to forhold: ammoniumoksidierende organismer sitter hardt bundet til jordpartikler slik at denne funksjonelle gruppen var sterkt underrepresentert i kolonnene (Aakra et al. 2000), og i tillegg vokser de svært langsomt (Tourna et al. 2008).

## Noritt

Nivåene av N<sub>2</sub>O var omkring ~100 nmol mot slutten av den første perioden (drenering 0-1). Dette er innenfor forventningen ved nitrifikasjon, men konsentrasjonene av NO<sub>2</sub> og NO<sub>3</sub> i eluatene fra drenering 1 tyder på at antall aktive organismer er lavt. I tidsrommet mellom drenering 1 og 2 var nivåene av N<sub>2</sub>O stabile omkring 460-475 nmol etter ca. 450 timer, hvilket tyder på en betydelig tilvekst av nitrifikasjonsbakterier. I de to neste periodene nådde N<sub>2</sub>O stabile nivåer etter 100-200 timer (drenering 3-4) og 25-50 timer (drenering 4-5), hvilket kan tolkes som at tilveksten av nitrifiserende organismer fortsatte. Nivåene på plataene var langt lavere enn for dren 1-2, men dette kan skyldes 1) tilvekst av nitritt-oksiderende bakterier (senker nitrittkonsentrasjonen) eller 2) at det skjer et gradvis skifte i sammensetning av floraen, til bakterier/archaea med lavere produkt-støkiometri.

## Olivin

I løpet av de første 200 t av perioden mellom drenering 0 og 1 ble det målt opp mot 270 nmol N<sub>2</sub>O-N i olivin-kolonner med ammoniumsulfatløsning. Nitritt- og nitrat-målingene viste likevel at oksidasjonen av ammonium var ubetydelig i denne første perioden: 0,14 mM NO<sub>2</sub><sup>-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 4.2 μmol oksidert nitrogen. Det gir en N<sub>2</sub>O-avkastning på 6,4% (N<sub>2</sub>O-N som % av oksidert ammonium-N). En mulig forklaring er at de ammoniumoksiderende bakteriene produserte N<sub>2</sub>O som en stress-reaksjon (for eksempel på grunn av krom). De påfølgende periodene viser et mer normalt forløp som ligner de andre mineralene: langsom produksjon av N<sub>2</sub>O mot ca. 200 nmol N<sub>2</sub>O-N i løpet av perioden mellom 1-2, og stadig raskere etablering av N<sub>2</sub>O-nivå på 200-250 nmol i periodene mellom drenering 3-4 og 4-5. Et påfallende resultat for Olivin er høye konsentrasjoner av NO<sub>2</sub> i eluatene fra drenering 1 og 2, hvilket tyder på at de nitrittoksiderende organismer (andre del av nitrifikasjonen) er noe hemmet av olivin (sammenlignet med de andre mineralene).

Lystgassproduksjonen for de to siste periodene var helt innenfor forventningene. Det ble målt lavere nivåer av N<sub>2</sub>O i perioden mellom drenering 4 og 5 enn i perioden før, og dette sammenfaller med NO<sub>3</sub>-konsentrasjonene.

## 4.2 Nitritt og nitrat

### 4.2.1 Ammoniumsulfatløsning

Som forventet inneholdt inokulum lite nitrifiserende organismer: Ved drenering 2 ble det målt minimale mengder nitritt og nitrat i alle kolonnene med ammoniumsulfatløsning, og det foregikk ikke nitrifikasjon av betydning. Men det har tydelig skjedd en gradvis tilvekst av nitrifikasjonsbakterier i løpet av de første 1000 timene, slik at målt  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- \text{N}$  svarer til forventningen. Det er verd å merke seg at denne forventningen er basert på at tilført ammonium adsorberes til mineralpartiklene. Resultatet tyder derfor at dette er riktig: en marginal andel av ammoniumionene tapes ved drenering. Som det fremgår av de målte  $\text{NO}_2^-$  og  $\text{NO}_3^-$ -konsentrasjonene (figur 21), var tilveksten av nitrifikasjonsbakteriene raskere i noritt og olivin enn i Altagro.

Det ble målt  $\sim 1 \text{ mM}$   $\text{NO}_3^-$  i eluatene fra **Altagro** ved drenering 3, altså hadde omkring en sjettedel av den tilførte mengden ammonium oksidert til  $\text{NO}_3^-$ . Det var først ved drenering 4 at tilnærmet all tilført  $\text{NH}_4^+$  var omdannet til nitritt. Ammoniumoksidasjon fører til forsuring, hvilket stemmer godt overens med pH målt i eluatene fra Altagro-kolonner med ammoniumsulfatløsning: senkning av pH sammenfaller med økende nitrifikasjonshastighet.

Resultatene fra måling av pH og konsentrasjon av nitritt og nitrat er også sammenfallende for identifisering av oppstarten av nitrifikasjonsprosessene i **noritt**-kolonnene. I eluatene var gjennomsnittlig nitratkonsentrasjon høyere enn den tilførte mengden  $\text{NH}_4^+$  (6 mM) ved drenering 2, og pH var da 0,3 enheter lavere enn ved første drenering. Måling av nitratkonsentrasjonen viser at nitrifikasjonen ble opprettholdt gjennom hele forsøksperioden. Dette ble gjenspeilet i pH-målingene, som viste en ytterligere nedgang og deretter stabilisering omkring pH 7,5-7,6.

Den relativt høye konsentrasjonen av  $\text{NO}_2^-$  (3,8 mM) i eluatene fra **olivin**-kolonnene ved drenering 2 tyder på at det var etablert en populasjon av ammoniumoksidierende bakterier, men at det ikke var nok nitrittoksidierende bakteriene til å oksidere all  $\text{NO}_2^-$  videre til  $\text{NO}_3^-$  (1,6 mM). Nitrifikasjonen var ikke fullstendig, men førte likevel til forsuring: pH sank med 0,2 enheter fra drenering 1 til 2 (overskuddet av hydrogenioner produseres i nitrifikasjonens første reaksjonstrinn). Ved de neste dreneringene viste konsentrasjonene av  $\text{NO}_2^-$  og  $\text{NO}_3^-$  at nitrifikasjonsaktiviteten ble opprettholdt, men da med fullstendig omdanning i begge trinnene.

Unntaket var ved siste drenering, da den ene kolonnen av ukjent årsak ble målt til svært lav konsentrasjon av nitritt og nitrat. Dette kan potensielt ha vært en målefeil. Ekskluderes denne verdien er konsentrasjonen i samsvar med utviklingen.

Forskjellene i nitrifikasjonsbakterienes vekst i kolonner med Altagro, Noritt og Olivin kan komme av materialenes ulike geokjemi. Innholdet av grunnstoffer er relativt sammenfallende for Altagro og Noritt, sammenlignet med olivin (tabell 4). Altagro har mindre Mg, og mer Na og K, men materialenes geokjemiske oppbygning (mineraler med ulik vitringsmotstand) er muligens av større betydning.

#### 4.2.2 Glukose- og oksalsyreløsning

Løsningene med glukose eller oksalsyre som substrat inneholdt 0,3 mM  $\text{NO}_3^-$  for Altagro og noritt, og 0,6 mM  $\text{NO}_3^-$  for olivin. Nitrat i næringsløsningen var bakterienes eneste nitrogenkilde fra start. Forventningen var at noe av dette nitrattet ville assimileres ved mikrobiell vekst. Vekstutbyttet på karbonbasis (g biomasse-C per g glukose-C) ved mikrobiell vekst på glukose kan forventes å være maksimalt 0,3 (Russell & Cook 1995). Ved å anta et gjennomsnittlig C/N-forhold på 5 er forventet glukosebasert  $\text{NO}_3^-$ -assimilasjon i kolonnene maksimalt 0,27 mM (4  $\mu\text{mol}$  pr søyle pr dose). Mengden  $\text{NO}_3^-$  i eluatene fra drenering 2 tilsier at glukoseforbruket (og dermed nitratassimilasjonen) da var kommet godt i gang.

### 4.3 Vitring

#### 4.3.1 Vitringshastighet

Frigjøring av silisium brukes ofte som mål på vitringshastighet, ettersom dette grunnstoffet er en regelmessig del av krystallstrukturen og kan knyttes til oppløsningen av denne (Oelkers 2001). Ved forvitring av olivin kan overflaten derimot bli anrikt av Si (Pokrovsky & Schott 2000b; Velbel 2009) og Mg brukes som mål for vitringshastigheten til olivin. pH regnes som den viktigste parameteren for regulering av vitringshastighet. For å sammenligne vitringshastighetene i vårt forsøk med data fra litteraturen er beregnet vitringshastighet plottet mot målt pH.

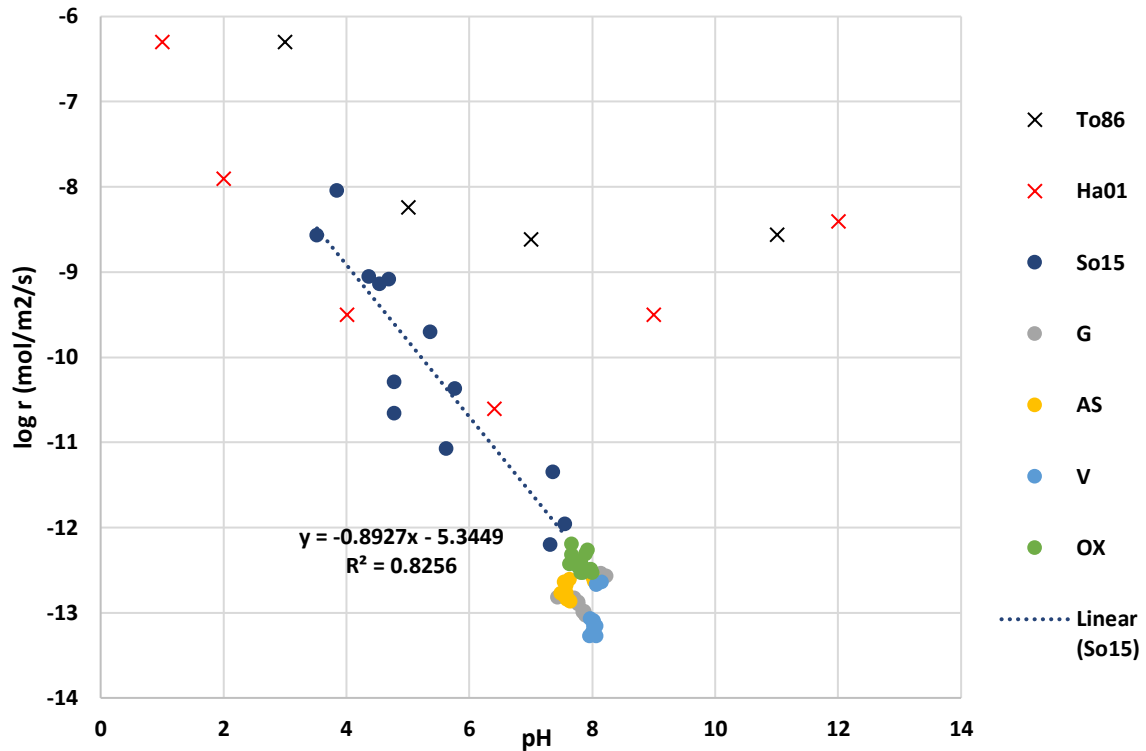
## Altagro

Vitringshastigheten til Altagro er sammenlignet med tidligere studier av nefelinsyenitt (Soldal 2015) og nefelin (Hamilton et al. 2001; Tole et al. 1986) i figur 30. Altagro er restmaterialet etter at nefelin-K-feltpat er separert fra råstoffet nefelinsyenitt. Som forventet ut fra tidligere analyse av Altagro/Lurgi (Gautneb & Bakken 1995), vurderte van Noort (2017) nefelin til å ikke være dominerende i mineralsammensetningen av Altagro (basert på geokjemisk analyse av materiale fra samme parti som i vårt forsøk). Til tross for dette, brukes nefelin i sammenligningen fordi den er lettere løselig enn de øvrige (K-)silikatene i Altagro; biotitt og K-feltpat (Manning 2010; van Noort 2017).

Vitringshastighetene i figur 30 er basert på løst mengde Si ( $\log \text{ mol Si/m}^2/\text{s}$ ). Forvitringen av nefelin i de tidligere studiene ble undersøkt i systemer hvor mineralet ble utsatt for ulike pH-verdier ved 25 °C over tid. Tilnærmet konstant pH ble sikret ved regulering underveis i forsøkene (Hamilton et al. 2001; Tole et al. 1986). Soldal (2015) sin undersøkelse av nefelinsyenitt og våre forsøk med Altagro ble utført ved 25 °C, uten regulering av pH (i endring som følge av reaksjoner mellom løsning og mineraler).



## Altagro og nefelin



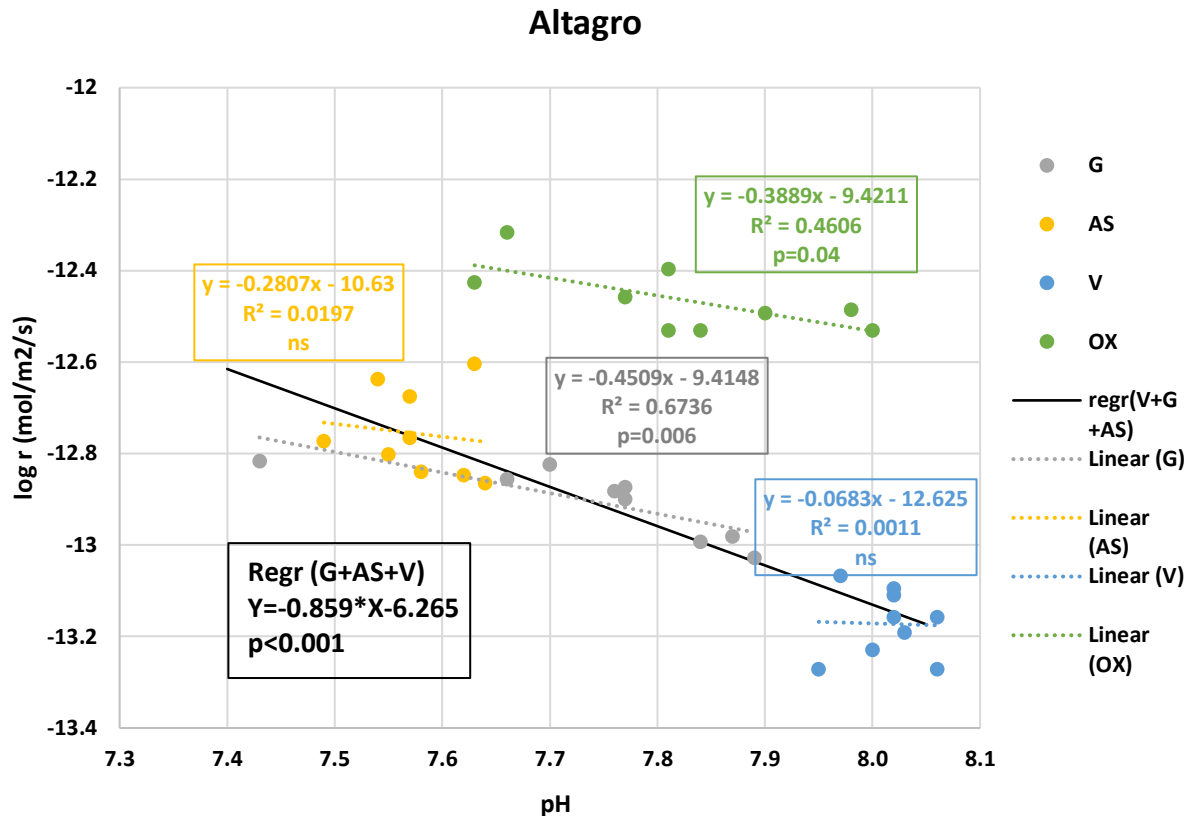
Figur 30. Sammenligning av vitringshastigheter for nefelinsyenitt (Altagro) målt av Soldal (2015) (merket So15) og vitringshastigheter for nefelin målt av Hamilton et al. (2001) (merket Ha01) og Tole et al. (1986) (merket To86), med vitringshastighetene i våre kolonner tilført glukose (merket G), ammoniumsulfat (merket AS), vann (merket V) og oksalsyre (merket OX). Egne målinger er plot av vitringshastighet for hver enkelt dreneringsperiode og individuelle kolonner, plottet mot pH i dreneringsvannet. Vitringshastigheten er basert på mengde løst Si (log mol Si/m<sup>2</sup>/s). I samtlige studier ble vitringen målt ved 25 °C. I forsøket til Soldal (2015) og i våre kolonner var pH uregulert og i endring som følge av reaksjoner mellom mineralene og løsningen, mens pH ble regulert i forsøkene til Hamilton et al. (2001) og Tole et al. (1986). Studiene vi har sammenlignet våre resultater med, undersøkte vitringen i systemer med ulike syrer. Det var bare vårt forsøk som inkluderte biologisk påvirkning (fra bakterier).

Vitringshastigheten Tole et al. (1986) målte for nefelin er gjennomgående høyest (figur 30). Hamilton et al. (2001) sammenlignet sine målte vitringshastigheter med Tole et al. (1986) og begrunnet de lavere hastighetene med at nefelinstrukturen i materialet til Tole et al. (1986) hadde et høyere innhold av K. Hvorvidt dette er av betydning for resultatene fra forsøkene med nefelinsyenitt/Altagro er uklart, ettersom dette materialet består av flere K-bærende mineraler (Soldal 2015; van Noort 2017).

De tidligere studiene viste at vitringshastigheten økte med synkende pH (Hamilton et al. 2001; Soldal 2015; Tole et al. 1986). Hamilton et al. (2001) fant at vitringshastigheten også økte med økende alkalinitet. Manglende datagrunnlag omkring pH 7,0-8,5 og snevert pH-område i vårt forsøk vanskeliggjør sammenligning med data fra litteraturen. Likevel er det

tydelig at vitringshastigheten til Altagro følger i forlengelsen av regresjonslinjen for vitringshastighetene målt av Soldal (2015); vitringshastigheten er tilsynelatende kun styrt av pH.

Sammenhengen mellom pH og vitringshastighet er undersøkt videre for de ulike næringsløsningene i vårt forsøk (figur 31). Verdiene gjenspeiler pH og oppløsning av Si fra de tre siste dreneringene, tidligere målinger er utelukket for å minimere tidseffekten (raskere initiell vitring av kantoverflater). Regresjonsanalyse av målingene for glukose, ammoniumsulfat og vann viser tydelig at vitringshastigheten (basert på Si) er styrt av pH i jordvæsken ( $p < 0,001$ ). Vitringshastigheten var vesentlig høyere for oksalsyre ved tilsvarende pH. Sannsynlig forklaring er at målt pH i dreneringsvannet fra kolonnene tilført oksalsyre er «overestimert»; tilført oksalsyreløsning hadde pH 2,3 og det er sannsynlig at dette har resultert i en forbigående senkning av pH, motvirket av gradvis mikrobiell nedbrytning av oksalsyren (samt vitring). Forsuringen i kolonner med glukose eller ammoniumsulfat skjedde mer gradvis, som følge av mikrobiell glukosenedbrytning (dannelse av organiske syrer) og ammoniumoksidasjon. pH målt i dreneringsvæsken til disse kolonnene antas derfor å være mer representativ for hele tidsrommet mellom påfylling og drenering.

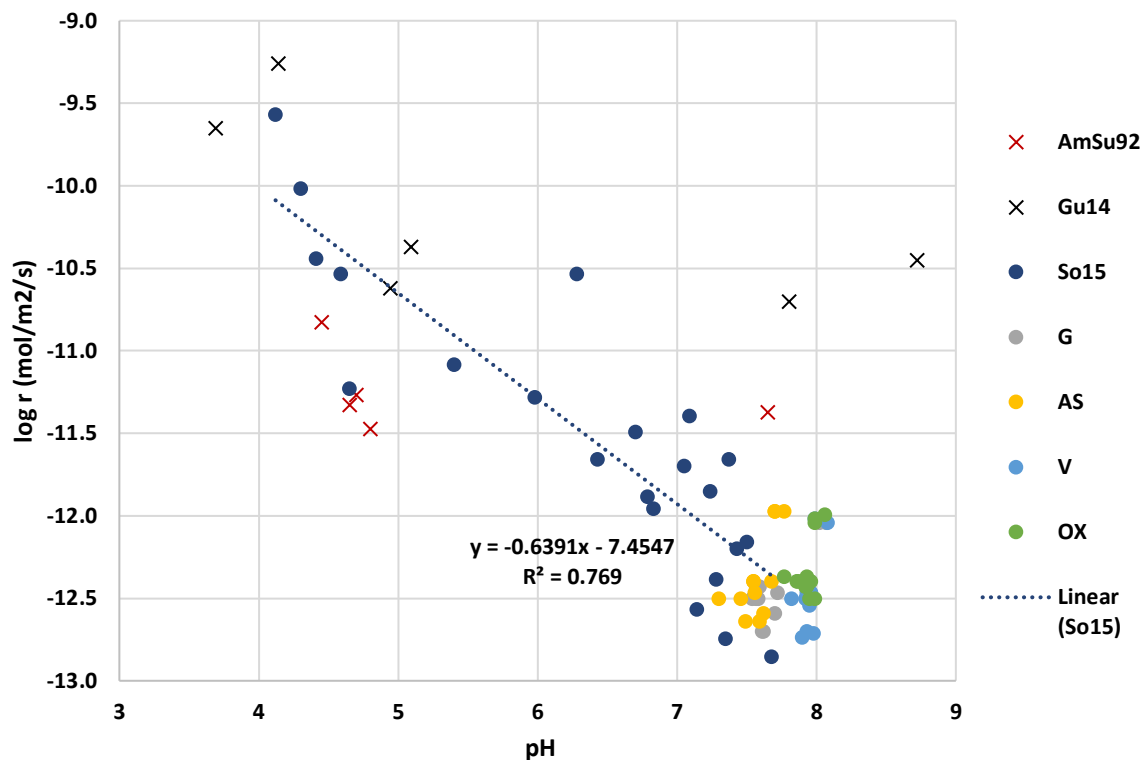


Figur 31. Sammenhengen mellom pH og vitringshastighet for Altagro. Regresjonen for kolonner tilført glukose, ammoniumsulfat og vann viser at pH styrer vitringshastigheten (log mol Si/m<sup>2</sup>/s). Figuren viser data for enkeltkolonner for perioden etter 1200 timer (de 3 siste dreneringene; 3-5) plottet mot målt pH i dreneringsvannet. Regresjonsfunksjon for hver behandling er vist i rammer med fargekode tilsvarende behandlingen. Regresjon for samlede data for kolonnen tilført glukose, ammoniumsulfat og vann er vist (svart linje, tilsvarende farge for statistisk informasjon).

## Noritt

Vitringshastigheten til noritt er basert på mengden løst Si (log mol Si/m<sup>2</sup>/s). Sammenligning med vitringshastigheter fra tidligere studier av anortitt (Amrhein & Suarez 1992; Gudbrandsson et al. 2014) og noritt (Soldal 2015) er presentert i figur 32. De to førstnevnte studiene hadde et oppsett for regulering av pH, med henholdsvis tilsetning av syre og gjennomstrømmende løsning, slik at denne var tilnærmet konstant under forsøkene. I våre kolonner og i forsøkene til Soldal (2015) ble ikke pH regulert og var i endring som følge av reaksjoner mellom mineralene og løsningen.

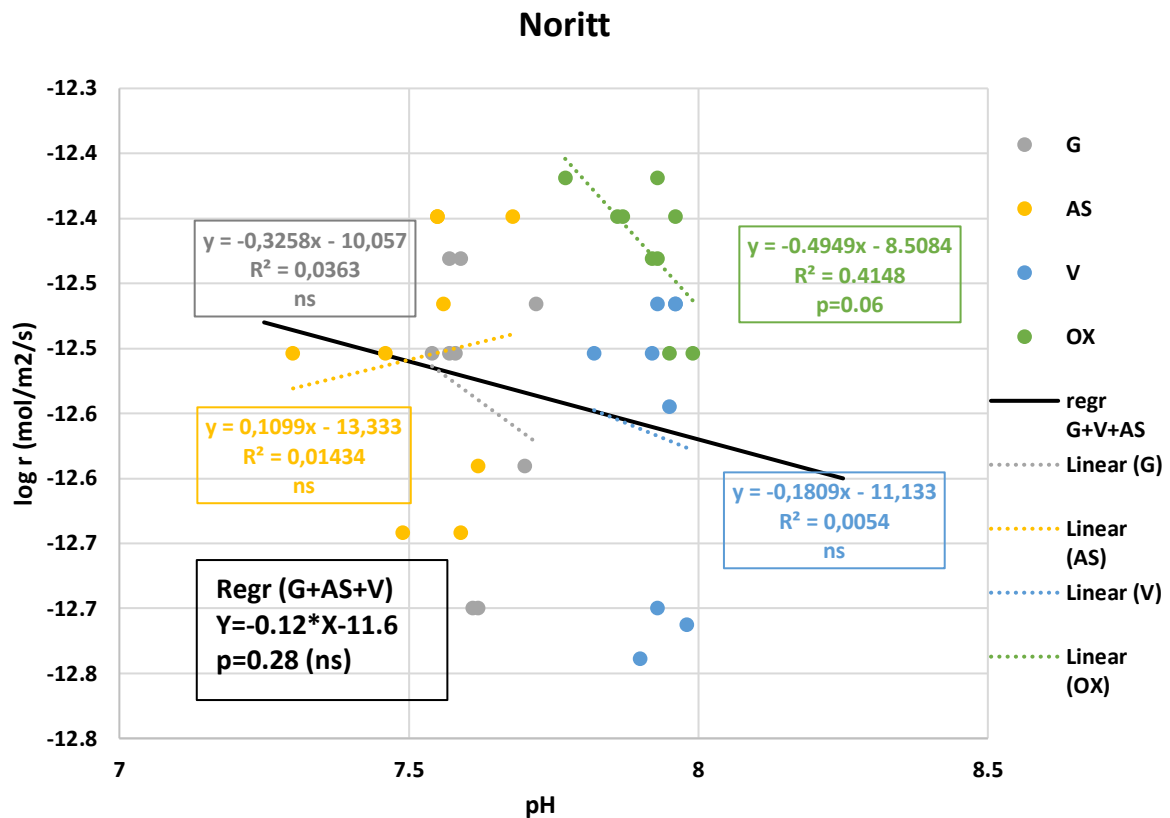
## Noritt og anortitt



Figur 32. Sammenligning av vitringshastigheter for noritt målt av Soldal (2015) (merket So15) og vitringshastigheter for anortitt målt av Amrhein og Suarez (1992) (merket AmSu92) og Gudbrandsson et al. (2014) (merket Gu14), med vitringshastighetene i våre kolonner tilført glukose (merket G), ammoniumsulfat (merket AS), vann (merket V) og oksalsyre (merket OX). Egne målinger er plot av vitringshastighet for hver enkelt dreneringsperiode og individuelle kolonner, plottet mot pH i dreneringsvannet. Vitringshastigheten er basert på mengde løst Si (log mol Si/m<sup>2</sup>/s). I samtlige studier ble vitringen målt ved 25 °C. I forsøket til Soldal (2015) og i våre kolonner var pH uregulert og i endring som følge av reaksjoner mellom mineralene og løsningen, mens pH ble regulert i forsøkene til Amrhein og Suarez (1992) og Gudbrandsson et al. (2014). Studiene vi har sammenlignet våre resultater med, undersøkte vitringen i systemer med ulike syrer. Det var bare vårt forsøk som inkluderte biologisk påvirkning (fra bakterier).

Vitringshastigheten til anortitt (Amrhein & Suarez 1992; Gudbrandsson et al. 2014) var opptil to tierpotenser høyere enn vitringshastigheten til anortitt, men viser en forholdsvis god overenstemmelse med en forlengelse av regresjonslinjen for verdiene til noritten i studien til Soldal (2015) (på tross av svært stor variasjon). Sistnevnte forsøk viste avtagende vitringshastighet med økende pH i intervallet fra pH ~4 til ~8. I følge Gudbrandsson et al. (2014) hadde vitringshastigheten til plagioklasene i deres forsøk en klassisk U-formet trend, med økende vitring desto surere eller mer basiske forholdene var. Vitringshastigheten til noritt målt av Soldal (2015) og i vårt forsøk var lavere enn denne forventningen ved nøytral til svakt basisk pH.

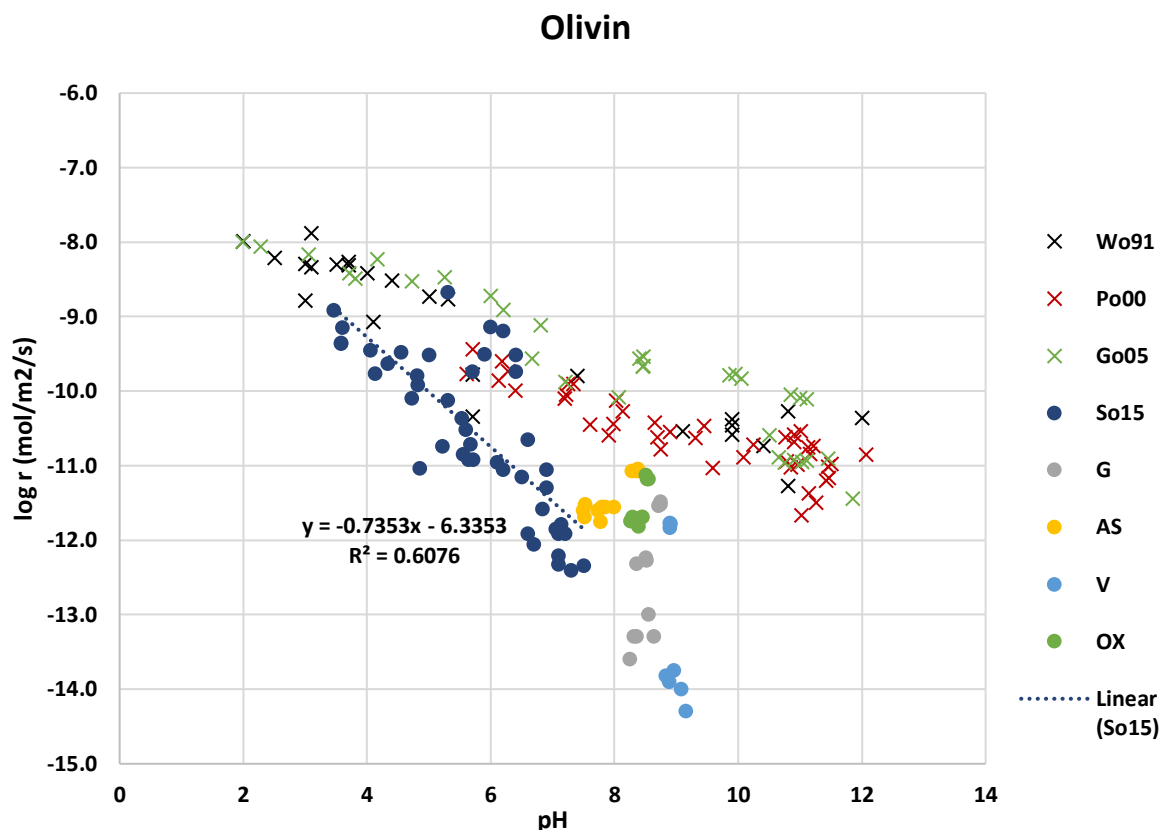
Vitringshastigheten til noritt (basert på Si) var i stor grad sammenfallende for de ulike næringsløsningene (figur 28); i liten grad påvirket av ulike former for mikrobiell metabolisme. Mulig forklaring er da at også norittens vitringshastighet er styrt av pH, slik det ser ut i figur 32, hvor vitringshastighetene fra vårt forsøk følger i forlengelsen av målingene til Soldal (2015). Dette er undersøkt nærmere ved å se på vitringshastigheten til noritt (basert på Si) i sammenheng med pH målt i dreneringsvæsken fra de tre siste målingene (figur 33). Som for Altagro ble tidligere målinger utelukket for å minimere effekten av raskere initiell vitring av kantoverflater tidlig i forsøket. Regresjonsanalysen av glukose, ammoniumsulfat og vann er ikke signifikant ( $p=0,28$ ). Resultatene viser ikke en like tydelig sammenheng mellom pH og vitringshastighet som for Altagro, men oksalsyre hadde noe høyere vitringshastighet enn de øvrige næringsløsningene.



Figur 33. Sammenhengen mellom pH og vitringshastighet for Noritt. Figuren viser data for enkeltkolonner for perioden etter 1200 timer (de 3 siste dreneringene; 3-5) plottet mot målt pH i dreneringsvæsken. Regresjonsfunksjon for hver behandling er vist i rammer med fargekode tilsvarende behandlingen. Regresjon for samlede data for kolonnen tilført glukose, ammoniumsulfat og vann er vist (svart linje, tilsvarende farge for statistisk informasjon).

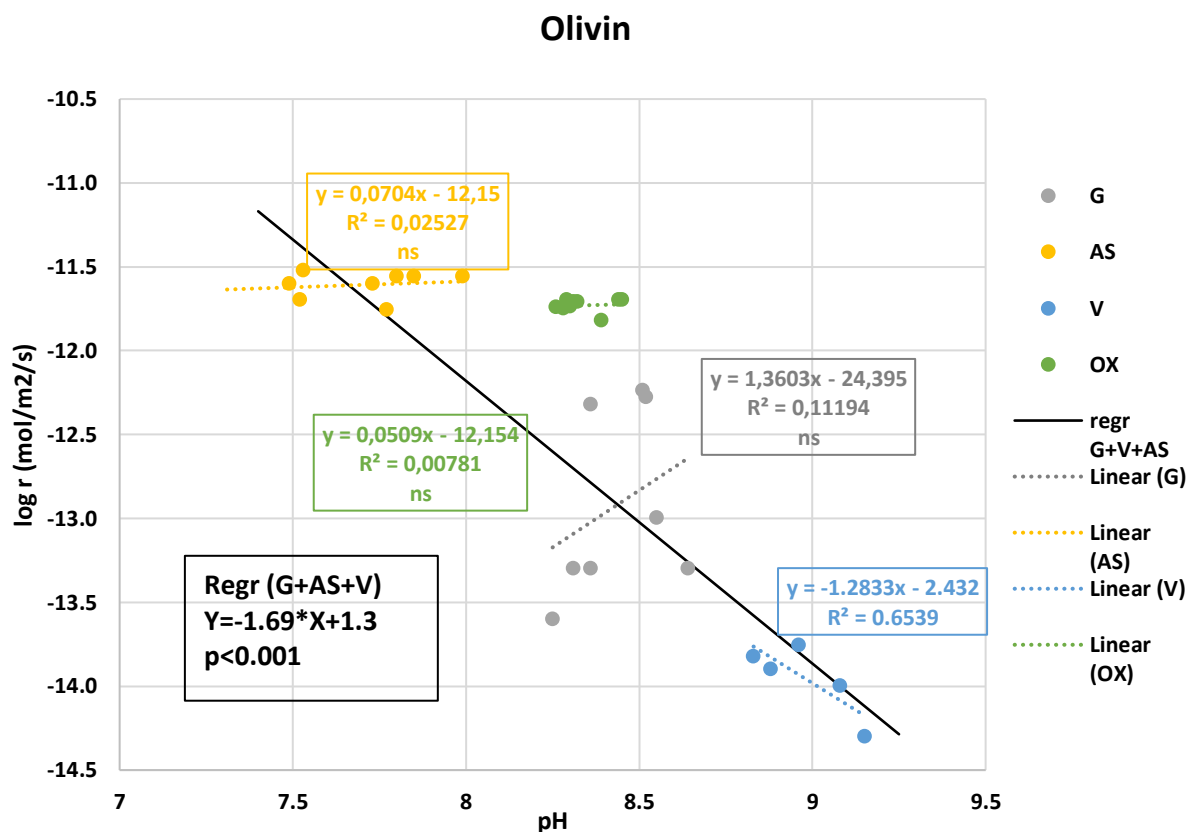
## Olivin

Vitringshastigheten til olivin-sanden er beregnet fra Mg løst i eluatene ( $\log \text{ mol Mg/m}^2/\text{s}$ ). Sammenlignet med vitringshastigheter fra litteraturen (Golubev et al. 2005; Pokrovsky & Schott 2000a; Wogelius & Walther 1991) er ratene fra våre forsøk lave (figur 34). For kolonner med ammoniumsulfat eller oksalsyre var vitringsraten i området en til to tierpotenser lavere enn i de nevnte studiene. De ser derimot ut til å ha sammenfallende eller noe høyere vitringshastighet sammenlignet med resultatene fra studien til Soldal (2015). De fleste olivin-kolonnene med vann og noen med glukose hadde vitringshastigheter som var opptil flere tierpotenser lavere enn i studiene til Golubev et al. (2005), Pokrovsky og Schott (2000a) og Wogelius og Walther (1991). Dette var også i den nedre delen av forventingen knyttet til regresjonslinjen for Soldals (2015) resultater.



Figur 34. Sammenligning av vitringshastigheter for olivin målt av Soldal (2015) (merket So15), Wogelius og Walther (1991) (merket Wo91), Pokrovsky og Schott (2000a) (merket Po00) og Golubev et al. (2005) (merket Go05), med vitringshastighetene i våre kolonner tilført glukose (merket G), ammoniumsulfat (merket AS), vann (merket V) og oksalsyre (merket OX). Egne målinger er plot av vitringshastighet for hver enkelt dreneringsperiode og individuelle kolonner, plottet mot pH i dreneringsvannet. Vitringshastigheten er basert på mengde løst Mg ( $\log \text{ mol Mg/m}^2/\text{s}$ ). I samtlige studier ble vitringen målt ved 25 °C. I forsøket til Soldal (2015) og i våre kolonner var pH uregulert og i endring som følge av reaksjoner mellom mineralene og løsningen, mens pH ble regulert i forsøkene til (Golubev et al. 2005; Pokrovsky & Schott 2000a; Wogelius & Walther 1991). Studiene vi har sammenlignet våre resultater med, undersøkte vitringen i systemer med ulike syrer. Det var bare vårt forsøk som inkluderte biologisk påvirkning (fra bakterier).

Vitringshastigheten til olivin (basert på Mg) var betydelig lavere for vann, sammenlignet med oksalsyre og ammoniumsulfat. Det kan tilsynelatende tilskrives en pH-gradient. Videre undersøkelser av sammenhengen mellom vitringshastighetene til olivin (basert på Mg) og pH støtter forklaringen (figur 35). En samlet regresjonsanalyse av målingene for glukose, ammoniumsulfat og vann viser at vitringshastigheten til olivin er pH-avhengig ( $p < 0,001$ ). De høye vitringshastighetene beregnet for oksalsyre sammenlignet med glukose kan også forklares av pH. Tilførsel av oksalsyreløsning (pH 2,3) fører til en umiddelbar vitringseffekt i kolonnene. Høy vitringshastighet av olivin ved lav pH er vist i studiene fra sammenligningen i figur 34 (Golubev et al. 2005; Wogelius & Walther 1991). Dreneringsvæskens basiske pH forklares med umiddelbar vitring (frigjøring av basekationer) og mer langsom mikrobiell mineralisering av oksalsyra i perioden mellom påfylling og drenering. pH er derfor underestimert og sannsynlig forklaring av høye vitringshastigheter for oksalsyre.



Figur 35. Sammenhengen mellom pH og vitringshastighet for olivin. Regresjonen for kolonner tilført glukose, ammoniumsulfat og vann viser at pH styrer vitringshastigheten ( $\log \text{ mol Si/m}^2/\text{s}$ ). Figuren viser data for enkeltkolonner for perioden etter 1200 timer (de 3 siste dreneringene; 3-5) plottet mot målt pH i dreneringsvannet. Regresjonsfunksjon for hver behandling er vist i rammer med fargekode tilsvarende behandlingen. Regresjon for samlede data for kolonnen tilført glukose, ammoniumsulfat og vann er vist (svart linje, tilsvarende farge for statistisk informasjon).

## Feilkilder

Forskjeller i vitringshastighet for **Altagro** og **noritt** sammenlignet med data fra litteraturen kan skyldes at vi har sammenlignet materialer sammensatt av flere mineraler med monomineralske silikater. Frigjøring av Si som mål på vitringshastigheten er en grov antagelse for silikater som ikke er monomineralske. Altagro og noritt har en geokjemisk oppbygning bestående av flere silikatmineraler med ulik vitringsmotstand, derfor bør flere grunnstoffer kombineres og vurderes opp mot Si ved bestemmelse av vitringshastigheten. Ved kjent mineralsammensetning kan mengdeforholdet av grunnstoffer i mineralene sammenlignes med dreneringsvæsken fra kolonnene. Analyser for bestemmelse av mineralene har ikke blitt gjort i vårt forsøk.

Uoverensstemmelser i sammenligningene kan også skyldes at det er benyttet forskjellige metoder i de ulike studiene; selv om vitringshastigheten til identisk sammensatte plagioklaser måles ved lik temperatur og pH, vil ulike laboratorier vanligvis komme frem til vitringshastigheter som spenner over minst en størrelsesorden (Gudbrandsson et al. 2014)

Overflatearealet brukt til beregning av vitringshastighetene ble målt for hele materialet (Altagro og noritt), og er antagelig ikke representativt for nefelin- og anortitt-mineralene. Soldal (2015) mente også at en ikke-støkiometrisk oppløsning av mineralene kunne være en årsak til underestimering av vitringen (basert på Si).

Det er flere potensielle feilkilder knyttet til den beregnede vitringshastigheten for alle materialene; **Altagro**, **noritt** og **olivin**. Grunnlaget for antagelsen om at vitringshastigheten er konstant gjennom hele perioden og at tiden mellom målingene er representativ for materialenes reaksjonshastighet er svakt. Høye vitringshastigheter i kolonner med oksalsyre, til tross for høy pH målt i dreneringsvæsken, forklares med rask vitring i en periode med lavere pH etter påfylling. Væskevolumet per gram sand var også svært lavt, slik at vitringen gradvis motvirker en eventuell forsuring. Videre vil den biologiske aktiviteten avta når substratene er brukt opp.

Til grunn for vitringshastighetene ligger også antagelser om fullstendig blanding av "gammel" og "ny" væske ved påfylling og drenering. Eventuell kationbyttekapasitet i kolonnene er heller ikke tatt med i beregningene; mengden løst Mg kan for eksempel være større enn konsentrasjonen i løsningene tilsvarende. Ved beregning av vitringshastigheten ble det benyttet



målt overflateareal for helle materialet, hvilket medfører en antagelse om at hele dette arealet er en aktiv del i reaksjonene. Ikke-støkiometrisk vitring som følge av initielle kanteffekter kan også har vært av betydning for de målte vitringshastighetene (Oelkers 2001).

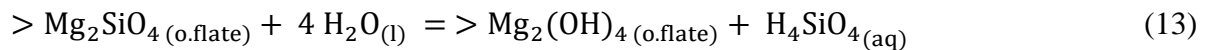
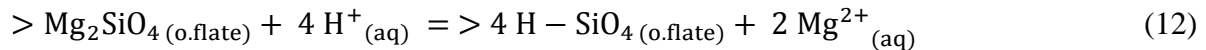
#### 4.3.2 Kvantifisering av olivin-vitring

Kvantifiseringen av olivin-vitringen, basert på forholdstall for Mg/Si, viste at forholdet mellom mengden frigjort Mg og Si var langt fra det teoretiske ( $Mg/Si = 2$ ) ved de første dreneringene. Dette kan muligens komme av at olivin-kornene i starten hadde en helt tilfeldig overflate med Mg og Si i mengdeforhold 2:1 og at bakteriene, næringsløsningene og/eller kombinasjonen av disse førte til frigjøring av Mg først. Hvis dette er tilfelle vil det etter hvert blir mer og mer Si på den reaktive overflaten, slik at forholdstallet nærmer seg det teoretiske når videre vitring av mineralet krever at mer Si må løses. En slik tilnærming av forholdstallet med tiden stemmer overens med resultatene presentert i tabell 7.

Basert på vurderinger av den geokjemiske sammensetningen til samme type olivinmateriale som i vårt forsøk kom van Noort (2017) frem til følgende sammensetningen: 95 % olivin (Fo93), 2 % kloritt og 3 % ortopyroksen. Med dette som utgangspunkt ble den teoretiske mengden Mg og Si på olivins overflate beregnet (vist i vedlegg 3). Total mengde løst Mg og Si fra olivin i våre kolonner ble sammenlignet med de teoretiske mengdene på overflaten (tabell 8). Det ble frigjort mer magnesium fra alle olivin-kolonnene, uavhengig av næringsløsningen, enn det teoretiske antallet mol Mg på overflaten av olivinen. Tilsvarende ble det ikke frigjort like mange mol Si som det teoretiske antallet i gitterstrukturen på olivin-overflaten. Dette kan tyde på at vitringen av olivinen fortsatte forbi mineraloverflaten før denne ble helt oppløst.

I en studie av Velbel (2009) ble det funnet at vitring av olivin skjedde i form av koniske etsegroper innover i mineralet. Et slikt oppløsningsmønster kan forklare at det ble løst forholdsvis mer Mg enn Si fra olivin-materialet. En annen mulig forklaring er at pH-nivået i væsken var avgjørende for hvilken form vitringen hadde. Pokrovsky og Schott (2000b) undersøkte forvitring av forsteritt ved 25 °C og pH 1-12. Studien deres viste at ved  $pH < 9$  ble Mg frigjort og det ble dannet en Si-rik overflate, som vist i ligning 12. Ved  $pH > 10$  var derimot overflaten Mg-rik, fordi det ble felt ut Si (ligning 13) (Pokrovsky & Schott 2000b). Uavhengig av løsningstype var pH målt i eluatene fra olivin-kolonnene  $< 9$  ved hver drenering

(med unntak av vann ved drenering 4; pH 9,1). Det er derfor mulig at Mg/Si-forholdet beregnet for dette forsøket kan forklares med frigjøring av Mg og dannelse av en Si-rik overflate.



Soldal (2015) fant både koniske etsegroper og Si-lag på overflaten ved undersøkelser av olivin med sveipelektronmikroskop (SEM, engelsk: Scanning Electron Microscope). Ettersom opphavsmaterialet i forsøket vårt er det samme som i studien til Soldal (2015), vil en tilsvarende undersøkelse av vårt materiale potensielt vise funn i samsvar med dette.

#### 4.3.3 Frigjøring av tungmetaller

Frigjøring av tungmetaller, bl.a. nikkel og krom, er en potensielt problematisk side ved å bruke mafiske silikatmineraler som jordforbedringsmiddel i landbruket. Det finnes i skrivende stund ikke generelle grenseverdier for tungmetaller i jordbruksjord, selv om det arbeides med en endring i EUs gjødselregelverk som skal omhandle tungmetaller i gjødsel og jordforbedringsprodukter (Gjems 2017). Tidligere Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif, nå en del av Miljødirektoratet) fikk i 2012 utarbeidet en rapport for miljøkvalitetsstandarder i vann, sediment og biota (Weideborg et al. 2012). I denne er det angitt grenseverdier for fem tilstandsklasser, og for sediment er Ni- og Cr-nivåene (mg/kg tørrstoff) gitt i tabell 9. Mengdene nikkel og krom var lavest i Altagro (tabell 10), som i følge denne klassifiseringen ikke ville gitt noen toksiske effekter. Noritt har moderat mengde Ni, hvilket kan medføre kroniske effekter ved eksponering over lang tid, mens mengdene Cr var så lave i noritt at det ikke forventes toksiske effekter. Olivin hadde høyest innhold av Ni og Cr, og førstnevnte ville ført til at et sediment med denne mengden ville blitt klassifisert som svært dårlig.

Tabell 9. Grenseverdier for miljøklassifisering av sedimenter med bakgrunn i innhold av Ni og Cr-total, modifisert fra Weideborg et al. (2012).

	I Bakgrunn	II God	III Moderat	IV Dårlig	V Svært dårlig
	Bakgrunnsnivå	Ingen toksiske effekter	Kroniske effekter ved langtids-eksponering	Akutte toksiske effekter ved korttidseksponering	Omfattende toksiske effekter
Ni (mg/kg TS)	30	42	271	533	> 533
Cr-tot (mg/kg TS)	60	660	6000	15 500	15 500 – 25 000

Tabell 10. Klassifisering av Altagro, noritt og olivin i henhold til grenseverdiene for Ni og Cr-total gitt i Weideborg et al. (2012).

	Altagro	Noritt	Olivin
Ni (ppm)	32	236	2507
Cr-tot (ppm)	100	320	2000

Innholdet av nikkell og krom i Altagro, noritt og olivin er interessant fordi det sier noe om potensialet for mengdene som kan frigis ved forvitring. ICP-MS-analysene av eluatene fra drenering 1-5 (til og med 2500 t) viste at konsentrasjonen av både Ni og Cr var lave og hovedsakelig avtagende med tiden for alle sandtypene. For både Altagro og noritt var alle Cr-verdiene lave (<0,1 mg/L) og i området for den operasjonelle deteksjonsgrensen, hvilket medfører at disse verdiene ikke kunne fastsettes med sikkerhet. Konsentrasjonen av krom i eluatene fra kolonner med olivin var lavere enn 0,1 mg/L og viste avtagende vitringshastighet for samtlige næringsløsninger i tidsperioden for målingene. Det ble frigjort mer Ni fra noritt enn olivin i løpet av forsøksperioden, selv om Ni-inneholdt er over 10 ganger så høyt i olivinmaterialet. Dette forklares med at nikkell er bundet i olivinmineralet og vitrer derfor saktere enn i noritten, hvor Ni er en del av raskt forvitrende magnetkis (Heim 2017; van Noort 2017). Dette fører til utlekking av nikkell fra avgangsmaterialet som lagres i landdeponiet til Titania AS (Skei et al. 2010). Ingen av eluatene fra olivin hadde mer enn 0,9 mg Ni/L, og bortsett fra kolonner med ammoniumsulfatløsning sank vitringshastigheten mot slutten av perioden. Blant noritt-kolonnene var nikkellkonsentrasjonen også høyest for kolonner med ammoniumsulfatløsning ( $\leq 4,0$  mg/L), sammenlignet med de andre løsningene (<1,5 mg/L). For alle disse kolonnene var vitringshastigheten synkende med tiden.

Dette viser at inndelingen i miljøkvalitetsstandarder for sedimenter ikke nødvendigvis kan brukes til å vurdere toksisiteten til silikatmaterialene i denne studien. Selv om undersøkelsen av materialenes geokjemiske sammensetning viste at olivin-sanden hadde langt høyere verdier av Ni sammenlignet med noritt-sanden, ble det målt betydelig høyere Ni-konsentrasjoner i eluatene fra sistnevnte.

## 5 Konklusjon

Hensikten med denne studien var å undersøke hvordan ulike typer mikrobiell aktivitet påvirker forvitring av Altagro, noritt og olivin. Som forventet førte bakterienes ammoniumoksidasjon og nedbrytning av glukose til forsuring og økt vitringshastighet, og tilførsel av oksalsyre hadde tilsvarende effekt, men i dette tilfellet vil mikrobiell nedbrytning (av oksalysyren) heve pH.

Mange variabler; geokjemi, vitring, nydannelse av mineraler, mikrobiell metabolisme, pH og eventuell produksjon av chelater, vanskeliggjør skillene mellom deres betydning for resultatene. Jordvæskens pH (målt i eluatene) ser likevel ut til å ha vært den enkeltstående viktigste faktoren for vitringen. Vitringshastighetene var hovedsakelig sammenfallende med trender fra en tidligere studie av de samme materialene, hvor vitringen utelukkende ble undersøkt som følge av pH (ingen biologisk faktor). Vår hypotese var at vekst av organismer på partikkeloverflaten kunne danne sure «hotspots» (i mikrokolonier), som dermed ville føre til større vitringshastighet enn forventet ut fra jordvæskens pH. Resultatene gir liten støtte for denne hypotesen.

Det er ikke tydelige tegn til at de ulike metabolismene hadde andre effekter på vitringen enn det som kan tilskrives pH. Ved å sammenholde resultatene for alle sandtypene vises det ingen konsistent forskjell i løselighet/utfelling mellom de ulike metabolismene (glukose- og oksalysyrenedbrytning versus ammoniumoksidasjon). Resultatene gir heller ikke grunnlag for å styrke hypotesen om at oksalysyrens virkning avtar med tiden på grunn av eskalerende nedbrytningshastighet (vekst av oksalysyre-nedbrytende bakterier).

Samlet sett viser undersøkelsene at det ikke er holdepunkter for å hevde at mikrobiell metabolisme i vesentlig grad påvirker vitringshastigheten til Altagro, noritt og olivin, ut over det som skyldes endringer i pH.

## 6 Videre arbeid

Forsøket er i skrivende stund ikke avsluttet. Flere undersøkelser kan være relevante for å gi en bedre forståelse av prosessene som har foregått i kolonnene. En mer nøyaktig bestemmelse av sandtypenes mineralsammensetning åpner for at mengdeforholdet i mineralene og dreneringsvæsken kan sammenlignes for flere grunnstoffer. I kombinasjon med kunnskap om de ulike mineralenes vitringsmotstand kan det gi en bedre beregning av vitringshastigheten til Altagro, noritt og olivin.

Undersøkelse av materialoverflaten med sveipelektronmikroskop kan vise spor av vitring og vitringsprodukter; for eksempel etsningsgroper, sprekker og dannelse av sekundære mineraler, samt bakterienes kolonialisering av overflatene.

En del av suspensjonen med jordbakterier ble preparert for senere analyser. Sammenligning med analyser av bakteriematerialet etter forsøket vil gi informasjon om bakteriekoloniene som har vokst fram i de ulike kolonnene.

## 7 Litteraturliste

- Alexandre, A., Meunier, J.-D., Colin, F. & Koud, J.-M. (1997). Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (3): 677-682.
- Amrhein, C. & Suarez, D. L. (1992). Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (5): 1815-1826.
- Bakken, A. K., Gautneb, H. & Myhr, K. (1996). The potential of crushed rocks and mine tailings as slow-releasing K fertilizers assessed by intensive cropping with Italian ryegrass in different soil types. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 47 (1): 41-48.
- Bakken, A. K., Gautneb, H. & Myhr, K. (1997). Plant available potassium in rocks and mine tailings with biotite, nepheline and K-feldspar as K-bearing minerals. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil and Plant Science*, 47 (3): 129-134.
- Bakken, A. K., Gautneb, H., Sveistrup, T. & Myhr, K. (2000). Crushed rocks and mine tailings applied as K fertilizers on grassland. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 56 (1): 53-57.
- Bakken, L. R. (1985). Separation and Purification of Bacteria from Soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 49 (6): 1482-1487.
- Balcaen, L., Bolea-Fernandez, E., Resano, M. & Vanhaecke, F. (2015). Inductively coupled plasma – Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra) trace elements – A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, 894: 7-19.
- Beal, S. L. (2001). Ways to Fit a PK Model with Some Data Below the Quantification Limit. *Journal of Pharmacokinetics and Pharmacodynamics*, 28 (5): 481-504.
- Beare, M. H., Neely, C. L., Coleman, D. C. & Hargrove, W. L. (1990). A substrate-induced respiration (SIR) method for measurement of fungal and bacterial biomass on plant residues. *Soil Biology and Biochemistry*, 22 (5): 585-594.
- Bennetzen, E. H., Smith, P. & Porter, J. R. (2016). Decoupling of greenhouse gas emissions from global agricultural production: 1970–2050. *Global Change Biology*, 22 (2): 763-781.
- Bock, E. & Wagner, M. (2006). Oxidation of Inorganic Nitrogen Compounds as an Energy Source. I: *The prokaryotes*, s. 457-495: Springer.
- Bonneville, S., Smits, M. M., Brown, A., Harrington, J., Leake, J. R., Brydson, R. & Benning, L. G. (2009). Plant-driven fungal weathering: Early stages of mineral alteration at the nanometer scale. *Geology*, 37 (7): 615-618.
- Bowen, N. L. (1922). The Reaction Principle in Petrogenesis. *The Journal of Geology*, 30 (3): 177-198.
- Braman, R. S. & Hendrix, S. A. (1989). Nanogram nitrite and nitrate determination in environmental and biological materials by vanadium (III) reduction with chemiluminescence detection. *Analytical Chemistry*, 61 (24): 2715-2718.
- Bremner, J. M. & Blackmer, A. M. (1978). Nitrous Oxide: Emission from Soils During Nitrification of Fertilizer Nitrogen. *Science*, 199 (4326): 295-296.
- Burford, E., Fomina, M. & Gadd, G. (2003). Fungal involvement in bioweathering and biotransformation of rocks and minerals. *Mineralogical Magazine*, 67 (6): 1127-1155.
- Carstens, H. (2006). Ingen over - ingen ved siden. *GEO*, 9 (5): 16-22.
- Charlier, B. (2005). Fennoscandian Shield—Rogaland Anorthosite Province. I: Blundell, D., Arndt, N., Cobbold, P. R. & Heinrich, C. (red.) *Geodynamics and Ore Deposit Evolution in Europe*, s. 330-331: Elsevier.

- Cole, C. V., Duxbury, J., Freney, J., Heinemeyer, O., Minami, K., Mosier, A., Paustian, K., Rosenberg, N., Sampson, N., Sauerbeck, D., et al. (1997). Global estimates of potential mitigation of greenhouse gas emissions by agriculture. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 49 (1): 221-228.
- Cooke, R. U. (1979). Laboratory simulation of salt weathering processes in arid environments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 4 (4): 347-359.
- Cox, R. D. (1980). Determination of nitrate and nitrite at the parts per billion level by chemiluminescence. *Analytical Chemistry*, 52 (2): 332-335.
- Dietzel, P. D. C. (2017). *Re: Masterinnspurt* (11.08.2017).
- Ettner, D. (2005). Samlerapport: Geokjemisk og miljømessig vurdering av avgangsmasser ved Titania A/S: GEM Consulting AS. 1-12 s.
- Firestone, M. K. & Davidson, E. A. (1989). *Microbiological Basis of NO and N2O Production and Consumption in Soil*. Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere. New York, USA: John Wiley & Sons Ltd.
- Gautneb, H. & Bakken, A. K. (1995). Crushed rocks, minerals and mine tailings as sources of potassium in agriculture. *Bulletin* (427): 119-122.
- Gautneb, H., Ihlen, P. & Boyd, R. (2009). Review of the geology and the distribution of phosphorus in the Lillebukt Alkaline Complex, and adjacent areas, Stjernøy Northern Norway. *NGU report*, 2009.060. Trondheim: Geological Survey of Norway. 42 s.
- Gjems, L. S. (2017). *Tilbakemelding på spørsmål om grenseverdier*. E-post (26.06.2017).
- Goldich, S. S. (1938). A Study in Rock-Weathering. *The Journal of Geology*, 46 (1): 17-58.
- Golubev, S. V., Pokrovsky, O. S. & Schott, J. (2005). Experimental determination of the effect of dissolved CO<sub>2</sub> on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25 C. *Chemical Geology*, 217 (3): 227-238.
- Grønlund, A. & Harstad, O. M. (2014). Klimagasser fra jordbruket. Kunnskapsstatus om utslippskilder og tiltak for å redusere utslippene. Ås: Bioforsk. 50 s.
- Gudbrandsson, S., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S. R. & Oelkers, E. H. (2014). Experimental determination of plagioclase dissolution rates as a function of its composition and pH at 22 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139: 154-172.
- Hall, K. (1986). Rock moisture content in the field and the laboratory and its relationship to mechanical weathering studies. *Earth Surface Processes and Landforms*, 11 (2): 131-142.
- Hamilton, J. P., Brantley, S. L., Pantano, C. G., Criscenti, L. J. & Kubicki, J. D. (2001). Dissolution of nepheline, jadeite and albite glasses: Toward better models for aluminosilicate dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (21): 3683-3702.
- Heim, M. (2017). *Personlig kommunikasjon*.
- Hellevang, H., Declercq, J., Kvamme, B. & Aagaard, P. (2010). The dissolution rates of dawsonite at pH 0.9 to 5 and temperatures of 22, 60 and 77 C. *Applied Geochemistry*, 25 (10): 1575-1586.
- Hillier, H. T. (2015).
- Hink, L., Nicol, G. W. & Prosser, J. I. (2016). Archaea produce lower yields of N<sub>2</sub>O than bacteria during aerobic ammonia oxidation in soil. *Environmental Microbiology*.
- Hinsinger, P., Barros, O. N. F., Benedetti, M. F., Noack, Y. & Callot, G. (2001). Plant-induced weathering of a basaltic rock: experimental evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (1): 137-152.
- Hou, X. & Jones, B. T. (2000). Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. I: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.



- Hughes, L. (2000). Biological consequences of global warming: is the signal already apparent? *Trends in Ecology & Evolution*, 15 (2): 56-61.
- IPCC. (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge.
- Jiang, Q.-Q. & Bakken, L. R. (1999). Nitrous Oxide Production and Methane Oxidation by Different Ammonia-Oxidizing Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (6): 2679-2684.
- Jongmans, A. G., van Breemen, N., Lundström, U., van Hees, P. A. W., Finlay, R. D., Srinivasan, M., Unestam, T., Giesler, R., Melkerud, P.-A. & Olsson, M. (1997). Rock-eating fungi. *Nature*, 389 (6652): 682-683.
- Khalil, K., Mary, B. & Renault, P. (2004). Nitrous oxide production by nitrification and denitrification in soil aggregates as affected by O<sub>2</sub> concentration. *Soil Biology and Biochemistry*, 36 (4): 687-699.
- Kostenko, O., Jamtveit, B., Austrheim, H., Pollok, K. & Putnis, C. (2002). The mechanism of fluid infiltration in peridotites at Almklovdalen, western Norway. *Geofluids*, 2 (3): 203-215.
- Kullerud, K. (2003). *Ilmenite deposits and their geological environment*. 9. Trondheim. 134 s.
- Lackner, K. S. (2002). Carbonate Chemistry for Sequestering Fossil Carbon. *Annual Review of Energy and the Environment*, 27 (1): 193-232.
- Lackner, K. S. (2003). A Guide to CO<sub>2</sub> Sequestration. *Science*, 300 (5626): 1677-1678.
- Landeweert, R., Hoffland, E., Finlay, R. D., Kuyper, T. W. & van Breemen, N. (2001). Linking plants to rocks: ectomycorrhizal fungi mobilize nutrients from minerals. *Trends in Ecology & Evolution*, 16 (5): 248-254.
- Lasaga, A. C., Soler, J. M., Ganor, J., Burch, T. E. & Nagy, K. L. (1994). Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (10): 2361-2386.
- Lashof, D. A. & Ahuja, D. R. (1990). Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *Nature*, 344 (6266): 529-531.
- Lindahl, V. & Bakken, L. R. (1995). Evaluation of methods for extraction of bacteria from soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 16 (2): 135-142.
- Liu, B., Mørkved, P. T., Frostegård, Å. & Bakken, L. R. (2010). Denitrification gene pools, transcription and kinetics of NO, N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> production as affected by soil pH. *FEMS microbiology ecology*, 72 (3): 407-417.
- Lutgens, F. K. & Tarbuck, E. J. (2012). *Essentials of geology*. 11 utg. New Jersey, USA: Pearson Education. 554 s.
- Manning, D. A. C. (2010). Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 30 (2): 281-294.
- Molstad, L., Dörsch, P. & Bakken, L. R. (2007). Robotized incubation system for monitoring gases (O<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) in denitrifying cultures. *Journal of Microbiological Methods*, 71 (3): 202-211.
- Mosier, A., Kroeze, C., Nevison, C., Oenema, O., Seitzinger, S. & van Cleemput, O. (1998). Closing the global N<sub>2</sub>O budget: nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle. *Nutrient cycling in Agroecosystems*, 52 (2): 225-248.
- Mørkved, P. T., Simon, N., Dörsch, P. & Bakken, L. R. (2013). *Combined N<sub>2</sub>O mitigation and CO<sub>2</sub> trapping: A step toward a carbon negative agriculture?* EGU General Assembly Conference, Vienna, Austria.
- Nagajyoti, P., Lee, K. & Sreekanth, T. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8 (3): 199-216.

- Nakamoto, T. & Wakahara, S. (2004). Development of Substrate Induced Respiration (SIR) Method Combined with Selective Inhibition for Estimating Fungal and Bacterial Biomass in Humic Andosols. *Plant Production Science*, 7 (1): 70-76.
- Oelkers, E. H. (2001). General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (21): 3703-3719.
- Parmesan, C. & Yohe, G. (2003). A globally coherent fingerprint of climate change impacts across natural systems. *Nature*, 421 (6918): 37-42.
- Peralta, J. R., Gardea-Torresdey, J. L., Tiemann, K., Gomez, E., Arteaga, S., Rascon, E. & Parsons, J. G. (2001). Uptake and Effects of Five Heavy Metals on Seed Germination and Plant Growth in Alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 66 (6): 727-734.
- Pokrovsky, O. S. & Schott, J. (2000a). Forsterite surface composition in aqueous solutions: A combined potentiometric, electrokinetic, and spectroscopic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (19): 3299-3312.
- Pokrovsky, O. S. & Schott, J. (2000b). Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25 C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (19): 3313-3325.
- Prather, M. J., Derwent, R., Ehhalt, D., Fraser, P. J., Sanhueza, E. & Zhou, X. (1995). Other trace gases and atmospheric chemistry. I: *Climate change 1994: radiative forcing of climate change an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios*, s. 73-126. Cambridge: Cambridge University Press.
- Ravishankara, A. R., Daniel, J. S. & Portmann, R. W. (2009). Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science*, 326 (5949): 123-125.
- Roberts, R. J., Corfu, F., Torsvik, T. H., Hetherington, C. J. & Ashwal, L. D. (2010). Age of alkaline rocks in the Seiland Igneous Province, Northern Norway. *Journal of the Geological Society*, 167 (1): 71-81.
- Rogers, J. R. & Bennett, P. C. (2004). Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. *Chemical Geology*, 203 (1-2): 91-108.
- Russell, J. B. & Cook, G. M. (1995). Energetics of Bacterial Growth: Balance of Anabolic and Catabolic Reactions. *Microbiological Reviews*, 59 (1): 48-62.
- Schaanning, M. T., Bjerkeng, B. & Källqvist, T. (1992). Konsekvenser av utslipp fra tørkeanlegget ved Titania A/S, 8257722006. Oslo: Norsk institutt for vannforskning (NIVA). 36 s.
- Šimek, M. & Cooper, J. E. (2002). The influence of soil pH on denitrification: progress towards the understanding of this interaction over the last 50 years. *European Journal of Soil Science*, 53 (3): 345-354.
- Skei, J., Iversen, E., Kristensen, T., Aanes, K. J., Jensen, T., Rye, H., Løkeland, M., Thornhill, M., Bøe, R., Dekko, T., et al. (2010). Bergverk og avgangsdeponering. Satus, miljøutfordringer og kunnskapsbehov. I: Skei, J. (red.). Oslo: Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif). 104 s.
- Smith, K., Ball, T., Conen, F., Dobbie, K., Massheder, J. & Rey, A. (2003). Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere: interactions of soil physical factors and biological processes. *European Journal of Soil Science*, 54 (4): 779-791.
- Soldal, J. (2015). *Silicate weathering in soils: A solution for soil pH management?* Master. Bergen, Norge: The University of Bergen. 138 s.
- Suhr, N. H. & Ingamells, C. O. (1966). Solution Technique for the Analysis of Silicates. *Analytical chemistry*, 38 (6): 730-734.

- Thomas, C. D., Cameron, A., Green, R. E., Bakkenes, M., Beaumont, L. J., Collingham, Y. C., Erasmus, B. F. N., de Siqueira, M. F., Grainger, A., Hannah, L., et al. (2004). Extinction risk from climate change. *Nature*, 427 (6970): 145-148.
- Tobiesen, A. (2003). Økotoksikologisk karakterisering av avløpsvann fra bedriftsområdet til Titania AS i Hauge i Dalane, 8257743534. Oslo: Norsk institutt for vannforskning (NIVA). 34 s.
- Tole, M. P., Lasaga, A. C., Pantano, C. & White, W. B. (1986). The kinetics of dissolution of nepheline (NaAlSiO<sub>4</sub>). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50 (3): 379-392.
- Tortora, G. J., Funke, B. R. & Case, C. L. (2010). *Microbiology: An introduction*. 10 utg. San Francisco, USA: Pearson Benjamin Cummings. 812 s.
- Tourna, M., Freitag, T. E., Nicol, G. W. & Prosser, J. I. (2008). Growth, activity and temperature responses of ammonia-oxidizing archaea and bacteria in soil microcosms. *Environmental Microbiology*, 10 (5): 1357-1364.
- van Breemen, N., Finlay, R., Lundström, U., Jongmans, A. G., Giesler, R. & Olsson, M. (2000). Mycorrhizal weathering: A true case of mineral plant nutrition? *Biogeochemistry*, 49 (1): 53-67.
- van Noort, R. (2016). *Re: Sieving and cleaning rock powders* (14.11.2016).
- van Noort, R. (2017). *Mineral compositions of the MigMin samples* (04.01.2017).
- van Schöll, L., Kuyper, T. W., Smits, M. M., Landeweert, R., Hoffland, E. & van Breemen, N. (2008). Rock-eating mycorrhizas: their role in plant nutrition and biogeochemical cycles. *Plant and Soil*, 303 (1): 35-47.
- van Straaten, P. (2006). Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 78 (4): 731-747.
- van Straaten, P. (2007). *Agrogeology: The use of rocks for crops*. Ontario, Canada: Enviroquest Ltd. & Peter van Straaten. 440 s.
- Velbel, M. A. (2009). Dissolution of olivine during natural weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (20): 6098-6113.
- Vold, O. (2006). *Steinmel i landbruk: Kvalitetskrav og godkjenningsordninger*.
- Walther, G.-R., Post, E., Convey, P., Menzel, A., Parmesan, C., Beebee, T. J. C., Fromentin, J.-M., Hoegh-Guldberg, O. & Bairlein, F. (2002). Ecological responses to recent climate change. *Nature*, 416: 389-395.
- Weideborg, M., Blytt, L. D., Stang, P., Henninge, L. B. & Vik, E. A. (2012). Utkast til Bakgrunnsdokument for utarbeidelse av miljøkvalitetsstandarder og klassifisering av miljøgifter i vann, sediment og biota (versjon 1). Oslo, Norge: Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif). 105 s.
- Welch, S. & Ullman, W. (1999). The effect of microbial glucose metabolism on bytownite feldspar dissolution rates between 5 and 35 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (19-20): 3247-3259.
- West, T. O. & McBride, A. C. (2005). The contribution of agricultural lime to carbon dioxide emissions in the United States: dissolution, transport, and net emissions. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 108 (2): 145-154.
- Weyermann, J., Lochmann, D. & Zimmer, A. (2005). A practical note on the use of cytotoxicity assays. *International journal of pharmaceuticals*, 288 (2): 369-376.
- Wogelius, R. A. & Walther, J. V. (1991). Olivine dissolution at 25 C: Effects of pH, CO<sub>2</sub>, and organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 (4): 943-954.

- Xiao, L., Lian, B., Hao, J., Liu, C. & Wang, S. (2015). Effect of carbonic anhydrase on silicate weathering and carbonate formation at present day CO<sub>2</sub> concentrations compared to primordial values. *Scientific reports*, 5 (7733): 1-10.
- Yamasaki, S. i. (2006). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Environmental Analysis. I: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*: John Wiley & Sons, Ltd.
- Yamulki, S., Harrison, R. M., Goulding, K. W. T. & Webster, C. P. (1997). N<sub>2</sub>O, NO and NO<sub>2</sub> fluxes from a grassland: Effect of soil pH. *Soil Biology and Biochemistry*, 29 (8): 1199-1208.
- Aakra, Å., Hesseløe, M. & Bakken, L. R. (2000). Surface Attachment of Ammonia-Oxidizing Bacteria in Soil. *Microbial Ecology*, 39 (3): 222-235.

## 8 Vedlegg

Vedlegg 1: Innhold av sporstoffer i Altagro, noritt og olivin.

	<b>Altagro</b>	<b>Noritt</b>	<b>Olivin</b>	<b>Enhet</b>
<b>Be</b>	<1	<1	<1	ppm
<b>Co</b>	16	66,9	112,1	ppm
<b>Cs</b>	0,5	<0,1	0,2	ppm
<b>Ga</b>	17,4	17,8	1,6	ppm
<b>Hf</b>	4,2	2,7	<0,1	ppm
<b>Nb</b>	136,3	11,2	<0,1	ppm
<b>Rb</b>	92,9	9,2	0,9	ppm
<b>Sn</b>	1	<1	<1	ppm
<b>Sr</b>	1584,5	662,7	7,1	ppm
<b>Ta</b>	6,5	0,9	<0,1	ppm
<b>Th</b>	1,8	0,5	<0,2	ppm
<b>U</b>	0,4	0,2	<0,1	ppm
<b>V</b>	129	336	<8	ppm
<b>W</b>	0,6	<0,5	<0,5	ppm
<b>Zr</b>	168,4	97,2	0,6	ppm
<b>Y</b>	21,6	7,9	<0,1	ppm
<b>La</b>	79,2	10,5	0,7	ppm
<b>Ce</b>	152,1	22,2	0,3	ppm
<b>Pr</b>	15,47	2,69	<0,02	ppm
<b>Nd</b>	53	11,5	<0,3	ppm
<b>Sm</b>	8,02	2,33	<0,05	ppm
<b>Eu</b>	2,38	1,3	<0,02	ppm
<b>Gd</b>	6,43	2,31	<0,05	ppm
<b>Tb</b>	0,9	0,32	<0,01	ppm
<b>Dy</b>	4,57	1,73	<0,05	ppm
<b>Ho</b>	0,84	0,31	<0,02	ppm
<b>Er</b>	2,22	0,76	0,05	ppm
<b>Tm</b>	0,3	0,1	<0,01	ppm
<b>Yb</b>	1,74	0,55	<0,05	ppm
<b>Lu</b>	0,25	0,08	<0,01	ppm
<b>TOT/C</b>	0,24	0,06	0,02	%
<b>TOT/S</b>	0,1	0,13	<0,02	%
<b>Mo</b>	1,5	0,7	1,2	ppm
<b>Cu</b>	13,4	92,2	6,4	ppm
<b>Pb</b>	0,5	0,6	0,3	ppm
<b>Zn</b>	41	17	28	ppm
<b>Ni</b>	23,4	205,1	2618	ppm

As < 0,5 ppm, Cd, Sb, Bi, Ag og Tl < 0,1 ppm og Hg < 0,01 ppm.

## Vedlegg 2

Oversikt over vitringshastigheter ( $\text{mol/m}^2/\text{s}$ ) og pH for de ulike silikatmaterialene og næringsløsningene. Merk at vitringshastigheten er basert på løst mengde Si for Altagro og noritt, og løst mengde Mg for olivin.

<b>Materiale</b>	<b>Løsningstype</b>	<b>pH</b>	<b>Oppløsningshastighet (<math>\text{mol/m}^2/\text{s}</math>)</b>
Altagro	Glukose	8,2	2,7E-13
Altagro	Glukose	8,2	2,7E-13
Altagro	Glukose	8,1	2,9E-13
Altagro	Glukose	7,4	1,5E-13
Altagro	Glukose	7,7	1,5E-13
Altagro	Glukose	7,7	1,4E-13
Altagro	Glukose	7,8	1,3E-13
Altagro	Glukose	7,8	1,3E-13
Altagro	Glukose	7,8	1,3E-13
Altagro	Glukose	7,9	9,4E-14
Altagro	Glukose	7,8	1,0E-13
Altagro	Glukose	7,9	1,0E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	8,0	2,3E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	8,0	2,6E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	8,1	2,3E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	7,6	2,5E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	7,5	2,3E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	7,6	2,1E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	7,6	1,7E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	7,5	1,7E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	7,6	1,6E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	7,6	1,4E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	7,6	1,4E-13
Altagro	Ammoniumsulfat	7,6	1,4E-13
Altagro	Vann	8,2	2,3E-13
Altagro	Vann	8,1	2,1E-13
Altagro	Vann	8,1	2,2E-13
Altagro	Vann	8,0	8,0E-14
Altagro	Vann	8,0	7,8E-14
Altagro	Vann	8,0	8,6E-14
Altagro	Vann	8,1	7,0E-14
Altagro	Vann	8,0	6,4E-14
Altagro	Vann	8,0	7,0E-14
Altagro	Vann	8,0	5,4E-14
Altagro	Vann	8,0	5,9E-14

<b>Materiale</b>	<b>Løsningstype</b>	<b>pH</b>	<b>Oppløsningshastighet (mol/m<sup>2</sup>/s)</b>
Altagro	Vann	8,1	5,4E-14
Altagro	OX	7,9	4,9E-13
Altagro	OX	7,7	6,5E-13
Altagro	OX	7,9	5,5E-13
Altagro	OX	8,0	3,3E-13
Altagro	OX	7,8	4,0E-13
Altagro	OX	8,0	2,9E-13
Altagro	OX	7,8	3,5E-13
Altagro	OX	7,6	3,7E-13
Altagro	OX	7,8	2,9E-13
Altagro	OX	7,9	3,2E-13
Altagro	OX	7,7	4,8E-13
Altagro	OX	7,8	2,9E-13
Noritt	Glukose	8,0	9,0E-13
Noritt	Glukose	8,1	9,0E-13
Noritt	Glukose	8,0	9,6E-13
Noritt	Glukose	7,6	3,7E-13
Noritt	Glukose	7,6	3,7E-13
Noritt	Glukose	7,7	3,4E-13
Noritt	Glukose	7,5	3,1E-13
Noritt	Glukose	7,6	3,1E-13
Noritt	Glukose	7,6	3,1E-13
Noritt	Glukose	7,6	2,0E-13
Noritt	Glukose	7,6	2,0E-13
Noritt	Glukose	7,7	2,6E-13
Noritt	Ammoniumsulfat	7,7	1,1E-12
Noritt	Ammoniumsulfat	7,8	1,1E-12
Noritt	Ammoniumsulfat	7,7	1,1E-12
Noritt	Ammoniumsulfat	7,7	4,0E-13
Noritt	Ammoniumsulfat	7,6	3,4E-13
Noritt	Ammoniumsulfat	7,6	4,0E-13
Noritt	Ammoniumsulfat	7,5	3,1E-13
Noritt	Ammoniumsulfat	7,6	4,0E-13
Noritt	Ammoniumsulfat	7,3	3,1E-13
Noritt	Ammoniumsulfat	7,6	2,3E-13
Noritt	Ammoniumsulfat	7,6	2,6E-13
Noritt	Ammoniumsulfat	7,5	2,3E-13
Noritt	Vann	8,0	9,6E-13
Noritt	Vann	8,1	9,0E-13

<b>Materiale</b>	<b>Løsningstype</b>	<b>pH</b>	<b>Oppløsningshastighet (mol/m<sup>2</sup>/s)</b>
Noritt	Vann	8,0	9,6E-13
Noritt	Vann	7,9	3,4E-13
Noritt	Vann	7,9	3,1E-13
Noritt	Vann	8,0	2,8E-13
Noritt	Vann	7,8	3,1E-13
Noritt	Vann	8,0	3,4E-13
Noritt	Vann	8,0	3,4E-13
Noritt	Vann	7,9	2,0E-13
Noritt	Vann	8,0	1,9E-13
Noritt	Vann	7,9	1,8E-13
Noritt	OX	8,0	9,0E-13
Noritt	OX	8,0	9,6E-13
Noritt	OX	8,1	1,0E-12
Noritt	OX	7,9	4,3E-13
Noritt	OX	8,0	4,0E-13
Noritt	OX	7,8	4,3E-13
Noritt	OX	7,9	4,0E-13
Noritt	OX	7,9	4,0E-13
Noritt	OX	7,9	3,7E-13
Noritt	OX	7,9	3,7E-13
Noritt	OX	8,0	3,1E-13
Noritt	OX	8,0	3,1E-13
Olivin	Glukose	8,7	3,2E-12
Olivin	Glukose	8,7	2,9E-12
Olivin	Glukose	8,7	3,0E-12
Olivin	Glukose	8,6	1,0E-13
Olivin	Glukose	8,6	5,0E-14
Olivin	Glukose	8,5	5,3E-13
Olivin	Glukose	8,5	5,8E-13
Olivin	Glukose	8,4	4,8E-13
Olivin	Glukose	8,3	2,5E-14
Olivin	Glukose	8,4	5,0E-14
Olivin	Glukose	8,3	5,0E-14
Olivin	Ammoniumsulfat	8,3	8,4E-12
Olivin	Ammoniumsulfat	8,4	8,4E-12
Olivin	Ammoniumsulfat	8,4	8,9E-12
Olivin	Ammoniumsulfat	7,5	2,0E-12
Olivin	Ammoniumsulfat	7,5	3,0E-12
Olivin	Ammoniumsulfat	7,8	1,8E-12



<b>Materiale</b>	<b>Løsningstype</b>	<b>pH</b>	<b>Oppløsningshastighet (mol/m<sup>2</sup>/s)</b>
Olivin	Ammoniumsulfat	8,0	2,8E-12
Olivin	Ammoniumsulfat	7,8	2,8E-12
Olivin	Ammoniumsulfat	7,9	2,8E-12
Olivin	Ammoniumsulfat	7,7	2,5E-12
Olivin	Ammoniumsulfat	7,3	-1,8E-12
Olivin	Ammoniumsulfat	7,5	2,5E-12
Olivin	Vann	8,9	1,4E-12
Olivin	Vann	8,9	1,7E-12
Olivin	Vann	8,9	1,6E-12
Olivin	Vann	9,1	1,0E-14
Olivin	Vann	9,2	5,0E-15
Olivin	Vann	8,9	1,3E-14
Olivin	Vann	9,0	1,8E-14
Olivin	Vann	8,8	1,5E-14
Olivin	OX	8,5	6,5E-12
Olivin	OX	8,6	6,5E-12
Olivin	OX	8,5	7,5E-12
Olivin	OX	8,4	2,0E-12
Olivin	OX	8,5	2,0E-12
Olivin	OX	8,4	1,5E-12
Olivin	OX	8,3	2,0E-12
Olivin	OX	8,3	2,0E-12
Olivin	OX	8,3	1,8E-12
Olivin	OX	8,3	2,0E-12
Olivin	OX	8,3	1,8E-12
Olivin	OX	8,3	1,8E-12

### Vedlegg 3

Kvantifisering av olivin-vitringen

Gitterstruktur: et rektangel med areal  $6,0 \text{ \AA} \times 10,3 \text{ \AA}$  har 4 Mg-atomer og 2 Si-atomer

$$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$(6,0 \times 10^{-10}) \text{ m} \cdot (10,3 \times 10^{-10}) \text{ m} = 6,18 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

Spesifikt overflateareal =  $0,1290 \text{ m}^2/\text{g}$

Prøvemasse =  $81,57 \text{ g}$

Åheim-dunitten inneholder 95 % olivin-mineraler. Olivin-massen i prøven er:

$$81,57 \text{ g} \times 95 \% = 77,49 \text{ g}$$

Mm (Mg) =  $24,305 \text{ g/mol}$

Mm (Si) =  $28,085 \text{ g/mol}$

Prøvens overflateareal:

$$0,1290 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \cdot 77,49 \text{ g} = 9,996 \text{ m}^2$$

### Magnesium

**Beregning av teoretisk antall mol Mg på overflaten av olivinsanden**

Det er 4 Mg-atomer per  $6,218 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  olivin (gitterstrukturen).

$$\frac{4 \text{ Mg atomer}}{(6,18 \times 10^{-19}) \text{ m}^2} = 6,47 \times 10^{18} \frac{\text{Mg atomer}}{\text{m}^2}$$

$$(6,47 \times 10^{18}) \frac{\text{Mg atomer}}{\text{m}^2} \cdot 9,996 \text{ m}^2 = 6,5 \times 10^{19} \text{ Mg atomer}$$

$$\frac{(6,5 \times 10^{19}) \text{ Mg atomer}}{(6,022 \times 10^{23}) \frac{\text{Mg atomer}}{\text{mol Mg}}} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol Mg}$$

Olivinen i Åheim-dunitten er en Fo93; inneholder 93 mol% forsteritt ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ).

$$(1,1 \times 10^{-4}) \text{ mol Mg} \cdot 93 \% = \underline{\underline{1,0 \times 10^{-4} \text{ mol Mg}}}$$

### Beregning av antall mol Mg i eluatene fra drenering 1-5 av olivin-kolonnene

Eluatkonsentrasjonen av Mg ble omregnet til antall mol Mg ( $n_{Mg}$ ) drenert ved bruk av følgende formel:

$$n_{Mg} = \frac{V * C_2 - \frac{1}{2} C_1}{M_{Mg}}$$

hvor V er væskevolumet i kolonnen ved drenering (0,030 L),  $C_1$  og  $C_2$  er Mg-konsentrasjonen (g/L) i eluatene ved etterfølgende dreneringer og  $M_{Mg}$  er molar masse for silisium (g/mol).

Totalt antall mol Mg sammenlagt for drenering 1-5 av olivin-kolonnene er vist i tabellen:

Næringsløsning	G	AS	V	OX
Mg-tot (mol)	$2,0 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$

### Silisium

#### Beregning av teoretisk antall mol Mg på overflaten av olivinsanden:

Det er 2 Si-atomer per  $6,18 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  olivin (gitterstrukturen).

$$\frac{2 \text{ Si atomer}}{(6,18 \times 10^{-19}) \text{ m}^2} = 3,23 \times 10^{18} \frac{\text{Si atomer}}{\text{m}^2}$$

$$(3,23 \times 10^{18}) \frac{\text{Si atomer}}{\text{m}^2} \cdot 9,996 \text{ m}^2 = 3,24 \times 10^{19} \text{ Si atomer}$$

$$\frac{(3,24 \times 10^{19}) \text{ Si atomer}}{(6,022 \times 10^{23}) \frac{\text{Si atomer}}{\text{mol Si}}} = \underline{\underline{5,7 \times 10^{-5} \text{ mol Si}}}$$

#### Beregning av antall mol Si (mol) i eluatene fra drenering 1-5 av olivin-kolonnene

Eluatkonsentrasjonen av Si ble omregnet til antall mol Si ( $n_{Si}$ ) drenert ved bruk av følgende formel (samme som for utregning av antall mol Mg):

$$n_{Si} = \frac{V * C_2 - \frac{1}{2} C_1}{M_{Si}}$$

hvor V er væskevolumet i kolonnen ved drenering (0,030 L),  $C_1$  og  $C_2$  er Si-konsentrasjonen (g/L) i eluatene ved etterfølgende dreneringer og  $M_{Si}$  er molar masse for silisium (g/mol).

Totalt antall mol Si sammenlagt for drenering 1-5 av olivin-kolonnene er vist i tabellen:

Næringsløsning	G	AS	V	OX
Si totalt (mol)	$6,7 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-5}$



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

Postboks 5003  
NO-1432 Ås  
Norway