



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Fakultet for miljøvitenskap og teknologi
Institutt for miljøvitenskap

Masteroppgave 2014
30 stp

Mobilitet av barium fra et vekstmedium tilsatt apatitt-biotitt-karbonatitt-steinmel undersøkt ved kolonneforsøk

Investigation of mobility of barium in a growth medium containing apatite-biotite-carbonatite rock powder by soil column leaching

Mari Haugene

Sammendrag

Steinmel av apatitt-biotitt-karbonatitt fra Stjernøy i Finnmark har med sitt høye innhold av kalsium, kalium, magnesium og fosfor vist potensial som gjødsel eller jordforbedringsmiddel gjennom flere feltforsøk. Et mulig problem er bergartens høye innhold av barium (Ba), som er mange ganger høyere enn gjennomsnittlige verdier for berggrunnen i Norge. Selv om barium er potensielt giftig for organismer, vet man lite om mekanismene som kontrollerer tilgjengelighet av barium i jord. Denne oppgaven undersøker påvirkningen av organisk materiale på forvitring og mobilitet av Ba fra apatitt-biotitt-karbonatitt-steinmel.

Det ble gjort et kolonneforsøk med forskjellige blandinger av et inert vekstmedium (kvarssand), steinmel, et lettløselig bariumsalt og organisk materiale i form av torv og hønsegjødsel. Hver jordblanding ble gjennomstrømmet sekvensielt, først med deionisert vann, så med kunstig kystnedbør og deretter med sitronsyre. For å kunne si noe om mobilitet og potensiell biotilgjengelighet ble det til sist bli gjort en størrelsesfraksjonering for å bestemme tilstandsformen av Ba i eluatet. Totalt ble det bestemt 32 grunnstoffer med ICP-MS, men arbeidet fokuserer i hovedsak på grunnstoffene Ba, kalium (K), magnesium (Mg), kalsium (Ca), fosfor (P) og svovel (S).

Resultatene av forsøket viste at bruk av sitronsyre som eluent ga økt mobilisering av barium fra steinmel, og at organisk materiale immobiliserte barium, også med sitronsyre som eluent. Barium i porevannet var mobilt. Størrelsesfraksjoneringen av eluatet viste at alt barium forelå på løst og derfor mobil form ($<0,45 \mu\text{m}$), noe også i fraksjonen $<0,01 \mu\text{m}$, tilsynelatende uavhengig av eluent eller tilstedeværelse av organisk materiale. Det var imidlertid ikke grunnlag for å hevde at barium er veldig mobilt fra steinmelet, ettersom kun totalt 20 -30 % av total mengde barium fra steinmelet ble vasket ut der organisk materiale var til stede, selv med sitronsyre som siste eluent.

Kalsium, kalium, magnesium og fosfor viste høye konsentrasjoner i eluatet fra kolonnene med steinmel, spesielt med sitronsyre som eluent. Dette var som forventet på grunn av steinmelets høye innhold av disse grunnstoffene.

Abstract

Apatite-biotite-carbonatite (ABC) rock powder from Stjernøy, Norway, has shown great potential as a fertilizer or soil amendment for agricultural purposes. A potential but barely investigated problem area is its elevated levels of barium (Ba), which can be up to 50 times higher than the average Ba content in Norwegian soil. In spite of the potential toxicity of soluble Ba compounds to organisms, the mechanisms controlling Ba availability in soil are not well known. The goal of this thesis was to investigate the effect of organic matter on weathering and mobility of Ba from rock powder.

Continuous flow-through experiments were conducted on various mixes of an inert growth medium (silica), ABC rock powder, a water soluble Ba salt and organic matter in the form of peat and poultry manure. The eluents were added sequentially in the order deionized water, artificial precipitation and citric acid. A final size fractionation of Ba in pore water and leachate was conducted in order to understand its behavior and fate. Each soil treatment combination was given three flow-through treatments with deionized water, artificial precipitation representative of coast sites, and organic acid, respectively. In total, 32 elements were determined using ICP-MS, but in this study the focus was mainly on the elements Ba, potassium (K), magnesium (Mg), calcium (Ca), phosphorus (P) and sulfur (S).

The experiments showed that use of citric acid as eluent resulted in larger mobilization of Ba from rock powder, and that organic matter seemed to have an immobilizing effect on Ba, also with citric acid as eluent. The size fractionation showed that all Ba measured in the leachate was in soluble form, meaning of a diameter smaller than 0,45 μm . Some was also shown to be in the size fraction $<0,01 \mu\text{m}$. This speciation seemed to be independent of eluent or the presence of organic material. However, it could not be said that barium was very mobile from the rock powder, as only 20-30 % of the total amount of barium added as rock powder was leached where organic material was present in the column, even with citric acid as the final eluent.

Calcium, potassium, magnesium and phosphorus showed high concentrations in the eluate of columns containing rock powder, especially with citric acid as eluent. This was expected due to the high content of these elements in the rock powder.

Forord

Denne oppgaven inngår i et toårig masterstudium i Miljø og naturressurser, studieretning Miljøgifter og økotoksikologi. Graden ble påbegynt ved Institutt for plante- og miljøvitenskap (IPM) på Universitetet for miljø- og biovitenskap (UMB), og avsluttes nå ved Institutt for miljøvitenskap (IMV) på Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU).

Jeg vil gjerne takke førsteamanuensis Elin Gjengedal, professor Tore Krogstad og stipendiat Mona Bakke ved IMV for god veiledning. Alle statistiske beregninger med programvaren R ble utført av Mona Bakke. Tusen takk også til Solfrid Lohne og Karl-Andreas Jensen, som stod for analysen med ICP-MS, og til alle de ansatte på laboratoriene i første og andre etasje av jordfagsbygningen som tok seg tid til å svare på spørsmålene mine.

Mari Haugene

Ås, 17. mars 2014

Innholdsfortegnelse

Sammendrag

Abstract

Forord

1. Innledning.....	3
2. Bakgrunn	9
2.1 Stjernøya.....	9
2.1.1 Beliggenhet og geologi.....	9
2.1.2 Kjemisk sammensetning av karbonatitten.....	11
2.2 Barium	14
2.2.1 Barium i miljøet	15
2.2.2 Opptak av barium i organismer	16
2.2.3 Toksisitet av barium i organismer	18
2.3 Kolonneforsøk	20
2.3.1 Valg av metode.....	20
2.3.2 Forsøksdesign.....	21
2.4 Størrelsesfraksjonering.....	24
2.5 Massespektrometri med induktivt koblet plasma (ICP-MS).....	27
3. Materiale og metoder	28
3.1 Kolonneforsøk	28
3.1.1 Tillaging av jordblandingene	28
3.1.2 Tillaging av eluenter.....	29
3.1.3 Oppsett	31
3.1.4 Gjennomføring av kolonneforsøket	34
3.2 Størrelsesfraksjonering.....	36
3.3 Forbehandling av prøver før analyse med ICP-MS	37

3.4 Statistikk.....	38
3.4.1 Behandling av rådata.....	38
3.4.2 Faktoranalyse	42
4. Resultater og diskusjon	43
4.1 Kolonneforsøket	43
4.2 Størrelsesfraksjoneringen	53
4.3 Kvalitet på forsøksdesign	59
4.4 Diskusjon av hypoteser	60
5. Konklusjon	64
6. Litteratur.....	65
Vedlegg A.	68
Vedlegg B.....	69
Vedlegg C.....	71
Vedlegg D.	72
Vedlegg E.....	75
Vedlegg F.	76
Vedlegg G.	77
Vedlegg H.	80

1. Innledning

Steinmel, av Heim (2001) definert som ”finknust mineral- og bergartsmateriale”, har potensial som et supplement eller alternativ til kunstgjødsel. Lettløselig kunstgjødsel er en viktig kilde til kalium (K) i norsk landbruk i dag. Det ble i sesongen 2012/2013 omsatt 33 000 tonn kalium i form av kunstgjødsel, kun til anvendelse i landbruket (Mattilsynet 2014). Allerede for 90 år siden skrev Goldschmidt og Johnson (1922) at Norges lager av glimmerholdige bergarter fremsto som en nesten uuttømmelig kilde til lett plantetilgjengelig kalium.

Bruk av steinmel fremfor lettløselig kunstgjødsel kan ha både miljømessige og økonomiske fordeler. Miljømessige, ettersom næringsstoffer frigis sakte over flere år, noe som gjør at lite går tapt ved avrenning, og økonomiske ettersom det er billig å produsere, og lokale ressurser ofte kan brukes (van Straaten 2006). Weerasuriya et al. (1993) skriver at ettersom tradisjonell NKP-gjødsel ikke inneholder mange av mikronæringsstoffene som er viktig for plantevekst, kan langsiktig bruk av slik gjødsel føre til at de naturlige reservene av mikronæringsstoffer tømmes, spesielt på intensivt dyrkede jordbruksarealer i områder med sterkt forvitret jordsmonn. Weerasuriya og medforfattere skriver videre at et av hovedargumentene for å benytte steinmel i stedet for kunstgjødsel, er at det i tillegg til å forsyne plantene med makronæringsstoffer, som for eksempel K, samtidig kan tilføre viktige mikronæringsstoffer, alt over en lengre tidsperiode. I tillegg til å tilføre jorda flere makro- og mikronæringsstoffer, kan steinmel også kan ha en kalkvirkning (van Straaten 2006). Jakobsen (1993) skriver at overgjødsling med lett plantetilgjengelig K kan motvirke plantenes opptak av makronæringsstoffene magnesium (Mg) og kalsium (Ca).

Steinmel er også tillat brukt i økologisk landbruk i Norge, forutsatt at vekstskifte, bruk av belgvekster og tilførsel av økologisk husdyrgjødsel og annet økologisk organisk materiale ikke kan dekke næringsbehovet til plantene (Mattilsynet 2012). I forbindelse med regjeringens mål om at 15 % av landbruksproduksjonen skal være økologisk innen utgangen av 2020, er det i dag en fornyet interesse rundt økologisk drift (Bye et al. 2011). Det kan altså virke som om steinmel igjen er aktuelt.

Bruk av steinmel i norsk landbruk har lenge vært et tema for forskning. De første norske vekstforsøkene med ulike steinmel som K-kilder ble gjennomført i løpet av 1920- og 1930-årene, som beskrevet av Cranner (1922), Solberg (1928) og Retvedt (1938). De to sistnevnte, som omtaler resultatene fra flerårige markforsøk i regi av Norges Landbrukshøiskole på forskjellige felt rundt omkring i landet, er kanskje av størst interesse. Resultatene fra disse

forsøkene viste at kalifeltspat og muskovitt hadde liten gjødslingseffekt for plantene, mens avlinger fra felt gjødslet med biotitt- eller flogopittmel i noen tilfeller kunne måle seg med avlinger fra felt gjødslet med lettløselig kaliumsalt (KCl). Det ble også observert at gjødslingseffekten av steinmel varte over lengre tid enn effekten man fikk fra KCl, men med en viss treghet i oppstarten. Retvedt (1938) skriver at ”i forhold til [KCl] virker mineralene langsommere, men viser vesentlig større og varigere eftervirkning”. Kornstørrelse hadde mye å si for dette, med tregere, mer langvarig virkning for grovere steinmel. I tillegg ble det funnet at virkningen av steinmel var størst i sure jordsmonn som myrjord, og minst i leirjord. Solberg (1928) mente at dette kom av at myrjorden hadde større evne til å løse ut K fra steinmelet. I sin håndbok for økologisk landbruk skriver NORSØK (2003) at leirjorda i Norge er veldig næringsrik, og at det derfor ofte er vanskelig å måle en effekt av steinmel på slike jordsmonn. Myrjord, morenejord og sandjord, derimot, er alle næringsfattige.

Videre felt- og laboratorieforsøk utført fra 1950-tallet til 1990-tallet bekrefter de observerte trendene om K-virkningen av de ulike mineralene, der næringsstoffer lettere blir frigjort fra mørke mineraler enn fra lyse (Heim 2001).

I et pottforsøk utført av Bakken et al. (1997) ble K-gjødslingseffekten av flere steinmel, deriblant apatitt-biotitt-karbonatitt fra Stjernøya i Finnmark, sammenliknet med effekten av KCl over tre vekstperioder i løpet av ca. 6 måneder, hvor K bare ble tilsatt vekstmediet i begynnelsen av første periode. Kaliuminnholdet i plantene ble så målt etter hver høsting. Kaliumklorid ga høyest K-innhold i plantene etter første periode, men i andre periode ble det funnet at pottene med apatitt-biotitt-karbonatitt ga likt K-innhold som pottene med KCl. I løpet av tredje periode var det mer K i plantene som fikk karbonatitt enn i plantene som fikk KCl. Over 70 % av K fra KCl ble brukt opp i løpet av første periode av forsøket, men bare 50 % av totalt målt K i karbonatitten (ekstrahert med 7 M HNO₃) brukt opp i løpet av hele perioden. Disse resultatene føyer seg inn i rekken av forsøk som viser treghet i K-virkningen til steinmel, og forsøket til Bakken et al. (1997) er antakelig for kortvarig til at man kan se den fulle virkningen.

I sammendrag har forsøkene som har blitt gjort så langt vist at kalifeltspat nesten er uten virkning som K-kilde under norske klimaforhold, og at nefelin- eller biotittholdige bergarter, helst med karbonat, har best effekt (Heim 2001).

Et potensielt problem med bruk av steinmel i stor skala er at det på grunn av relativt lavt innhold av plantetilgjengelige næringsstoffer må tilføres i store mengder for å oppnå ønsket

effekt (Heim 2001). Dette påvirker blant annet kostnader ved transport og spredning, men er også viktig i forhold til aktuelle bergarters innhold av potensielt skadelige grunnstoffer, og oppbygging av høye konsentrasjoner av disse i jorda (Heim 2001).

Denne oppgaven skal dreie seg om steinmelet av apatitt-biotitt-karbonatitt fra Stjernøya, som inneholder mye kalsium (Ca), kalium (K), svovel (S), fosfor (P) og magnesium (Mg), og har stort potensial som gjødsel eller jordforbedringsmiddel. Geokjemisk kan steinmelet klassifiseres som et kalkprodukt med næringsstoffene K, Mg og Ca (Heim et al. 2011).

Bergarten inneholder imidlertid også mye barium (Ba), med verdier opp mot 15 000 mg/kg, som er mange ganger høyere enn den gjennomsnittlige norske verdien på 600 mg/kg (Heim et al. 2011). Dette kan potensielt sett være et problem for anvendelse av steinmelet i landbrukssammenheng, ettersom biotilgjengelig barium er skadelig for organismer (Nordberg et al. 2007).

For bruk av steinmel i økologisk drift har Debio, det norske kontrollorganet for økologisk landbruksproduksjon, fastsatt grenseverdier for hvor mye som kan tilføres av flere grunnstoffer, deriblant nikkel (Ni), sink (Zn) og kobber (Cu) (NORSØK 2003). Disse grenseverdiene kan sees i vedlegg A. Det er ikke satt noen grenseverdier for Ba i steinmel til økologisk bruk. Canada har en grenseverdi på 750 mg Ba per kg jord for jordbruksarealer (CCME 2013), men det har ikke lyktes forfatteren av denne oppgaven å finne noen grenseverdier for Ba i matjord eller i næringsmidler i Norge eller Europa.

Selv om man vet at biotilgjengelig Ba kan være skadelig, er denne biotilgjengeligheten helt avhengig av spesiering, det vil si kjemisk tilstandsform. Det er i følge Nordberg et al. (2007) først og fremst Ba i form av det vannløselige Ba^{2+} -ionet som tas lett opp i organismer, så man kan altså ikke gå ut fra totale konsentrasjoner i jordvann når biotilgjengelighet skal estimeres. Per i dag vet man lite om spesiering av Ba i jord og om hvilke faktorer som er med på å styre opptak i planter (Heim et al. 2011).

Det ble sommeren 2009 gjennomført en feltstudie på Stjernøya, hvor Ba-opptaket i naturlig vegetasjon ble undersøkt i områder med berggrunn av hornblende-pyrokseinit og to ulike karbonatitter, inkludert området med apatitt-biotitt-karbonatitt som fremstår som mest aktuelt for produksjon av steinmel (Heim et al. 2011; Hillersøy 2010). Resultatene fra undersøkelsen viste at arter i grasfamilien (*Poaceae*) hadde lavest innhold av Ba av alle de undersøkte plantene, med verdier rundt 20 mg/kg tørket plantemateriale for fjelltimotei (*Phleum alpinum*). Fuglevikke (*Vicia cracca*), den eneste representanten for erteblomstfamilien (*Fabaceae*) i

undersøkelsen, var den arten som hadde høyest innhold av Ba, med verdier opp mot 900 mg/kg. Det ble jevnt over funnet høyere verdier av Ba i plantene på Stjernøya enn verdiene for samsvarende arter funnet i litteraturen (Hillersøy 2010). I følge Kabata-Pendias (2011) ligger gjennomsnittlig Ba-innhold i de fleste planter på mellom 2-13 mg/kg. Et viktig spørsmål som bør stilles i forbindelse med disse resultatene er om det høye Ba-innholdet i fuglevikke er spesielt for denne arten, eller om nitrogenfikserende planter i erteblomstfamilien generelt har potensial for spesielt høyt opptak av Ba. Dette er relevant blant annet fordi bruk av nitrogenfikserende belgvekster er en sentral del av økologisk landbruk (Mattilsynet 2012).

Robinson et al. (1950) undersøkte opptak av Ba i planter voksende på jord med forskjellig Ba-innhold. Det ble, i samsvar med resultatene til Hillersøy, funnet at Ba-innholdet i planter som vokser i Ba-rik jord generelt sett er høyere enn for planter som vokser i jord med ”normalt” Ba-innhold. Robinson et al. (1950) presiserer at det er mengden lett utbyttbar Ba som ser ut til å være viktig for planteopptak, ikke den totale konsentrasjonen i jorda. Hillersøy (2010) fant imidlertid ved multippel lineær regresjon at konsentrasjonene av salpetersyreløselig Ba i jorda på de forskjellige prøvetakingsstedene ikke var med på å forklare variasjoner i Ba-innhold i plantene, men at det i tillegg til planteart var Ca-konsentrasjon i plantene som var den viktigste forklaringsvariabelen. Unntaket var fuglevikke, hvor konsentrasjon av Ba i jorda i tillegg til Ca-konsentrasjon i planten viste seg å være de viktigste variablene for å forklare plantens opptak av Ba.

Robinson et al. (1950) fant videre at lusern (*Medicago sativa*) og soyabønne (*Glycine max*), begge medlemmer av erteblomstfamilien og begge vanlige fôrplanter, kunne inneholde opp mot henholdsvis 1400 og 1220 mg/kg bariumoksid (BaO) når dyrket på jord med høye mengder utbyttbar Ba. Ekstraksjonsmiddel for å finne utbyttbar mengde Ba fra jorda var en 1 N ammoniumacetat-løsning ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) med en pH på 7. Lusern og soyabønne blir i tillegg til flere andre planter betegnet som Ba-akkumulatorer. Hvete (*Triticum aestivum*), et medlem av grasfamilien, inneholdt derimot meget lave konsentrasjoner av Ba, selv når den ble dyrket på jord med mye utbyttbar Ba.

Hillersøy-studien konkluderer med at det er usannsynlig at de høye Ba-konsentrasjonene i steinmel fra apatitt-biotitt-karbonatitt-forekomstene på Stjernøya vil skape problemer dersom brukt i forbindelse med gras, men det blir likevel anbefalt videre planteforsøk for å undersøke Ba-opptak i nitrogenfikserende planter i erteblomstfamilien før steinmelet eventuelt tas i bruk som gjødsel. Disse konklusjonene ser ut til å underbygges av Robinson et al. (1950).

For å kunne fortsette utredningen av apatitt-biotitt-karbonatitt som mulig gjødsel eller jordforbedringsmiddel for landbruk, er det nødvendig med mer kunnskap om mobilitet, biotilgjengelighet og planteopptak av Ba fra steinmelet. Det pågår for tiden et prosjekt¹ der målet er å skaffe mer kunnskap om dette gjennom vekstforsøk med flere ulike plantearter på naturlig Ba-rike vekstmedium. Dette skal gjøres blant annet ved å estimere påvirkningen av organisk materiale og leirinnhold i vekstmediet på mobilitet og biotilgjengelighet av Ba. Bruk av naturlig Ba-rike vekstmedium forventes å gi et mer realistisk bilde av planteopptak enn for eksempel tilsetning av Ba i form av lettløselige salter, som ikke vil være sammenliknbart med forhold i felt og dermed ikke gi et realistisk bilde av mobilitet og potensiell biotilgjengelighet. Det er godt dokumentert at metaller som har blitt tilsatt som salt viser mye større biotilgjengelighet i jord enn metaller tilsatt via slam og liknende materialer (Basta et al. 2005). På sikt kan prosjektet være til hjelp for å bestemme om det i jord til landbruksformål skal settes en grenseverdi for Ba.

Denne oppgaven skal hovedsakelig dreie seg om påvirkningen av organisk materiale på mobiliteten av Ba. Kabata-Pendias (2011) skriver at det er funnet store variasjoner i Ba-konsentrasjonene i jordvann avhengig av jordtype. I sandjord har det blitt målt konsentrasjoner på opp til 307 µg/L, mens det i jord med mer silt, leire og organisk materiale har blitt målt verdier ned mot 43 µg/L. Sporstoffer kan adsorberes og slik immobiliseres av naturlig organisk materiale i jord eller tilsetning av slam (Basta et al. 2005). Denne adsorpsjonen øker med økende pH ettersom funksjonelle grupper i det organiske materialet dissosierer. NORSØK (2003) skriver at tilsetning av steinmel til husdyrgjødsel eller annet organisk materiale vil øke forvitringen av steinmelet, samtidig som det vil øke omsetningshastigheten av det organiske materialet.

På grunnlag av dette er det formulert to hypoteser:

Hypotese 1: Organisk materiale vil gi økt forvitring av Ba fra steinmel.

Hypotese 2: Andelen Ba i mobil form vil være større når organisk materiale er til stede.

Også av interesse er samspillet mellom Ba, sulfater, karbonater og pH. Kabata-Pendias (2011) skriver at Ba ved forvitring er lite mobilt i jord, fordi det lett kan felles ut med sulfater og

¹ Prosjektet, som forventes å være ferdig i 2017, har tittelen "Stjernøyminerale for landbruk: Kan barium være et problem?". Prosjektleder er Elin Gjengedal, førsteamanuensis ved Institutt for miljøvitenskap, Norges miljø- og biovitenskapelige universitet. Mona Bakke ved samme institutt er stipendiat på prosjektet.

karbonater eller adsorberes til leir, oksider og hydroksider, og at potensiell giftighet av Ba i forhold til planter kan reduseres ved å tilsette kalsium-, magnesium- eller svovelsalter til vekstmediet. Det foreslås at grunnen til dette kan være antagonistiske effekter mellom grunnstoffene, eller simpelthen at det dannes lite løselige utfellinger. Videre blir det også skrevet at selv om Ba lett adsorberes i jorda, vil det fremdeles være relativt mobilt, spesielt i sure jordsmonn. Coscione & Berton (2009) gjorde forsøk som indikerte at planteopptak av Ba kan forekomme selv om de kjemiske forholdene ligger til rette for utfelling av Ba med sulfat.

For å undersøke mulige samspill mellom sulfat og Ba i forskjellige vekstmedier og en eventuell påvirkning av pH på spesiering av Ba, ble det formulert ytterligere to hypoteser:

Hypotese 3: Mobilitet av Ba vil øke med synkende pH.

Hypotese 4: Tilstedeværelse av sulfat vil gjøre Ba mindre mobilt.

For å forsøke å besvare disse hypotesene vil det bli gjort kolonneforsøk med forskjellige blandinger av kvartssand, steinmel, bariumklorid og organisk materiale. Hver jordblanding vil bli gjennomstrømmet tre ganger, først med deionisert vann, så med kunstig kystnedbør og deretter med sitronsyre. For å kunne si noe om mobilitet og potensiell biotilgjengelighet vil det til sist bli gjort en størrelsesfraksjonering for å bestemme tilstandsformen av Ba i eluatet. Analyser vil bli utført med ICP-MS, og til sist vil resultatene bli undersøkt statistisk.

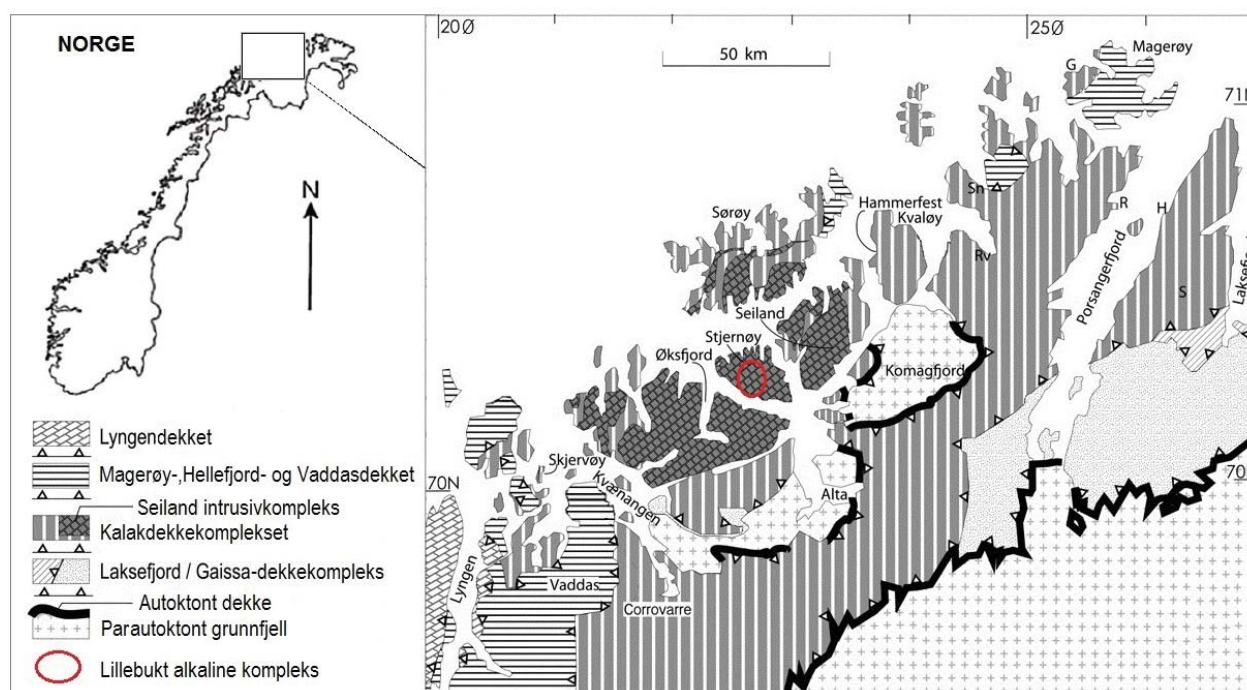
Resultatene fra denne oppgaven vil forhåpentligvis være nyttige for planlegging av videre vekstforsøk.

2. Bakgrunn

2.1 Stjernøya

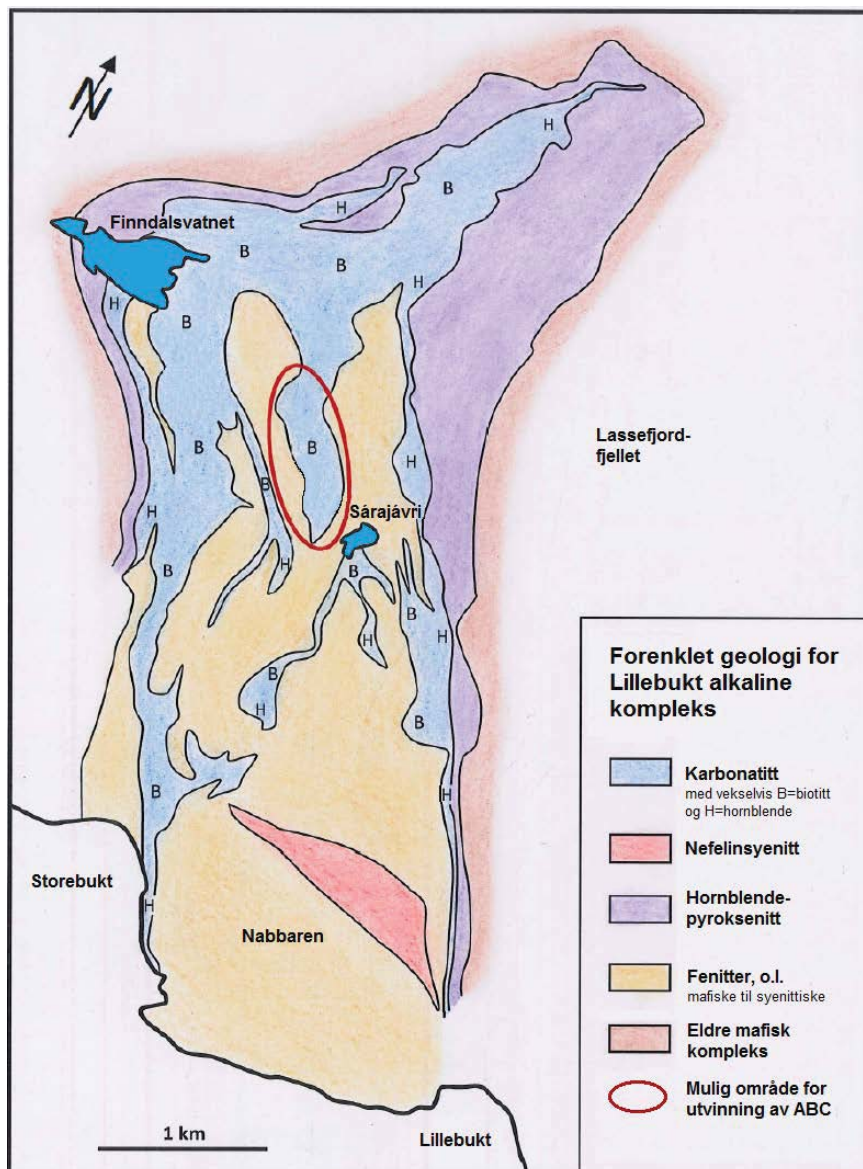
2.1.1 Beliggenhet og geologi

Stjernøya ligger i Finnmark, i den nordre delen av de skandinaviske kaledonidene. Geologisk er Stjernøya en del av Seiland intrusivkompleks, som består av mafiske til ultramafiske bergarter. Komplekset ble dannet i neoproterozoikum, for om lag 570-520 millioner år siden, og er en del av Kalakdekkekomplekset. I figur 1 kan man se viktigste geologiske enhetene i området rundt Stjernøya (Corfu et al. 2007).



Figur 1. Figuren viser et kart over de viktigste geologiske enhetene i området rundt Stjernøy. Omtrentlig beliggenhet for Lillebukt alkaline kompleks er også tatt med. Kartet er tilpasset fra Corfu et al. (2007). Norske navn er hentet fra NGU (2014).

Apatitt-biotitt-karbonatitt-forkomsten som er aktuell for produksjon av steinmel er en del av Lillebukt alkaline kompleks, som strekker seg over 13 km² på Stjernøya. I tillegg til karbonatitt består komplekset av nefelinsyenitt, mafiske til syenittiske fenitter og hornblendepyroksenitt (Heim et al. 2011). Figur 2 viser utbredelsen av de forskjellige bergartene i komplekset, med fenitt i sør og karbonatitt i nord, omgitt av nefelinsyenitt. Mulig område for utvinning av apatitt-biotitt-karbonatitt er markert i rødt.



Figur 2. Figuren viser en forenklet oversikt over geologien i Lillebukt alkaline kompleks. Området som vurderes for utvinning av apatitt-biotitt-karbonatitt er markert med rødt. Figuren er tilpasset fra Strand (1981), med tilføyelser fra Heim et al. (2011).

Karbonatitten består av om lag 40 vektprosent kalsitt, og veksler mellom henholdsvis biotitt og hornblende som dominerende silikatmineral. Som man kan se i figur 2 befinner biotitt-karbonatitten seg i midten av området, med hornblende-karbonatitt grensende til hornblende-pyrokсенitten. Karbonatitten har et båndet utseende med vekselvis mørke og lyse bånd (figur 3), hvor de lyse båndene er dominert av kalsitt, og de mørke båndene er dominert av enten biotitt eller hornblende. De lyse båndene spesielt inneholder stedvis også mye apatitt, opp mot 15 vektprosent. Andre mineraler som har blitt observert er nefelin, alkalifeltspat, jern- og titanoksider, titanitt og sulfider. Karbonatitten er grovkornet til veldig grovkornet, særlig biotittkornene (Heim et al. 2011).



Figur 3. A) Bånding i karbonatitten på Stjernøya (foto av Michael Heim). B) Nærbilde av karbonatitten, med hovedmineraler markert (Gautneb 2009).

Jordsmonnet i området er regolitt, stort sett dominert av biotitt, som har blitt dannet ved kjemisk og mekanisk forvitring av stedegent materiale (Heim et al. 2011; Hillersøy 2010).

2.1.2 Kjemisk sammensetning av karbonatitten

Tabell 1 viser gjennomsnittlig kjemisk sammensetning av 64 steinprøver fra karbonatitten i området aktuelt for utvinning av steinmel. Analysene ble gjort med røntgenfluorescensspektrometri (XRF).

Ut fra tallene i tabell 1 har det blitt beregnet en vektprosentfordeling av mineraler i karbonatitten, hvor man kom fram til at kalsitt utgjør 42 vektprosent, biotitt 30 vektprosent, og apatitt 7,5 vektprosent (Heim et al. 2011).

Tabell 1. Gjennomsnittlig kjemisk sammensetning med tilhørende standardavvik av 64 steinprøver fra området på Stjernøya som er aktuelt for utvinning av steinmel. Del a) viser de viktigste grunnstoffene bestemt som oksider, og del b) viser grunnstoffer som vanligvis finnes i spormengder i berggrunnen, det vil si under 1000 mg/kg (Kabata-Pendias 2011). Tallene i tabellen er sammenstilt i Heim (2011), fra Strand (1981) og Gautneb (2009).

a)	Viktigste grunnstoff	Vektprosent	b)	Sporstoff	mg/kg
	CaO	27 ± 7,8		Sr	4200 ± 960
	SiO ₂	19 ± 6,4		Ba	3000 ± 1600
	Fe ₂ O ₃	14 ± 4,9		Ce	500 ± 120
	Al ₂ O ₃	7 ± 2,2		La	250 ± 61
	MgO	3,5 ± 0,97		Nd	220 ± 51
	K ₂ O	3,1 ± 0,87		Zn	150 ± 42
	P ₂ O ₅	3 ± 1,3		Co	30 ± 9,3
	TiO ₂	2,5 ± 0,88		U	13 ± 3,3
	Na ₂ O	1,1 ± 0,96		Th	12 ± 3
	MnO	0,28 ± 0,07		Cu	10 ± 9,3
	<i>Glødetap</i>	18 ± 6,5		Mo	1,6 ± 0,44
	<i>Sum</i>	98,5			
	S	0,07 ± 0,05			
	CO ₂	18 ± 6,3			

Karbonatitten har forhøyede nivåer av Ba, strontium (Sr) og de sjeldne jordartsgrunnstoffene, spesielt lantan (La), cerium (Ce) og neodym (Nd). Til sammenlikning med tallene i tabell 1 er gjennomsnittlig innhold i jordskorpen 260-370 mg/kg for Sr, 400 mg/kg for Ba, og 30, 60 og 28 mg/kg for La, Ce og Nd (Kabata-Pendias 2011). Strontium erstatter opp mot 2 % av Ca i kalsitten og noe i apatitten, mens Ba erstatter opp mot 10 % av K i biotitten (Heim et al. 2011).

Innhold av Ba i steinmel av karbonatitten ble bestemt ved NGU i Trondheim i 2007. Total mengde i finfraksjonen i steinmelet (< 1,7 mm i diameter) bestemt med XRF var 2230 mg per kg steinmel. Biotitten var underrepresentert i denne fraksjonen, ettersom den er meget grovkornet. Det ble også gjort en syreoppslutning av finfraksjonen av steinmelet i 1 M HNO₃, noe som ga 1320 mg Ba per kg steinmel. En syreoppslutning med 7 M HNO₃ ga 1780 mg/kg. Norsk standard NS 4770 ble fulgt for syreoppslutningen (Heim 2007).

Tabell 2 viser gjennomsnittlig innhold i berggrunnen, jorda og vegetasjonen av de viktigste plantenæringsstoffene i tillegg til Sr og Ba for det aktuelle området. Planteartene som er valgt i tabellen representerer grupperingene som ble funnet i Sr- og Ba-konsentrasjoner i plantene

fra feltstudien til Hillersøy (2010), med lave verdier i gressarter, høyere i urter, og aller høyest i fuglevikke, som var å betrakte som en uteligger i forhold til de andre artene. For jordprøvene dreier det seg om total mengde i tillegg til mengde som kunne ekstraheres med AL-metoden. Denne metoden går ut på at man bruker en blanding av 0,1 M ammoniumlaktat og 0,4 M eddiksyre som ekstraksjonsmiddel for å estimere mengden plantetilgjengelige næringsstoffer i jord. Blandingen har en pH på 3,75 (Krogstad 2009). Berggrunnsprøvene ble analysert med XRF, og jord- og planteprøver ble analysert med ICP-MS og ICP-OES etter dekomponering med HNO₃ i UltraClave (260 °C). For fuglevikke og engsoleie (*Ranunculus acris*) ble konsentrasjonene målt i bladene, og for fjelltimotei ble de målt for hele den overjordiske delen av planten.

Tabell 2. Gjennomsnittlig innhold av de viktigste plantenæringsstoffene i tillegg til Sr og Ba i berggrunn, jord og vegetasjon i området aktuelt for utvinning av steinmel. Alle tall er oppgitt i mg/kg. For plantematerialet er det mg/kg tørrvekt. Tallene ble sammenfattet i Heim (2011) fra Strand (1981), Gautneb (2009) og Hillersøy (2010).

Materiale	Antall analyser	K	Mg	Ca	Sr	Ba	P ¹
Berggrunn	7	23 500	17 500	215 000	4200	3200	12 000
Jord (totalt)	6	16 500	21 000	60 500	1100	1500	1900
Jord (AL-ekstrakt)	8	45	165	3350	-	-	1
Fuglevikke	2	15 000	4200	47 000	1000	920	2500
Engsoleie	2	28 000	2000	24 000	540	220	1600
Fjelltimotei	2	12 000	690	1300	31	28	1600

1. Ekstraksjonen med AL gir ortofosfat-verdier (PO₄-P).

Tabell 3 viser et klassifiseringssystem publisert i Krogstad (1992), referert til i Hillersøy (2010), som kan brukes til å vurdere resultatene av en ekstraksjon gjennomført med AL-metoden. Systemet deler jord inn i fem klasser, fra lite til meget stort innhold av det aktuelle næringsstoffet i plantetilgjengelig form.

Tabell 3. Tabellen viser en klassifisering som kan brukes for å vurdere innholdet av plantetilgjengelige næringsstoffer i jord, ut ifra resultatene av ekstraksjon med AL-metoden. Tallene er hentet fra Hillersøy (2010), som refererte Krogstad (1992). Verdier er oppgitt i mg/kg jord.

Klasse	1	2	3	4
	Lite	Middels	Stort	Meget stort
Ca-AL	<500	510-1000	1010-2000	>2000
K-AL	0-60	70-150	160-300	>300
Mg-AL	0-20	30-50	60-90	>90
P-AL	0-20	30-60	70-150	>150

Hvis man sammenlikner AL-verdiene i tabell 2 med klassene i tabell 3, kan man se at jorden som har blitt undersøkt inneholder meget store mengder plantetilgjengelig Ca og Mg, men lite plantetilgjengelig K og P (i form av PO_4^{3-}). Man kan imidlertid se at total mengde K i jordprøvene er stor, og dette kan potensielt sett bli plantetilgjengelig over tid. Steinmelets innhold av S og mikronæringsstoffer som jern (Fe), mangan (Mn) og Zn forventes også å påvirke plantene positivt.

Det har blitt rapportert om at høye konsentrasjoner av de sjeldne jordartsgrunnstoffene, definert som scandium (Sc), yttrium (Y) og lantanoidene, påvirker plantevekst og avlingsstørrelser positivt under visse jord- og klimaforhold. I Kina blir disse grunnstoffene tilsatt i kommersielle gjødsler (Hu et al. 2004; Tyler 2004).

Steinmelet vil i tillegg ha en kalkeffekt og kan benyttes for å motvirke forsuring, og kan klassifiseres geokjemisk som et kalkprodukt med 19 vektprosent Ca, 2,6 vektprosent K, 2,1 vektprosent Mg og 1,3 vektprosent P (Heim et al. 2011).

2.2 Barium

Barium er et av jordalkalimetallene, og tilhører gruppe 2 i det periodiske systemet. I naturen opptrer det som et toverdig kation i forbindelser med andre grunnstoff (Nordberg et al. 2007).

Barium danner enkle forbindelser med hydrogen og oksygen, som for eksempel bariumperoksid (BaO_2) eller bariumhydroksid ($\text{Ba}(\text{OH})_2$). Det kan også danne forbindelser med halogenene, som for eksempel bariumklorid (BaCl_2). Barium danner også salter med anioner fra oksosyrer, spesielt karbonat (CO_3^{2-}), hydrogenkarbonat (HCO_3^-) og sulfat (SO_4^{2-}). Disse forbindelsene er for det meste ioniske (Shriver et al. 2006). Bariumhydroksid og bariumklorid er vannløselige, med en løselighet på 375 g/L for BaCl_2 ved 20 °C.

Bariumkarbonat og bariumsulfat er meget tungtløselige i vann, med en løselighet på henholdsvis 0,02 og 0,002 g/L, også ved 20 °C. Løseligheten øker imidlertid i syrer (Nordberg et al. 2007).

Barium danner stabile kompleksforbindelser med polydentate, chelaterende ligander. Metallorganiske forbindelser av Ba er generelt sett ioniske og veldig ustabile (Shriver et al. 2006).

Bariumionet (Ba^{2+}) klassifiseres som en hard syre, og i følge HSAB-prinsippet (hard and soft acids and bases principle) vil bariumionet da fortrinnsvis danne forbindelser med harde baser. Eksempler på harde baser er oksidionet (O^{2-}), hydroksid (OH^-), nitrat (NO_3^-), fosfat (PO_4^{2-}), karbonat, sulfat og fluorid (F^-). HSAB-prinsippet er et svært nyttig verktøy når man skal forsøke å forutsi spesieringen av barium i et spesifikt miljø (Essington 2004; Pearson 1968).

2.2.1 Barium i miljøet

Barium er et vanlig grunnstoff i jordskorpen. Gjennomsnittlig konsentrasjon av Ba i berggrunnen er 600 mg/kg i Norge, og 400 mg/kg globalt (Heim et al. 2011; Kabata-Pendias 2011). Kabata-Pendias (2011) skriver at innholdet av Ba varierer mye med bergart, fra 50 mg/kg, opp til 1200 mg/kg. Til sammenlikning er gjennomsnittlig konsentrasjon i berggrunnen i det aktuelle området for utvinning av apatitt-biotitt-karbonatitt på Stjernøya 3200 mg/kg, med verdier oppe i 15 000 mg/kg lokalt (Heim et al. 2011).

Barium er et litofilt grunnstoff, det vil si at det har en tendens til å anrikes i silikater. Derfor inngår det ofte i sakte forvitrende, magmatiske bergarter rike på kvarts og feltspat (Kabata-Pendias 2011). På Stjernøya er Ba bundet i lett forvitrende biotitt (Heim et al. 2011). De vanligste naturlige mineraler der barium inngår er barytt (BaSO_4), hollanditt ($\text{Ba}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$) og whiteritt (BaCO_3). Ba har en tendens til å følge kalium geokjemiske prosesser, grunnet veldig lik ioneradius (Kabata-Pendias 2011).

Innhold av Ba i jordsmonn henger nøye sammen med innholdet av Ba i opphavsmaterialet. De laveste Ba-verdiene finner man derfor i organiske jordtyper, mens jord med høyere innhold av sand, silt og leir inneholder mer Ba. Verdier kan variere fra ned mot 10 mg/kg til opp mot 1500 mg/kg, med et verdensgjennomsnitt på 362 til 580 mg/kg (Kabata-Pendias 2011). I Sverige har det blitt funnet bariumverdier på mellom 383 mg/kg og 778 mg/kg i jord fra dyrket mark, med en gjennomsnittsverdi på 608 mg/kg (Eriksson 2001). Gjennomsnittlig verdi i jordsmonnet i de aktuelle områdene på Stjernøya er 1500 mg/kg (Heim et al. 2011).

Ved forvitring er Ba lite mobilt i jord, på grunn av at det lett kan felles ut som sulfat og karbonat eller bli sterkt adsorbent til leirpartikler (Kabata-Pendias 2011). Barium adsorberes lett til oksider og hydroksider. Barium kan bytte ut andre adsorberte jordalkalimetaller fra mangandioksid (MnO_2), titandioksid (TiO_2) og silisiumdioksid (SiO_2) via ionebytte, men blir selv byttet ut fra aluminiumoksid (Al_2O_3) av jordalkalimetaller som beryllium (Be) og strontium (Kabata-Pendias 2011; McComish & Oong 1988, som referert i WHO 2001).

I følge McComish & Oong (1988), referert til i WHO (2001), dannes det i begrenset grad komplekser mellom Ba og organisk materiale i jord. US EPA (1984) skriver at Ba ikke danner vannløselige komplekser med humus, og at dette bidrar til lavere mobilitet.

Selv om Ba lett immobiliseres i jord, kan det være ganske mobilt under sure forhold. Det er store variasjoner i Ba-konsentrasjonene i jordvann avhengig av jordtype. I sandjord har det blitt målt konsentrasjoner på opp til 307 $\mu\text{g/L}$, mens det i jord med mer silt, leire og organisk materiale har blitt målt verdier ned mot 43 $\mu\text{g/L}$ (Kabata-Pendias 2011). Gjennomsnittlig konsentrasjon av barium i filtrert bekkevann i det aktuelle området for utvinning av apatitt-biotitt-karbonatitt på Stjernøy ble målt til 0,14 mg/L i 2009. Det ble brukt 0,45 μm celluloseacetat sprøytefilter, og utvalgsstørrelsen var på fire prøver (Gjengedal 2014).

I vassdrag kan barium, avhengig av strømningshastighet og sedimenteringsrate, transporteres over store avstander både i vannløselig form og som partikler. Konsentrasjon av sulfat og karbonat kontrollerer i stor grad konsentrasjonen av bariumioner i vann (Suwa et al. 2008). På grunn av havvanns høyere innhold av sulfat, vil kun 0,006 % av Ba transportert til havet fra ferskvannskilder forbli i løsning (WHO 2001).

Generelt er det vist en økende omsetning av Ba i landbruksjord. Dette skyldes blant annet atmosfæriske avsetninger og tilførsel via for eksempel fosforgjødsel (Kabata-Pendias 2011). Menneskelig aktivitet har økt konsentrasjonene av flere sporelementer i jord, via blant annet spredning av slam, husdyrgjødsel, kompost og sprøytemidler, i tillegg til atmosfæriske avsetninger (Basta et al. 2005).

2.2.2 Opptak av barium i organismer

Planter

Barium er vanligvis til stede i plantevev, men er så vidt man vet ikke et essensielt grunnstoff (Kabata-Pendias 2011). Man har begrenset kunnskap om mekanismer for opptak av Ba i planter. Det er uavklart hvorvidt vannløselige organiske Ba-komplekser bidrar til opptak av

Ba i planter i tillegg til det uorganiske bariumionet. Forsøk indikerer at komplekser av Ba med fettsyrer fra husholdningsavfall og andre uidentifiserte løselige organiske Ba-komplekser kan gi økt mobilitet av Ba i jord. Det har imidlertid ikke blitt rapportert om plantetilgjengelighet av organiske Ba-komplekser (Llugany et al. 2000). Kabata-Pendias (2011) skriver at planter lett kan ta opp Ba fra sure jordsmonn.

På tross av relativt høye konsentrasjoner av Ba i jord blir bare en begrenset andel tatt opp av planter (Nordberg et al. 2007). For de fleste planter ligger innholdet av Ba på rundt 2-13 mg/kg, men det er rapportert om høyere verdier av Ba i en rekke planter. Disse inkluderer blåbær (*Vaccinium myrtillus*), lusern, soyabønne, svart valnøtt (*Juglans nigra*), hickory (*Carya ssp.*) og *Fraxinus pennsylvanica* (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007; Robinson et al. 1950). Det ble ikke observert forhøyede verdier i blåbær analysert i forbindelse med feltstudien på Stjernøya (Hillersøy 2010). De høyeste konsentrasjonene er funnet i paranøtt (*Bertholletia excelsa*), med verdier på 3000 til 4000 mg/kg (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007). Robinson et al. (1950) rapporterer verdier mellom 1500–3000 mg/kg.

Mennesker

Overføringsgraden av barium fra planter til dyr og mennesker er lav (Nordberg et al. 2007).

Bariumionet tas lett opp fra lunger og mage-tarm-kanalen, og akkumuleres i skjelettet og de pigmenterte delene av øyet (Nordberg et al. 2007). I to rapporter som begge er referert til i Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) skrives det om Ba-konsentrasjoner funnet i menneskelig vev. Den første rapporten oppgir Ba-konsentrasjoner i bløtvev hos mennesker som på mellom 0,006 mg/kg i hjernevev og 0,8 mg/kg i lymfe. Den andre rapporten oppgir en konsentrasjon i lever på 4-20 mg/kg hos voksne og opp til 144 mg/kg for barn. Ba-konsentrasjoner i alt vev synker med økende alder (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007).

De viktigste kildene til Ba i mennesker ser ut til å være drikkevann og mat. Det er estimert at grønnsaker bidrar til omtrent 50 % av Ba-inntaket hos mennesker, og at animalske produkter og drikke bidrar med henholdsvis 30 % og 10 % (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007). De fleste næringsmidler, eksempelvis sukker, kakao, ost og fisk, inneholder i følge Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) rundt 1-6 mg/kg Ba. Nordberg (2007) skriver at Ba-konsentrasjoner i de fleste næringsmidler er <0.1 mg/kg, med litt høyere verdier for kornprodukter (1 mg/kg).

Daglig inntak gjennom næringsmidler har blitt vurdert til å variere mellom 0,3 mg og 1,8 mg (Nordberg et al. 2007). Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) rapporterer verdier for voksne på mellom 0,37 mg og 2,27 mg med en gjennomsnittsverdi på 0,5 mg, avhengig av kjønn, diett og geografi.

Det har ikke blitt gjort noen undersøkelser av Ba-nivåer i vilt, men det har blitt funnet Ba i melk og egg (WHO 2001).

2.2.3 Toksisitet av barium i organismer

Planter

Giftighet av Ba for planter har hittil vært lite undersøkt. Chaudhry et al. (1977) observerte hemmet vekst av bygg (*Hordeum vulgare*) og hagebønne (*Phaseolus vulgaris*) dyrket i jord med 2000 mg Ba/kg. Forsøket ble gjennomført ved å tilsette Ba til vekstmediet i form av bariumnitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), så hvor godt resultatene representerer faktisk Ba-nivå som skal til for hemming av plantevekst i et naturlig jordsmonn kan diskuteres. Bariuminnholdet i bladene var 2 % for hagebønne og 1 % for bygg.

Barium gjennomgår ikke biotransformasjon i noen annen form enn som et divalent kation, så toksikokinetikk forventes å være den samme for bariumionet som for løselige bariumsalter (WHO 2001).

Llugany et al. (2000) undersøkte også effekten av Ba på hagebønne. Det ble funnet at tilstedeværelse av Ba, selv i konsentrasjoner som ikke hadde noen effekt på plantevekst, påvirket konsentrasjonen av kalium i bladene negativt. Plantenes opptak av kalsium og sulfat ble også forstyrret av Ba. LOEC (lowest observed effect concentration) for redusert K-nivå i bladene til hagebønner var på mellom 469 og 700 mg Ba/kg tørrvekt blader, avhengig av bladtype.

Virkningen av Ba på soyabønne dyrket i vannkultur ble undersøkt av Suwa et al. (2008). Det ble gjort forsøk med 100, 1000 og 5000 $\mu\text{mol/L}$ Ba i vannkulturene. Alle konsentrasjoner hemmet plantevekst og fotosyntese i bladene, 5000 $\mu\text{mol/L}$ i større grad. Røttenes opptak av K og transport av K i planten ble påvirket negativt. Dette førte til lavere konsentrasjon av K i lukkeceller, noe som igjen førte til lukking av spalteåpningene og redusert fotosyntese og vekst hos plantene.

Mennesker

Som for planter ser det ut til at det er forstyrrelse av K-opptak og transport som ligger til grunn for bariums giftighet. Nordberg (2007) skriver at Ba er en antagonist for K i kroppen, og at symptomer på forgiftning med Ba kan tilskrives Ba^{2+} -forårsaket hypokalemi, det vil si kaliummangel. Dette skyldes delvis at barium blokkerer K^+ -kanalene i Na^+/K^+ -ATPase, eller natrium-kalium-pumpen. Dette enzymet finnes i cellemembranen, og har som funksjon å transportere K^+ inn i og Na^+ ut av cellene, noe som er viktig for en rekke biologiske funksjoner. Denne forskjellen i konsentrasjoner inne i og utenfor cellen bidrar blant annet til å skape en forskjell i elektrisk potensial over cellemembranen, som er viktig for blant annet funksjonen av nerveceller (Jansen & Glover 2009). Kaliummangel kan forårsake blant annet hjertearytmi, slapphet og muskelsvekkelse (Øye & Brørs 2009).

Hos mennesker kan akutt Ba-forgiftning føre til først stimulering og deretter lammelse av muskler. Symptomene kommer raskt etter inntak av en giftig dose og begynner oftest med musklene i mage-tarm-systemet, noe som kan gi seg uttrykk i kvalme, oppkast eller diaré. Disse symptomene følges av generell stimulering av musklene, deriblant hjertet, og prikking i ekstremitetene. Alvorlige tilfeller kan gi muskellammelser blant annet i respirasjonssystemet, noe som kan føre til død (Nordberg et al. 2007).

Mer relevant i denne sammenhengen er effekter av kronisk Ba-eksponering, det vil si eksponering for lave doser over lengre tid. Det har blitt rapportert om effekter på nyrene og det kardiovaskulære systemet i forsøksdyr eksponert for bariumsalter. I en studie der rotter og mus ble eksponert for bariumklorid gjennom drikkevann over lengre perioder så det ut til at nyrene var det mest utsatte organet. Det ble ikke observert kreftfremkallende effekter av Ba (Nordberg et al. 2007; SCHER 2012).

Studier på mennesker har ikke gitt entydige resultater. Det har blitt rapportert om høyere blodtrykk som følge av yrkesrelatert Ba-eksponering, men det ble ikke funnet noen sammenheng mellom høyt blodtrykk og opp til 10 mg Ba/L i drikkevann, noe som tilsvarer omtrent 0,21 mg Ba/kg kroppsvekt/døgn (Nordberg et al. 2007). Mulige problemer er for små utvalgene eller at studiene har vært for kortvarige.

På bakgrunn av studiene utført på forsøksdyr kom SCHER (2012) fram til at opptak av Ba i mennesker ikke bør overskride 0,2 mg Ba/kg kroppsvekt/døgn.

2.3 Kolonneforsøk

2.3.1 Valg av metode

Det finnes flere laboratoriemetoder som kan brukes for å undersøke kjemiske egenskaper til ulike grunnstoffer i jord, blant annet grunnstoffenes potensial for mineralisering og/eller utlekking fra jorda. En metode som ofte brukes er kolonneforsøket, hvor kolonner laget av et inert materiale pakkes med jord og deretter blir gjennomstrømmet av en eluent, for eksempel sitronsyre, med kjent pH og innhold av ioner. Analytten kan enten befinne seg i jordblandingen eller i eluenten, avhengig av hva man ønsker å undersøke. Eluatet blir samlet opp og analysert. Det er også vanlig å analysere jorden i kolonnene etter avsluttet forsøk (OECD 2004). Kolonneforsøk kan være enten oppstrøms eller nedstrøms, avhengig av om man pumper eluenten inn ovenfra eller nedenfra.

En annen metode som ofte blir brukt er såkalte batch-forsøk, der jord og en væske som skal simulere porevann blandes i en beholder og ristes. Beholderen sentrifugeres, og både jorda og supernatanten analyseres (Descostes & Tevissen 2004; Plassard et al. 2000). Batch-forsøk trenger ofte et helt annet mengdeforhold mellom fast stoff og væske for å fungere enn det man finner i faktiske jordsmonn, med mye større andel væske. I kolonneforsøk er mengdeforholdet mellom fast stoff og væske mye likere faktiske forhold i jord (Bi et al. 2010; Descostes & Tevissen 2004).

Adsorpsjon og mineralisering av en forbindelse i jord er avhengig av blant annet kontakttiden mellom fast fase og jordvannet. I batch-forsøk får alt det faste materialet lik kontakt med væsken, og det kan lettere danne seg likevekt mellom dem. Dette er ikke tilfellet for nedstrøms kolonneforsøk, hvor man ofte har umetta forhold og preferansestrømning. Preferansestrømning vil si at væsken ikke fordeles jevnt gjennom hele mediet, men at den kan følge hull eller store porer, for eksempel langs kantene av kolonnen, og på grunn av dette strømme raskt gjennom kolonnen uten å ha hatt kontakt med mesteparten av mediet. I denne sammenhengen simulerer kolonneforsøk forholdene i jord bedre enn batch-forsøk, ettersom påvirkning av ulike strømningsmønstre og strømningshastigheter på mineralisering og adsorpsjon ikke kan bestemmes med batch-forsøk, og den likevekten mellom jord og vann som batch-forsøk gir ofte er noe som ikke rekker å etablere seg i felt. Det vil favorisere mineraliserings- eller adsorpsjonsreaksjoner som går sakte (Plassard et al. 2000).

Spesielt for jordblandinger der analytten tilsettes i form av et lettløselig salt som for eksempel BaCl_2 ville man trolig ha fått en stor forskjell i resultatene fra et kolonneforsøk og et batch-forsøk, med større adsorpsjon for batch-forsøket.

Det er noen ulemper med kolonneforsøket som metode, blant annet at det er vanskelig å få til en reproduserbar pakking av jorden i kolonnene. Jordblandingene er ofte heterogene i vekt og partikkelstørrelse, og det kan lett dannes lite reproduserbare mønstre når blandingen overføres til kolonnene. Avhengig av type jord som brukes kan det også ta veldig lang tid å få ønsket mengde væske gjennom kolonnene. I slike tilfeller anbefales det å blande ut jorden med en andel inert materiale, som for eksempel kvartssand, for å hindre fortetting (Bi et al. 2010).

Et nedstrøms kolonneforsøk ble valgt som metode i denne oppgaven fordi det var viktig at forhold i felt ble etterliknet så godt som mulig.

2.3.2 Forsøksdesign

Målet med denne oppgaven var å undersøke påvirkning av ulike faktorer, blant annet organisk materiale og pH, på mineralisering og spesiering av Ba fra steinmel. Derfor ble det planlagt et kolonneforsøk der kolonner som inneholdt jordblandinger med steinmel og forskjellige mengder organisk materiale skulle gjennomstrømmes etter tur av tre eluenter med synkende pH.

Det ble laget tre forskjellige jordblandinger. Den første skulle bare bestå av kvartssand og steinmelet fra Stjernøya. Jordblanding nummer to skulle bestå av kvartssand, steinmel og tørket, oppmalt torv. Jordblanding nummer tre skulle bestå av kvartssand, steinmel, torv og hønsegjødsel. Kvartssand, som et rent og inert materiale, skulle være basis for jordblandingene. Dette var fordi man ønsket at det organiske materialets og eluentenes påvirkning på steinmelet skulle komme klart fram. Torv og hønsegjødsel representerer to ulike typer organisk materiale. Der torv var med utgjorde den omtrent 5,5 til 6 vektprosent av blandingen. Denne mengden samsvarer med den andelen organisk materiale som vanligvis finnes i de øvre jordlagene i dyrket mineraljord i Norge (Krogstad 2014). Hønsegjødsel ble tatt med for å imitere gjødsling av et jorde, og ble valgt fordi det er en lett tilgjengelig handelsvare med kjent innhold.

Eluentene som skulle brukes var, i kronologisk rekkefølge og med synkende pH: Ionerenset vann, kunstig nedbør og sitronsyre. Ionerenset vann ble brukt som første eluent fordi det er ioneft, og kan fungere som en slags blank. Kunstig nedbør med en ionesammensetning som

målt nær kysten ble valgt som eluent fordi den inneholder et naturlig nivå av sulfat, og man var interessert i å se om utfelling av bariumsulfat ville gi en negativ korrelasjon mellom sulfat og Ba (se hypotese 4 i innledningen).

Den kunstige nedbøren brukt i forsøket var basert på verdier målt av Låg (1969) i nedbør på Lista i Vest-Agder fylke, som beskrevet av Gjengedal & Steinnes (1990). Målingene fra Lista representerer kystnedbør, og viste høyere konsentrasjoner av alle ioner i forhold til gjennomsnittlige verdier fra 11 målestasjoner i Norge, spesielt for natrium (Na), K, Mg og klor (Cl). Nøyaktige konsentrasjoner i nedbøren er oppgitt i tabell 7, avsnitt 3.1.2. Grunnen til at verdiene fra Lista og ikke gjennomsnittsverdiene for nedbør i hele landet ble valgt i dette forsøket er nettopp fordi de er ekstremverdier. Hvis ikke kystnedbøren har noen effekt på utlekking av Ba fra kolonnene, så vil man heller ikke se noe utslag for ”innlandsnedbør”. I tillegg er verdiene fra Lista antakelig de mest representative verdiene for forholdene på Stjernøya, og vil etterlikne de kjemiske forholdene i jordvannet der best. 0,01 M sitronsyre ble valgt som siste eluent fordi det er en svak organisk syre som likner på plantenes roteksudat, i tillegg til at den imiterer porevannet i områder med sur nedbør eller sure jordsmonn. 0,01 M sitronsyre med en pH på 2,6 ble brukt av Shivay et al. (2010) i forbindelse med et forsøk om utvasking og potensiell plantetilgjengelighet av sporstoffer fra steinmel og kompost.

Tabell 4 viser de ni mulige kombinasjonene av organisk materiale og eluent i forsøket. Fargegraderingen i tabellen illustrerer for hvilke kombinasjoner av faktorer man kan forvente å finne mest Ba i prøvene, hvis man går ut ifra at hypotese 1 og 3 (se innledningen) er korrekte. Lavest forventet konsentrasjon er markert i grønt, og høyest forventet konsentrasjon er markert i rødt.

Tabell 4. Tabellen viser designet for kolonneforsøket, med ni mulige kombinasjoner av faktorene A) organisk materiale og B) eluent. Fargegraderingen viser forventet innhold av Ba i prøvene, fra lavest (grønt) til høyest (rødt).

A) Organisk materiale	B) Eluent		
	Ionerenset vann	Kunstig nedbør	Sitronsyre
Uten			
Torv			
Torv + hønsegjødsel			

For å få et statistisk grunnlag ble det laget til tre kolonner med hver av de tre jordblandingene, altså ni kolonner til sammen hvor tre og tre kolonner var paralleller. I tillegg ble det laget til ni kolonner til med samme fordeling av jordblandinger men uten steinmel, og ytterligere ni kolonner der BaCl_2 erstattet steinmel. Kolonnene med BaCl_2 , et lettløselig salt av barium, var med for at man skulle kunne undersøke utlekking av Ba i et tilfelle der løselighet for bariumkilden var kjent. Mengden Ba som ble tilsatt via BaCl_2 tilsvarte total mengde Ba tilsatt via steinmelet. Det ble gått ut ifra mengden Ba bestemt med XRF ved NGU i Trondheim i 2007 (se avsnitt 2.1.2). Kolonnene uten en Ba-kilde var ment å fungere som ”blanke” kolonner, slik at man kunne oppdage eventuelle forurensninger i kolonnene eller resten av utstyret, samtidig som man kunne se hvilke og hvor stor andel av grunnstoffene i eluatet som stammet fra de forskjellige organiske materialene og ikke fra steinmelet. Tabell 5 viser innholdet i de ulike kolonnene.

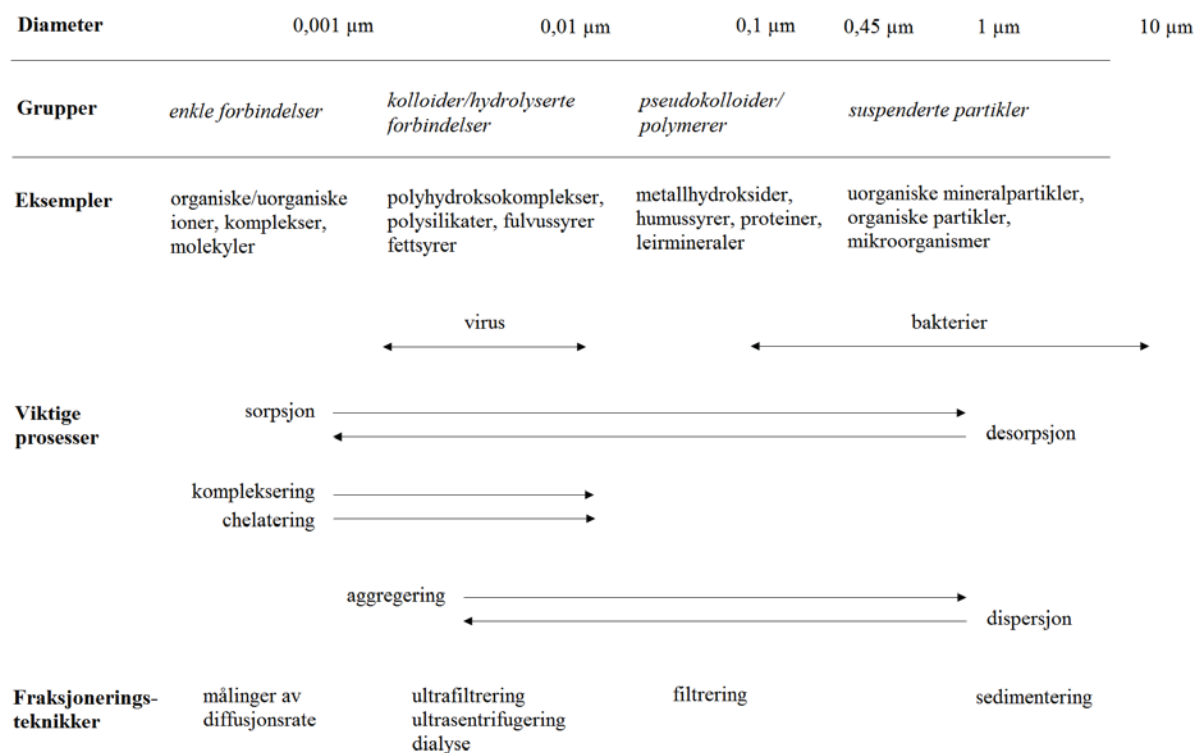
Tabell 5. Komposisjon av kolonnene, delt inn grupper etter bariumkilde med stiplede linjer. Kolonne 1-9 er uten Ba-kilde, kolonne 10-18 inneholder steinmel, og kolonne 19-27 inneholder bariumklorid.

Kolonne	Kvartssand	Torv	Høsegjødse	Steinmel	Bariumklorid
1	X				
2	X				
3	X				
4	X	X			
5	X	X			
6	X	X			
7	X	X	X		
8	X	X	X		
9	X	X	X		
10	X			X	
11	X			X	
12	X			X	
13	X	X		X	
14	X	X		X	
15	X	X		X	
16	X	X	X	X	
17	X	X	X	X	
18	X	X	X	X	
19	X				X
20	X				X
21	X				X
22	X	X			X
23	X	X			X
24	X	X			X
25	X	X	X		X
26	X	X	X		X
27	X	X	X		X

Forsøket varte i tre uker, én uke per eluent, og eluatet ble samlet inn etter hver uke.

2.4 Størrelsesfraksjonering

Kolonneforsøket ble etterfulgt av en størrelsesfraksjonering for å kunne beskrive spesieringen av Ba i prøvene. Ved å bruke filtrering til å dele innholdet av Ba i en prøve inn i ulike fraksjoner ut ifra størrelse, vil man kunne si noe om fordelingen av Ba mellom ulike fysisk-kjemiske tilstandsformer, som Ba i partikulær form versus Ba i løst form (Øygard et al. 2007). Figur 4 illustrerer sammenhengen mellom størrelse og fysisk-kjemisk tilstandsform. Prosesser i jorda som påvirker fordelingen mellom de ulike tilstandsformene og aktuelle fraksjoneringsteknikker er også vist.

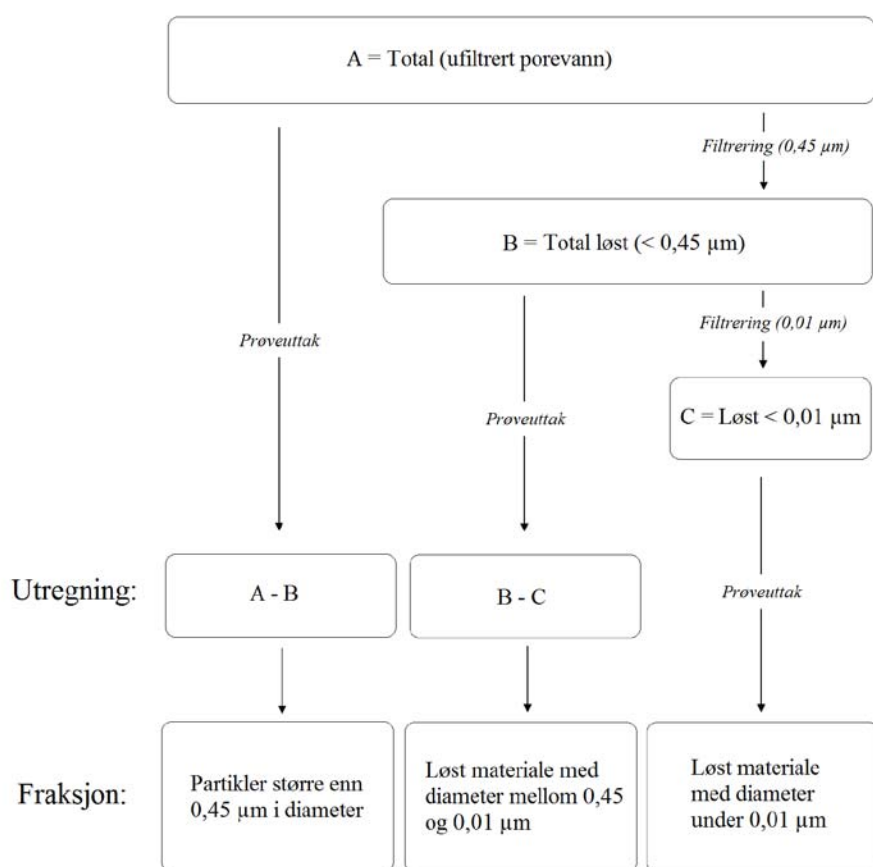


Figur 4. Forskjellige tilstandsformer av grunnstoffer i jord, og prosesser som påvirker fordelingen mellom dem. Oversatt og forenklet fra Salbu & Oughton (1995).

Størrelsesfraksjoneringsprosessen illustreres i figur 5. Fra hver prøve som ble samlet opp i løpet av kolonneforsøket ble det gjort to til tre prøveuttak, hvorav det første, som representerer totale konsentrasjoner i prøven, ikke ble filtrert. Det andre uttaket fra prøven ble filtrert med et filter som hadde en porestørrelse på 0,45 μm . Denne porestørrelsen ble valgt fordi den allment aksepterte grensen mellom løst og ikke løst materiale går ved en partikkeldiameter på 0,45 μm (Horowitz et al. 1996). Det tredje uttaket fra prøven gikk først gjennom et filter med porestørrelse 0,45 μm , og deretter gjennom et filter med en porestørrelse på 0,01 μm . Uttak til bruk i ultrafiltrering med 0,01 μm -filter ble bare gjort fra

eluatene med ionerenset vann og sitronsyre der kolonnene hadde jordblandinger som inneholdt både torv og hønsegjødse. På grunn av økonomiske begrensninger i prosjektet kunne ikke alle prøvene filtreres med 0,01 µm-filter, og det var disse kombinasjonene av jordblandinger og eluent som ble sett på som mest interessante.

Ut fra resultatene av filtreringen kunne man så regne ut fordelingen av Ba i de forskjellige størrelsesfraksjonene. Legg imidlertid merke til at de fleste prøvene bare vil bli delt i to fraksjoner, materiale med diameter >0,45 µm og materiale med diameter <0,45 µm, og ikke de tre fraksjonene som vist i figur 5.



Figur 5. Størrelsesfraksjoneringsprosessen og utregning av fraksjonene. Figurdesign inspirert av Øygard et al. (2007).

Tabell 6 viser de 27 mulige kombinasjonene av størrelsesfraksjon, eluent og organisk materiale i forsøket. Hver kombinasjon er representert av tre prøver fra parallelle kolonner. Mellomfraksjonen (se * i tabell 6) omfatter enten materiale med en diameter på 0,01-0,45 µm eller materiale med diameter < 0,45µm, avhengig av om det ble gjort en 0,01 µm-filtrering eller ikke. Der det bare ble gjort en filtrering med 0,45 µm-filter vil < 0,01 µm-fraksjonen i tabellen utgå. Fargegraderingen i tabellen er bare aktuell for kolonnene 10-18 (se tabell 5), og

illustrerer for hvilke kombinasjoner av faktorer man forventer å finne mest Ba i prøvene, hvis man antar at hypotese 1, 2 og 3 (se innledningen) er korrekte. Laveste forventede konsentrasjoner er markert i grønt, og høyeste forventede konsentrasjoner er markert i rødt.

Tabell 6. Forsøksdesign for kolonneforsøk med størrelsesfraksjonering inkludert. U = uten organisk materiale, T = med torv, og H = med torv og hønsegjødsel.

Fraksjon	Eluent								
	Ionerenset vann			Kunstig nedbør			Sitronsyre		
	U	T	H	U	T	H	U	T	H
< 0,01 µm									
0,01-0,45 µm*									
>0,45 µm									

Når det gjelder mobilitet og potensiell biotilgjengelighet av Ba i de ulike fraksjonene, er det forventet at Ba fra fraksjonene <0,45 µm, det vil si løst Ba, skal være mest mobilt, og potensielt mest plantetilgjengelig. Dette gjelder spesielt Ba i fraksjonen <0,01 µm (se figur 4).

Et potensielt problem med metoden kan være tetting av filterne i løpet av filtreringen av en prøve, slik at porestørrelsen minker og mengden Ba i den aktuelle fraksjonen blir underestimert. Risikoen for tetting av filter er avhengig av arealet på filteret.

Horowitz et al. (1996) er kritisk til at man fortsatt bruker ”en substans som kan passere et 0,45 µm membranfilter” som definisjon på løst materiale, til tross for at man er klar over at fraksjonen <0,45 µm kan inneholde mye kolloider. Kolloider er partikler med en diameter mindre enn 1 µm, og har evnen til å adsorbere store mengder sporstoff (Horowitz et al. 1996). Av det som blir oppgitt som den ”løste” konsentrasjon av et grunnstoff kan altså i virkeligheten store deler være adsorbent til kolloider.

I forbindelse med dette forsøket ville det også ha vært interessant å gjøre en ladningsfraksjonering, for å kunne si mer om spesieringen av grunnstoffene i prøvene. Da kunne man i tillegg til å skille forbindelsene på størrelse også ha skilt positivt ladde forbindelser fra negativt ladde eller stabile forbindelser (Øygard et al. 2007). Det ble det imidlertid ikke tid til.

2.5 Massespektrometri med induktivt koblet plasma (ICP-MS)

ICP-MS, eller induktivt koblet plasma-massespektrometri, er en instrumentell analysemetode som kan brukes for å bestemme grunnstoffer kvalitativt og kvantitativt. Metoden gir lave deteksjonsgrenser for de fleste grunnstoffer, har høy selektivitet, nøyaktighet og presisjon, og kan brukes til å analysere for et bredt spekter av grunnstoffer på én gang (Skoog et al. 2007). ICP-MS fungerer i følge Skoog et al. (2007) bedre enn optiske analysemetoder som ICP-OES for å bestemme sjeldne jordartsgrunnstoffer (REE), noe det forventes å være mye av i disse prøvene.

Kort oppsummert kan man si at et prøveinnføringssystem, en ioniseringskilde, en masseanalysator og en detektor er hovedkomponentene i instrumentet. Hvis det, slik som er tilfellet i denne oppgaven, er snakk om flytende prøver, vil disse først gå gjennom en forstøver og et forstøverkammer, som omgjør prøven til fine aerosoler. Aerosolene blir så tørket, spaltet til atomer og ionisert i et argonplasma. Disse sendes så via et ionetransportsystem inn i massespektrometeret, hvor ionene separeres på bakgrunn av forholdet mellom masse og ladning (m/z). Massespektrometeret slipper bare gjennom ioner med ett spesifikt m/z -forhold av gangen. Slik kan man bestemme grunnstoffene i prøven selektivt. Når disse ionene kommer ut av massespektrometeret vil de gå inn i en detektor, ofte en elektronmultiplikator, som omgjør ionestrålen til et målbart elektrisk signal. Styrken til de målte signalene blir så sammenliknet med signalene målt fra standardløsninger med kjent konsentrasjon, som har blitt brukt til å lage en kalibreringskurve. Ut ifra denne kan konsentrasjonen av grunnstoffet bestemmes (PerkinElmer 2011; Skoog et al. 2007). Interferenser som forekommer ved bruk av ICP-MS ligger utenfor omfanget til denne oppgaven, og vil ikke bli diskutert.

3. Materiale og metoder

En oversikt over utstyr og kjemikalier som ble brukt i løpet av forsøket kan finnes i vedlegg B og C. Alle utregninger kan finnes i vedlegg D. Det ble brukt vinylhansker gjennom hele forsøket.

3.1 Kolonneforsøk

3.1.1 Tillaging av jordblandingene

Det var ønskelig at eluenten skulle perkolere gjennom minst 20 cm materiale i kolonnene for å imitere plantenes rotdybde på et jorde. Pleksiglasskolonnene brukt i forsøket var 30 cm lange og hadde en diameter på 2,1 cm. Det ble regnet ut at 20 cm av disse kolonnene tilsvarte et volum på 69,3 cm³.

Det ble brukt syrevasket kvartssand med kornstørrelse 0,2-0,8 mm og en tetthet på 1,400 g/cm³. Et volum på 69,3 cm³ tilsvarte 97 g kvartssand.

Det ble benyttet en lite til middels omdannet torv. Torven ble tørket i varmeskap ved 40 grader Celsius i tre dager og deretter siktet med en 2 mm sikt med kvadratiske masker. Andel organisk materiale i jordblandingene skulle være 5,5-6 vektprosent, noe som tilsvarer omtrent 20 volumprosent (Krogstad 2014). Med et totalt volum på 69,3 cm³ utgjorde det 14 cm³, eller 14 mL, torv. Man valgte å tilsette 15 mL torv.

For beregning av mengde hønsegjødsel og mengde steinmel ble det gått ut ifra anbefalt gjødslingsnorm til bygg (*Hordeum vulgare*), som i følge Yara (2012) er 10 kg N/daa, 1,7 kg P/daa og 7 kg K/daa.

Hønsegjødsel ble tilsatt som en P-kilde, noe som gir en anbefalt gjødsling på 1,7 kg P/daa.

For at forholdene skulle være sammenliknbare med planteforsøk utført i veksthus ble det regnet med en veksthusfaktor på 2, noe som ga en gjødsling på 3,4 kg P/daa.

Veksthusfaktoren skal kompensere for den hurtigere veksten, og dermed det økte behovet for næringsstoffer, som planter vil ha i veksthus i forhold til i felt. Hønsegjødselens innhold av N, P og K i prosent var bestemt til henholdsvis 4,43, 1 og 2 (Bakke 2013). Ut ifra disse tallene ble det beregnet at en gjødsling på 3,4 kg P/daa tilsvarte 1 gram hønsegjødsel (tørrestoff) per kg vekstmedium (Bakke 2013). Da hønsegjødsel hadde et tørrestoffinnhold på 85,8 % og man hadde 97 g vekstmedium (kvartssand), ga dette 0,1130 g hønsegjødsel per kolonne.

Apatitt-biotitt-karbonatitt-steinmel tilsettes primært som en kaliumkilde i jord, noe som gir en anbefalt gjødsling på 7 kg K/daa. Også her ble det brukt en veksthusfaktor på 2, og dette ga en gjødselsmengde tilsvarende 14 kg K/daa. Hvis man går ut ifra at K-innholdet i steinmelet er 2,6 vektprosent (se avsnitt 2.1.2), tilsvarer det en gjødsling med steinmel på 2,3 g steinmel per kg vekstmedium (Bakke 2013). Det ble regnet ut at 2,3 g steinmel/kg vekstmedium tilsvarte 0,2231 g steinmel per kolonne. Før innveining ble både hønsegjødsel og steinmelet malt opp i en agatmørt.

Mengden Ba tilsatt via BaCl_2 var ment å skulle tilsvare total mengde Ba tilsatt via steinmelet. Det ble regnet ut at den totale mengden Ba i 0,2231 g steinmel var 0,0004975 g. Det ble beregnet at denne bariummengden tilsvarte $0,8854 \text{ mg BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$.

Alle komponenter i jordblandingene ble veid inn på en digital vekt med fire desimaler. Gjennomsnittlig mengde innveid hønsegjødsel for ni kolonner var $0,113 \text{ g} \pm 0,001$. For steinmel var det $0,224 \text{ g} \pm 0,002$. Det ble brukt en egen måledigel og spatel for hver komponent under innveiningen, og friskluftsmaske ble brukt under arbeidet med BaCl_2 .

Komponentene for hver kolonne ble deretter, med unntak av BaCl_2 , ristet sammen i hver sine beholdere med lokk til blandingsene så homogene ut. Det var vanskelig å få det organiske materialet til å fordele seg jevnt i blandingen under denne prosessen.

Bariumklorid ble ikke tilsatt jordblandingene som salt, men i form av en BaCl_2 -løsning. Det ble gjort på grunn av at det var så små mengder salt, og at det under overføringen av jordblandingene til sine respektive kolonner alltid ble sittende igjen noe av jordblandingen i beholderen som ble brukt til homogenisering. Ved å tilsette BaCl_2 i form av en løsning etter at jordblandingene allerede var i kolonnene, kunne man være sikker på at ikke noe gikk tapt. Det ble tilsatt 2 mL løsning i toppen av kolonnene med pipette.

Det ble regnet ut at $0,4427 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ løst i 1 liter vann var nødvendig for å lage 1 L løsning der 2 mL ville tilsvare $0,8854 \text{ mg BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, som igjen tilsvarer 0,0004975 g Ba. Løsningen ble laget ved å tilsette $0,4426 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ til 1 L ionerenset vann til en ren plastflaske. Løsningen ble ristet, og sto i to timer før den ble brukt.

3.1.2 Tillaging av eluenter

Det ble først laget en konsentrert nedbørsløsning, heretter omtalt som stamløsning, ved å løse natriumklorid, magnesiumklorid, kaliumsulfat og kalsiumsulfat i 1 liter ionerenset vann.

Tabell 7 viser mengden salt som ble veid inn i dette forsøket, i tillegg til den mengden salt

som skulle ha blitt veid inn for å få akkurat samme konsentrasjoner i nedbøren som i Gjengedal & Steinnes (1990). Det ble brukt en digital vekt med 4 desimaler, og en 1 L glassflaske med skrukork i plast. Denne stamløsningen ble fortynnet i forholdet 10 mL stamløsning på 990 mL ionerenset vann for å lage en nedbørsløsning med konsentrasjonene oppgitt i tabell 7. Det ble laget 5 L fortynnet løsning av 50 mL stamløsning og 4950 mL ionerenset vann. Løsningen ble laget i en 5 L glasskolbe.

Tabell 7. Ideell mengde salt og faktisk mengde salt per liter stamløsning, og ideell versus utregnet konsentrasjon av saltene i den ferdige nedbørsløsningen.

	Gjengedal & Steinnes (1990)		Dette forsøket	
	Saltmengde <i>g</i>	Konsentrasjon <i>mg/L</i>	Saltmengde <i>g</i>	Konsentrasjon <i>mg/L</i>
NaCl	3,6759	36,759	3,6755	36,755
MgCl ₂ *6 H ₂ O	1,4030	14,030	1,4045	14,045
K ₂ SO ₄	0,1830	1,830	0,1842	1,842
CaSO ₄ *2 H ₂ O	0,5854	5,854	0,5895	5,895

Stamløsningen ble tillaget i mars 2013, og ble sist brukt i november samme år.

Før oppstart av forsøket ble mengden av de forskjellige saltene i den ferdig fortynnede nedbørsløsningen målt med ICP-MS. Resultatene av målingen er vist i tabell 8. For bestemmelse av sulfat var det konsentrasjonen av svovel som ble målt. Denne ble så regnet om til sulfat under antagelse av at alt svovel i prøven stammet fra sulfatet i løsningen.

Tabell 8. Ideelle og målte konsentrasjoner av ioner i nedbørsløsningen, hvor ideelle konsentrasjoner er de som er hentet fra Gjengedal & Steinnes (1990), og målte konsentrasjoner representerer nedbørsløsningen som ble brukt i dette forsøket.

		Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Ideelt	mmol/L	0,629	0,069	0,021	0,034	0,057	0,708
Målt	mmol/L	0,613	0,070	0,022	0,030	0,043	-

Kloridkonsentrasjonen i løsningen ble ikke målt, men kan estimeres til 0,749 mmol/L ut ifra forskjellen i konsentrasjon mellom målte kationer og anioner, ettersom løsningen må ha ladningsbalanse.

For å lage 0,01 M sitronsyre ble 10,5 g sitronsyre-monohydrat (C₆H₈O₇*H₂O) løst opp i 5 L ionerenset vann. Det ble brukt en glassflaske på 5L. Både glasskolben brukt til nedbørsløsningen og glassflasken brukt til sitronsyren ble syrevasket ved at man tilsatte 0,5 L

65 % salpetersyre (HNO_3), og deretter fylte dem opp med ionerenset vann. Etter to døgn ble de tømt og spylt tre ganger med ionerenset vann, hvorpå de på nytt ble fylt med ionerenset vann. Dette ble gjentatt helt til pH, målt med pH-papir, holdt seg stabil på omtrent 6 etter et døgn. Rent vanns pH i likevekt med luft er 5,8. Til slutt ble utstyret tørket i tørkeskap. Etter vasking ble kolben og flasken oppbevart med korken på til de skulle brukes. Siden begge disse beholderne var laget av borosilikatglass vil det antakeligvis bli målt forhøyede verdier av bor (B) i prøvene.

Det ble målt pH både i den kunstige nedbøren og i sitronsyren før de ble brukt. Begge løsningene sto én time ved 20 grader før det ble målt pH av dem ved hjelp av et pH-meter med kombinert glasselektrode. pH-meteret ble kalibrert med to bufferløsninger med pH på henholdsvis 4 og 7. Det ble først målt pH i en kontrolløsning med teoretisk pH 6,87. Denne ble målt til 6,88. Deretter ble det overført væske fra de store beholderne til to mindre beger, og pH ble målt i disse. Nedbørsløsningens pH ble målt til 5,8 over tre målinger. Sitronsyrens pH ble målt til 2,7.

3.1.3 Oppsett

Figur 5 viser et foto av forsøksoppsettet.



Figur 5. Foto av forsøksoppsettet.

Det ble brukt 27 gjengede kolonner av klart pleksiglass, med lengde 30 cm og indre diameter 2,1 cm. I bunnen av disse ble det skrudd fast 27 filterholdere uten prefiltrene fra produsenten. Det ble i stedet brukt 27 runde filtre av pleksiglass med en porestørrelse på cirka 1 mm. Det ble fylt 2 cm med 2 mm plastkuler i kolonnene før pakking for å hindre at jordblandingen

skulle renne ut i bunn. Kolonnene ble pakket inn i aluminiumsfolie for å unngå at det skulle bli vekst i dem. Deretter ble kolonnene festet med klemmer i fire titreringsstativ.

Kolonnene, filterholderne og filtrene ble vasket før bruk, siden de ikke var nye. De lå i syrebad med 8 M HNO_3 i et døgn. Deretter ble de spylt tre ganger med ionerenset vann, før de ble lagt til skylling i et plastkar med ionerenset vann. Vannet ble skiftet ut regelmessig helt til pH holdt seg stabil på omtrent 6 etter ett døgn med samme skyllevann, for å sikre at ingen rester av syre satt igjen i kolonnene. Dette var en bekymring siden kolonnene har ru og krakelert overflate på innsiden etter mange gangs bruk. Deretter ble kolonnene, filterholderne og filtrene tørket i varmeskap på 55 °C i 2 timer.

Jordblandingene ble overført til kolonnene ved hjelp av en glasstrakt. For å unngå at det skulle danne seg mønstre i de kolonnene som skulle pakkes med jordblandinger som inneholdt organisk materiale, ble jordblandingen overført litt og litt. Likevel dannet det seg til en viss grad et horisontalt, stripeliknende mønster, der det vekslet mellom mørke og lyse striper med henholdsvis kvartssand og organisk materiale. Hvilken innvirkning dette kan ha hatt på resultatene er uvisst.

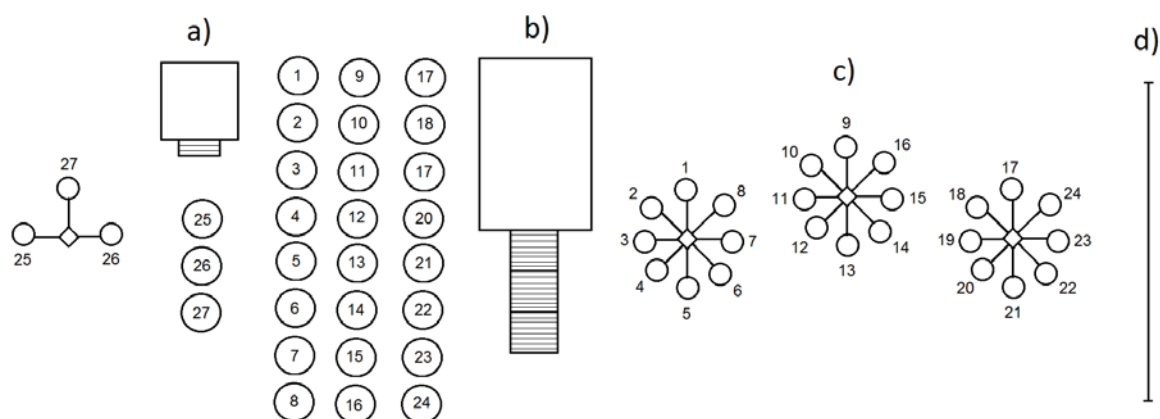
Det var ikke mulig å få overført absolutt all jordblandingen fra flaskene til kolonnene, da noe hadde satt seg fast på veggene i begrene som ble brukt til homogenisering. Noe ble også sittende fast i trakten. Denne ble vasket i ionerenset vann mellom parallellene. Litt av jordblandingene rant ut i bunnen av kolonnene under pakkingen, på tross av plastkulene som var fylt i bunnen av kolonnene for å unngå dette. Det var imidlertid ikke snakk om mye.

Et 2 cm tykt lag med 2 mm plastkuler ble lagt på toppen av jorda i kolonnene for å sikre jevn fordeling av vann fra transportslangene til overflaten av jordblandingen, og samtidig sørge for at all Ba fra BaCl_2 -løsningen ble fraktet nedover i kolonnene. Etter pakking ble åpningene i toppen av kolonnene dekket med parafilm.

Kolonnene ble gjennomstrømmet ved hjelp av to peristaltiske pumper. Det ble brukt to peristaltiske pumper i forsøket. Den ene pumpen hadde 24 utganger, og den andre hadde 4 utganger, hvorav 3 ble brukt. Pumpene skulle frakte eluentene fra tjuesju 200 mL plastflasker til toppen av hver sin kolonne. Disse flaskene vil bli kalt eluentflasker videre i oppgaven. Transportslanger i silikon ble brukt for å koble eluentflaskene med slangene i de peristaltiske pumpene, og derfra videre til åpningene i toppen av kolonnene, hvor de ble tredd gjennom parafilmen og festet med maskeringsteip. I overgangen mellom transportslangene og

pumpeslangene ble pumpeslangene tredd inn i de større transportslangene. Åpningene i eluentflaskene ble også dekket av parafilm.

En skjematisk oversikt over hele forsøksoppsettet kan sees i figur 6. Del a) viser den lille peristaltiske pumpen med fire innganger, og de 27 eluentflaskene som inneholdt først ionerenset vann, så kunstig nedbør og til sist sitronsyre i løpet av de tre ukene forsøket varte. Del b) viser den store peristaltiske pumpen med tjuefire innganger, mens del c) viser tre titreringsstativ med åtte kolonner hver. Et tredje stativ med de tre siste kolonnene kan sees helt til venstre i figuren. Del d) viser plasseringen av vinduet i rommet i forhold til forsøket.



Figur 6. Skjematisk framstilling av forsøksoppsettet. Eluentflasker og kolonner med samme nummer er forbundet med hverandre.

Under hver kolonne ble det plassert en plastflaske for å samle opp eluatet. Disse flaskene vil bli kalt prøveflasker videre i oppgaven.

Det ble bestemt at kolonnene skulle gjennomstrømmes med 300 mm eluent i løpet av en uke. Dette tilsvarte et volum på 104 mL, og en strømningshastighet på 0,62 mL/timen. Det var vanskelig å få stilt pumpene inn på korrekt hastighetstrinn, ettersom begge manglet bruksanvisninger. Det var også vanskelig å få helt lik pumpehastighet på de to pumpene, som i tillegg til å ha ulike hastighetstrinn heller ikke kunne bruke de samme pumpeslangene. Det var derfor forventet at kolonnene 25-27 ville avvike litt fra kolonnene 1-24 i prøvolum, noe som vil bidra til å øke usikkerheten i resultatene.

Før forsøket startet skulle kolonnene mettes med eluent nummer én, ionerenset vann. Før man kunne gjøre dette måtte et omtrentlig porevolum beregnes. Det ble gått ut ifra en porøsitet på 40 %, noe som ga et estimert porevolum på 28 cm^3 , eller 28 mL, for kolonnene uten organisk materiale. Dette ble brukt som utgangspunkt for alle kolonnene, selv om porevolumene kun vil være like innenfor parallellene.

Det ble gjort en kontrollregning hvor vekten av prøveflaskene etter syv dager ble trukket fra differansen i vekt mellom eluentflaskene på dag 1 og dag 7. Denne vektforskjellen representerer mengden eluent igjen inne i slangene og kolonnene, og var gjennomsnittlig $36 \text{ mg} \pm 7,5$ for alle tre ukene. For uttak 1 var vektforskjellen $45 \text{ mg} \pm 5,8$, mens gjennomsnitt for uttak 3 og 5 var $31 \text{ mg} \pm 1,9$. Denne tilsynelatende forskjellen i ”porevolum” mellom uttakene kan skyldes at det organiske materialet var helt tørt da forsøket ble satt i gang, og at en del av eluenten den første uken gikk med på å mette det organiske materialet med vann. For uttak 3 og 5 i ukene etter ville det organiske materialet allerede være vannmettet, og utregningene vil reflektere det faktiske porevolumet.

3.1.4 Gjennomføring av kolonneforsøket

Forsøket gikk over tre uker, én uke med hver eluent. Det ble gjort fem prøveuttak i løpet av denne tiden. Prøveflaskene for hvert uttak ble veid for å få en oversikt over hvor mye vann som hadde strømmet gjennom hver kolonne i løpet av den aktuelle uken. Tabell 9 viser en oversikt over prøveuttakene, med tidspunkt for uttaket og eluent som ble brukt, og til sist gjennomsnittlig volum og standardavvik basert på alle 27 prøveflaskene ved uttaket, og hvor mange porevolum det tilsvarte. Det ble samlet opp eluat i 7 dager før uttak 1, 3 og 5. De tidligere omtalte prøveflaskene med volum på 200 mL ble brukt til dette. Eluat til uttak nummer 2 og 4 ble samlet opp i 50 mL plastrør, og ble gjort for å tømme kolonnene for det siste porevolumet med gammel eluent, og fylle dem med den nye eluenten før de nye prøveflaskene ble plassert under kolonnene.

Tabell 9. Tidspunkt for prøveuttak. Volum av prøven er gjennomsnittsverdier med standardavvik for alle 27 kolonnene.

Uttak	Tidspunkt	Eluent	Volum (mL)	Antall porevolum
1	Dag 7	Ionerenset vann	115 ± 9	4
2	Dag 7	Ionerenset vann	30 ± 2	1
3	Dag 14	Kunstig nedbør	127 ± 7	4
4	Dag 14	Kunstig nedbør	30 ± 2	1
5	Dag 21	Sitronsyre	121 ± 9	4

Det var vanskelig å si hva variasjonene i prøvevolum innen uttakene 1, 3 og 5 skyldtes. Det var ikke mulig å skille variasjoner i prøvevolum potensielt forårsaket av ulik jordblanding fra den generelle variasjonen i et uttak. Det eneste som skilte seg ut var variasjoner mellom kolonnene 1-24 og kolonnene 25-27, som har ulike pumper. Sistnevnte hadde jevnt over litt lavere prøvevolum for alle uttak. Prøveflasken tilhørende kolonne 22 fikk kun 91 mL eluent i

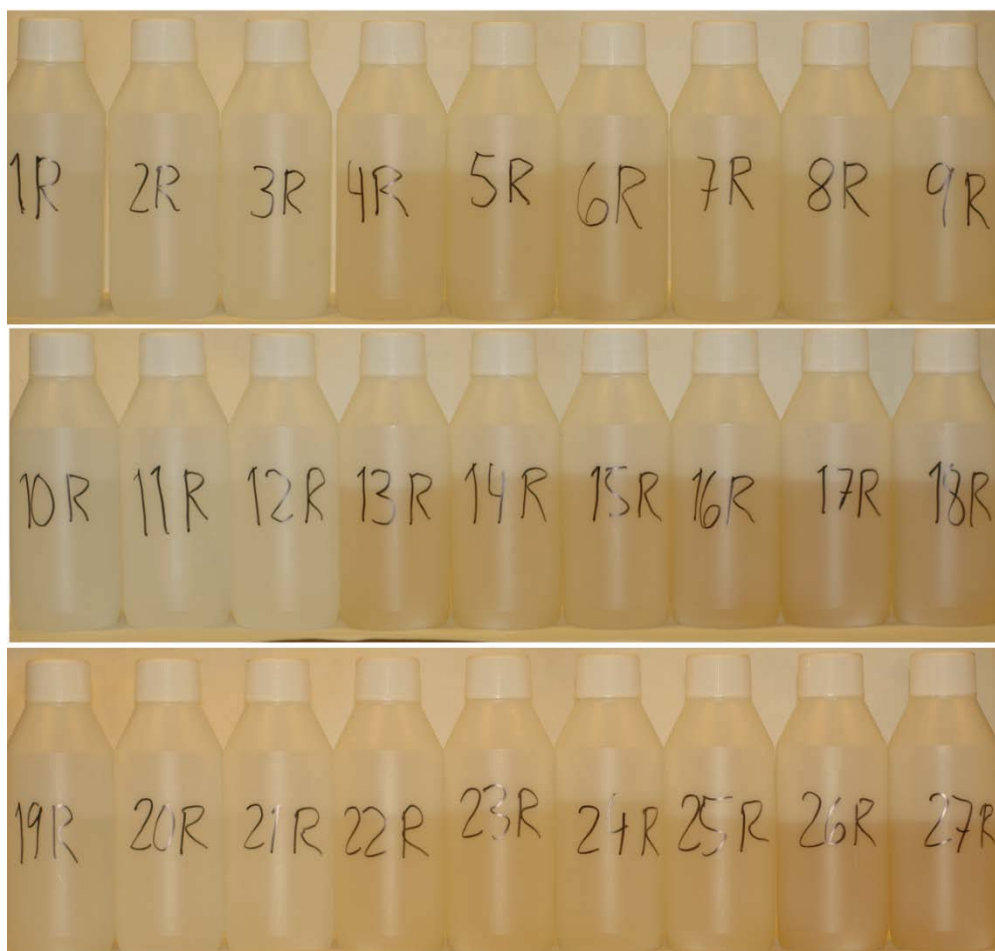
uttak 5 på grunn av et problem med transportslangen. Grunnen til variasjonen i gjennomsnittlige prøvevolum mellom uttak 1 og uttakene 3 og 5 er antakelig at det tørkede organiske materialet har absorbert vann i løpet av uke 1. Gjennomsnittlig prøvevolum i alle prøveflaskene over uttak 1, 3 og 5 ($n = 81$) var på 121 mL. Beregnet standardavvik var på 10 mL, og medianen på 123 mL. Det tilsvarer en gjennomsnittlig nedbørsmengde på 350 mm per uke, altså 50 mm mer enn planlagt.

Under behandling av resultatene har de målte konsentrasjonene ikke blitt korrigert for denne variasjonen i volum innen og mellom prøveuttakene. Dette bidrar til usikkerheten i målingene generelt.

Jordblandingene i kolonnene ble ikke byttet ut mellom hver gjennomstrømming, men var stasjonær gjennom hele forsøket. Ettersom man gikk fra svakest til sterkest eluent, det vil si fra høyest til lavest pH, ble det antatt at det trolig ikke ville gi noe stort utslag på resultatene at jordblandingene ikke ble byttet. Det ble gått ut ifra at den mengden Ba som kunne vaskes ut av steinmelet med ionerenset vann ville være lik som eller mindre enn mengden som kunne vaskes ut med kunstig nedbør, og at én ukes gjennomstrømming med ionerenset vann derfor ikke ville ha noen merkbar virkning på konsentrasjoner målt etter uken med kunstig nedbør som eluent, med tanke på de store mengdene Ba steinmelet inneholder. Likeså for de to ukene med henholdsvis ionerenset vann og kunstig nedbør som eluenter, og deres påvirkning på konsentrasjonene målt etter uken med sitronsyre som eluent.

Ut ifra dette ble det også antatt at tid, altså det at forsøket gikk over tre uker, ikke ville ha noen stor innvirkning på resultatene. Tid vil derfor ikke være en faktor i behandlingen av resultatene.

Det ble observert merkbare fargeforskjeller på eluatet fra de ulike jordblandingene (se tabell 5). Eluatet fra kolonnene med kvartssand og kolonnene med kvartssand og BaCl_2 var fargeløst, mens eluatet fra kolonnene med kvartssand og steinmel hadde en antydning til gulfarge. Litt sterkere gult var eluatet fra kolonnene med kvartssand og torv, kolonnene med kvartssand, torv og hønsegjødsel, og kolonnene med kvartssand, torv og BaCl_2 . Mørkest gult var eluatet fra kolonnene med kvartssand, torv og steinmel. Mer brunaktig på farge var eluatet fra kolonnene med kvartssand, torv, hønsegjødsel og steinmel, og kolonnene med kvartssand, torv, hønsegjødsel og BaCl_2 . Det ble ikke observert partikler eller synlig bunnfall eller ved tidspunktet for prøveuttakene. Fargene avtok i intensitet fra uttak 1 til uttak 5. Figur 7 viser et foto av prøveflaske 1-27 fra uttak 3.



Figur 7. Prøveflaskene fra uttak 3. Legg merke til fargeforskjellene på eluatet.

3.2 Størrelsesfraksjonering

Fra alle prøveflaskene (uttak 1-5, $n = 135$) ble det først tatt ut 10 mL prøve som ble overført til 15 mL sentrifugerør med lokk. Dette ble gjort med en kalibrert 10 mL finnpipette. Det ble byttet pipettespiss mellom gruppene med prøver fra parallelle kolonner og mellom uttakene. Flaskene ble ristet på forhånd.

Fra alle prøveflaskene ble det så tatt ut 10 mL prøve som ble filtrert gjennom et filter med en porestørrelse på $0,45\ \mu\text{m}$ ved bruk av en sprøyte med sprøytefilter. Prøvene ble overført direkte fra sprøyten til 15 mL sentrifugerør. Det ble brukt tre forskjellige sprøyter, én for hver eluent (uttak 1 + 2, uttak 3 + 4 og uttak 5), og innenfor hver eluent ble prøvene ble filtrert i rekkefølgen 1-9, 10-18 og 19-27. Sprøytene ble vasket i ionerenset vann mellom gruppene med prøver fra parallelle kolonner. Der det var to uttak som hadde samme eluent (uttak 1+2 og uttak 3+4), ble uttak 1 filtrert før uttak 2, og uttak 3 filtrert før uttak 4. Sprøytene ble vasket mellom filtreringen av de to uttakene. Det ble byttet filter etter hver prøve på grunn av problemer med at filtrene gikk tett. Tiltetting av filtrene ble særlig merket for prøver som kom

fra kolonner som hadde både torv og hønsegjødse i jordblandingene. På grunn av dette ble det muligens litt mindre gjennomsnittlig volum i prøvene filtrert med 0,45 µm filter enn i de ufiltrerte prøvene, i størrelsesorden 0-0,5 mL.

Alle prøver ble konserverert med 0,5 mL konsentrert HNO₃ og satt kjølig fram til analyse med ICP-MS. Etter tilsetning av syre ble prøvene ristet for å fordele den jevnt. Syrekonservering ble gjort for å hindre vekst i prøven, og for å forhindre at analyttene adsorberes til overflaten i sentrifugerørene.

Ultrafiltreringen ble gjort ved hjelp av 50 mL sentrifugerør med egne 0,01 µm filterinnsatser. 12 mL prøve ble filtrert gjennom et 0,45 µm filter direkte i disse rørene. Rørene ble så sentrifugert ved 5000 g i 20 minutter. De omtrent 2 mL av prøvene som ikke hadde gått gjennom filterinnsatsene var oransje til mørk brunt på farge, og ble kastet. De filtrerte prøvene ble så konserverert med 0,5 mL konsentrert HNO₃ og satt kjølig. Senere ble de overført til 15 mL sentrifugerør.

Alle prøvene ble forsøkt filtrert fortest mulig etter uttak for å hindre forandringer i spesiering av analyttene.

3.3 Forbehandling av prøver før analyse med ICP-MS

Analysene i dette forsøket ble utført ved bruk av et AGILENT 8800 ICP-QQQ ICP-massespektrometer.

Sammen med prøvene fra kolonneforsøket ble det også analysert fem 15 mL sentrifugerør med 10 mL ionerenset vann. Disse fem blankprøvene, heretter referert til som reagensblankprøver, ble overført direkte fra kranen med ionerenset vann til sentrifugerørene ved bruk av en 10 mL finnpipette, og konserverert med 0,5 mL konsentrert HNO₃. I tillegg ble det analysert prøver på 10 mL tatt ut fra eluentflaskene 1, 2 og 3 etter at de hadde stått en uke med henholdsvis ionerenset vann, kunstig nedbør og sitronsyre. Det ble tatt ut til sammen 18 prøver, 6 fra hver flaske, to per uttak. Halvparten av disse prøvene ble filtrert med et 0,45 µm filter før de ble overført til 15 mL sentrifugerør med en 10 mL finnpipette, og deretter konserverert med 0,5 mL konsentrert HNO₃. Den andre halvparten ble overført direkte til 15 mL sentrifugerør og konserverert med 0,5 mL konsentrert HNO₃.

Nøyaktighet i kalibreringsløsninger ble kontrollert mot 1643h, en husstandard med sporbarhet til sertifisert referansemateriale 1643e (se vedlegg B). Sertifiserte referansematerialer skal

være stabile, homogene og ha kjente egenskaper, som for eksempel konsentrasjonen av et spesifikt grunnstoff.

Før analyse ble prøvene sortert etter eluent og antatt stigende innhold av Ba. Det ble antatt at hypotese 3 (se innledningen) ville være korrekt, og prøvene ble sortert i rekkefølgen uttak 1, uttak 2, uttak 3, uttak 4 og til sist uttak 5. Deretter ble prøvene sortert etter antatt stigende innhold av Ba innen uttakene, med de ultrafiltrerte prøvene først og de ufiltrerte prøvene til sist. Det ble antatt at prøvene fra kolonnene med BaCl_2 i jordblandingen ville ha mer Ba enn prøvene fra kolonnene med steinmel i jordblandingen, og at prøvene fra kolonnene uten en bariumkilde ville ha minst Ba. I tråd med hypotese 1 (se innledning) ble det også antatt at mer organisk materiale i jordblandingen ville øke forvitringen av steinmelet og frigi mer barium, og at dette bariumet ikke ville bli bundet av det organiske materialet i kolonnene i noen særlig grad, men komme ut med eluatet.

En tabell som viser grunnstoffene som ble bestemt med ICP-MS kan sees i vedlegg E. De sjeldne jordartsgrunnstoffene ble tatt med fordi de kan være av interesse for senere planteforsøk med ABC-steinmel, men skal ikke diskuteres videre i denne oppgaven.

3.4 Statistikk

3.4.1 Behandling av rådata

Dixons Q-test (se likning i vedlegg D) ble brukt for å identifisere uteliggere i resultatene (Miller & Miller 1993).

Kritiske verdier for Q for en gitt utvalgsstørrelse n og konfidensnivå P kan man se i *Table 1* hos Rorabacher (1991). Hvis Q overstiger den kritiske verdien, bør man forkaste den suspekte målingen. Hvilket fortegn man får på Q-verdien er likegyldig. I dette forsøket har man stort sett et utvalg på tre ($n = 3$), og 95 % konfidensnivå ($P = 0,05$). Det tilsvarer en kritisk verdi på 0,970 (Rorabacher 1991). Man må imidlertid huske på at det er gjort en del antakelser om tallmaterialet når man bruker denne testen, blant annet at tallene skal være normalfordelte. Tallmaterialet fra dette forsøket har en ganske god normalfordeling (se vedlegg H). Totalt ble det fjernet 21 uteliggere (enkeltprøver) fra datasettet.

Resultatene ble deretter korrigert for fortynningen forårsaket av syrekonserveringen med 0,5 mL HNO_3 per 10 mL prøve ved at alle resultatene ble ganget med 1,05.

Deteksjonsgrenser (LD) og kvantifiseringsgrenser (LQ) for resultatene ble så bestemt på bakgrunn av prøver fra de ”blanke” kolonnene 1, 2 og 3, som kun inneholdt kvartssand. LD ble beregnet ved å multiplisere standardavviket til blankprøvene med 3, og LQ ble beregnet ved å multiplisere standardavviket til blankprøvene med 10.

Det ble regnet ut to forskjellige deteksjons- og kvantifiseringsgrenser for de fem prøveuttakene. LD og LQ for prøvene fra uttak 2-5 er basert på prøvene samlet fra kolonnene 1-3 ved uttak 2. Prøvene fra uttak 1 fikk egne deteksjons- og kvantifiseringsgrenser, også de basert på prøvene fra kolonne 1 til 3, men fra uttak 1. For eluentflaskene er LD og LQ basert på de prøvene fra eluentflaskene 1-3 som bestod av ionerenset vann. Alle LD- og LQ-verdier er basert på 6 prøver, hvorav tre ufiltrerte og tre filtrert med 0,45 µm filter, med unntak av reagensblankprøvene. LD og LQ for reagensblankprøvene er basert på et gjennomsnitt av alle fem prøver, og alle disse var ufiltrerte. Alle verdier for deteksjons- og kvantifiseringsgrenser kan sees i tabell 10.

Uttak 1 fikk egne deteksjons- og kvantifiseringsgrenser fordi gjennomsnittlige konsentrasjoner for prøvene fra kolonne 1-3 ved uttak 1 var høye sammenliknet med verdiene for uttak 2, og det var en mistanke om at kolonnene var forurenset. Se tabell 11, som viser gjennomsnittlige totale konsentrasjoner for kolonnene 1-3 for uttakene 1, 2, 3, 4 og 5. Hver gjennomsnittskonsentrasjon er basert på seks prøver, hvorav tre ufiltrerte og tre filtrert med 0,45 µm filter. Det var forventet at prøvene fra uttak 1 skulle ha noe høyere konsentrasjoner av alle grunnstoff enn prøvene fra uttak 2, ettersom uttak 1 bestod av de fire første porevolumene som ble strømmet gjennom jordblandingene (tabell 9). Det ble antatt at de derfor antakelig ville innholde alle de mest mobile komponentene som var til stede i jordblandingene ved starten av forsøket. Denne antakelsen gjaldt imidlertid ikke kolonnene 1-3, som kun inneholdt ren kvartssand. Forurensningene kommer muligens fra tidligere forsøk hvor kolonnene har blitt benyttet, på tross av at de ble grundig syrevasket før bruk. Denne mistanken styrkes av jevnt synkende konsentrasjoner av grunnstoffer som ikke burde befinne seg i noen av eluentene, deriblant Ba, helt frem til sitronsyren blir brukt som eluent. For de sjeldne jordartsgrunnstoffene finnes tilsvarende tall som i tabell 10 og 11 i vedlegg F.

Tabell 10. De ulike deteksjonsgrensene (LD) og kvantifiseringsgrensene (LQ) brukt i forsøket.

	B	Na	Mg	P	S	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Mo	Ba
	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L
Reagens- blank	LD	0,68	0,0019	0,0014	0,0011	0,00091	0,0062	0,0038	0,00003	0,0018	3,6	17	7,4	0,0000096	0,011	0,054
	LQ	2,3	0,0065	0,0046	0,0038	0,003	0,021	0,013	0,0001	0,0061	12	58	25	0,000032	0,036	0,18
Eluent- flasker	LD	0,72	0,083	0,0026	0,0021	0,051	0,02	0,031	0,000087	0,0027	0,52	22	7	0,000045	0,08	0,089
	LQ	2,4	0,28	0,0087	0,0072	0,17	0,068	0,1	0,00029	0,0089	1,7	72	23	0,00015	0,27	0,3
Uttak 1	LD	6,1	0,025	0,0057	0,0033	0,022	0,047	0,088	0,00047	0,027	14	6	21	0,00047	2,6	1,5
	LQ	20	0,085	0,019	0,011	0,075	0,16	0,29	0,0016	0,089	47	20	70	0,0016	8,7	4,8
Uttak 2-5	LD	1,4	0,025	0,006	0,0013	0,0061	0,024	0,11	0,0002	0,0047	2,2	3,3	23	0,00028	0,18	0,59
	LQ	4,6	0,082	0,02	0,0045	0,02	0,08	0,37	0,00066	0,016	7,4	11	76	0,00093	0,61	2

Tabell 11. Gjennomsnittlige totale konsentrasjoner med standardavvik for kolonne 1-3. LD og LQ for de ulike uttakene er oppgitt i tabell 10.

	B	Na	Mg	P	S	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Mo	Ba
	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L
Uttak 1	X	40	0,19	<0,019	<0,011	<0,075	0,17	0,36	0,0032	<0,089	<47	<20	<LD	0,072	<8,7	19
	SD	2,6	0,01			0,023	0,03	0,00015						0,00012		1
Uttak 2	X	7,4	<0,082	<LD	<0,0045	<0,02	<0,08	<LD	<0,00066	0,017	<LD	<11	<LD	<0,00093	<0,61	<2
	SD	0,29							0,0017							
Uttak 3	X	7,5	13	1,5	<0,0045	1,3	0,78	1,4	<0,00066	0,021	<LD	<11	<LD	<0,00093	1,3	<2
	SD	0,23	0,58	0,058		0,058	0,017	0,058	0						0,2	
Uttak 4	X	8,4	15	1,8	<0,0045	1,6	0,88	1,5	<LD	<0,016	<LD	<11	<LD	<0,00093	<0,61	<LD
	SD	0,56	0	0		0,058	0,015	0								
Uttak 5	X	10	1,6	0,22	<0,0045	0,2	0,26	<0,37	<0,00066	0,053	<LD	<11	<LD	0,002	2,6	2,3
	SD	2,2	0,1	0,02		0,01	0,11		0,007					0,00026	0,26	1,4

Det er også mulig at forurensningen kommer fra kvartssanden, selv om den i utgangspunktet skulle være ren (pro analyse kvalitet), eller fra transport- eller pumpeslangene.

Forurensningen kan ikke stamme fra luften, ettersom toppen av kolonnene var dekket med parafilm, og heller ikke fra eluentflaskene, siden det ble tatt prøver fra disse som ikke viste noen forurensning (se tabell 10).

For å kunne foreta statistiske beregninger med resultatene ble alle verdier under LD og LQ erstattet med henholdsvis halvparten av verdien til LD eller halvparten av verdien til LQ, en metode som i følge Helsel (2006) ofte blir benyttet. Helsel argumenterer imidlertid for at det å erstatte flere ukjente og ikke kvantifiserbare verdier med én verdi basert på enten LD eller LQ er en lite optimal løsning som kan føre til skjevheter i statistikken, og i verste fall skape mønstre som ikke var tilstede i det originale tallmaterialet eller gjøre faktiske mønstre vanskeligere å se (Helsel 2005). Dette gjelder spesielt for datasett hvor samme analytt har flere forskjellige deteksjons- og kvantifiseringsgrenser, noe som er tilfellet her.

I følge Lubin et al. (2004) er denne måten å erstatte tall under LD og LQ på ikke å anbefale hvis mer enn 5-10 % av målingene er under LD og LQ. Derfor ble det bestemt at grunnstoff hvor mer enn rundt 10 % av målingene var under LQ skulle utelates fra alle statistiske tester. Det gjorde at bare målingene av grunnstoffene Na, Mg, S, K, Ca, mangan (Mn) og Ba kunne brukes til statistisk testing. Alle målinger ble imidlertid brukt i utregning av gjennomsnitt og standardavvik, og i grafiske fremstillinger av resultatene.

Det ble til sist gjort en blankkorrigering av resultatene, for de grunnstoffene der gjennomsnittlig konsentrasjon målt fra kolonnene 1-3 (vist i tabell 11) var over den aktuelle kvantifiseringsgrensen (vist i tabell 10). Disse gjennomsnittsverdiene fra kolonne 1-3 ble så trukket fra verdiene målt i de andre kolonnene. For uttak 1 gjaldt dette grunnstoffene B, Na, K, Ca, Mn, Sr og Ba, og de sjeldne jordartsgrunnstoffene Y, europium (Eu) og gadolinium (Gd). For uttak 2-5 gjaldt det B og jern (Fe), i tillegg til de sjeldne jordartsgrunnstoffene La og praseodym (Pr). Det er ikke utført blankkorrigering der gjennomsnittlig blankverdi er under kvantifiseringsgrensen, ettersom det ikke gir noen mening å korrigere for en verdi man ikke kan kvantifisere.

Alle utregninger ble utført i Microsoft Excel 2007.

3.4.2 Faktoranalyse

Det ble gjort en faktoranalyse med lineær regresjon, med Ba som responsvariabel og faktorene organisk materiale, uttak, Ba-kilde og filtrering. Svovel ble tatt med som en numerisk variabel.

Hele tallmaterialet ble analysert i den statistiske programvaren R, med unntak av tallene fra filtreringen med 0,01 μm filter, som ble ekskludert. Det vil si at det kun er fraksjonene $>0,45 \mu\text{m}$ og $<0,45 \mu\text{m}$ som omtales i resultatene av statistikken. Ultrafiltreringen ble utelatt for å få balanse i datasettet, ettersom den bare ble gjennomført for noen få kombinasjoner av jordblanding og eluent. Uttak 2 og uttak 4 ble også ekskludert ettersom eluatet i disse uttakene ble samlet opp i løpet av bare noen timer og derfor ikke er sammenliknbart med eluatet som ble samlet over syv dager med tanke på forandringer i spesiering som kan ha foregått inne i prøveflaskene.

Vedlegg H viser de statistiske modellene som ble analysert i R.

For alle statistiske tester i oppgaven ble det valgt et konfidensnivå på 95 %, det vil si at hypotesen må forkastes hvis p -verdien $>0,05$, og nullhypotesen aksepteres.

P -verdien beskriver sannsynligheten for å gjøre de observasjonene som har blitt gjort, gitt at nullhypotesen er sann. En p -verdi på 0,05 vil altså si at det er en 5 % sjanse for å gjøre disse observasjonene hvis nullhypotesen er sann. Ved å akseptere hypotesen når p er lik eller mindre enn 0,05, velger man også å akseptere at det er en sjanse på 5 % eller mindre for at det faktisk er nullhypotesen som stemmer. Man er minst 95 % sikker på at hypotesen stemmer, og dette blir stort sett ansett som et akseptabelt nivå av risiko. Man må imidlertid huske at hvis man blir tvunget til å akseptere nullhypotesen vil det ikke dermed si at den er sann, bare at beviset er utilstrekkelig for å si at den *ikke* er det.

For utfyllende informasjon om valgt metode henvises det til Montgomery (2009)

4. Resultater og diskusjon

4.1 Kolonneforsøket

Tabell 12, 13 og 14 viser de totale konsentrasjonene som ble funnet av de ulike grunnstoffene med henholdsvis ionerenset vann (uttak 1 og 2), kunstig nedbør (uttak 3 og 4) og sitronsyre (uttak 5) som eluent. Verdiene er gjennomsnittlige konsentrasjoner med standardavvik fra tre parallelle kolonner, over to uttak for tabell 12 og 13 ($n = 6$) og over ett uttak for tabell 14 ($n = 3$). Merk at statistikken som presenteres senere i avsnitt 4 ikke er basert på disse eller andre gjennomsnittsverdier, men på hele tallmaterialet. Egne tabeller for de sjeldne jordartsgrunnstoffene finnes i vedlegg G. For en beskrivelse av jordblandingene i de ulike kolonnene, se tabell 5.

Mange av gjennomsnittsverdiene i tabell 12, 13 og 14 viser til dels veldig store standardavvik. Noe av grunnen til at standardavvikene er store i tabell 12 kan være fordi verdiene er et gjennomsnitt av uttak 1 og 2, hvor det jevnt over ble målt høyere konsentrasjoner for uttak 1. Dette skyldes antakelig at det var den første gjennomstrømmingen av materialet etter pakkingen av kolonnene. Uttak 2, som ble tatt ut etter en uke med ionerenset vann som eluent, begynte antakelig å nærme seg stabilt lave verdier.

Na-konsentrasjonene er lavest i tabell 12, med verdier $<50 \mu\text{g/L}$ for kolonnene uten organisk materiale, med unntak av kolonnene som hadde kvartssand og steinmel, der verdiene er rundt $150 \mu\text{g/L}$. For kolonnene der organisk materiale er til stede er verdiene mellom $0,4$ og 4 mg/L . Tabell 13 viser økte tall for Na, med konsentrasjoner mellom 8 og 15 mg/L for alle kolonner. Tabell 14 viser synkende, men fremdeles høye konsentrasjoner av Na, $1,5\text{-}9 \text{ mg/L}$, i samme mønster som i tabell 12. Tabell 8 oppgir at nedbørsløsningen som ble brukt som eluent i uttak 3 og 4 inneholder $0,6 \text{ mmol/L Na}^+$, noe som vil si omtrent 14 mg/L .

I tabell 12 følger Mg-konsentrasjonene samme trender som Na i fordeling mellom jordblandinger, men med noe lavere verdier. I tabell 13 viser alle kolonnene konsentrasjoner på mellom $1,5$ og 3 mg Mg/L . Den kunstige nedbøren inneholder rundt $1,7 \text{ mg/L}$. Tabell 14 viser synkende Mg-konsentrasjoner for kolonnene som ikke har organisk materiale eller steinmel. Kolonnene med steinmel har høyest verdier, med $17\text{-}21 \text{ mg Mg/L}$.

For kolonnene med kombinasjoner av kvartssand, torv og bariumklorid var P-konsentrasjonene $<40 \mu\text{g/L}$ i tabell 12, 13 og 14. P-konsentrasjonen for kolonnene med

kvaltssand og steinmel var $<20 \mu\text{g/L}$ i tabell 12 og 13. Kombinasjonen kvaltssand, torv og steinmel ga derimot verdier mellom 300 og $500 \mu\text{g/L}$ i tabell 12. Kolonnene som inneholdt h nsegg dsel, som jo ble tilsatt som P-kilde, hadde også høyest P-konsentrasjoner i eluatet, 2-5 mg/L. I tabell 13 synker P-konsentrasjonene til 200-300 $\mu\text{g/L}$ for kolonnene med kvaltssand, torv og steinmel, men verdiene for kolonnene med h nsegg dsel synker mest, ned til 50-500 $\mu\text{g P/L}$. Tabell 14 viser en markant økning i P-konsentrasjonen fra alle kolonnene med steinmel, til 10-20 mg/L.

S-konsentrasjonene i tabell 12 er $<60 \mu\text{g/L}$ for kolonnene uten organisk materiale eller steinmel. Kolonnene med steinmel og kvaltssand har litt høyere men veldig usikre verdier. Kolonnene med torv har rundt 100-600 $\mu\text{g S/L}$, mens kolonnene med h nsegg dsel har enda høyere men også veldig usikre verdier, 0-4,6 mg/L. Tabell 13 viser jevnt høye svovelskonsentrasjoner på 1,4-1,6 mg/L i eluatet for alle kolonnene. Svovelskonsentrasjonen i den kunstige nedbøren er på rundt 1,4 mg/L. Tabell 14 viser svovelskonsentrasjoner på 50-300 $\mu\text{g/L}$ for alle kolonner.

For kolonnene med h nsegg dsel i tabell 12 er kaliumkonsentrasjonene høye, men veldig variable (2-21 mg/L). Det samme er tilfellet for kolonnene med torv (100-900 $\mu\text{g/L}$), med unntak av kolonnene med torv og steinmel. For kolonnene med steinmel og kvaltssand og med steinmel, torv og kvaltssand er verdiene 2-4 mg/L. For kolonnene med h nsegg dsel synker konsentrasjonene til 0,5-5 mg/L i tabell 13, på tross av tilførsel av 850 $\mu\text{g/L K}$ gjennom kunstig nedbør. Det kan tyde på at K fra h nsegg dsel for det meste ble vasket ut i løpet av uke 1. For kolonnene med steinmel er nå innholdet av K jevnt over 2-3 mg/L. I tabell 14 synker konsentrasjonene for alle jordblandinger til 100-1000 $\mu\text{g/L K}$, med unntak av jordblandinger som inneholder steinmel. Der øker konsentrasjonene kraftig, til mellom 9-12 mg K/L. Dette reflekterer det høye innholdet av K i steinmelet.

Tabell 12. Totale konsentrasjoner av de bestemte grunnstoffene i prøvene ved uttak 1 og 2 sammenlagt.

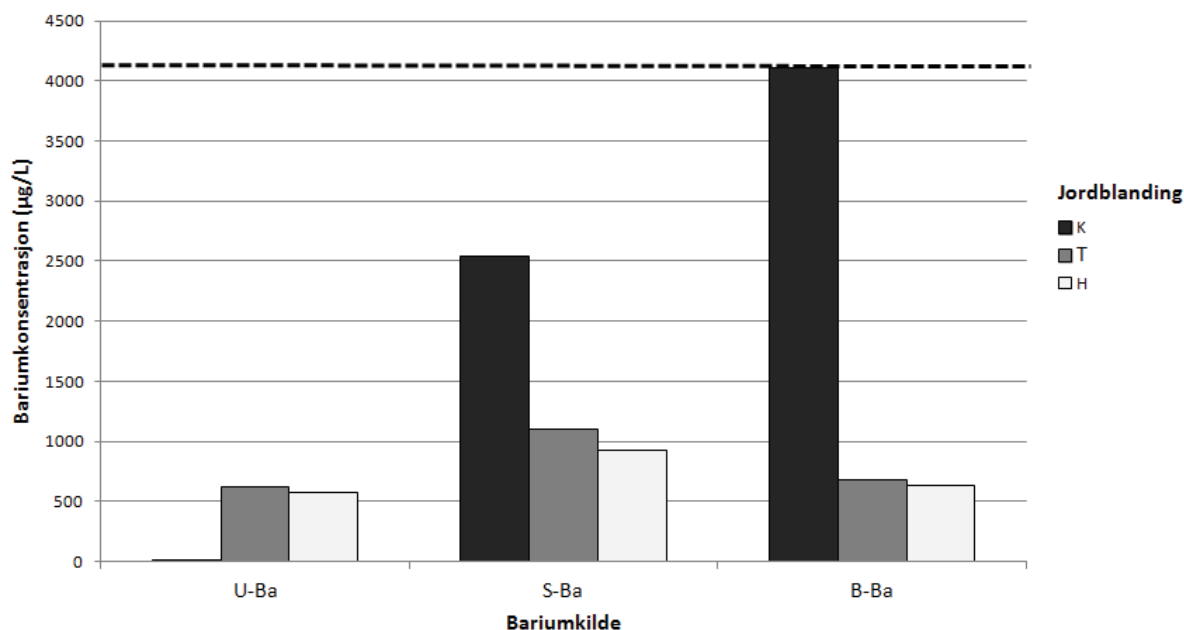
Grunn- stoff		Kolonne																	
		1-3		4-6		7-9		10-12		13-15		16-18		19-21		22-24		25-27	
		X̄	SD	X̄	SD	X̄	SD	X̄	SD	X̄	SD	X̄	SD	X̄	SD	X̄	SD	X̄	SD
B	µg/L	1,8	1,4	1,8	0,69	12	10	2,3	2,6	2,1	0,96	11	8	1,8	1,1	5,2	3,8	18	17
Na	µg/L	27	16	400	400	1700	1600	150	8,2	580	460	1900	1800	27	15	420	410	1900	1600
Mg	µg/L	9,6	8,1	2200	1100	2000	1400	250	81	2000	1000	2200	1200	7,8	6,3	2600	1600	900	880
P	µg/L	3,9	1,8	22	10	2000	2100	4,7	2,1	420	150	2200	1300	3,9	1,8	23	14	3000	2500
S	µg/L	19	14	230	150	1800	1900	68	64	410	270	2200	2100	31	29	260	170	2300	2300
K	µg/L	31	9,9	520	400	11000	8300	3500	750	2300	440	12000	9500	32	9,3	570	410	11000	8800
Ca	µg/L	44	18	4400	1800	5100	3300	29000	7700	22000	13000	20000	12000	50	6,6	5500	3300	2000	1800
Mn	µg/L	0,26	0,094	150	71	140	82	110	36	190	96	160	83	2,1	2	180	110	51	46
Fe	µg/L	24	23	390	43	500	260	7,7	5,9	330	130	370	170	100	97	440	220	460	360
Ni	µg/L	17	20	4,1	3,2	4,9	2,5	4,1	3,2	4,1	3,2	5,4	1,8	47	54	5,4	1,8	11	9,6
Cu	µg/L	7,8	2,5	2,4	0,71	5,9	4,5	2,4	0,71	2,4	0,71	5,9	4,5	12	7,4	2,4	0,71	11	9,3
Zn	µg/L	15	9,8	15	9,8	28	13	11	0	11	0	19	12	16	11	15	9,8	25	13
Se	µg/L	0,024	0,0022	0,06	0,027	0,078	0,057	0,033	0,02	0,09	0,051	0,19	0,12	0,033	0,02	0,062	0,049	0,19	0,12
Sr	µg/L	0,36	0,13	27	9,8	22	13	570	140	380	240	330	200	0,49	0,28	35	20	7,8	6,5
Mo	µg/L	2,4	2,2	0,77	0,59	0,73	0,63	5,2	5,2	1,8	1,4	3,6	0,95	4,5	4,3	0,81	0,54	3,2	1,4
Ba	µg/L	0,91	0,14	55	19	31	18	300	94	76	35	54	25	2100	2200	73	41	11	7

I tabell 12 inneholdt kolonnene uten organisk materiale i $<60 \mu\text{g Ca/L}$. Kolonnene med organisk materiale men uten steinmel hadde høye men variable verdier ($0,2\text{-}8 \text{ mg/L}$). Det er mulig at uttak 1 har hatt de høyeste verdiene, og at konsentrasjonene har sunket kraftig i uttak 2, noe som har gitt meget høye standardavvik. Det høye standardavviket blir også observert for kolonnene med steinmel, som hadde konsentrasjoner mellom $8 \text{ og } 36 \text{ mg/L}$. Det er sannsynlig at dette også kommer av at tallene er gjennomsnitt av uttak 1 og 2. Denne hypotesen støttes av at kalsiumkonsentrasjonene for kolonnene med steinmel stabiliserer seg i tabell 13, og synker til $13\text{-}27 \text{ mg/L}$. For kolonnene uten steinmel øker kalsiumkonsentrasjonene til $1,4\text{-}10 \text{ mg/L}$ i tabell 13, i tråd med at det ble tilsatt rundt $1,2 \text{ mg/L}$ kalsium gjennom den kunstige nedbøren. I tabell 14 har kalsiumkonsentrasjonene i jordblandingene samme trender i forhold til hverandre som i tabell 12, men med mye høyere konsentrasjoner for kolonnene med steinmel ($250\text{-}230 \text{ mg/L}$) og kolonnene med organisk materiale men uten steinmel ($18\text{-}62 \text{ mg/L}$). De høye konsentrasjonene i eluatet fra kolonnene med steinmel reflekterer at steinmelet har meget høye nivåer av Ca.

For både tabell 12, 13 og 14 viser ”blankkolonnene”, det vil si kolonnene med bare kvartssand, meget lave konsentrasjoner av barium ($<5 \mu\text{g/L}$). I tabell 12 og 13 har Ba lave konsentrasjoner ($4\text{-}100 \mu\text{g/L}$) i alle kolonner med organisk materiale, inkludert kolonnene som også inneholder steinmel eller bariumklorid. For kolonnene med bare kvartssand og steinmel er konsentrasjonene i tabell 12 på $200\text{-}400 \mu\text{g/L}$ barium, og i tabell 13 litt lavere med $170\text{-}270 \mu\text{g/L}$. For kolonnene med bare kvartssand og bariumklorid er verdiene forholdsvis høye i tabell 12, men svært variable $0\text{-}4,3 \text{ mg/L}$. Dette standardavviket er på grunn av at tallet er et gjennomsnitt mellom uttak 1 og 2. Ettersom bariumklorid er et lettløselig salt, ble alt antakelig vasket ut i uttak 1. I tabell 13 og 14 er konsentrasjonene fra kolonnene med kun kvartssand og bariumklorid på samme nivå som konsentrasjonene fra kolonnene som kun inneholder kvartssand. I tabell 14 øker konsentrasjonene av barium fra alle kolonner, med unntak av kolonnene med bare kvartssand og kolonnene med bare kvartssand og bariumklorid. Kolonnene med organisk materiale men uten bariumkilde viser konsentrasjoner på $350\text{-}440 \mu\text{g/L}$. Det at det ikke er noen merkbar forskjell mellom kolonnene med torv og kolonnene med hønsegjødsel i tillegg tyder på at det er torven som inneholder en del barium. Kolonnene med organisk materiale og bariumklorid viste kun litt høyere verdier ($360\text{-}620 \mu\text{g/L}$) enn kolonnene med bare organisk materiale. Det tyder på at mesteparten av bariumet som ble målt i tabell 14 for kolonnene med organisk materiale og bariumklorid egentlig stammer fra det organiske materialet. Det vil si at svært lite av det bariumet som nødvendigvis

må være adsorbert i disse kolonnene (rundt 4100 µg Ba /L ble tilsatt via bariumkloridløsningen) ble vasket ut selv med sitronsyre som eluent, noe som kan tyde på at barium er sterkt adsorbert til det organiske materialet, og at det organiske materialet har en ganske stor adsorpsjonskapasitet, selv ved lav pH. Lav pH senker vanligvis evnen det organiske materialet har til å binde kationer, siden de normalt negativt ladede funksjonelle gruppene som er ansvarlige for adsorpsjonskapasiteten vil kunne ta opp H^+ ved lav pH og bli positivt ladet (Basta et al. 2005). For kolonnene med organisk materiale og steinmel i tabell 14 ser det ut til at man har det samme tilfellet som for kolonnene med organisk materiale og bariumklorid. I kolonnene med kun kvartssand og steinmel ser man en utvasking på rundt 1500 µg/L, mens man for kolonnene med organisk materiale og steinmel kun kan se mellom 660 og 940 µg/L, hvorav mellom 350-440 µg/L stammer fra kun det organiske materialet, på tross av at det organiske materialet i disse kolonnene allerede må inneholde mye adsorbert Ba fra de to første ukene av forsøket. Det vil si at kun 300-500 µg/L av Ba i eluatet fra kolonnene med kvartssand og organisk materiale stammer fra steinmel, selv med en total *input* på minimum 1870 µg/L og maksimum 2100 µg/L i løpet av de tre ukene forsøket varte, og med sitronsyre som siste eluent. Man har grunn til å forvente at det organiske materialet i kolonnene med steinmel hadde høyere adsorpsjonskapasitet for kationer enn det organiske materialet i kolonnene med bariumklorid, ettersom eluatet fra kolonnene med steinmel inneholdt meget høye nivåer av kalsium, og pH derfor antakelig var mye høyere. Det er mulig at grunnen til at noe Ba ble vasket ut fra disse kolonnene i det hele tatt var at alle adsorpsjonsplassene på det organiske materialet allerede var fylt opp, og at de kationene som ikke kunne adsorberes bare ble vasket rett ut. Det ble dessverre ikke målt pH i eluatet, selv om den kunne vært interessant å vite i denne forbindelsen.

Figur 8 gir en grafisk sammenstilling av Ba-konsentrasjonene oppgitt i tabell 12, 13 og 14, og viser gjennomsnittlig total Ba-konsentrasjon i det totale eluatet samlet opp i løpet av hele forsøket for hver av de ni kombinasjonene av en jordblanding og en Ba-kilde. Hver søyle viser gjennomsnittlig total Ba-konsentrasjon for tre parallelle kolonner, summert over alle uttak.



Figur 8. Total Ba-konsentrasjon målt for hver kolonne i løpet av hele forsøket. K = kvartssand, T = kvartssand og torv, og H = kvartssand, torv og hønsegjødsel. U-Ba = uten bariumkilde, S-Ba = steinmel som bariumkilde, og B-Ba = BaCl₂ som bariumkilde. Den stiplede linjen viser konsentrasjonen som tilsvarer total mengde tilsatt Ba for S-Ba og B-Ba delt på gjennomsnittlig totalt vannvolum gjennom kolonnene.

Den stiplede linjen viser konsentrasjonen som tilsvarer total mengde tilsatt Ba delt på gjennomsnittlig totalt vannvolum gjennom kolonnene. Som beskrevet i avsnitt 3.4 og 3.1 er gjennomsnittlig totalt vannvolum gjennom kolonnene 120 mL ± 10 mL og totalt tilsatt Ba per kolonne 0,4974 mg, enten i form av steinmel eller BaCl₂. Det gir en total Ba-konsentrasjon på maksimum 4500 µg/L, minimum 3800 µg/L, og gjennomsnittlig 4100 µg/L per kolonne, der det er en Ba-kilde til stede i jordblandingen (utregning i vedlegg D).

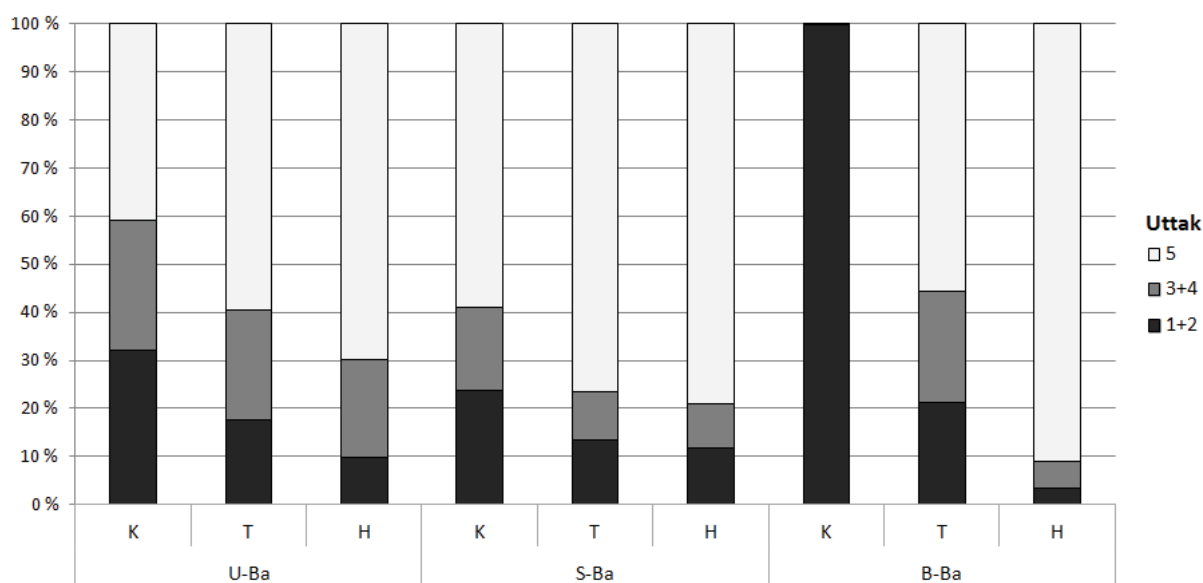
Hvis man går ut ifra den gjennomsnittlige konsentrasjonen 4100 µg/L per kolonne, er gjenfinningsprosenten nær 100 for kolonnene med BaCl₂ og kvartssand, det vil si at alt eller nesten alt barium som ble tilsatt med bariumkloridløsningen ble målt i eluatet. For kolonnene med henholdsvis BaCl₂, torv og kvartssand og BaCl₂, torv, hønsegjødsel og kvartssand er verdiene 15-20 %. Det vil si at kolonnene med torv og kolonnene med torv og hønsegjødsel holder igjen 80-85 % av tilsatt Ba.

For kolonnene med steinmel og kvartssand ble cirka 60 % av den totale Ba-mengden i det tilsatte steinmelet utløst i løpet av hele forsøket. Av den totale mengden Ba i det tilsatte steinmelet blir rundt 30 % funnet i eluatet fra kolonnene med kvartssand og torv, og rundt 20 % fra kolonnene med kvartssand, torv og hønsegjødsel. Hvis man går ut fra total mengde Ba som ble løst ut fra kolonnene med bare kvartssand og steinmel, det vil si om lag

2500 $\mu\text{g Ba/L}$, får man en gjenfinnelsesprosent på 45 % for kolonnene med kvartssand og torv, og på 40 % for kolonnene med kvartssand, torv og hønsegjødsel.

For kolonnene uten en Ba-kilde ser man at kolonnene med bare kvartssand gir en meget lav total konsentrasjon av Ba i løpet av hele forsøket, noe som betyr at selve kolonnene og kvartssanden ikke er en kilde til Ba. Det vil si at de Ba-konsentrasjonene som blir observert for kolonnene med torv og kolonnene med både torv og hønsegjødsel må komme fra det organiske materialet.

For å undersøke hvilken eluent som vasket mest Ba ut av de forskjellige jordblandinger, ble søylene i figur 8, som viser gjennomsnittlig total Ba-konsentrasjon i det totale eluatet samlet opp i løpet av hele forsøket for hver av de ni kombinasjonene av en jordblanding og en Ba-kilde, delt inn i Ba-mengde per uttak, i prosent av de totale konsentrasjonene. Dette presenteres i figur 9.



Figur 9. Total Ba-konsentrasjon målt for hver kolonnetype i løpet av hele forsøket, vist som prosentandel per eluent. K = kvartssand, T = kvartssand og torv, og H = kvartssand, torv og hønsegjødsel. U-Ba = uten bariumkilde, S-Ba = steinmel som bariumkilde, og B-Ba = BaCl_2 som bariumkilde.

Figuren viser at kunstig nedbør ikke gir betydelig mer Ba prosentvis enn ionerenset vann, og at sitronsyre er den eluenten som vasker ut prosentvis mest Ba, med unntak av for kolonnene med kvartssand og bariumklorid. For kolonnene med kvartssand og BaCl_2 kommer nærmere 100 % av tilsatt Ba ut i løpet av uke 1, altså de fire første porevolumene. Det er som forventet, ettersom BaCl_2 er et lettløselig salt. For kolonnene med kvartssand og uten Ba-kilde er mengden Ba fra de tre forskjellige eluentene benyttet sekvensielt nesten lik. Dette tyder på et

jevnt bakgrunnsnivå av Ba som ikke påvirkes av sitronsyre. Det vil si at det er det organiske materialet i kolonnene uten Ba-kilde som avgir mer Ba når de blir utsatt for syre.

For alle kolonnene var uttak og tilstedeværelse av organisk materiale statistisk signifikante faktorer for å forklare hvor mye Ba som ble målt i eluatet, se vedlegg H, modell 3 og 4.

Modell 3 hadde tre faktorer: *Filtrering*, *OM* (organisk materiale) og *Uttak*, med Ba-konsentrasjon som responsvariabel. Faktoren *Filtrering* hadde to nivåer: *a* (ufiltrert) og *b* (filtrert med 0,45 µm filter). Faktoren *OM* hadde tre nivåer: *K* (uten organisk materiale), *T* (med torv) og *H* (med torv og hønsegjødsel). Faktoren *Uttak* hadde tre nivåer: *1* (uttak 1), *3* (uttak 3) og *5* (uttak 5). Modellen ble kjørt tre ganger med Ba-kilde (enten uten bariumkilde, med steinmel, eller med bariumklorid) holdt konstant. Med modell 3 ble 73 % av variasjonen i Ba-konsentrasjonene for kolonnene uten bariumkilde forklart. Organisk materiale og uttak var sterkt signifikante faktorer for å forklare variasjoner i Ba-konsentrasjon, med *p*-verdier på henholdsvis $7,375 \cdot 10^{-9}$ og $7,427 \cdot 10^{-12}$. *Filtrering* var ikke signifikant, og måtte forkastes som forklarende faktor med en *p*-verdi på 0,93. For kolonnene med steinmel som bariumkilde forklarte modell 3 92 % av variasjonen i Ba-konsentrasjoner. Organisk materiale og uttak var også her sterkt signifikante faktorer for å forklare variasjoner i Ba-konsentrasjon, med *p*-verdier på henholdsvis $2,757 \cdot 10^{-14}$ og $< 2,2 \cdot 10^{-16}$. *Filtrering* ble igjen forkastet som forklarende faktor med *p* = 93. For kolonnene med bariumklorid som bariumkilde kunne ikke modell 3 forklare like mye av variasjonene i Ba-konsentrasjon, kun 34 %. Også for kolonnene med bariumklorid var organisk materiale og uttak var signifikante faktorer for å forklare variasjoner i Ba-konsentrasjon, med *p*-verdier på 0,00114 og 0,00052. *Filtrering* hadde en *p*-verdi på 0,97, og er altså ikke signifikant. Faktoren *OM* hadde negative stigningstall for nivåene *KT* og *KTH*, noe som vil si at organisk materiale i jordblandingen ga lavere Ba-konsentrasjoner i eluatet.

Modell 4 var lik modell 3, bare med faktoren *Filtrering* fjernet, ettersom den ikke var relevant. Verdiene for de ufiltrerte prøvene ble brukt. For kolonnene med steinmel som bariumkilde forklarte denne modellen 98 % av variasjonen i Ba-konsentrasjon i eluatet. Det ble gjort en Tukeys test for verdiene inkludert i modell 4. Man kunne ikke finne noen signifikant forskjell i gjennomsnittlig Ba-konsentrasjon for kolonnene med jordblandingen kvartssand, steinmel og torv og kolonnene med jordblandingen kvartssand, steinmel, torv og hønsegjødsel verken for uttak 1, 3 eller 5 (sammenlikn med S-Ba i figur 8). Det var imidlertid en sterkt signifikant forskjell mellom jordblandingen kvartssand og steinmel og både jordblandingen kvartssand,

steinmel og torv og jordblandingen kvartssand, steinmel, torv og hønsegjødsel for alle uttak (se vedlegg H, Tukeys test for p -verdier).

Modell 5 (se vedlegg H) ble laget for å se om variasjoner i svovelkonsentrasjon hadde en innvirkning på variasjoner i Ba-konsentrasjon i prøvene. Faktorene i modellen var *OM* og *Uttak*, med svovel som numerisk variabel og Ba-konsentrasjon som responsvariabel.

Modellen ble kjørt tre ganger med Ba-kilde holdt konstant, én gang for kolonnene uten Ba-kilde, én gang for kolonnene med steinmel og én gang for kolonnene med bariumklorid.

Tallene fra de ufiltrerte prøvene ble brukt. Verken for kolonnene uten Ba-kilde eller kolonnene med steinmel var svovel en statistisk signifikant forklaringsvariabel for variasjoner i Ba-konsentrasjon ($p = 0,094$ og $0,42$). For kolonnene med bariumklorid var svovel en svakt signifikant forklaringsvariabel ($p = 0,01$). Stigningstallet for svovel er negativt, så det bidrar til litt lavere Ba-konsentrasjoner i kolonnene med bariumklorid totalt sett. Hvilke kolonner det gjaldt, eller om det gjaldt alle kolonnene, ble ikke undersøkt.

4.2 Størrelsesfraksjoneringen

For størrelsesfraksjoneringen blir bare målingene fra uttak 1, 3 og 5 presentert. Uttak 2 og 4 utelates, ettersom eluatet i disse uttakene ble samlet opp i løpet av bare noen timer og derfor ikke er sammenliknbart med eluatet som ble samlet over syv dager, med tanke på forandringer i spesiering som kan ha foregått inne i prøveflaskene. På grunn av den store forskjellen i volum mellom uttak 2 og 4 og uttakene 1, 3 og 5 (se tabell 9) kan man likevel gå ut ifra at nær den totale mengden av grunnstoffene blir representert i resultatene i dette avsnittet på tross av at uttak 2 og 4 utelates.

Tabell 15, 16 og 17 viser gjennomsnittlige bariumkonsentrasjoner funnet for de ulike filtreringstrinnene, for kolonnene henholdsvis uten bariumkilde, med steinmel og med bariumklorid. Hvert tall i tabellene er basert på prøver fra tre parallelle kolonner ($n = 3$).

Verdiene for de ulike filtreringstrinnene som vist i tabell 15, 16 og 17 ble regnet om til fraksjonene $>0,45 \mu\text{m}$, $< 0,45 \mu\text{m}$, $0,45\text{--}0,01 \mu\text{m}$ og $< 0,01 \mu\text{m}$. Denne prosessen er beskrevet i detalj i avsnitt 2.4, se spesielt figur 5.

Tabell 15. Tabellen viser de gjennomsnittlige bariumkonsentrasjonene (µg/L) funnet i kolonnene uten bariumkilde for de ulike filtreringene. *K* = kolonne uten organisk materiale, *T* = kolonne med torv og *H* = kolonne med torv og hønsegjødsel.

Filtrering		Ionerenset vann			Kunstig nedbør			Sitronsyre		
		K	T	H	K	T	H	K	T	H
Ufiltrert	$\bar{X}$	0,82	70	40	0,99	81	63	2,2	370	400
	SD	0,16	13	18	0	19	13	1,4	20	40
0,45 µm-filter	$\bar{X}$	0,82	69	36	0,99	81	61	2,8	370	390
	SD	0,16	13	16	0	19	12	0,95	25	36
0,01 µm-filter	$\bar{X}$	-	-	11	-	-	-	-	-	390
	SD	-	-	16	-	-	-	-	-	46

Tabell 16. Tabellen viser de gjennomsnittlige bariumkonsentrasjonene (µg/L) funnet i kolonnene med steinmel for de ulike filtreringene. *K* = kolonne uten organisk materiale, *T* = kolonne med torv og *H* = kolonne med torv og hønsegjødsel.

Filtrering		Ionerenset vann			Kunstig nedbør			Sitronsyre		
		K	T	H	K	T	H	K	T	H
Ufiltrert	$\bar{X}$	380	100	73	260	64	47	1500	840	730
	SD	38	23	22	35	1,2	1,5	58	100	70
0,45 µm-filter	$\bar{X}$	390	97	67	260	63	46	1500	840	710
	SD	42	20	21	42	3,5	2,6	58	90	71
0,01 µm-filter	$\bar{X}$	-	-	37	-	-	-	-	-	710
	SD	-	-	19	-	-	-	-	-	75

Tabell 17. Tabellen viser de gjennomsnittlige bariumkonsentrasjonene (µg/L) funnet i kolonnene med bariumklorid for de ulike filtreringene. *K* = kolonne uten organisk materiale, *T* = kolonne med torv og *H* = kolonne med torv og hønsegjødsel.

Filtrering		Ionerenset vann			Kunstig nedbør			Sitronsyre		
		K	T	H	K	T	H	K	T	H
Ufiltrert	$\bar{X}$	4100	93	17	2,6	93	17	3,4	380	580
	SD	100	41	3,2	1,4	24	1	1,3	21	46
0,45 µm-filter	$\bar{X}$	4000	93	12	2,7	94	16	3,6	390	590
	SD	150	41	2,5	1,5	24	1,2	1	25	49
0,01 µm-filter	$\bar{X}$	-	-	0,73	-	-	-	-	-	580
	SD	-	-	0	-	-	-	-	-	46

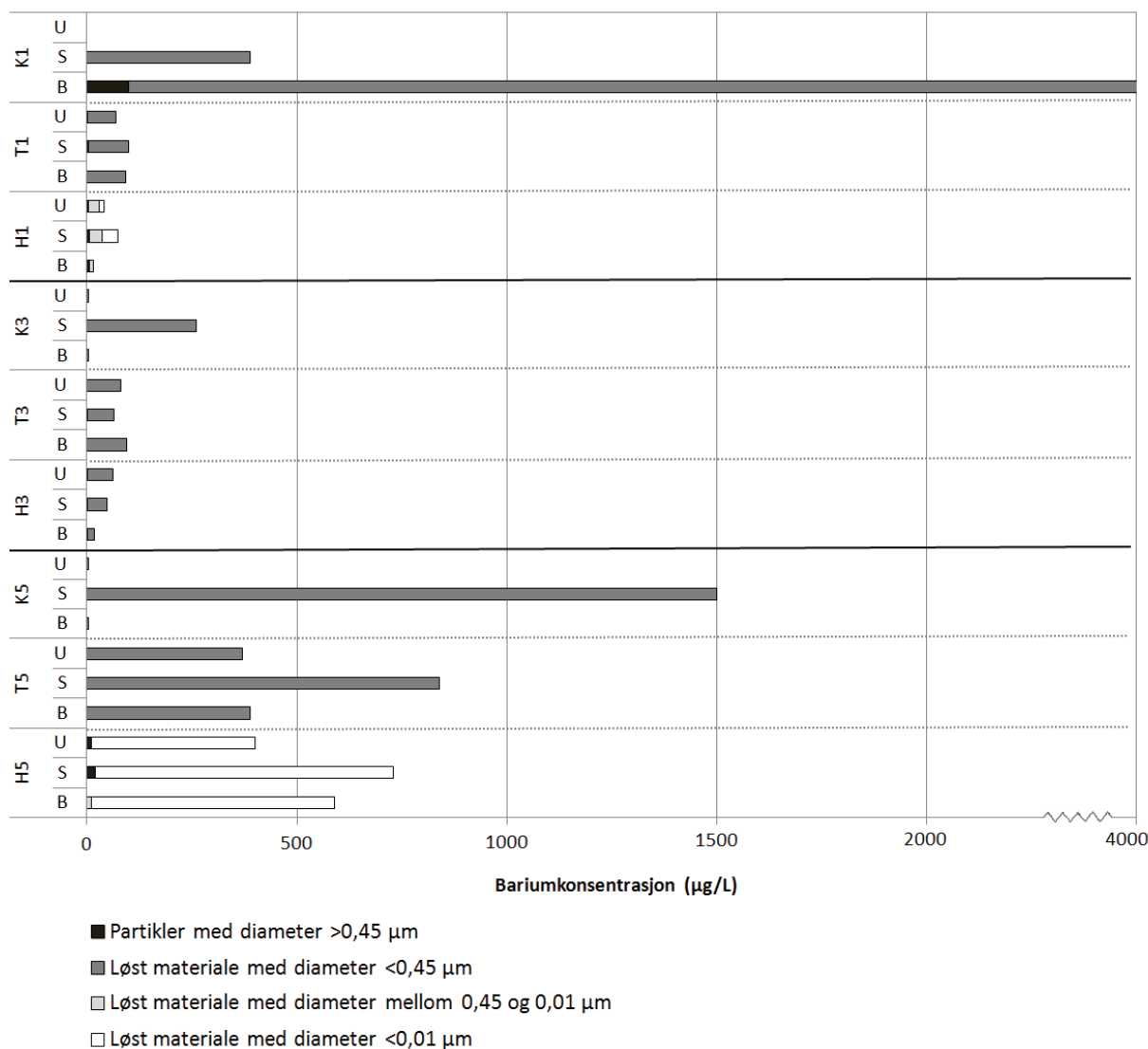
Tallene i tabell 15, 16 og 17 er omregnet til fraksjoner i figur 10, som viser fordelingen av barium mellom størrelsesfraksjonene for de ni ulike jordblandinger, delt opp i organisk materiale og bariumkilde, og de tre ulike eluentene representert ved uttak 1, uttak 3 og uttak 5.

Figur 10 viser at alt målt Ba for samtlige kombinasjoner av organisk materiale, Ba-kilde og eluent befinner seg i fraksjonen $<0,45\ \mu\text{m}$. For uttak 5 kan man i tillegg se at dette bariumet også er i fraksjonen $<0,01\ \mu\text{m}$. Figuren viser også at kolonnene som inneholder organisk materiale holder igjen mye Ba, sammenliknet med kolonnene uten organisk materiale.

For kolonnene med kvartssand og bariumklorid blir alt Ba vasket ut i uttak 1. Dette reflekteres imidlertid ikke i de tilsvarende kolonnene der organisk materiale var til stede. Kolonnene med kvartssand og bariumklorid ligger i uttak 3 og uttak 5 på samme Ba-konsentrasjoner som kolonnene som kun hadde kvartssand. For kolonnene med organisk materiale i tillegg øker derimot utvaskingen av Ba markant i uttak 5.

Kolonnene med kvartssand og steinmel lekker mye Ba i uttak 1, så litt mindre i uttak 3. Det er som forventet, siden uttak 1 representerer den første gjennomstrømmingen av materialet. Heller ikke her reflekteres den relativt høye utlekkingen i de tilsvarende kolonnene som har organisk materiale. Uttak 5 gir en markant økning i utvasking fra kolonnene med kvartssand og steinmel. Det er også tilfellet fra de tilsvarende kolonnene med organisk materiale.

Det bør bemerkes at Ba-konsentrasjonene målt i uttak 5 for kolonnene med organisk materiale men uten steinmel eller bariumklorid også øker sterkt. For disse kolonnene ser det ikke ut til å være noen stor forskjell mellom kolonnene med torv eller kolonnene med både torv og hønsegjødse, noe som kan tyde på at torven er en kilde til barium. Som diskutert i forbindelse med tabell 12, 13 og 14, kan man se at hvis man trekker fra den mengden Ba som ser ut til å stamme fra torven i dette uttaket, vil andelen Ba som kommer fra steinmelet, eller eventuelt fra tidligere adsorbert Ba fra steinmel eller bariumklorid, være betydelig mindre.



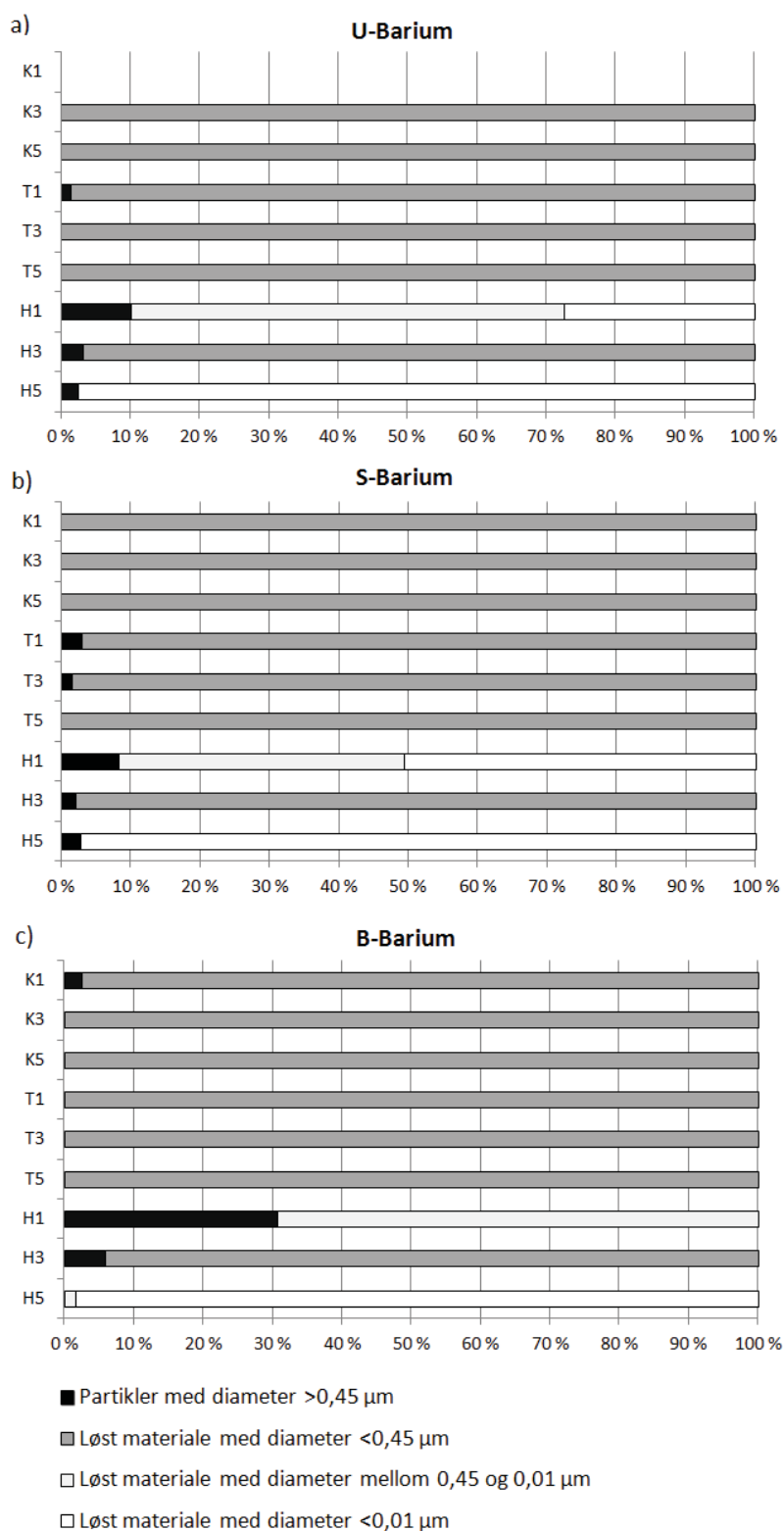
Figur 10. Figuren viser Ba-konsentrasjoner for alle kombinasjoner av organisk materiale, uttak og bariumkilde, delt inn i størrelsesfraksjoner. Y-aksen viser uttak og sammensetning av jordblandingen, der K = kvartssand, T = kvartssand og torv og H = kvartssand, torv og hønsegjødsel. Det påfølgende tallet viser hvilket prøveuttak det dreier seg om. Uttak 1 var med ionerenset vann som eluent, uttak 3 med kunstig nedbør og uttak 5 med sitronsyre. U = kolonnene uten bariumkilde, S = kolonnene med steinmel, og B = kolonnene med bariumklorid. Hver fraksjon for hver søyle i figuren er basert på tre målinger (fra parallelle kolonner), noe som gir ni målinger per søyle. X-aksen viser Ba-konsentrasjon.

Figur 11 viser som figur 10 fordelingen av barium mellom størrelsesfraksjoner for kombinasjonene av de ni ulike jordblandingen og tre ulike eluentene, men presentert som prosentandel av total konsentrasjon, for å gjøre det lettere å se fordelingen mellom størrelsesfraksjonene for de enkelte kombinasjonene.

For kolonnene med bare kvartssand og steinmel befinner 100 % av Ba seg i <0,45 µm-fraksjonen, uansett eluent. For kolonnene som har torv i tillegg kan man se at en liten andel (<5 %) av Ba befinner seg i >0,45 µm-fraksjonen når ionerenset vann eller regnvann brukes

som eluent. Når sitronsyre brukes som eluent befinner alt Ba seg i $<0,45\text{ }\mu\text{m}$ -fraksjonen. For steinmel-kolonnene med både torv og hønsegjødsel virker det også som at en liten andel av Ba befinner seg i $>0,45\text{ }\mu\text{m}$ -fraksjonen, mest ($<10\text{ }\%$) for prøvene der ionerenset vann var eluent, og litt mindre ($<5\text{ }\%$) når kunstig nedbør og sitronsyre ble brukt som eluent. For H1 og H5 ble det gjort en ultrafiltrering i tillegg, så her er $<0,45\text{ }\mu\text{m}$ -fraksjonen delt i to. For H1 i figur 11b, altså kvartssand, steinmel, torv og hønsegjødsel med ionerenset vann som eluent, kan man se at omtrent $40\text{ }\%$ av Ba befinner seg i fraksjonen $0,45\text{--}0,01\text{ }\mu\text{m}$, og omlag $50\text{ }\%$ i fraksjonen $<0,01\text{ }\mu\text{m}$. For H5, som er samme jordblanding men med sitronsyre som eluent, ser det ut til at ca. $95\text{ }\%$ av Ba befinner seg i fraksjonen $<0,01\text{ }\mu\text{m}$. Det er mulig at $<0,01\text{ }\mu\text{m}$ -fraksjonene er litt overestimerte på grunn av tap av prøve under ultrafiltreringen (mellom 0 og 1 mL tapt av et prøvolum på 10 mL, på grunn av at utilstrekkelig volum prøve gikk gjennom filteret ved sentrifugering).

Samme trender som for kolonnene med steinmel kan observeres for kolonnene uten bariumkilde og for kolonnene med bariumklorid. For kolonnene uten bariumkilde er de målte verdiene for kolonnene med bare kvartssand under LD for uttak 1. For kolonnene med bariumklorid kan det observeres noe større prosentandel Ba i $>0,45\text{ }\mu\text{m}$ -fraksjonen ved uttak 1 for kolonnene med både torv og hønsegjødsel.



Figur 11. Hver av figurene viser bariums fordeling mellom størrelsesfraksjoner for tre ulike jordblandinger og tre eluenter, presentert som prosentandel av total konsentrasjon. Figur a) viser resultatene fra kolonnene uten bariumkilde (U-Ba), figur b) viser kolonnene med steinmel (S-Ba), og figur c) viser kolonnene med bariumklorid (B-Ba). Y-aksene viser sammensetning av jordblandingen, der K = kvartssand, T = kvartssand og torv og H = kvartssand, torv og hønsegjødsel. Det påfølgende tallet viser hvilket prøveuttak det dreier seg om. Uttak 1 var med ionerenset vann som eluent, uttak 3 med kunstig nedbør og uttak 5 med sitronsyre. Hver fraksjon for hver søyle i figuren er basert på tre målinger (fra parallelle kolonner), noe som gir ni målinger per søyle.

For tilfeller der den utregnede fraksjonen kun utgjør en liten prosentandel av den totale konsentrasjonen, for eksempel 5-10 %, er det vanskelig å si om det faktisk er noe til stede i denne fraksjonen, eller om det bare fremstår slik på grunn av usikkerhet i tallmaterialet. Standardavvikene overlapper for mange av filtreringstallene som fraksjonene er beregnet ut fra (se tabell 15, 16 og 17).

Statistisk kunne det ikke påvises noen signifikant forskjell mellom Ba-konsentrasjonene i de ufiltrerte prøvene og prøvene filtrert med 0,45 µm filter for noen av kombinasjonene av jordblanding og eluent, se vedlegg H, modell 1 og 3. Det vil si at alt barium befinner seg i fraksjonen <0,45 µm. *P*-verdi var på mellom 0,93 og 0,97.

4.3 Kvalitet på forsøksdesign

God nøyaktighet, varierende presisjon

Metoden ser ut til å ha rimelig god nøyaktighet. Der innholdet eller konsentrasjonene av grunnstoffer i jordblandingene eller i eluenten er kjent, reflekteres dette godt i eluatet.

Nøyaktigheten i kolonneforsøket kan bedømmes ved å se på blant annet prøvene fra kolonnene med kun kvartssand og bariumklorid, der omlag 100 % av kjent mengde Ba tilsatt som salt ble funnet igjen i eluatet. For prøvene fra uttak 3 og 4 stemmer konsentrasjonene av de ionene som var med i kunstig nedbør ganske godt med kjente konsentrasjoner i nedbøren. Avvikene kan forklares med at det er kjent at enten steinmel, torv eller hønsegjødsel, eventuelt alle tre, inneholder grunnstoffet. Nøyaktigheten i analysemetoden ble kontrollert ved å analysere sertifisert referansemateriale sammen med prøvene.

Det ser ikke ut til å ha vært noen store kilder til forurensning i forsøket. Med unntak av ionene tilsatt via kunstig nedbør fra uttak 3 og utover viste prøvene fra kolonnene som kun inneholdt kvartssand lave nivåer av analytter. Heller ikke eluentflaskene for disse kolonnene viste forurensning med analytter med unntak av det som var til stede i den kunstige nedbøren. Reagensblankprøvene viste også veldig lave konsentrasjoner av analytt. For de grunnstoffene der gjennomsnittlig konsentrasjon av aktuelle blankprøver oversteg beregnet LQ, ble prøvene korrigert for dette.

Presisjonen i metoden kan undersøkes ved å vurdere standardavviket for gjennomsnittsverdiene til gruppene med tre og tre parallelle kolonner. Store standardavvik for noen grunnstoffer men små standardavvik for andre viser at det er varierende presisjon i resultatene. Dette kan skyldes de mange usikkerhetsmomentene i forsøket, som kanskje først og fremst er at jordblandingene består av heterogene komponenter som steinmel, torv og

hønsegjødse. Strømning av eluent gjennom eventuelle makroporer kan også ha bidratt til konsentrasjonsforskjeller mellom parallellene.

Volumforskjeller har også oppstått på flere tidspunkt gjennom forsøket, og kan ha påvirket målte konsentrasjoner. I kolonneforsøket kan man ha hatt ulik stramming av og slitasje på pumpe slangene. Det ble benyttet to ulike pumper, og dette ga en klar forskjell i mengde eluat i kolonnene 1-24 sammenliknet med kolonnene 25-27. Dette bidro imidlertid ikke til forskjeller mellom parallele kolonner, men kan ha en betydning for sammenliknbarheten av konsentrasjoner funnet i eluatet fra kolonnene 1-24 og konsentrasjonene funnet for 25-27. Det gikk noe prøve tapt i løpet av størrelsesfraksjoneringen, spesielt under ultrafiltreringen.

4.4 Diskusjon av hypoteser

Organisk materiale immobiliserer barium

Det viktigste funnet fra kolonneforsøket var at tilstedeværelsen av organisk materiale i jordblandingene ga betydelig lavere konsentrasjoner av barium i eluatet, sammenliknet med kolonnene der samme bariumkilde men ikke organisk materiale var til stede.

Korrektheten av hypotese 1, at organisk materiale vil gi økt forvitring av barium fra steinmel, er derfor vanskelig å vurdere. For fosfor ble det imidlertid i uttak 1, 2, 3 og 4 observert høyere verdier i prøvene fra kolonnene med kvartssand, steinmel og torv enn for kolonnene med bare kvartssand og steinmel. Dette skyldtes ikke P fra organisk materiale, ettersom de målte konsentrasjonene i kolonnene med bare kvartssand og torv viste veldig lave konsentrasjoner. Det var ikke mulig å se denne effekten i prøver fra kolonner der hønsegjødse var til stede, ettersom den inneholder så store mengder fosfor. Muligens kan dette tyde på at andre grunnstoffer, inkludert barium, også viste økt mineralisering fra steinmelet ved tilstedeværelse av torv, men at dette ikke vises i målingene på grunn av at de er kationer og lett adsorberes av organisk materiale (Basta et al. 2005). Det forventes at fosfor opptrer som et anion. Dette er muligens grunnen til at fosfor vaskes ut uten å adsorberes. Samme trend kunne derimot ikke med sikkerhet ses for svovel, som også forventes å opptre som et anion, ettersom svovelverdiene var meget variable innad i parallellene. Det bør tas med i betraktningen at steinmelet ikke inneholder like høye nivåer av svovel som av fosfor, og at eventuelle variasjoner på lave konsentrasjonsnivåer ville være umulige å måle selv med ionerenset vann som eluent ettersom torven inneholdt en del svovel.

pH var en viktig faktor for utvasking av grunnstoffer

Sitronsyre som eluent løste ut størst konsentrasjoner av alle bestemte grunnstoffer fra både steinmel og torv. Det så ikke ut til å være noen stor forskjell i mengden grunnstoff vasket ut med ionerenset vann og mengden vasket ut med kunstig nedbør, hvis man ser bort fra de lettløselige fraksjonene av grunnstoff som var til stede i jordblandingene ved start og ble vasket ut i løpet av uke 1. Disse to eluentene hadde begge en pH på rundt 6 før eluering. pH i sitronsyren før eluering ble målt til 2,7.

Sitronsyre som eluent var ansvarlig for utvaskingen av 70-80 % av det bariomet som ble målt i eluatet fra kolonnene med forskjellige kombinasjoner av steinmel og organisk materiale totalt. For kolonnene med steinmel men uten organisk materiale stod sitronsyren for utvaskingen av 60 % av målt barium. Denne forskjellen var sterkt statistisk signifikant med en *p*-verdi på tilnærmet null. Det kan virke som at hypotese 3, mobilitet av Ba vil øke med synkende pH, er korrekt. Man må imidlertid også ta i betraktning resultatene fra størrelsesfraksjoneringen, og at man ikke kan være helt sikker på at pH faktisk er 2,7 i det siste eluatet fra kolonnene med steinmel, siden det også inneholder høye konsentrasjoner av kalsium. Det er mulig at sitronsyren har vært tilstrekkelig sterk til å overkomme effekten fra kalsium.

Resultatene tyder på at selv om det organiske materialet kan adsorbere store mengder barium, vil en del av det kunne frigis hvis pH synker. Selv om immobiliseringen av barium forårsaket av det organiske materialet ser ut til å være sterk, kunne det vært interessant å undersøke styrken og varigheten av denne immobiliseringen i videre forsøk. I tillegg kunne det vært interessant å undersøke det organiske materialets nøyaktige adsorpsjonskapasitet for barium. Begge disse punktene er relevante, på grunn av at hvis man velger å bruke steinmelet som gjødsel i landbrukssammenheng, vil man for det første måtte tilsette store mengder hvert år for å møte plantenes krav til næringsstoffer, og for det andre vil denne tilsetningen foregå over mange år. På tross av det organiske materialets tilsynelatende evne til å adsorbere barium sterkt også ved lav pH, vil nedbrytning eller metting av det organiske materialet kunne føre til at store mengder mobilt barium fra steinmelet lekker ut direkte i jordvannet.

Uttak og om det var organisk materiale til stede kunne til sammen forklare rundt 98 % av variasjonen i bariumkonsentrasjon fra kolonnene der steinmel var en del av jordblandingen.

Barium i prøvene befinner seg i fraksjonen $<0,45\ \mu\text{m}$ uavhengig av eluent eller tilstedeværelse av organisk materiale

Det viktigste funnet fra størrelsesfraksjoneringen var at barium beviselig ($p = 0,93$ til $0,97$) kun befant seg i fraksjonen $<0,45\ \mu\text{m}$, tilsynelatende helt uavhengig av eluent eller tilstedeværelse av organisk materiale i jordblandingen, selv om *mengden* barium funnet varierte med disse faktorene. På grunnlag av dette tallmaterialet må hypotese 2, andelen Ba i mobil form vil være større når organisk materiale er til stede, forkastes.

For uttak 5 fra jordblandingen der hønsegjødsel og torv var til stede ble det i tillegg funnet at alt barium målt også var en del av fraksjonen $<0,01\ \mu\text{m}$. Det vites ikke om det var tilfellet for de andre kombinasjonene av jordblanding og eluent, ettersom det ble gjort et begrenset antall ultrafiltreringer, eller om det var sitronsyren og tilstedeværelsen av organisk materiale som var avgjørende. Fargeforandringen som ble observert i prøven ultrafiltreringen før og etter filtrering med $0,01\ \mu\text{m}$ filter tyder på at det kan ha vært mye humus til stede i fraksjonen $<0,45\ \mu\text{m}$, ettersom økende mengde humus kan bidra til gulbrun farge i vann (Økland & Økland 2006). Denne ser imidlertid ikke ut til å ha vært bundet til barium ettersom mengden barium funnet i de ufiltrerte prøvene var lik mengden funnet i de ultrafiltrerte prøvene, men det bør nevnes at fulvussyrer og fettsyrer (se figur 4) vil kunne passere gjennom et $0,01\ \mu\text{m}$ filter.

Alt barium målt i eluatet i løpet av forsøket er i mobil form og potensielt biotilgjengelig form, men ved en vurdering av mobilitet og potensiell biotilgjengelighet av barium fra steinmelet må man også ta hensyn til at kun omtrent 60 % av barium tilsatt i form av steinmel ble målt i eluatet fra kolonnene med kvartssand og steinmel. Hvis man tar den immobiliseringen av barium som skjedde der organisk materiale var til stede med i beregningen, ble bare mellom 20 og 30 % av barium fra steinmelet vasket ut totalt, selv med sitronsyre som siste eluent. Ut ifra resultatene i dette forsøket kan man altså ikke hevde at barium i er veldig mobilt fra steinmelet under forhold som likner forhold i felt.

Sulfat kunne ikke forklare variasjoner i bariumkonsentrasjon

Variasjoner i bariumkonsentrasjon i eluatet fra jordblandingen med steinmel kunne ikke forklares med variasjoner i sulfatkonsentrasjon, som er representert ved svovelkonsentrasjonen i de statistiske beregningene. Det ble imidlertid funnet en meget svak sammenheng mellom svovel og bariumkonsentrasjon fra kolonnene med bariumklorid. Dette ble ikke undersøkt nærmere. Hypotese 4, at tilstedeværelse av sulfat vil gjøre Ba mindre

mobilt, kan ikke bekreftes, på tross av rapporter om utfelling av barium med sulfat ved lav pH (Cravotta III 2006). Det bør nevnes at den naturlige konsentrasjonen av sulfat i kystnedbør er lav, 140 ganger lavere enn sulfatkonsentrasjonen i avrenning fra nedlagte gruvedeponier i Pennsylvania som ble undersøkt av Cravotta III (2006).

5. Konklusjon

Nøyaktighet i metoden er god, men presisjonen varierer og gav for enkelte grunnstoff bare ett gjeldende siffer. Resultatene av kolonneforsøket viste at tilsetning av sitronsyre som eluent ga økt mobilisering av barium fra steinmel, og at organisk materiale tilsatt som torv immobiliserer barium, også der sitronsyre ble brukt som eluent. Størrelsesfraksjoneringen av eluatet viste at alt barium befant seg i fraksjonen $<0,45\text{ }\mu\text{m}$, noe også i fraksjonen $<0,01\text{ }\mu\text{m}$, tilsynelatende uavhengig av eluent eller tilstedeværelse av organisk materiale. Sulfat tilsatt som bestanddel i kunstig nedbør kunne ikke forklare variasjoner i observerte bariumkonsentrasjoner. Selv om alt barium målt i eluatet var på mobil og potensielt biotilgjengelig form, ble kun 20 -30 % av total mengde barium fra steinmelet vasket ut der organisk materiale var til stede, selv med sitronsyre som eluent. Ut fra resultatene i dette forsøket kan man altså ikke hevde at barium er veldig mobilt fra steinmelet, selv om Ba som var til stede i porevannet var mobilt. I videre forsøk ville det være interessant å undersøke hvor varig immobiliseringen av barium forårsaket av det organiske materialet er, i tillegg til å undersøke det organiske materialets nøyaktige adsorpsjonskapasitet for barium, helst med et vekstforsøk for å kunne si noe om biotilgjengeligheten. Hvis steinmelet skal brukes som gjødsel i landbrukssammenheng, vil man måtte tilsette store mengder hvert år for å møte plantenes krav til næringsstoffer, og denne tilsettingen foregå over mange år. På tross av det organiske materialets tilsynelatende evne til å adsorbere barium sterkt, vil nedbrytning eller metting av det organiske materialet potensielt kunne føre til at store mengder mobilt barium fra steinmelet lekker ut direkte i jordvannet. Betydning av sulfat bør også inkluderes i videre undersøkelser.

Kalsium, kalium, magnesium og fosfor viste høye konsentrasjoner i eluatet fra kolonnene med steinmel, spesielt med sitronsyre som eluent. Dette var som forventet på grunn av steinmelets høye innhold av disse grunnstoffene.

Resultatene fra denne oppgaven vil kunne brukes i planleggingen av videre vekstforsøk.

6. Litteratur

- Bakke, M. (2013). *Personlig meddelelse*. Institutt for miljøvitenskap, Norges miljø- og biovitenskapelige universitet, Ås.
- 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*, 47 (3): 129-134.
- Basta, N. T., Ryan, J. A. & Chaney, R. L. (2005). Trace Element Chemistry in Residual-Treated Soil: Key Concepts and Metal Bioavailability. *Journal of Environmental Quality*, 34 (1): 49-63.
- Bi, E., Schmidt, T. C. & Haderlein, S. B. (2010). Practical issues relating to soil column chromatography for sorption parameter determination. *Chemosphere*, 80 (7): 787–793.
- Bye, A. S., Aarstad, P. A., Løvberget, A. I., Skjerpen, C. & Hoem, B. (2011). Jordbruk og miljø - Tilstand og utvikling 2011. Oslo-Kongsvinger: Statistisk sentralbyrå. 128 s.
- CCME. (2013). Canadian Soil Quality Guidelines for Barium: Protection of Human Health. Scientific Criteria Document. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment.
- Chaudhry, F. M., Wallace, A. & Müller, R. T. (1977). Barium toxicity in plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 8 (9): 795–797.
- Corfu, F., Roberts, R. J., Torsvik, T. H., Ashwal, L. D. & Ramsay, D. M. (2007). Peri-Gondwanan elements in the Caledonian Nappes of Finnmark, Northern Norway: Implications for the paleogeographic framework of the Scandinavian Caledonides. *American Journal of Science*, 307 (2): 434-458.
- Coscione, A. R. & Berton, R. S. (2009). Barium extraction potential by mustard, sunflower and castor bean. *Scientia Agrícola*, 66 (1): 59-63.
- Cranmer, B. H. (1922). Om vegetationsforsøk med glimmermineralerne biotit og sericit som kalikilde. Kristiania: Norges geologiske undersøkelse. 37 s.
- Cravotta III, C. A. (2006). *Relations among pH, sulfate, and metals concentrations in anthracite and bituminous coal-mine discharges, Pennsylvania*. 7th International Conference on Acid Rock Drainage, St. Louis, s. 378-404: American Society of Mining and Reclamation.
- Descostes, M. & Tevissen, E. (2004). Definition of an equilibration protocol for batch experiments on Callovo-Oxfordian argillite. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29 (1): 79–90.
- Eriksson, J. (2001). *Halter av 61 spårelement i avloppsslam, stallgödsel, handelsgödsel, nederbörd samt i jord och gröda*. Naturvårdsverket. Stockholm.
- Essington, M. E. (2004). *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. Boca Raton: CRC Press LLC. 552 s.
- Gautneb, H. (2009). Review of the geology and the apatite distribution of the carbonatite in the Lillebukt Alkaline Complex, Stjernøy Northern Norway. Trondheim: Norges geologiske undersøkelse. 33 s.
- Gjengedal, E. & Steinnes, E. (1990). Uptake of metal ions in moss from artificial precipitation. *Environmental Monitoring and Assessment*, 14 (1): 77-87.
- Gjengedal, E. (2014). *Personlig meddelelse*. Institutt for miljøvitenskap, Norges miljø- og biovitenskapelige universitet, Ås.
- Goldschmidt, V. M. & Johnson, E. (1922). Glimmermineralernes betydning som kalikilde for planterne. Kristiania: Norges geologiske undersøkelse. 89 s.
- Heim, M. (2001). *Norsk steinmel til (øko-)landbruk: Historikk, status quo, utfordringer og muligheter*. Nordisk Mineralsymposium 2001 - Verdiskapning fra mineral til ferdig produkt, Trondheim, s. 16-21.
- Heim, M. (2007). *Ikke publisert arbeid*. Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitet for miljø og biovitenskap, Ås.
- Heim, M., Hillersøy, M. H., Bleken, M. A., Gautneb, H. & Gjengedal, E. L. (2011). *Apatite-Biotite-Carbonatite (Stjernøy, N-Norway) - Potential and Obstacles Regarding a Multinutrient Rock-Fertilizer*. 10th International Congress for Applied Mineralogy, Trondheim, Norway.

- Helsel, D. R. (2005). More Than Obvious: Better Methods for Interpreting Nondetect Data. *Environmental Science & Technology*, 39 (20): 419A-423A.
- Helsel, D. R. (2006). Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere*, 65 (11): 2434–2439.
- Hillersøy, M. H. (2010). *Opptak av barium og strontium i naturlig vegetasjon i områder med berggrunn av biotitt-karbonatitt på Stjernøy, Alta*. Masteroppgave. Ås: Universitet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap.
- Horowitz, A. J., Lum, K. R., Garbarino, J. R., Hall, G. E. M., Lemieux, C. & Demas, C. R. (1996). Problems Associated with Using Filtration To Define Dissolved Trace Element Concentrations in Natural Water Samples. *Environmental Science & Technology*, 30 (3): 954-963.
- Hu, Z., Richter, H., Sparovek, G. & Schnug, E. (2004). Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review. *Journal of Plant Nutrition*, 27 (1): 183–220.
- Jakobsen, S. T. (1993). Interaction between Plant Nutrients: III. Antagonism between Potassium, Magnesium and Calcium. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 43 (1): 1-5.
- Jansen, J. & Glover, J. (2009). *Nerveimpuls*: Store medisinske leksikon. Tilgjengelig fra: <http://sml.snl.no/nerveimpuls> (lest 06.03.2014).
- Kabata-Pendias, A. & Mukherjee, A. B. (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. Heidelberg: Springer-Verlag. 550 s.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*. 4 utg. Boca Raton: CRC Press. 548 s.
- Krogstad, T. (2009). *Laboratoriemetoder til emnet JORD 212. Jordanalyse*. Ås: Institutt for plante- og miljøvitenskap, UMB. 37 s.
- Krogstad, T. (2014). *Personlig meddelelse*. Institutt for miljøvitenskap, Norges miljø- og biovitenskapelige universitet, Ås.
- Llugany, M., Poschenrieder, C. & Barcelo, J. (2000). Assessment of Barium Toxicity in Bush Beans. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39 (4): 440–444.
- Lubin, J. H., Colt, J. S., Camann, D., Davis, S., Cerhan, J. R., Severson, R. K., Bernstein, L. & Hartge, P. (2004). Epidemiologic Evaluation of Measurement Data in the Presence of Detection Limits. *Environmental Health Perspectives*, 112 (17): 1691-1696.
- Mattilsynet. (2012). *Veileder B. Utfyllende informasjon om økologisk landbruksproduksjon*. 60 s.
- Mattilsynet. (2014). *Mineralgjødselstatistikk 2012-2013*. 7 s.
- Miller, J. C. & Miller, J. N. (1993). *Statistics for analytical chemistry*. 3 utg. Chichester: Ellis Horwood Limited. 233 s.
- Montgomery, D. C. (2009). *Design and Analysis of Experiments*. 7 utg. Danvers: John Wiley & Sons. 680 s.
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M. & Friberg, L. T. (2007). *Handbook on the Toxicology of Metals*. 3 utg. London: Academic Press. 975 s.
- Norges geologiske undersøkelse. (2014). *Database for geologiske enheter i Norge (GENINO)*. Tilgjengelig fra: <http://www.ngu.no/no/hm/Norges-geologi/Berggrunn/Database-for-geologiske-enheter-i-Norge-GENINO/> (lest 14.01.2014).
- NORSØK. (2003). *Økologisk handbok - Jordkultur og næringstilgang*. Oslo: NORSØK og GAN Forlag AS. 156 s.
- OECD. (2004). *Guidelines for the Testing of Chemicals. Test No. 312: Leaching in Soil Columns*. Tilgjengelig fra: http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-312-leaching-in-soil-columns_9789264070561-en (lest 05.10.2013).
- Pearson, R. G. (1968). Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part I. Fundamental principles. *Journal of Chemical Education*, 45 (9): 581-587.
- PerkinElmer. (2011). *The 30-Minute Guide to ICP-MS*. Waltham: PerkinElmer Inc.
- Plassard, F., Winiarski, T. & Petit-Ramel, M. (2000). Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42 (2-4): 99–111.

- Retvedt, K. (1938). Kalivirkning av glimmer, feltspat og leir. *Meldinger fra Norges Landbrukshøiskole*, XVIII: 127-182.
- Robinson, W. O., Whetstone, R. R. & Edgington, G. (1950). *The Occurrence of Barium in Soils and Plants*. Agriculture, U. S. D. o. Washington, D. C.
- Rorabacher, D. B. (1991). Statistical Treatment for Rejection of Deviant Values: Critical Values of Dixon's "Q" Parameter and Related Subrange Ratios at the 95 % Confidence Level. *Analytical Chemistry*, 63 (2): 139-146.
- Salbu, B. & Oughton, D. H. (1995). Strategies of Sampling, Fractionation, and Analysis. I: Salbu, B. & Steinnes, E. (red.) *Trace Elements in Natural Waters*, s. 41-69. Boca Raton: CRC Press.
- SCHER. (2012). Assessment of the Tolerable Daily Intake of Barium. Brussel: Europakommisjonen - Scientific Committee on Health and Environmental Risks. 13 s.
- Shivay, Y. S., Krogstad, T. & Singh, B. R. (2010). Mineralization of copper, manganese and zinc from rock mineral flour and city waste compost for efficient use in organic farming. *Plant Soil*, 326 (1-2): 425-435.
- Shriver, D. F., Atkins, P. W., Overton, T. L., Rourke, J. P., Weller, M. T. & Armstrong, F. A. (2006). *Inorganic Chemistry*. 4 utg. Oxford: Oxford University Press. 822 s.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis, 6th Edition*. Belmont: Thomson Higher Education. 1056 s.
- Solberg, P. (1928). Forsøk med glimmer, feltspat og leir som kaliholdig jordforbedringsmiddel. *Meldinger fra Norges Landbrukshøiskole*, VIII: 419-482.
- Strand, T. (1981). *Lillebukt alkaline kompleks: Karbonatittens mineralogi og petrologi*. Hovedoppgave. Bergen: Universitetet i Bergen. 250 s.
- Suwa, R., Jayachandran, K., Nguyen, N. T., Boulenouar, A., Fujita, K. & Saneoka, H. (2008). Barium Toxicity Effects in Soybean Plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55 (3): 397-403.
- Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems – A review. *Plant and Soil*, 267 (1-2): 191-206.
- US EPA. (1984). Health Effects Assessment For Barium. Cincinnati og Washington: U. S. Environmental Protection Agency.
- van Straaten, P. (2006). Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78 (4): 731-747.
- Weerasuriya, T. J., Pushpakumara, S. & Cooray, P. I. (1993). Acidulated pegmatitic mica: A promising new multi-nutrient mineral fertilizer. *Fertilizer Research*, 34 (1): 67-77.
- WHO. (2001). Concise international chemical assessment document 33 - Barium and barium compounds. Genève: World Health Organization. 57 s.
- Yara. (2012). *Gjødselhåndbok*. 85 s.
- Økland, J. & Økland, K. A. (2006). *Vann og vassdrag 3. Kjemi, fysikk og miljø*. 2 utg. Nesbru: Forlaget Vett & Viten. 201 s.
- Øye, I. & Brørs, O. (2009). *Kalium: Store medisinske leksikon*. Tilgjengelig fra: <http://sml.snl.no/kalium> (lest 06.03.2014).
- Øygard, J. K., Gjengedal, E. & Røyset, O. (2007). Size charge fractionation of metals in municipal solid waste landfill leachate. *Water Research*, 41 (1): 47-54.

Vedlegg A.

Tabellen viser Debios grenseverdier for hvor mye tungmetaller som er tillat i steinmel som skal brukes til økologisk drift (NORSØK 2003). Verdiene er oppgitt som mg per kg tørrstoff.

Grunnstoff	Grenseverdi
Kadmium (Cd)	0,4
Bly (Pb)	40
Kvikksølv (Hg)	0,2
Nikkel (Ni)	20
Sink (Zn)	150
Kobber (Cu)	50
Krom (Cr)	50

Vedlegg B.

Tabellen viser en oversikt over materialer, utstyr og instrumenter som ble brukt i løpet av forsøket. KF = kolonneforsøk, SF = størrelsesfraksjonering, og FB = forbehandling av prøvene før analyse med ICP-MS.

Materiale, utstyr eller instrument	Produsent/leverandør	Anvendelse
Quarz fine granular, 0.2-0.8 mm, pro analysi	Merck Millipore	KF
Apatitt-biotitt-karbonatitt -steinmel < 4mm	Sibelco Nordic	KF
Floralux naturtorv	Nittedal torvindustri AS	KF
Marihøne hønsegjødsel	Norsk naturgjødsel AS	KF
Agatmorter		KF
Toppvekt type 1801, 110 g – 0,1 mg	Sartorius	KF
TS 8136 varmeskap	Termaks	KF
Sikt, 2mm	Retsch	KF
Ionerenset vann	NMBU	KF, SF, FB
Måleskjeer, 10 mL og 5 mL		KF
Måledigler i porselen		KF
Spatler		KF
125 mL beger med lokk, polypropylen	VWR	KF
PowerCap Lite friskluftsmaske	Tenotec	KF
Prolabo Paper dosatest pH 4,5-10 pH-papir	VWR	KF
Glasskolbe 5000 mL med kork	Kebo	KF
Glassflasker med kork, 5000 mL og 1000 mL	Pyrex	KF
SA 720 pH-meter med ROSS-elektrode	Orion	KF
Pleksiglasskolonner	NMBU	KF
Swinnex 25 filterholdere, polypropylen	Merck Millipore	KF
Filtre av pleksiglass, porestørrelse 1 mm	NMBU	KF
2 mm plastkuler		KF
Titreringsstativ med klemmer		KF
Aluminiumsfolie		KF
Parafilm		KF
Vaskekar, plast		KF
Trakt, glass		KF
BVP peristaltisk pumpe med 24 utganger	Ismatec	KF
Peristaltisk pumpe med 4 utganger		KF
Tygon T3602-13, indre diameter 1,6 mm	Saint-Gobain	KF

Tygon R3607, indre diameter 0,19 mm	Saint-Gobain	KF
Orange/white pumpeslanger, 0,230 cc/M	Elkay	KF
Maskeringsteip		KF
200 mL std flasker 28 mm, i plast, med kork	Superfos Packaging	KF
50 mL sentrifugerør, polyeten	VWR	KF
Vibra HG-2000 tuning fork toppvekt, 2 kg-0,01 g	Shinko Denshi	KF
Finnpipetter, 5 mL og 10 mL, med spisser	Thermo	KF, SF
Vinylhansker		KF, SF, FB
Plastipak 60 mL sprøyter med gjenget tupp	BD	SF
25 mm sprøytefilter med 0,45 µm PES-membran	VWR	SF
15 mL sentrifugerør, polyeten	VWR	SF
Amicon Ultra-15 10 K Centrifugal Filter Devices	Merck Millipore	SF
Stativ til sentrifugerør		SF
Allegra 64R sentrifuge	Beckman Coulter	SF
Referansemateriale SRM 1643e - Trace Elements in Water	NIST	

Vedlegg C.

Tabellen viser en oversikt over kjemikalier som ble brukt i løpet av forsøket. KF = kolonneforsøk, SF = størrelsesfraksjonering, og FB = forbehandling av prøvene før analyse med ICP-MS.

Kjemikalie	Konsentrasjon	Kvalitet	Produsent	Anvendelse
BaCl ₂ * 2 H ₂ O		Pro analysi	Merck Millipore	KF
NaCl				KF
K ₂ SO ₄				KF
MgCl ₂ * 6 H ₂ O				KF
CaSO ₄ * 2 H ₂ O				KF
C ₆ H ₈ O ₇ * H ₂ O		Pro analysi	Merck Millipore	KF
HNO ₃	65 % (v/v)	Emsure ISO	Merck Millipore	KF
HNO ₃	65 % (v/v)	Sub boiled ultrapure	Destillert ved IMV, fra Merck Millipore	KF, SF, FB

Vedlegg D.

Utrekninger fra avsnitt 3.1.1

Volum av kolonnene:

$$Volum = \pi * 20 \text{ cm} * 1,05 \text{ cm}^2 = \underline{69,27 \text{ cm}^3}$$

Mengde kvartssand per kolonne:

$$Vekt \text{ kvartssand} = 1,400 \text{ g/cm}^3 * 69,3 \text{ cm}^3 = \underline{97 \text{ g}}$$

Mengde torv per kolonne:

$$69,1 \text{ cm}^3 * 0,20 = 13,8 \text{ cm}^3 = \underline{14 \text{ cm}^3}$$

Mengde hønsegjødsel per kolonne:

$$1 \text{ g} / 0,858 = 1,1655 \text{ g}$$

$$(1,1655 \text{ g}/1000\text{g}) * 97 \text{ g} = \underline{0,1130 \text{ g}/97 \text{ g}}$$

Mengde steinmel per kolonne:

$$2,3 \text{ g steinmel}/1000 \text{ g vekstmedium} = 0,0023 \text{ g steinmel per g vekstmedium}$$

$$0,0023 \text{ g steinmel per g vekstmedium} * 97 \text{ g kvartssand} = \underline{0,2231 \text{ g steinmel per kolonne}}$$

Mengde Ba i tilsatt steinmel:

$$Total \text{ mengde Ba i steinmel} = 2230 \text{ mg/kg steinmel} = 2,230 \text{ g/kg steinmel}$$

$$(2,230 \text{ g Ba}/1000 \text{ g steinmel}) * 0,2231 \text{ g steinmel} = \underline{0,0004975 \text{ g Ba}}$$

Mengde $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ per kolonne:

$$Molar \text{ masse for } \text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} = 137,3 + (2 * 35,5) + (4 * 1,01) + (2 * 16) = 244,34 \text{ g/mol},$$
$$\text{hvorav Ba utgjør } 137,3/244,34 = 0,5619 = 56,19 \%$$

$$X \text{ g BaCl}_2 * 0,5619 = 0,0004975 \text{ g Ba}$$

$$X = 0,0004975 \text{ g Ba}/0,5619 = 0,0008854 \text{ g} = \underline{0,8854 \text{ mg BaCl}_2 * 2 \text{ H}_2\text{O}}$$

Tillaging av $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ -løsning:

$$0,8854 \text{ mg BaCl}_2 * 2 \text{ H}_2\text{O} / 2 \text{ mL} = 0,4427 \text{ mg BaCl}_2 * 2 \text{ H}_2\text{O per mL væske}$$

$$0,4427 \text{ mg/mL} * 1000 \text{ mL} = 442 \text{ mg/L} = \underline{0,4427 \text{ g/L}}$$

Utrekninger fra avsnitt 3.1.2

Utrekning av ladningsbalanse og mengde klorid:

<i>Kationer</i>	<i>mmol/L</i>	<i>meq/L</i>
Na^+	0,613	0,613
Mg^{2+}	0,07	0,14
K^+	0,022	0,022
Ca^{2+}	0,03	0,06
<i>Sum</i>		0,835

<i>Anioner</i>	<i>mmol/L</i>	<i>meq/L</i>
SO_4^{2-}	0,043	0,086
Cl^-	<i>x</i>	<i>x</i>
<i>Sum</i>		0,086

$$\text{Differanse} \quad \quad \quad 0,749$$

Tillaging av 0,01 M sitronsyre:

$$\text{Molar masse for } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 * \text{H}_2\text{O} = 210,14 \text{ g/mol}$$

$$0,01 \text{ mol/L} * 5 \text{ L} = 0,05 \text{ mol}$$

$$210,14 \text{ g/mol} * 0,05 \text{ mol} = \underline{10,507 \text{ g}}$$

Utrekninger fra avsnitt 3.1.3

Beregning av strømningshastighet:

$$7 \text{ dager} = 168 \text{ timer}$$

$$1 \text{ mm} = 1 \text{ L/m}^2$$

$$\text{Areal for infiltrasjonsflaten} = \pi * r^2 = \pi * (1,05 \text{ cm})^2 = 3,46 \text{ cm}^2 = 0,000346 \text{ m}^2$$

$$\text{Volum} = 300 \text{ L/m}^2 * 0,000346 \text{ m}^2 = 0,1038 \text{ L} = 104 \text{ mL}$$

$$104 \text{ mL} / 168 \text{ timer} = \underline{0,62 \text{ mL/timen}}$$

Estimat av porevolum per kolonne:

$$\text{Totalt volum } 69,3 \text{ cm}^3 * 0,40 = \underline{28 \text{ cm}^3}$$

Utrekninger fra avsnitt 3.1.4

Utrekning av nedbørsmengde:

$$\text{Volum på én uke} = 0,121 \text{ L}$$

$$\text{Areal av infiltrasjonsflaten} = 0,000346 \text{ m}^2$$

$$0,121 \text{ L} / 0,000346 \text{ m}^2 = 350 \text{ L/m}^2 = \underline{350 \text{ mm}}$$

Fra avsnitt 3.4

Likning for Dixons Q-test:

$$Q = \frac{|\text{suspect value} - \text{nearest value}|}{(\text{largest value} - \text{smallest value})}$$

Suspect value refererer her til den suspekte målingen, og *nearest value* til den målingen som ligger nærmest opp mot den i verdi. *Largest value* refererer til høyest målte verdi, mens *smallest value* refererer til lavest målte verdi.

Vedlegg E.

Tabellen viser hvilke grunnstoffer som ble bestemt med ICP-MS, delt inn i grupper.

Sjeldne jordartsgrunnstoffer	Makro- og mikronæringsstoffer	Andre grunnstoffer
Sc	B	Na
Y	Mg	Sr
La	P	Ba
Ce	S	
Pr	K	
Nd	Ca	
Sm	Mn	
Eu	Fe	
Gd	Ni	
Tb	Cu	
Dy	Zn	
Ho	Se	
Er	Mo	
Tm		
Yb		
Lu		

Vedlegg F.

Tabellene viser a) deteksjons- og kvantifiseringsgrenser i tillegg til b) gjennomsnittlige konsentrasjoner med standardavvik for kolonne 1-3 for de sjeldne jordartsgrunnstoffene.

Tabell a) De ulike deteksjonsgrensene (LD) og kvantifiseringsgrensene (LQ) brukt i forsøket.

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Reagens-blank	LD	0,051	0,00079	0,0004	0,0005	0,00039	0,00098	0,0013	0,00067	0,00085	0,00036	0,0013	0,00019	0,00027	0,00026	0,00047
	LQ	0,17	0,0026	0,0013	0,0017	0,0013	0,0033	0,0043	0,0022	0,0028	0,0012	0,0043	0,00064	0,0009	0,00088	0,0016
Eluent-flasker	LD	0,027	0,0011	0,0021	0,0015	0,00022	0,002	0,001	0,00077	0,00092	0,0005	0,00068	0,0003	0,0005	0,0005	0,00046
	LQ	0,091	0,0038	0,007	0,0051	0,00074	0,0065	0,0033	0,0026	0,0031	0,0017	0,0023	0,001	0,0017	0,0017	0,0015
Uttak 1	LD	0,013	0,0055	0,11	0,22	0,027	0,12	0,017	0,0024	0,005	0,0014	0,0062	0,00097	0,0031	0,00077	0,00081
	LQ	0,043	0,018	0,37	0,74	0,09	0,41	0,057	0,0079	0,017	0,0046	0,021	0,0032	0,01	0,0026	0,014
Uttak 2-5	LD	0,023	0,0036	0,018	0,04	0,0045	0,021	0,0068	0,00079	0,0035	0,00084	0,0025	0,00055	0,00099	0,00053	0,00035
	LQ	0,076	0,012	0,059	0,13	0,015	0,071	0,023	0,0026	0,012	0,0028	0,0082	0,0018	0,0033	0,0018	0,0012

Tabell b) Gjennomsnittlige totale konsentrasjoner med standardavvik for kolonne 1-3. LD og LQ for de ulike uttakene er oppgitt i tabell a).

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Uttak 1	X	<LD	0,056	<0,37	<0,74	<0,09	<0,41	<0,057	0,0093	0,03	<0,0046	<0,021	<0,0032	<0,01	<0,0026	<0,014
	SD	0,0025						0,00081	0,001							<LD
Uttak 2	X	<LD	<0,012	0,071	<0,13	0,017	<0,071	<0,023	<0,0026	<0,012	<LD	<0,0082	<LD	<LD	<LD	<LD
	SD		0,0023			0,001										
Uttak 3	X	<LD	<0,012	0,064	<0,13	<0,015	<0,071	<0,023	<0,0026	<0,012	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	SD		0,0047													
Uttak 4	X	<LD	<0,059	<0,13	<0,015	<0,071	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	SD															
Uttak 5	X	<LD	<0,012	<0,059	0,15	0,019	0,077	<0,023	<0,0026	<0,012	<LD	<0,0082	<0,0018	<0,0033	<LD	<LD
	SD			0,012	0,0015	0,0026										

Vedlegg G.

Tabellene viser de totale konsentrasjonene ($\mu\text{g/L}$) av sjeldne jordartsgrunnstoffer som ble funnet i prøvene med henholdsvis A. ionerenset vann (uttak 1 og 2) B. kunstig nedbør (uttak 3 og 4) og C. sitronsyre (uttak 5) som eluent. Verdiene er gjennomsnittlige konsentrasjoner med standardavvik fra tre parallelle kolonner.

Tabell A. Total konsentrasjon funnet i prøvene med ionerenset vann (uttak 1 og 2) som eluent. Verdiene er gjennomsnittlige konsentrasjoner med standardavvik fra tre parallelle kolonner (n=6).

Grunnstoff	Kolonne																	
	1-3		4-6		7-9		10-12		13-15		16-18		19-21		22-24		25-27	
	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD
Sc	0,0087	0,0025	0,014	0,006	0,043	0,037	0,024	0,017	0,016	0,0055	0,031	0,022	0,0087	0,0025	0,016	0,0055	0,036	0,028
Y	0,0041	0,0022	0,23	0,12	0,29	0,22	0,12	0,065	0,85	0,49	1	0,72	0,0044	0,0018	0,24	0,12	0,39	0,27
La	0,097	0,1	0,11	0,085	0,23	0,24	0,17	0,088	1,6	1,1	1,9	1,5	0,11	0,092	0,12	0,081	0,33	0,28
Ce	0,24	0,14	0,29	0,09	0,55	0,42	0,22	0,15	3,3	2,1	3,8	2,7	0,27	0,12	0,3	0,079	0,71	0,47
Pr	0,024	0,024	0,046	0,039	0,067	0,066	0,017	0,011	0,38	0,25	0,43	0,33	0,025	0,022	0,056	0,045	0,09	0,074
Nd	0,12	0,09	0,16	0,05	0,29	0,23	0,099	0,056	1,5	0,96	1,7	1,3	0,13	0,078	0,16	0,043	0,38	0,26
Sm	0,02	0,0099	0,046	0,039	0,063	0,059	0,012	0,0072	0,27	0,18	0,32	0,24	0,02	0,0099	0,055	0,033	0,081	0,06
Eu	0,00098	0,00049	0,0092	0,003	0,01	0,006	0,014	0,0036	0,079	0,049	0,093	0,066	0,11	0,12	0,011	0,0033	0,014	0,0089
Gd	0,0039	0,0023	0,033	0,014	0,048	0,032	0,0097	0,01	0,22	0,14	0,27	0,2	0,0042	0,0019	0,039	0,015	0,066	0,044
Tb	0,0014	0,001	0,0058	0,0048	0,008	0,0074	0,00088	0,00041	0,03	0,019	0,038	0,028	0,0014	0,001	0,0062	0,0048	0,011	0,009
Dy	0,0066	0,0039	0,043	0,025	0,06	0,047	0,0095	0,0057	0,18	0,11	0,22	0,16	0,0071	0,0032	0,045	0,025	0,076	0,056
Ho	0,001	0,00065	0,009	0,0052	0,011	0,0091	0,0018	0,0011	0,033	0,02	0,042	0,031	0,001	0,00065	0,0098	0,0058	0,016	0,011
Er	0,003	0,0024	0,028	0,017	0,035	0,027	0,0057	0,0029	0,091	0,056	0,11	0,079	0,0034	0,002	0,027	0,016	0,047	0,032
Tm	0,00079	0,00056	0,0043	0,0024	0,0052	0,0044	0,00094	0,00034	0,012	0,0076	0,015	0,011	0,00089	0,0005	0,0046	0,0026	0,0071	0,0055
Yb	0,0044	0,0031	0,028	0,016	0,036	0,029	0,0032	0,0017	0,076	0,047	0,093	0,065	0,0024	0,0024	0,029	0,018	0,047	0,035
Lu	0,00044	0,00043	0,0046	0,0027	0,0056	0,0044	0,0005	0,0001	0,011	0,0066	0,014	0,0097	0,00036	0,00016	0,0045	0,0026	0,0075	0,0054

Tabell B. Totalkonsentrasjon funnet i prøvene med kunstig nedbør (uttak 3 og 4) som eluent. Verdiene er gjennomsnittlige konsentrasjoner med standardavvik fra tre parallelle kolonner (n=6).

Grunnstoff	Kolonne																	
	1-3			4-6			7-9			10-12			13-15			16-18		
	X	SD	X̄	SD	X̄	SD	X	SD	X̄	SD	X̄	SD	X	SD	X̄	SD	X̄	SD
Sc	μg/L 0,011	0	0,011	0	0,011	0	0,011	0	0,011	0	0,011	0	0,011	0	0,011	0	0,011	0
Y	μg/L 0,0046	0,0022	0,07	0,014	0,066	0,016	0,13	0,054	0,25	0,074	0,21	0,056	0,0046	0,0022	0,078	0,014	0,063	0,015
La	μg/L 0,0075	0,0032	0,0079	0,0014	0,0094	0,0054	0,15	0,085	0,37	0,14	0,3	0,11	0,013	0,0075	0,0089	0,0029	0,0069	0,0024
Ce	μg/L 0,067	0	0,093	0,04	0,096	0,046	0,24	0,086	0,84	0,27	0,72	0,21	0,1	0,051	0,11	0,049	0,096	0,046
Pr	μg/L 0,0022	0	0,0031	0,0012	0,0031	0,0024	0,013	0,011	0,082	0,031	0,064	0,023	0,0031	0,0014	0,0034	0,0019	0,0031	0,0019
Nd	μg/L 0,035	0	0,057	0,025	0,049	0,022	0,1	0,047	0,36	0,12	0,31	0,085	0,035	0	0,059	0,027	0,051	0,024
Sm	μg/L 0,0059	0,0039	0,011	0	0,011	0	0,0097	0,0031	0,066	0,026	0,055	0,014	0,0085	0,0039	0,011	0	0,011	0
Eu	μg/L 0,0007	0,00046	0,0063	0,0024	0,0048	0,0023	0,015	0,0045	0,021	0,0073	0,018	0,0047	0,001	0,00046	0,0066	0,0023	0,0025	0,0018
Gd	μg/L 0,0032	0,0021	0,014	0,0049	0,011	0,0056	0,011	0,0058	0,058	0,018	0,049	0,014	0,0045	0,0021	0,014	0,0046	0,0089	0,0047
Tb	μg/L 0,00042	0	0,0014	0	0,0012	0,0004	0,00091	0,00034	0,0073	0,0025	0,006	0,0014	0,00042	0	0,0014	0	0,0012	0,0004
Dy	μg/L 0,0017	0,0012	0,012	0,0032	0,0095	0,0049	0,0094	0,0062	0,047	0,014	0,04	0,012	0,0017	0,0012	0,012	0,0025	0,011	0,0055
Ho	μg/L 0,00038	0,00027	0,0021	0,00095	0,0025	0,00043	0,0019	0,0012	0,0087	0,0028	0,0074	0,0019	0,0006	0,00036	0,0029	0,00057	0,002	0,00099
Er	μg/L 0,00068	0,00045	0,0075	0,0016	0,0073	0,0024	0,0055	0,0032	0,023	0,0082	0,019	0,004	0,00086	0,00057	0,0081	0,0025	0,0071	0,002
Tm	μg/L 0,00027	0	0,001	0,00037	0,00089	0	0,00058	0,00034	0,0031	0,0014	0,0028	0,00074	0,00027	0	0,0011	0,00041	0,0011	0,00045
Yb	μg/L 0,00094	0	0,0065	0,0027	0,0065	0,0041	0,0027	0,00088	0,018	0,0054	0,015	0,0055	0,00094	0	0,0077	0,0028	0,0053	0,0035
Lu	μg/L 0,00025	0,00017	0,001	0,0005	0,00078	0,00045	0,00039	0,00022	0,0028	0,00098	0,0021	0,00092	0,00025	0,00017	0,00098	0,00062	0,00093	0,00038

Vedlegg H.

Vedlegget viser de fem statistiske modellene som ble kjørt i R. Bare tallene fra de ufiltrerte prøvene og prøvene filtrert med 0,45 µm filter ble brukt i de statistiske beregningene, det vil si at det kun er fraksjonene >0,45 µm og <0,45 µm som omtales i resultatene av statistikken. Uttak 2 og uttak 4 ble også ekskludert. Til sist i vedlegg H er det tatt med noen *box plots* av tallmaterialet.

Modell 1.

Modell 1 inkluderer faktorene *Ba-kilde*, *Filtrering*, *OM* (organisk materiale) og *Uttak*, med Ba-konsentrasjon som responsvariabel. Faktoren *Ba-kilde* har tre nivåer: *U* (uten bariumkilde), *S* (med steinmel) og *B* (med bariumklorid). Faktoren *Filtrering* har to nivåer: *a* (ufiltrert) og *b* (filtrert med 0,45 µm filter). Faktoren *OM* har tre nivåer: *K* (uten organisk materiale), *T* (med torv) og *H* (med torv og hønsegjødsel). Faktoren *Uttak* har tre nivåer: *1* (uttak 1), *3* (uttak 3) og *5* (uttak 5). Stigningstallene for nivåene til de ulike faktorene i modell 1 kan sees under *Estimate*. Et negativt fortegn betyr at faktoren påvirker verdien av responsvariabelen negativt.

```
lm(formula = Ba ~ Ba.kilde + Filtrering + OM + Uttak, data = Dataset.tmp)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-1.0534 -0.4534 -0.0717  0.2574  3.1478

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)   0.381253    0.057138   6.673 4.27e-10 ***
Ba.kilde(B)   0.203227    0.080805   2.515 0.012928 *
Ba.kilde(S)   0.065025    0.080805   0.805 0.422224
Filtrering(a)  0.002008    0.057138   0.035 0.972012
OM(K)         0.313431    0.080805   3.879 0.000155 ***
OM(KT)        -0.148345    0.080805  -1.836 0.068310 .
Uttak(1)       0.156283    0.080805   1.934 0.054938 .
Uttak(3)      -0.311999    0.080805  -3.861 0.000166 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Regresjonsmodell og ANOVA-tabell for modell 1 vises i figuren under. Man skal teste om faktorene viser et signifikant utslag på responsvariabelen. Tabellen viser at *p*-verdien ($Pr(>F)$) er 0,97 for faktoren *Filtrering*. Det betyr at man ut ifra dette tallmaterialet ikke kan si at faktoren *Filtrering* har en effekt på Ba-konsentrasjon. Det er altså ikke statistisk signifikant forskjell på Ba-konsentrasjon i ufiltrerte prøver sammenliknet med Ba-konsentrasjonen i prøver filtrert med 0,45 µm filter. *Adjusted R*² for modell 1 er kun 0,178. Det ble laget en ny modell, modell 2, uten filtrering som faktor i et forsøk på å få en modell som kunne forklare mer av variansen i responsvariabelen.

```
s: 0.7272 on 154 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.2141,
Adjusted R-squared: 0.1784
F-statistic: 5.995 on 7 and 154 DF, p-value: 3.457e-06

> Anova(LinearModel.22, type="II")
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
Ba.kilde      2   6.344   3.1722   5.9979 0.0031019 **
Filtrering     1   0.001   0.0007   0.0012 0.9720116
OM             2   7.965   3.9825   7.5299 0.0007585 ***
Uttak          2   7.885   3.9424   7.4542 0.0008128 ***
Residuals    154 81.448   0.5289
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Modell 2.

Modell 2 er lik modell 1, men med filtrering fjernet som faktor fordi den ikke var relevant. Kun tallene fra nivå *a* (det vil si tallene fra de ufiltrerte prøvene) ble brukt. Det ble også gjort en utregning der kun tallene fra *b* (prøvene filtrert med 0,45 µm filter) ble brukt, men det utgjorde ikke noen forskjell for resultatene.

```
Call:
lm(formula = Ba ~ Ba.kilde + OM + Uttak, data = Dataset.tmp)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-1.05557 -0.45742 -0.07269  0.25655  3.13799

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  0.38326    0.08303   4.616 1.61e-05 ***
Ba.kilde(B)  0.20485    0.11743   1.744  0.08523 .
Ba.kilde(S)  0.06455    0.11743   0.550  0.58415
OM(K)        0.31489    0.11743   2.682  0.00903 **
OM(KT)       -0.14971    0.11743  -1.275  0.20634
Uttak(1)      0.15902    0.11743   1.354  0.17980
Uttak(3)     -0.31379    0.11743  -2.672  0.00926 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

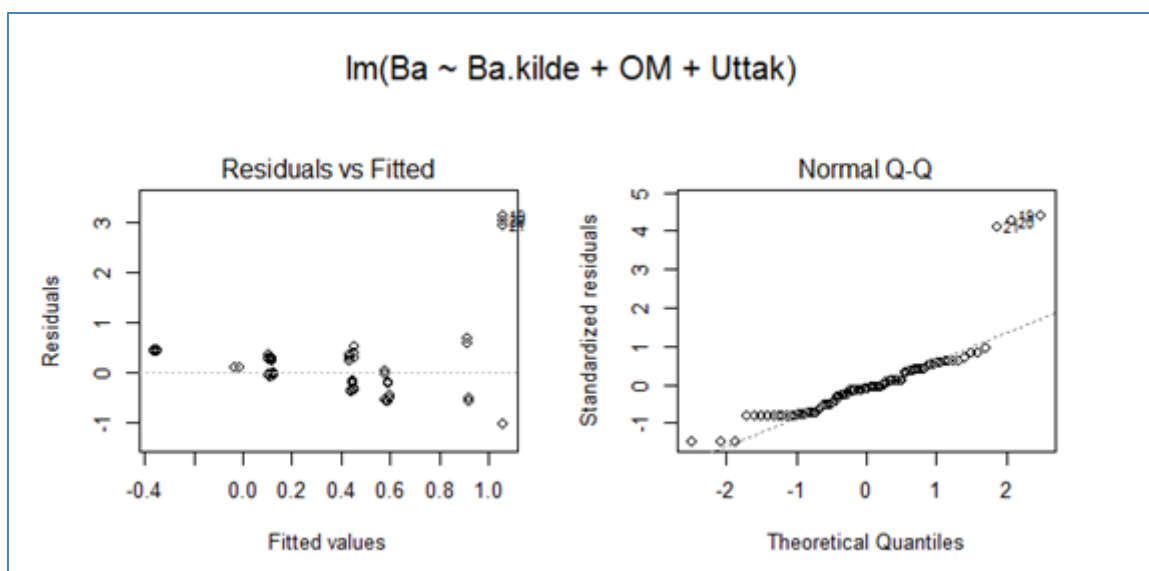
Figuren under viser regresjonsmodell og ANOVA-tabell for modell 2. R^2 for modellen er 0,14. Det vil si at modellen kun kan forklare 14 % av variasjonen i responsvariabelen, og ikke passer til datasettet. Man har mistet de lave *p*-verdiene for faktorene *OM* og *Uttak* som ble

observert i modell 1. Det ble laget en ny modell, modell 3, der Ba-kilde holdes konstant.

```
s: 0.7473 on 74 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.2134,
Adjusted R-squared: 0.1496
F-statistic: 3.346 on 6 and 74 DF,  p-value: 0.005682

> Anova(LinearModel.9, type="II")
              Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
Ba.kilde      2   3.205  1.60253    2.8696 0.06306 .
OM            2   4.019  2.00954    3.5984 0.03226 *
Uttak         2   3.988  1.99404    3.5706 0.03308 *
Residuals    74  41.326  0.55846
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Figurene nedenfor viser deler av et *basic diagnostic plot* for modell 2, og kan brukes til å vurdere hvor bra modellen passer til datasettet og i hvilken grad tallene i datasettet oppfyller forutsentningene for å bruke den aktuelle modellen. Figuren til venstre viser avstanden mellom datapunktene og den modellerte regresjonslinjen. For at man skal kunne hevde at datasettet og modellen passer bør denne avstanden være så liten som mulig, og slike mønster som man observerer her bør ikke være til stede. Verdiene med størst avstand fra regresjonslinjen er verdiene som representerer første uttak fra kolonnene med kvartssand og BaCl_2 (lengst til høyre) og femte uttak fra kolonnene med kvartssand og steinmel (til venstre for dem). Disse verdiene skal være så høye. Figuren til høyre viser hvor godt tallene i hele datasettet følger en normalfordeling, som er en forutsetning for modellen. Igjen kan man observere at verdiene som representerer første uttak fra kolonnene med kvartssand og BaCl_2 skiller seg ut.



Modell 3.

Modell 3 inkluderer faktorene *OM*, *Uttak* og igjen *Filtrering*, med Ba-konsentrasjon som responsvariabel. Modell 3 ble kjørt tre ganger med Ba-kilde holdt konstant, én gang for hver Ba-kilde. De to neste figurene viser modellen kjørt med Ba-kilde = U. Modell 3 forklarer variasjonene i responsvariabelen Ba-konsentrasjon ganske godt for kolonnene uten bariumkilde ($R^2 = 0,73$):

```
Call:
lm(formula = Ba ~ Filtrering + OM + Uttak, data = Dataset.tmp)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.14305 -0.04357 -0.01516  0.06530  0.13285

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  0.1130009   0.0104825   10.780 2.05e-14 ***
Filtrering(a) 0.0008591   0.0104825    0.082 0.935025
OM(K)        -0.1115537   0.0148245   -7.525 1.16e-09 ***
OM(KT)        0.0599991   0.0148245    4.047 0.000188 ***
Uttak(1)      -0.0768387   0.0148245   -5.183 4.31e-06 ***
Uttak(3)      -0.0648931   0.0148245   -4.377 6.47e-05 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

s: 0.07703 on 48 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.7556,
Adjusted R-squared:  0.7301
F-statistic: 29.67 on 5 and 48 DF,  p-value: 1.324e-13
```

Neste figur viser regresjonsmodell og ANOVA-tabell for modell 3 med Ba-kilde = U. For kolonnene uten Ba-kilde er faktorene *OM* og *Uttak* sterkt signifikante for variasjoner i Ba-konsentrasjon, med p -verdier på henholdsvis $7,375 \cdot 10^{-9}$ og $7,427 \cdot 10^{-12}$. Igjen er faktoren *Filtrering* ikke signifikant, med en p -verdi på 0,935.

```
> Anova(LinearModel.11, type="II")
|      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
Filtrering  1 0.00004 0.000040  0.0067    0.935
OM          2 0.33664 0.168318 28.3667 7.375e-09 ***
Uttak       2 0.54366 0.271829 45.8114 7.427e-12 ***
Residuals  48 0.28482 0.005934
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

De to neste figurene viser modell 3 kjørt med Ba-kilde = S. Merk at R^2 er svært god, med en verdi på 0,93. Det vil si at modell 3 kan forklare 92 % av variasjonen i Ba-konsentrasjon for

kolonnene med steinmel som Ba-kilde.

```
Call:
lm(formula = Ba ~ Filtrering + OM + Uttak, data = Dataset.tmp)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.21252 -0.10495  0.02279  0.06379  0.29115

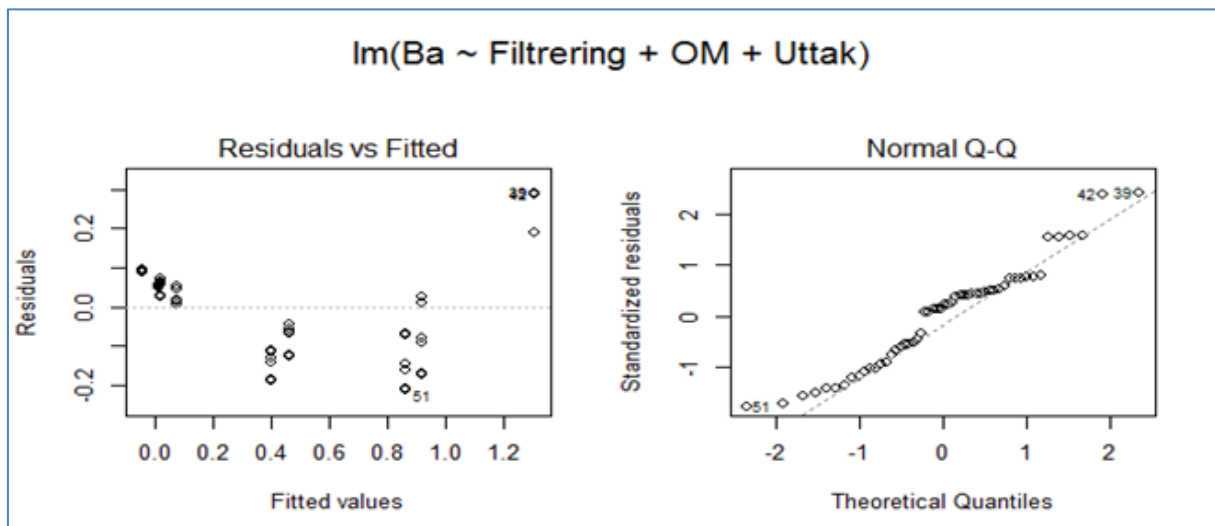
Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  0.446278   0.017519   25.474 < 2e-16 ***
Filtrering(a) 0.001537   0.017519    0.088  0.93
OM(K)         0.278722   0.024776   11.250 4.67e-15 ***
OM(KT)        -0.111111   0.024776   -4.485 4.55e-05 ***
Uttak(1)      -0.261167   0.024776  -10.541 4.39e-14 ***
Uttak(3)      -0.324222   0.024776  -13.086 < 2e-16 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

s: 0.1287 on 48 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.9348,
Adjusted R-squared: 0.9281
F-statistic: 137.7 on 5 and 48 DF,  p-value: < 2.2e-16
```

Figuren under viser regresjonsmodell og ANOVA-tabell for modell 3 med Ba-kilde = S. Som for kolonnene uten Ba-kilde er faktorene *OM* og *Uttak* sterkt signifikante for variasjoner i Ba-konsentrasjon også i kolonnene med steinmel, med p -verdier på henholdsvis $2,757 \cdot 10^{-14}$ og $< 2,2 \cdot 10^{-16}$. Også her er faktoren *Filtrering* ikke signifikant, med en p -verdi på 0,93.

```
> Anova(LinearModel.13, type="II")
            Df Sum Sq Mean Sq  F value    Pr(>F)
Filtrering  1 0.0001  0.0001   0.0077    0.9305
OM          2 2.1263  1.0631  64.1447 2.757e-14 ***
Uttak       2 9.2881  4.6441 280.2042 < 2.2e-16 ***
Residuals  48 0.7955  0.0166
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Figuren viser deler av et *basic diagnostic plot* for modell 3 med Ba-kilde = S. Datapunktene har jevn avstand fra regresjonslinjen, og det dannes ikke noe spesielt mønster. Tallmaterialet som denne modellen er basert på viser bedre normalitet enn tallmaterialet for modell 2.



De to neste figurene viser modell 3 kjørt med Ba-kilde = B. Modell 3 forklarer ikke variasjoner i Ba-konsentrasjon like godt for kolonnene med bariumklorid som for kolonnene med steinmel ($R^2 = 0,34$).

```
Call:
lm(formula = Ba ~ Filtrering + OM + Uttak, data = Dataset.tmp)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-1.0991 -0.9291  0.3581  0.4781  2.0392

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  0.584479   0.138143   4.231 0.000104 ***
Filtrering(a) 0.003628   0.138143   0.026 0.979158
OM(K)         0.773125   0.195363   3.957 0.000249 ***
OM(KT)        -0.393924   0.195363  -2.016 0.049376 *
Uttak(1)       0.806854   0.195363   4.130 0.000144 ***
Uttak(3)      -0.546880   0.195363  -2.799 0.007355 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

s: 1.015 on 48 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.4106,
Adjusted R-squared: 0.3492
F-statistic: 6.688 on 5 and 48 DF,  p-value: 8.441e-05
```

Neste figur viser regresjonsmodell og ANOVA-tabell. Også for kolonnene med bariumklorid er faktorene *OM* og *Uttak* henholdsvis signifikante og sterkt signifikante for variasjoner i Ba-konsentrasjon, med *p*-verdier på 0,00114 og 0,00052. Faktoren *Filtrering* ikke signifikant, med en *p*-verdi på 0,97.

```
> Anova(LinearModel.15, type="II")
          Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
Filtrering 1  0.001  0.0007  0.0007 0.9791580
OM          2 16.140  8.0702  7.8314 0.0011391 **
Uttak       2 18.318  9.1591  8.8880 0.0005202 ***
Residuals   48 49.464  1.0305
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Modell 4.

Modell 4 inkluderer faktorene *OM* og *Uttak*, med Ba-konsentrasjon som responsvariabel. Modellen ble kjørt tre ganger med Ba-kilde holdt konstant, én gang for hver Ba-kilde. Bare resultatene fra Ba-kilde = S ble tatt med her. Filtrering er fjernet som faktor igjen, og kun tallene fra nivå *a* (det vil si tallene fra de ufiltrerte prøvene) ble brukt. Modell 4 har en R^2 -verdi på 0,98, og forklarer altså nesten 100 % av variasjonen i Ba-konsentrasjon fra kolonnene med steinmel i jordblandingen. ANOVA-tabellen viser at faktorene *OM* og *Uttak* fremdeles er sterkt signifikante for variasjoner i Ba-konsentrasjon.

```
Call:
lm(formula = Ba ~ OM * Uttak, data = Dataset.tmp)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.093333 -0.018500 -0.000667  0.017500  0.106667

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)   0.447815   0.009524  47.022 < 2e-16 ***
OM(K)         0.276630   0.013468  20.539 6.08e-14 ***
OM(KT)        -0.110815   0.013468  -8.228 1.64e-07 ***
Uttak(1)      -0.261148   0.013468 -19.390 1.64e-13 ***
Uttak(3)      -0.325481   0.013468 -24.166 3.59e-15 ***
OM(K):Uttak(1) -0.079963   0.019047  -4.198 0.00054 ***
OM(KT):Uttak(1)  0.028148   0.019047   1.478 0.15674
OM(K):Uttak(3) -0.142296   0.019047  -7.471 6.40e-07 ***
OM(KT):Uttak(3)  0.052148   0.019047   2.738 0.01352 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

s: 0.04949 on 18 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9928,
```

```

s: 0.04949 on 18 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.9928,
Adjusted R-squared: 0.9896
F-statistic: 309.4 on 8 and 18 DF,  p-value: < 2.2e-16

> Anova(LinearModel.12, type="II")
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
OM      2  1.0467   0.52334  213.709 2.874e-13 ***
Uttak    2  4.6644   2.33222  952.372 < 2.2e-16 ***
OM:Uttak  4  0.3509   0.08772   35.823 2.415e-08 ***
Residuals 18  0.0441   0.00245
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```

Det ble gjort en Tukeys test for modell 4. Først ble gjennomsnittlig Ba-konsentrasjon for alle nivåene i faktoren *OM* sammenliknet med hverandre, deretter ble gjennomsnittlig Ba-konsentrasjon for alle nivåene i faktoren *Uttak* sammenliknet med hverandre, og til sist ble gjennomsnittlig Ba-konsentrasjon for alle kombinasjoner av nivåer for både faktoren *OM* og faktoren *Uttak* sammenliknet med hverandre. Resultatene vises i figuren nedenfor. Man kunne ikke finne en statistisk signifikant forskjell i gjennomsnittlig Ba-konsentrasjon for nivåene *KT* og *KTH* i kombinasjonene markert i rødt i figuren nedenfor, og heller ikke for *K:3-K:1*. Resten var signifikant forskjellig. Kolonnen *diff* viser differansen i gjennomsnittlig Ba-konsentrasjon for den aktuelle sammenlikningen.

```
> TukeyHSD(aov(LinearModel.12),c('OM','Uttak','OM:Uttak'), con
  Tukey multiple comparisons of means
    95% family-wise confidence level
```

```
Fit: aov(formula = LinearModel.12)
```

```
$OM
```

	diff	lwr	upr	p adj
KT-K	-0.3874444	-0.4469810	-0.327907926	0.0000000
KTH-K	-0.4424444	-0.5019810	-0.382907926	0.0000000
KTH-KT	-0.0550000	-0.1145365	0.004536518	0.0730498

```
$Uttak
```

	diff	lwr	upr	p adj
3-1	-0.06433333	-0.1238699	-0.004796815	0.0330418
5-1	0.84777778	0.7882413	0.907314296	0.0000000
5-3	0.91211111	0.8525746	0.971647629	0.0000000

```
$`OM:Uttak`
```

	diff	lwr	upr	p adj
KT:1-K:1	-0.27933333	-0.42090705	-0.13775962	0.0000520
KTH:1-K:1	-0.31066667	-0.45224038	-0.16909295	0.0000125
K:3-K:1	-0.12666667	-0.26824038	0.01490705	0.1008030
KT:3-K:1	-0.31966667	-0.46124038	-0.17809295	0.0000084
KTH:3-K:1	-0.33666667	-0.47824038	-0.19509295	0.0000040
K:5-K:1	1.15000000	1.00842629	1.29157371	0.0000000
KT:5-K:1	0.46000000	0.31842629	0.60157371	0.0000000
KTH:5-K:1	0.34333333	0.20175962	0.48490705	0.0000030
KTH:1-KT:1	-0.03133333	-0.17290705	0.11024038	0.9962675
K:3-KT:1	0.15266667	0.01109295	0.29424038	0.0290022
KT:3-KT:1	-0.04033333	-0.18190705	0.10124038	0.9812040
KTH:3-KT:1	-0.05733333	-0.19890705	0.08424038	0.8763717
K:5-KT:1	1.42933333	1.28775962	1.57090705	0.0000000
KT:5-KT:1	0.73933333	0.59775962	0.88090705	0.0000000
KTH:5-KT:1	0.62266667	0.48109295	0.76424038	0.0000000
K:3-KTH:1	0.18400000	0.04242629	0.32557371	0.0059089
KT:3-KTH:1	-0.00900000	-0.15057371	0.13257371	0.9999997
KTH:3-KTH:1	-0.02600000	-0.16757371	0.11557371	0.9989744
K:5-KTH:1	1.46066667	1.31909295	1.60224038	0.0000000
KT:5-KTH:1	0.77066667	0.62909295	0.91224038	0.0000000
KT:5-KTH:1	0.77066667	0.62909295	0.91224038	0.0000000
KTH:5-KTH:1	0.65400000	0.51242629	0.79557371	0.0000000
KT:3-K:3	-0.19300000	-0.33457371	-0.05142629	0.0037232
KTH:3-K:3	-0.21000000	-0.35157371	-0.06842629	0.0015606
K:5-K:3	1.27666667	1.13509295	1.41824038	0.0000000
KT:5-K:3	0.58666667	0.44509295	0.72824038	0.0000000
KTH:5-K:3	0.47000000	0.32842629	0.61157371	0.0000000
KTH:3-KT:3	-0.01700000	-0.15857371	0.12457371	0.9999554
K:5-KT:3	1.46966667	1.32809295	1.61124038	0.0000000
KT:5-KT:3	0.77966667	0.63809295	0.92124038	0.0000000
KTH:5-KT:3	0.66300000	0.52142629	0.80457371	0.0000000
K:5-KTH:3	1.48666667	1.34509295	1.62824038	0.0000000
KT:5-KTH:3	0.79666667	0.65509295	0.93824038	0.0000000
KTH:5-KTH:3	0.68000000	0.53842629	0.82157371	0.0000000
KT:5-K:5	-0.69000000	-0.83157371	-0.54842629	0.0000000
KTH:5-K:5	-0.80666667	-0.94824038	-0.66509295	0.0000000
KTH:5-KT:5	-0.11666667	-0.25824038	0.02490705	0.1568520

Modell 5.

Modell 5 inkluderer faktorene *OM* og *Uttak*, med svovelkonsentrasjon som numerisk variabel.

Modellen ble kjørt tre ganger med Ba-kilde holdt konstant, én gang for Ba-kilde = U, én gang

for Ba-kilde = S og én gang for Ba-kilde = B. Filtrering er ikke med som faktor, og kun tallene fra nivå a (det vil si tallene fra de ufiltrerte prøvene) ble brukt.

De to figurene under viser modell 5 kjørt med Ba-kilde = U. ANOVA-tabellen viser at svovel ikke er en signifikant variabel for å forklare variasjoner i Ba-konsentrasjon, med en p -verdi på 0,094.

```
Call:
lm(formula = Ba ~ S + OM + Uttak, data = Dataset.tmp)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.128646 -0.048500  0.009831  0.050054  0.107797

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  0.14682    0.02399   6.119 4.52e-06 ***
S            -0.03469    0.01979  -1.753  0.0943 .
OM(K)        -0.12741    0.02272  -5.607 1.45e-05 ***
OM(KT)        0.04912    0.02194   2.239  0.0361 *
Uttak(1)     -0.06465    0.02222  -2.909  0.0084 **
Uttak(3)     -0.05251    0.02232  -2.353  0.0285 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
s: 0.07742 on 21 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.7866,
Adjusted R-squared: 0.7358
F-statistic: 15.48 on 5 and 21 DF, p-value: 1.977e-06

> Anova(LinearModel.19, type="II")
      Df  Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
S       1  0.018412  0.018412   3.0717 0.0942539 .
OM       2  0.189162  0.094581  15.7794 6.554e-05 ***
Uttak    2  0.126891  0.063445  10.5849 0.0006619 ***
Residuals 21 0.125873  0.005994
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

De to neste figurene viser modell 5 kjørt med Ba-kilde = S. ANOVA-tabellen viser at svovel ikke er en signifikant variabel for å forklare variasjoner i Ba-konsentrasjon, med en p -verdi på 0,42. R^2 -verdien er fremdeles god, men den er lavere enn for modell 4, altså er dette en dårligere modell.

```
Call:
lm(formula = Ba ~ S + OM + Uttak, data = Dataset.tmp)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.19471 -0.10096  0.01665  0.05889  0.27867

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  0.41960    0.04325   9.702 3.28e-09 ***
S             0.02572    0.03152   0.816  0.4237
OM(K)         0.29067    0.04058   7.164 4.61e-07 ***
OM(KT)        -0.10263    0.03809  -2.694  0.0136 *
Uttak(1)      -0.27505    0.04051  -6.790 1.03e-06 ***
Uttak(3)      -0.33413    0.03825  -8.736 1.95e-08 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
s: 0.135 on 21 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.9373,
Adjusted R-squared: 0.9224
F-statistic: 62.79 on 5 and 21 DF,  p-value: 6.515e-12
```

```
> Anova(LinearModel.21, type="II")
            Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
S             1  0.0121  0.01214   0.6658    0.4237
OM             2  0.9383  0.46913  25.7333 2.248e-06 ***
Uttak          2  3.2543  1.62717  89.2556 5.416e-11 ***
Residuals    21  0.3828  0.01823
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

De to neste figurene viser modell 5 kjørt med Ba-kilde = B. R^2 -verdien er kun 0,38. ANOVA-tabellen viser at svovel er svakt signifikant ($p = 0,01$) som forklaringsvariabel for Ba-konsentrasjonen, men OM som helhet er ikke lenger en signifikant faktor ($p = 0,1$) i denne modellen. Nivået KT er signifikant med p -verdi på 0,044. Stigningstallene for svovel og KT er negative, noe som viser at de begge bidrar til lavere Ba-konsentrasjoner.

```
Call:
lm(formula = Ba ~ S + OM + Uttak, data = Dataset.tmp)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-1.21093 -0.38666  0.00581  0.56070  1.74172

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)   1.0690     0.2621   4.078 0.000587 ***
S             -0.5129     0.1813  -2.829 0.010368 *
OM(K)          0.3733     0.2534   1.473 0.156241
OM(KT)        -0.5279     0.2459  -2.147 0.044238 *
Uttak(1)       0.9585     0.2670   3.590 0.001829 **
Uttak(3)      -0.3360     0.2371  -1.417 0.171773
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

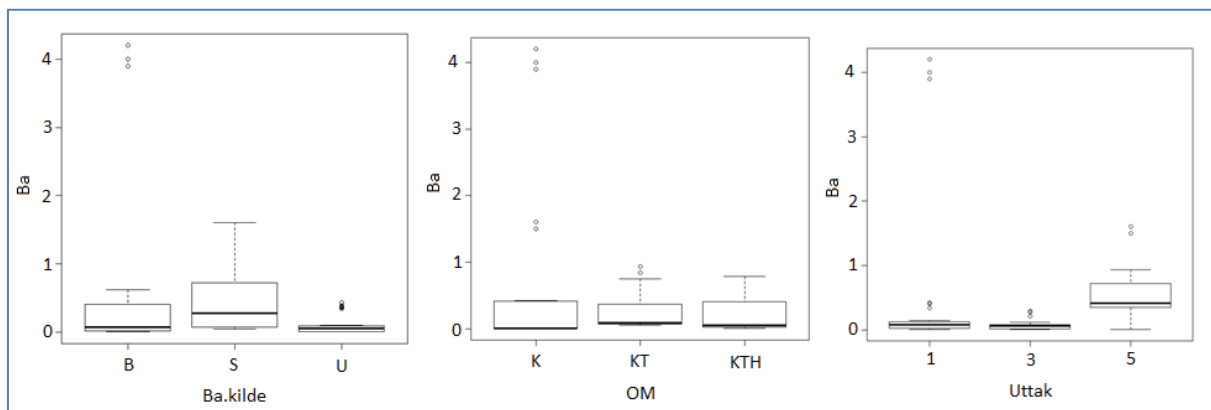
```
s: 0.8469 on 20 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.5069,
Adjusted R-squared: 0.3837
F-statistic: 4.112 on 5 and 20 DF, p-value: 0.009895
```

```
> Anova(LinearModel.18, type="II")
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
S       1  5.7398   5.7398   8.0035 0.010368 *
OM      2  3.6980   1.8490   2.5782 0.100882
Uttak   2  9.2471   4.6236   6.4471 0.006904 **
Residuals 20 14.3432   0.7172
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Box plots

Figuren nedenfor viser *box plots* for faktorene *Ba-kilde*, *OM* og *Uttak*. For *box plots* er Ba-konsentrasjonene oppgitt i mg/L. Disse viser de samme trendene som kom fram i den grafiske fremstillingen av tallmaterialet som ble gjort i avsnitt 4. For faktoren *Ba-kilde* er det nivået *S* som viser høyest verdier og størst variasjon, hvis man ser bort fra de verdiene som ser ut som uteliggere i nivå *B*, men som representerer første uttak fra kolonnene med kvartssand og BaCl₂, og skal være så høye. Nivå *U*, som representerer kolonnene uten Ba-kilde, viser lave verdier og nesten ingen variasjon i Ba-konsentrasjon. For faktoren *OM* er det nivåene *KT* og *KTH* som viser størst variasjon, hvis man ser bort ifra de to gruppene for nivå *K* som ser ut som uteliggere, men som representerer første uttak fra kolonnene med kvartssand og BaCl₂ (rundt 4 mg/L) og femte uttak fra kolonnene med kvartssand og steinmel (rundt 1,5 mg/L). For faktoren *Uttak* er det nivå 3 som viser lavest verdier og variasjon. Nivå 1 har like lav variasjon og verdier hvis man igjen ser bort fra kolonnene med kvartssand og BaCl₂. Nivå 5

har høyest variasjon og høyest verdier. Verdiene som ser ut som uteliggere representerer kolonnene med bare kvartssand og steinmel.





Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Postboks 5003
NO-1432 Ås
67 23 00 00
www.nmbu.no