

Studier av speciering og
kortidsvariasjoner for jern, kobber og
sink i Raubekken med tilførsel av pyritt-
og gruveavrenning

Camilla Ophaug

Kjemi

Innlevert: Mai 2013

Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for kjemi

Forord

Denne masteroppgaven ble utført hovedsakelig i perioden oktober 2011 til mars 2012. Videre ble det i april 2013 utført et feltarbeid for endelig estimering. Oppgaven er utført ved institutt for kjemi ved Norges teknisk – naturvitenskapelige universitet, NTNU.

Masteroppgaven tar for seg problematikken i sammenheng med på gruveavrenning fra Løkken gravene og med tilhørende pyrittavrenning. Arbeidet har vært meget lærerikt og spennende, men også omfattende og tidkrevende. Sammenlagt er dette en verdifull erfaring som kan tas med videre i arbeidslivet.

Jeg ønsker å takke min veileder, professor Øyvind Mikkelsen, som har bidratt med veiledning av feltarbeid og arbeid på laboratorium, samt god veiledning underveis i skriveprosessen. Jeg vil også takke han for å ha utført DOC-analyser. Jeg vil også takke overingeniør Syverin Lierhagen for å ha utført alle mine vannanalyser med HR-ICP-MS.

Til sist ønsker jeg å takke familie og mine nærmeste med støtte og oppmuntring underveis i denne prosessen. Takk til min far som introduserte meg for kjemi sommeren for mange år siden, og takk til min søster Isabel Köhler for alle de oppmuntrende kaffepausene. Også en stor takk til min medstudent og gode venn Silje Sæther Karlsen for mange gode samtaler og for korrekturlesing. Sist, men ikke minst, takk til kjæresten min Svein Jacob Kaspersen for god støtte!

Trondheim, 14. mai 2013

Camilla Ophaug

Sammendrag

Det har i de siste årene vært en økende interesse for problematikken i sammenheng med gruvedrift. I Sør-Trøndelag, sør for Orkanger, ligger Løkken gruvene. Her har det vært drevet med gruvedrift i 333 år. Det ble hovedsakelig utvunnet kobber, men det er også store pyrittforekomster med sink i området. Det er store syreavrenninger som følge av oksidasjon av pyritt, og det er store mengder metaller. Det skal i denne oppgaven kartlegges for situasjonen i Raubekken, som renner gjennom Løkken sentrum. Raubekken renner ut til en populær lakseelv, Orkla, som videre renner ut i Orkangerfjorden. Ved innsamling av filtrerte og ufiltrerte vannprøver til analyse på HR-ICP-MS, UV, DOC, samt målinger av pH, konduktivitet og redoks skal det anslås hvor jern feller ut, samt hva som skjer med kobber og sink. Det er her ønskelig å se på jern, kobber og sink.

Det ble tatt prøver fra seks punkter av Raubekken, der det første punktet ligger oppstrøms Løkken sentrum, og punkt to ligger ved et punkt der det renner gruvevann ut i bekken, og de siste fire punktene ligger nedstrøms Løkken sentrum. Videre ble det samlet inn filtrert og ufiltrert vannprøver til analyse med HR-ICP-MS. Det ble også tatt filtrerte vannprøver til analyse for DOC, altså for å finne den oppløste mengden av organisk karbon. Oppgaven er å finne det punktet i Raubekken der jern går fra oppløst fase til det blir felt ut.

Det ble videre utført en måling av konduktivitet og turbiditet. Dette ble avgjort etter bearbeiding av resultater, der det var tydelig at det skjer noe med metallene hovedsakelig mellom punkt fire og fem. Dette ble utført i slutten av april 2013, der det ble utført målinger fra punkt tre og langs Raubekken nedstrøms frem til før punkt fem. Dette for å indikere hvor mye oppløst materiale, eventuelt utfelt materiale som er langs ulike lokalisasjoner. Dette ble også utført for å kunne visuelt se om det var tydelige områder det ble felt ut.

Ved hjelp av alle de fysiske parameterne, samt ved å se på de mengdene av jern, kobber og sink og målinger av DOC og UV, kan det antas at det feller ut mye jern allerede etter punkt tre, men hovedsakelig mellom punkt fire og fem. Det er tydelige områder med utfelt jern, og dette i punkter med mye aktivitet i vannmassene som følge av fall i terrenget. Videre fraktes sink lengre nedstrøms, og dette fordi sink kan fraktes ved høyere pH-verdier enn for eksempel jern. Kobber felles også ut. Likevel kan det konkluderes med at det er store konsentrasjoner av disse metallene som renner ut i Orkla.

Abstract

During the last years, there has been an increased interest in the issue of acid mine drainage. In the south of Trøndelag, in Norway there is an old mining area called Løkken mines where there has been an extraction of mainly copper. In this area deposits of iron pyrite has led to acid mine drainage and leakage of metals. Raubekken is a stream that flows through this area and Løkken center and runs out in the river Orkla. This river is a popular place to go salmon fishing. This Master thesis will focus on what happens mainly to the iron that leaks out in Raubekken, but will also focus on copper and zinc.

Six locations along Raubekken were chosen. The first location is upstream from Løkken center where there is no severe contamination from the mines. The second location is at Løkken center where water comes out from the mines, and the rest of the locations are downstream. The locations are chosen where it is assumed that the iron will deposit. The determinations of the metals will be done by measuring redox, pH and conductivity. Filtrated and non -filtrated water samples will also be taken and analyzed by HR-ICP-MS. Filtrated water samples will be taken for analysis of DOC.

A measurement of conductivity and turbidity was carried out after evaluation of the earlier results from the metal-concentrations, pH, redox, conductivity, dissolved organic carbon and UV. Between sample-location four and six the metal-concentrations decreased. These measurements were done at the end of April 2013, and it was carried out by doing the measurements from location three. It was done downstream every five to fifty meters where the last location was approximately one kilometer from location five. By doing these measurements it was possible to indicate how much dissolved and particulate matter it was at the locations, and estimate where in Raubekken the metals deposit.

The results indicate that there are acidic conditions where the mine water leaks out, and an increased concentration of metals from this location. Downstream, the iron seems to deposit in an area where there are small falls in the stream. The pH in these locations is increasing, and the concentrations of all the metals in the water-phase decreases. It can be concluded that iron deposits when the pH increases, and that copper and zinc are taken further downstream since they deposit at higher pH-values (compared to iron). Nevertheless, there are still high concentrations of metals that leaks out in Orkla from Raubekken.

1 Innhold

1	Innledning.....	1
2	Teori	2
2.1	Gruvedrift	2
2.2	Gruvedrift i Norge	4
2.2.1	Løkken verk.....	9
2.3	Forurensning og konsekvenser	19
2.4	Parametere i elvevann.....	21
2.4.1	Speciering av metaller i vann	21
2.4.1.1	Jern.....	27
2.4.1.2	Kobber.....	34
2.4.1.3	Sink	35
2.5	Metoder innen prøvetaking og instrumenter	36
2.5.1	Prøvetaking.....	37
2.5.2	Multimeter.....	38
2.5.3	Diffusjonsgradient i tynne filmer, DGT	42
2.5.4	Høyt oppløselig Induktivt koblet plasma masse spektrometer, HR- ICP-MS	44
2.5.5	Oppløst organisk karbon, DOC	46
2.5.6	UV/Vis Spektrofotometer	49
3	Eksperimentelt.....	51
3.1	Prøvetaking og måling.....	51
3.1.1	Beskrivelse av Raubekken	54
3.2	Eksperimentelt	56
3.2.1	Benyttelse av DGT	56
3.2.2	HR-ICP-MS.....	58
3.2.3	DOC	58
3.2.4	UV	59
4	Resultater og diskusjon	59
4.1	Fysiske parametere; redoks, pH, konduktivitet, DOC og UV	59
4.1.1	Redoks	61
4.1.2	pH	64
4.1.3	Konduktivitet.....	67
4.1.4	Oppløst organisk karbon	70
4.1.5	UV	73
4.1.6	Turbiditet og konduktivitet vår 2012	75
4.2	Metaller.....	79

4.2.1	Jern	81
4.2.2	Kobber.....	86
4.2.3	Sink.....	90
4.2.4	Oppsummert metaller	93
4.2.5	DGT for jern, kobber og sink	96
5	Konklusjon	98
6	Forslag til videre arbeid.....	98
7	Litteraturliste	99
	<i>VEDLEGG</i>	<i>I</i>
1	Vedlegg: Redoks alle datoer	<i>II</i>
2	Vedlegg: pH alle datoer.....	<i>III</i>
3	Vedlegg: Konduktivitet alle datoer	<i>IV</i>
4	Vedlegg: DOC alle datoer	<i>V</i>
5	Vedlegg: UV alle datoer.....	<i>VI</i>
6	Vedlegg: Korrelasjonskurver for filtrerte prøver mot DGT	<i>VII</i>
7	Vedlegg: DGT for jern, kobber og sink	<i>IX</i>
8	Vedlegg: T-test.....	<i>XI</i>
9	Vedlegg: Strømningshastighet	<i>XII</i>
10	Vedlegg: Relativ standardavvik HR-ICP-MS	<i>XIII</i>
11	Vedlegg: Nedbørsdata for Løkken	<i>XIV</i>
12	Vedlegg: Koordinasjoner prøvepunkter	<i>XV</i>
13	Vedlegg: Filtrert og ufiltrert vannprøver for svovel.....	<i>XVI</i>
14	Vedlegg: Beregning DGT	<i>XVII</i>

1 Innledning

I de senere årene har det vært et større fokus på effektene som kommer som en konsekvens av gruvedrift. Norge er et land med store ressurser innenfor diverse metaller, og har derfor en lang historie innen gruvedrift. Det skal fokuseres på Løkken gruvene i denne oppgaven. Organer som blant annet NIVA, norsk institutt for vannforskning, og NGU, Norges geologiske undersøkelser, har i flere år overvåket forurensningsproblematikken rundt Løkken.

Det skal i denne oppgaven skal fokusere på forurensningsproblematikken som er i Raubekken. Raubekken er en bekk som renner gjennom Løkken som ligger sør for Orkanger i Sør-Trøndelag. Det har på Løkken vært drevet med gruvedrift siden 1600-tallet, der kobber har blitt utvunnet. Berggrunnen i området består av pyritt, som kan føre til sur avrenning. Som følge av gruvedriften har det derfor lekket ut metaller i Raubekken. Raubekken får også bidrag fra deponier i området. Oppgaven skal ta for seg jern, der målet er å finne ut hvor i Raubekken jernet feller ut. Det skal også kartlegges for kobber og sink. Det vil være en studie av spesiering og kortidsvariasjoner. Dette ble utført ved at det ble i en periode høsten 2011 og våren 2012 foretatt ulike prøver og målinger. Det ble tatt ufiltrerte og filtrerte vannprøver og prøver samlet inn ved å sette ut DGT i tre aktuelle punkter. Videre ble det for hver prøvetakingsdato målt pH, reduksjonsoksidasjonspotensiale, konduktivitet og temperatur. Det ble også tatt vannprøver som skulle analyseres for DOC og UV.

Det vil diskuteres hva som skjer med jernet fra når det renner ut i Raubekken til det feller ut og hvor dette skjer. Dette skal avgjøres ved å se på metallkonsentrasjonene, og sammenlikne dette med de fysiske parameterne som redoks, pH, konduktivitet, oppløst organisk karbon og UV.

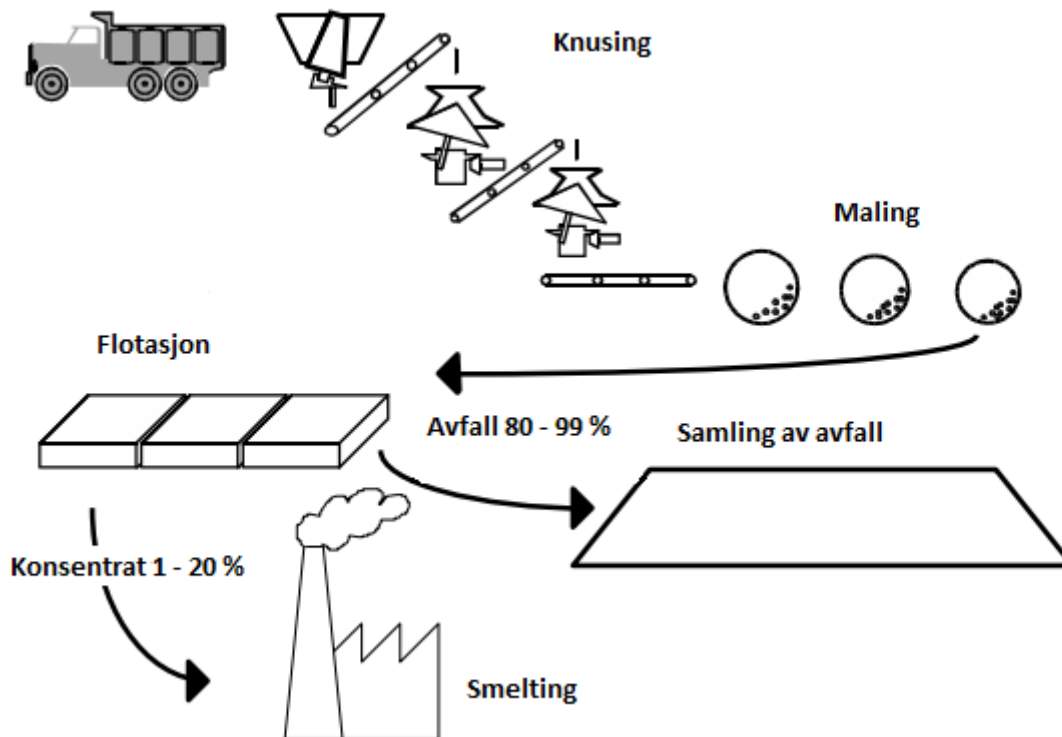
2 Teori

2.1 Gruvedrift

I alle århundrer har mineraler og malmforekomster vært viktige ressurser for mennesker. De har sikret rikdom og velstand og bidratt til utvikling av hele samfunn. Malm er en naturlig geologisk forekomst med en viss konsentrasjon av et mineral som kan brukes til metallfremstilling. Mange av disse råvarene forekommer i store mengder, men det er ikke alltid økonomisk å drive med utvinning, da malmer og mineralforekomstene, kalt georesursene, ikke er fornybare. Forekomsten kan også befinne seg i områder som kan by på vanskeligheter for å få utvunnet ressursen. Videre byr gruvedrift, steinbrudd og liknende industri på utfordringer i forhold til at det ikke er ønskelig å ha slik industri i friluftsområder. Dette kan føre til konflikter mellom de ulike interessene, som mellom industri, bevaring av kulturliv, private, etniske grupper og så videre. Et annet problem knyttet til metallressurser, er hvor stor forekomsten er. For at malm skal være verdt å utvinne, bør det inneholde en stor nok andel av det aktuelle metallet. Et eksempel er malm som inneholder jern, der malmen bør inneholde minst 30-60 % jern [1]. Det forekommer også betydelig forurensning i disse områdene. Videre foregår det undersøkelser som forsøker å forklare sykdommer som kan være knyttet til eksponering av metaller og mineraler.

Europa har tidligere vært en av de viktigste regionene i verden når det kommer til gruvedrift. De aller fleste europeiske land har på et eller annet tidspunkt benyttet seg av diverse georesurser. Dette kan ha gitt konsekvenser for ulike lokale miljøer, og videre bidratt til faremomenter og tekniske utfordringer. Eksempler på tidligere utvinninger kom allerede fra bronsealderen i Spania der utbyttet var gull, sølv og kobber. Videre er det funnet gullmynter som er produsert fra 700 år f.Kr til 560 f.Kr i Bulgaria, Hellas og Tyrkia. Romerriket er kjent for sin higen etter metaller som bidro til blant annet den enestående militære ordningen de hadde. De betydelige rikdommene som metallene utgjør, kunne bidra til at Romerriket også utviklet metoder for gruvedrift som foregikk under bakkenivå, der de hadde metoder for vannavtapping der det var aktuelt [2]. Moderne gruvedrift fikk se dagens lys i det sekstende århundre i Erzgebirge i Tyskland. I dag finnes det mange nedlagte gruver. Disse gruvene er ikke lengre drivverdige som følge av at det ikke lengre er mulig å hente ut mer malm som oppfyller kravene til metallinnhold. Det er et økende fokus på miljøpåvirkningene som har kommet som følge av gruvedrift, og videre tiltak der dette trengs [2].

Ved oppdagelse av en åre eller en kilde, vil det bli redegjort for hvilken type gruvedriftstype som bør benyttes. Det vil enten være en undergrunnsgruve eller en åpen gruve. Åren vil bli hentet ut og enten samles i hauger, eller bli fraktet direkte til knusingsprosessen. Ved hjelp av knusing og maling vil årene, altså produktet, bli mer finkornet slik at det kan gå videre inn til neste prosess. For å knuse åren optimalt, bør det tas hensyn til prosesser som ekstraksjon, risteeekstraksjon, om restproduktet kan egne seg som dekkstein, flotasjonen og lignende. Frigjøringen av det interessante mineralet i åren avhenger av kornstørrelsen og mineralsammensetningen av åren. Se figur 2.1 for prosessen med bearbeiding av malmen. For sulfider er overflatetilstanden som er krevd for flotasjon opprettholdt av reaktanter. Om åren skulle være komplekst sammensatt, vil det kreve en kompleks sammensetning av blant annet behandling for å oppnå en optimal mineralekstraksjon. Etter ekstraksjonen av de aktuelle mineralene som er økonomisk å utvinne, som foregår ved flotasjon, vil gjenværende materiale som foreligger som suspendert materiale bli transportert til et avfallsreservoar. Det er oppgitt at gjenvinning av sulfidmineraler er mindre enn 100 %, der pyrittflotasjon er undertrykt av kalktilsetning. Avfall fra sulfidårer som har en viss prosentandel av sulfider, med hovedvekt i pyritt [3].



Figur 2.1. Prosessen av bearbeiding av malmen [3].

2.2 Gruvedrift i Norge

Gruvedrift og aktiviteter knyttet til gruvedrift har vært en viktig del av Norges industrihistorie. Norge har flere mineral og malmforekomster fordelt rundt i landet. Viktige metaller har blant annet vært kobber, sølv, aluminium, jern, nikkel og titan [4]. Blant de eldste gruvene som det er kjennskap til i Norge i dag, er Akersberg gruve i Oslo. Gruven ligger i berggrunnen under Gamle Aker kirke. Det har ikke blitt funnet ut eksakt når denne gruvedriften startet opp, men det er før 1000-tallet. Gruven er omtalt i blant annet "Historia Norvegia" som er skrevet rundt 1170. Gruven er i dag oversvømt, og er derfor utilgjengelig. Som tidligere nevnt, har det opp gjennom århundrene startet opp gruver som har utvunnet metaller fra malm, og som videre har blitt nedlagt når det ikke lenger er ressurser å hente, eller som det ikke lenger er økonomisk å utvinne. Dette er også tilfellet for flere av de gamle gruvene i Norge [5].

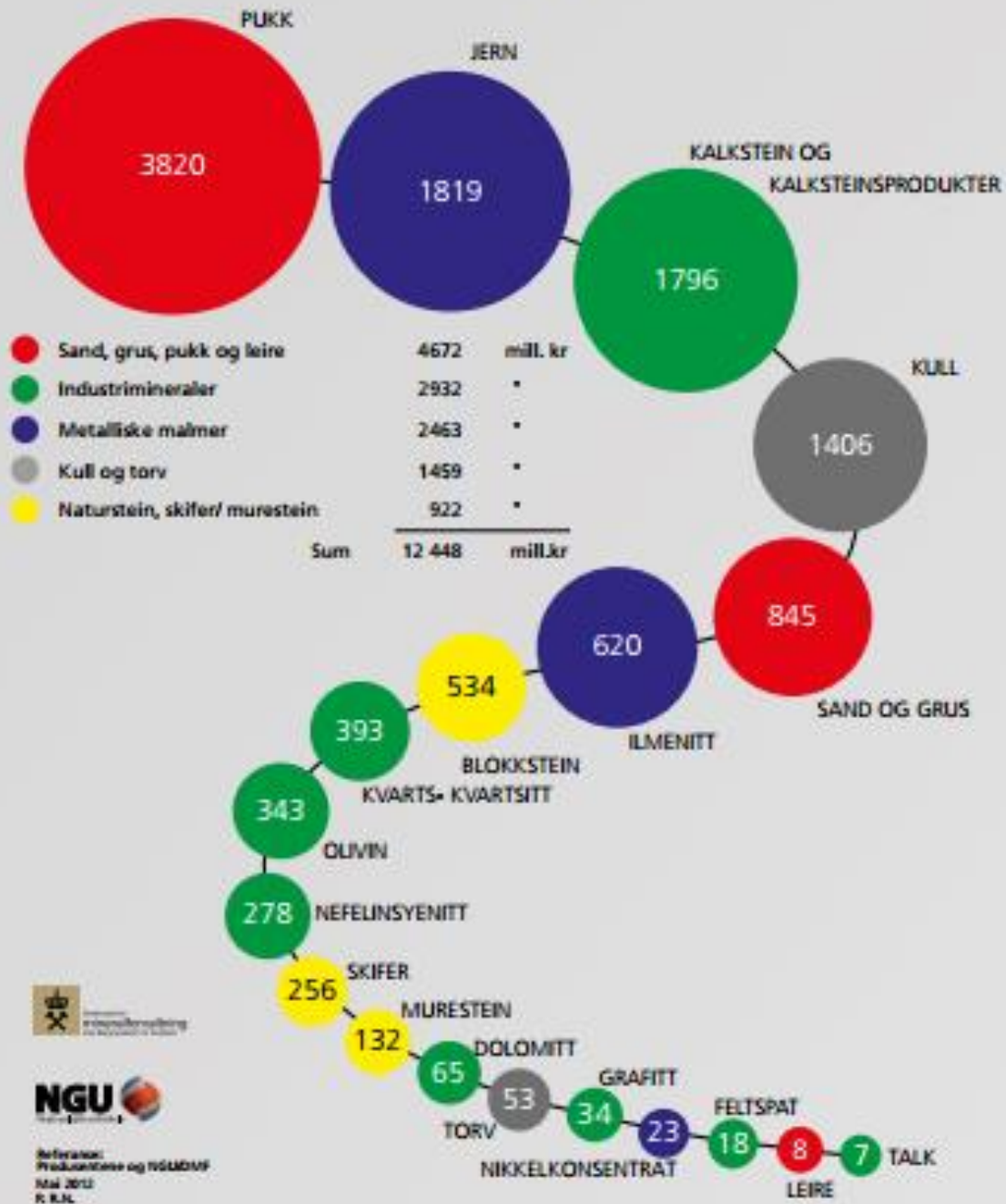
Gruvedrift byr på flere problemer knyttet til helse. Støv og små partikler inne i gruveanleggene kunne føre til alvorlige sykdommer. I norske gruver er det vanlig at kvartsstøv forekommer. Inhalering av kvartsstøv kan føre til silikose som er en alvorlig

lungesykdom. Dette er en av de eldste yrkesskadene, og kan føre til redusert lungekapasitet, lungekreft og nyresykdom. Silikose kan også bidra til en økt risiko for å få tuberkulose ved at lungene blir mer sårbare. Når silikose først har blitt diagnostisert, er det lite som kan gjøres [6].

I 2011 var bergindustriens omsetning på 12,4 milliarder kroner. Av dette kom 2,4 milliarder kroner fra metalliske malmer. Dette er en økning fra tidligere år, noe som blant annet skyldes at prisen på jern har økt, samt at produksjon i Kirkenes i Finnmark har økt betraktelig. Videre har bergindustrien en betydelig høyere realkapital per sysselsatt sammenlignet med gjennomsnittet. Med realkapital menes alle faktorer som bidrar til produksjonen. Det er for øvrig pukk som er det viktigste mineralske råstoffet som produseres på land i Norge [7]. Se figur 2.2.

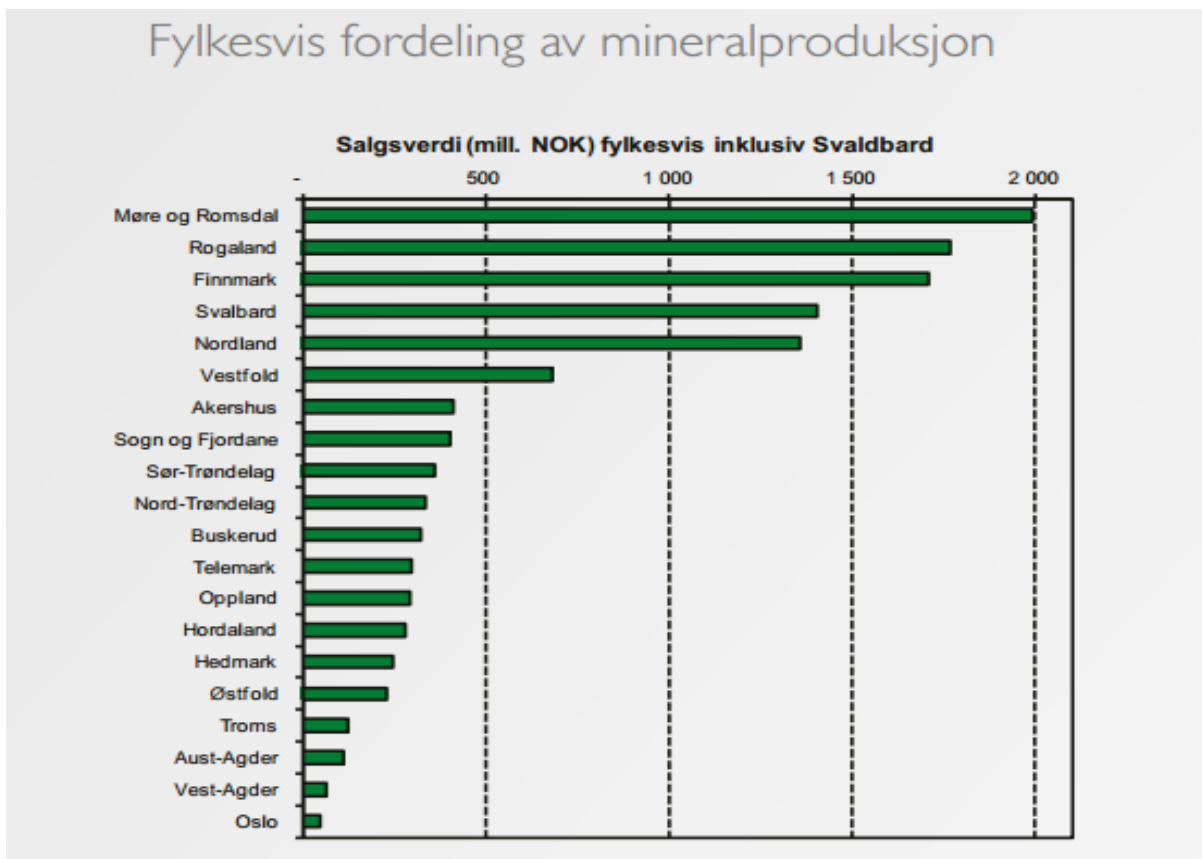
DE VIKTIGSTE MINERALSKE RÅSTOFFER PRODUSERT PÅ LAND I NORGE

Verdi levert fra produsent (2011, mill. kr)



Figur 2.2. Verdien i millioner NKR som kommer fra de ulike mineralske råstoffene i Norge. De blå representerer de metalliske malmene [7].

Fordelt mellom fylkene i Norge, er det Møre og Romsdal som har størst mineralproduksjon, deretter Rogaland og Finnmark. Disse fylkene har en mineralproduksjon med en salgsverdi på mellom omtrent 1 700 til 2 000 millioner norske kroner. Sør-Trøndelag bidrar med omtrent 800 millioner norske kroner [7]. Se figur 2.3.



Figur 2.3. En oversikt over de fylkene med mest mineralutvinning i Norge [7].

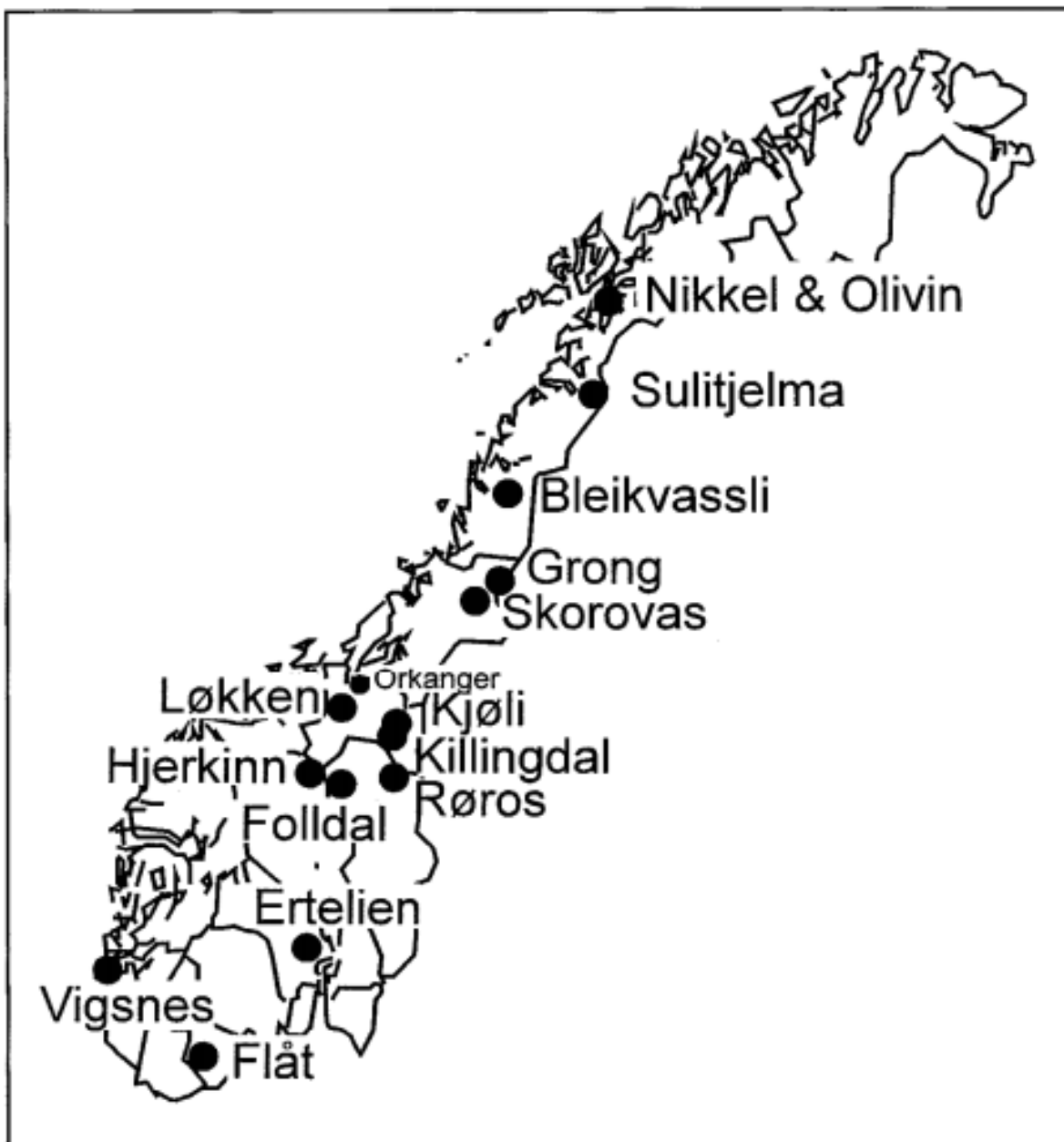
Metalliske malmer er av økonomisk interesse. Som nevnt tidligere er det flere gruvevirksomheter i Norge. Av de store finnes Titania AS som ligger i Sokndal i Rogaland. De bearbeider ilmenitt, som består av jern-titanoksyd. Når dette bearbeides kan det benyttes det som et hvitt pigment som videre kan benyttes i blant annet maling. Selskapet produserer også nikkelkonsentrat, som er ett av biproduktene. Norge har store forekomster av titanholdige mineraler [2, 7].

Ved de ulike forekomstene har det vært knyttet til ulike problemer i sammenheng med forurensning. Det vil alltid komme avfall fra gruver. Deponi og tilførsel av støv til

nærområdene representerer ofte en betydelig lokal forurensningskilde, som kan føre til ødelagt natur og friluftsområder. Det kan også føre sykdommer knyttet til geohelse. Typisk avfall er slagg, steiner og forurensning fra gamle stoller. De områdene hvor det er sulfidholdige forekomster og hvor det har vært gruvedrift, har dette påvirket områdene rundt både i forhold til miljø og helse. Den norske staten har tidligere tatt initiativ til å gjenopprette de landskapene som er rammet av gruvedrift [2].

I Sørfjord befinner det seg et anlegg, Odda Zink Smelter, som utvinner sink, aluminium, titan og karbid. Det er store utslipp fra anlegget, og fjorden der avfallsvann slippes ut i er relativt grunn. Over tid har fast materiale samlet seg på bunnen av fjorden, hvor det over tid har lekket ut forurensning tilbake til sjøen. Dette har bidratt til en antagelse om at fjorden er verdens mest forurensede. Forurensningen førte til at fisken fra fjorden ikke lenger kunne spises som følge av toksikologiske effekter, og det gikk ut over den eksisterende økologien i fjorden. På starten av 90-tallet ble den påvirkede sjøbunnen dekket med geotekstil og sediment for å hindre videre utlekking. Det ble også konstruert gruverom i fjellet som befinner seg langs fjorden til videre oppbevaring av blant annet avfallsvann [2].

I figur 2.4 er det en oversikt over en grov fordeling av gruver i Norge med forekomster av metallsulfider. Sulfidholdige bergarter som pyritt er av de vanligste forekomstene. Det befinner seg spesielt i Sør-Trøndelag flere forekomster av metallsulfider.

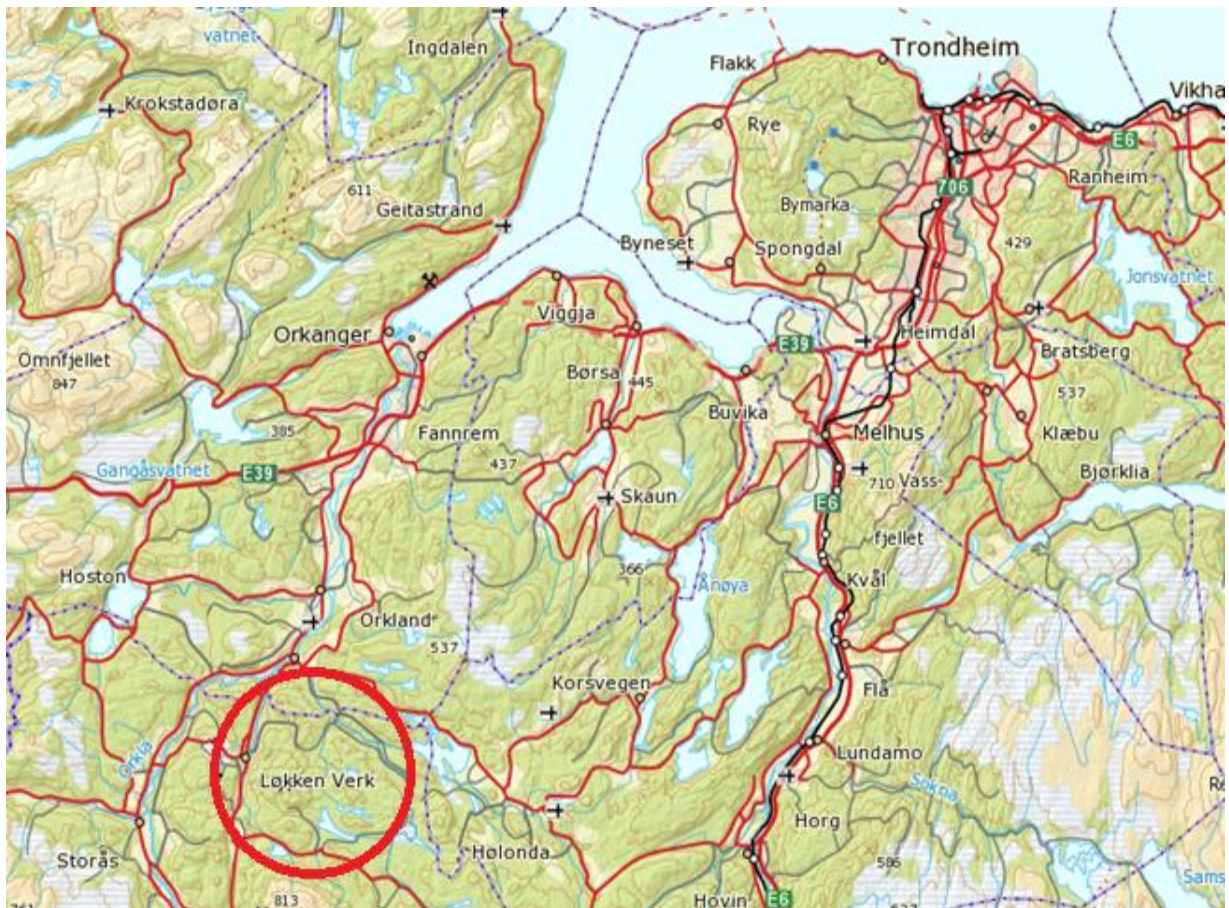


Figur 2.4. Utvalg av norske metallsulfidgruver [8].

2.2.1 Løkken verk

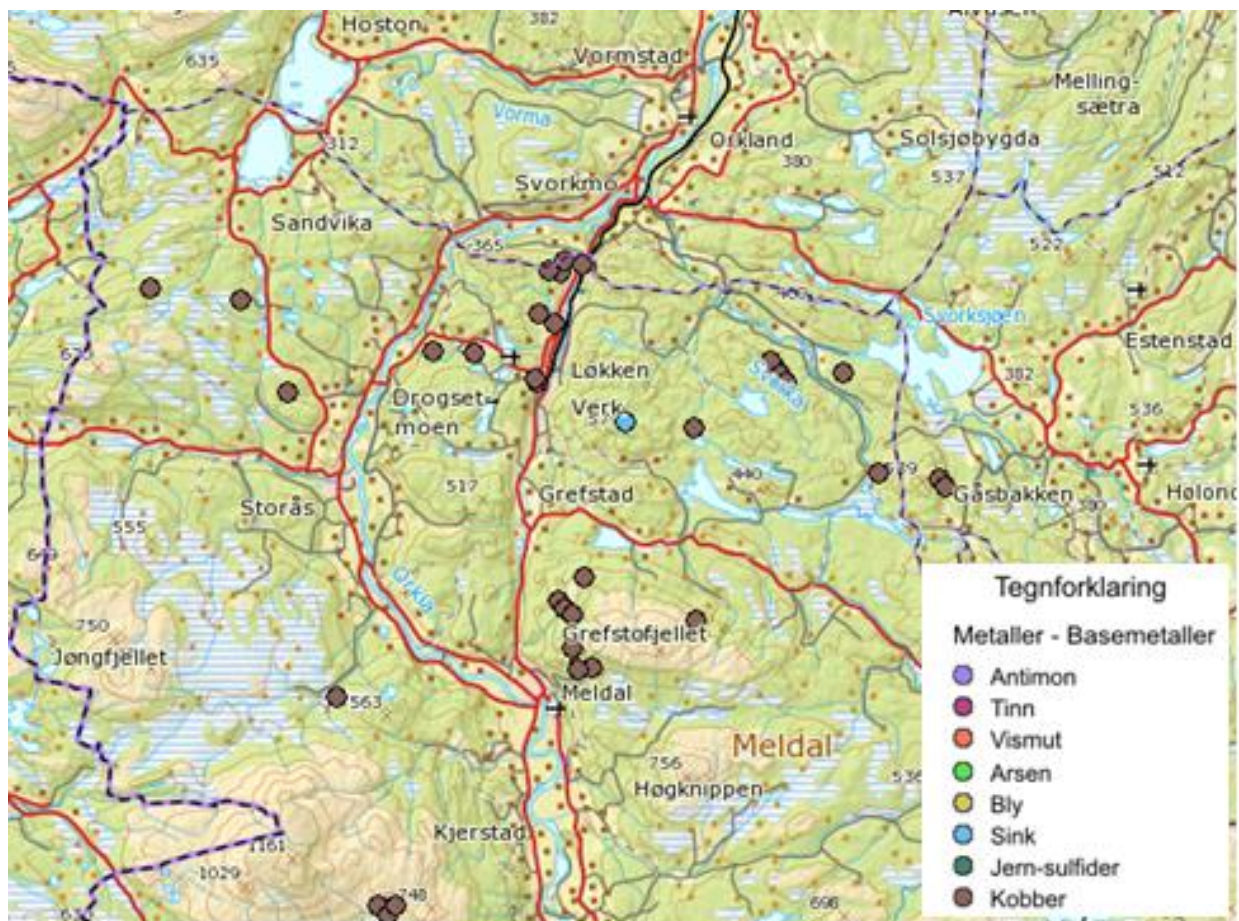
Løkken verk er en av de eldre kisgruvene i Norge. Løkken verk befinner seg i Sør-Trøndelag, som ligger sør for Orkanger i Meldal kommune [9]. Se figur 2.5. Det befinner seg flere gruveanlegg i området. Området befinner seg i beltet etter den kaledonske fjellkjeden, som ble dannet da de forhistoriske kontinentene, det Baltiske kontinentet og det Laurentiske kontinentet, kolliderte [4]. Løkken gruvene ligger i et område med en berggrunn bestående av

blant annet grønnstein, og det befinner seg metallsulfidårer, som inneholder jern og kobberholdig pyritt og sink-sulfid [8, 10].



Figur 2.5. Kartutsnitt av Løkken verk, som ligger sør for Orkanger [11].

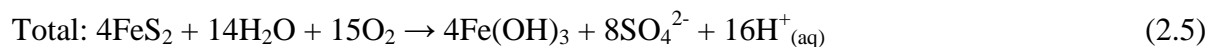
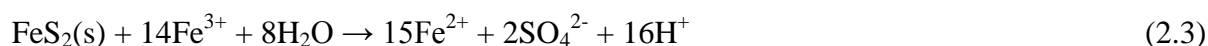
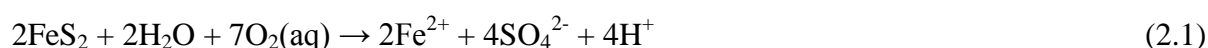
I 1652 ble det på Løkken funnet en stor malmforekomst som bestod av kobber, og gravene ble satt i drift i 1654. Det ble senere klart at gravene hadde et av verdens største forekomster av kobberholdig svovelkis, altså kobberholdig pyritt [9]. Se figur 2.6 for metallforekomster i området.



Figur 2.6. Metallforekomster i områdene ved Løkken [12].

Pyritt, FeS_2 , se figur 2.7, er som nevnt den vanligste mineralforekomsten av sulfidmineralene. Det forekommer i hydrotermale avsetninger, årer, vulkanske steiner og i sedimentære lag. I seg selv har ikke pyritt noen stor økonomisk verdi, men det er ofte forekomster av andre verdifulle mineraler sammen med pyritt. Det er funnet forekomster av arsen, vismut, kadmium, kobolt, kobber, gallium, indium, kvikksølv, molybden, bly, rhenium, antimon, selen, tinn, tellur og sink sammen med pyritt. Se figur 2.10 for bergarter som befinner seg i området rundt Løkken. Pyrittoksidasjon er ett av hovedbidragene til miljøproblemer knyttet til syreavrenning fra steiner [8, 13]. Oksidasjon av pyritt i vann fører til dannelse av sulfat samt to – og treverdig jern, men det kan også forekomme svovel, polysulfider, hydrogensulfider, toverdig jernhydroksider, jernoksider og treverdige jernoksohydroksider. Det er foreslått at

det også kan dannes mellomprodukter som blant annet thiosulfat og sulfitt. Forekomstene av de ulike komponentene avhenger av pH, oksidasjonstilstand, konsentrasjon, temperatur, reduksjonsoksidasjonspotensial (redoks), overflateareal, hydrodynamikk og trykk. Av disse kriteriene er redoks den mest avgjørende faktoren [14]. Som nevnt foregår forvitring av disse mineralene ved oksidasjon og oppløsning. Sammen med syreavrenningen vil det også være utlekking av metaller [8]. Løseligheten til sulfidmineraler er relativt lav, men i vandig miljø hvor de blir utsatt for oksidanter som for eksempel oppløst oksygen og treverdig jern, blir de ustabile. Den totale prosessen foregår slik [8, 15, 16]:



Likningene viser prosessene som skjer ved oksidasjon av jern i vandige miljø med tilgang på oksygen. Pyritt i vann med oksygen tilstede vil bli oksidert slik at det dannes toverdig jern (likning 2.1). Toverdig jern kan videre bli oksidert til treverdig jern (likning 2.2). Dette treverdige jernet kan videre oksidere pyritt og danne mer toverdig jern (likning 2.3), samtidig som det kan reagere med vann og danne jern(III)oksyhydroksid (likning 2.4). Det vises i reaksjonslikningene at det dannes syre, slik at det forekommer syreavrenning ved oksidasjon av pyritt. Det er for øvrig reaksjonen det toverdig jern blir oksidert (likning 2.2) som er den som bestemmer reaksjonsraten for oppløsning av pyritt. Dette er fordi oksidasjon av toverdig jern er meget langsomt i pH-verdier som er typisk når det er syreavrenning [16, 17].



Figur 2.7. Bilde tatt av pyritt. *Foto: Camilla Ophaug (CO)*

Frem til omtrent 1850 ble det hovedsakelig tatt ut kobber fra Løkken gruvene. Se figur 2.8 for kobber inne i gruva i dag. Pyritt og annen kis med kobberinnhold mindre enn 1,5 % ble deponert på berghallen. Berghallene fra disse årene har derfor relativt høye innhold av metall [10].

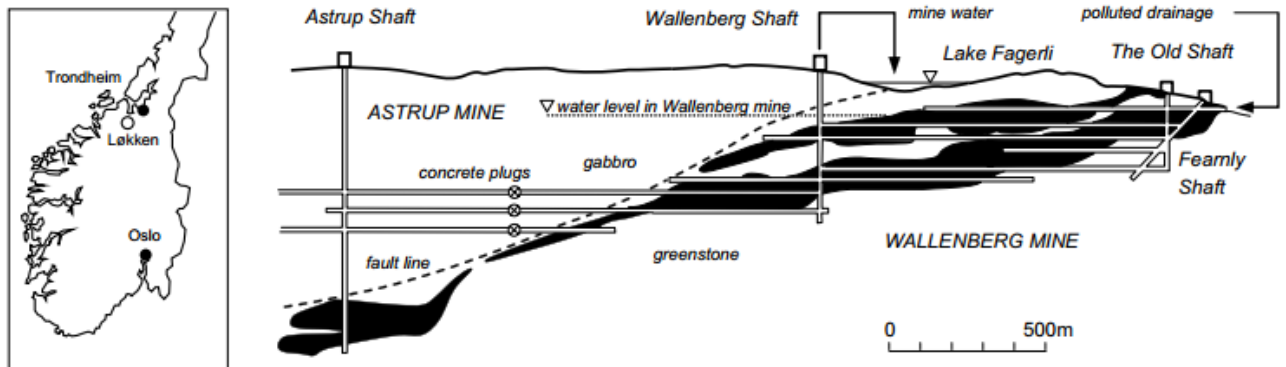


Figur 2.8. Bildet er tatt fra sjakten inn til gamlegruva til Løkken gravene. De blå flekkene på bildet er kobber som kan være på toverdige form. Slike flekker ble observert ved flere punkter langs veggene inne i gruva. *Foto: CO*

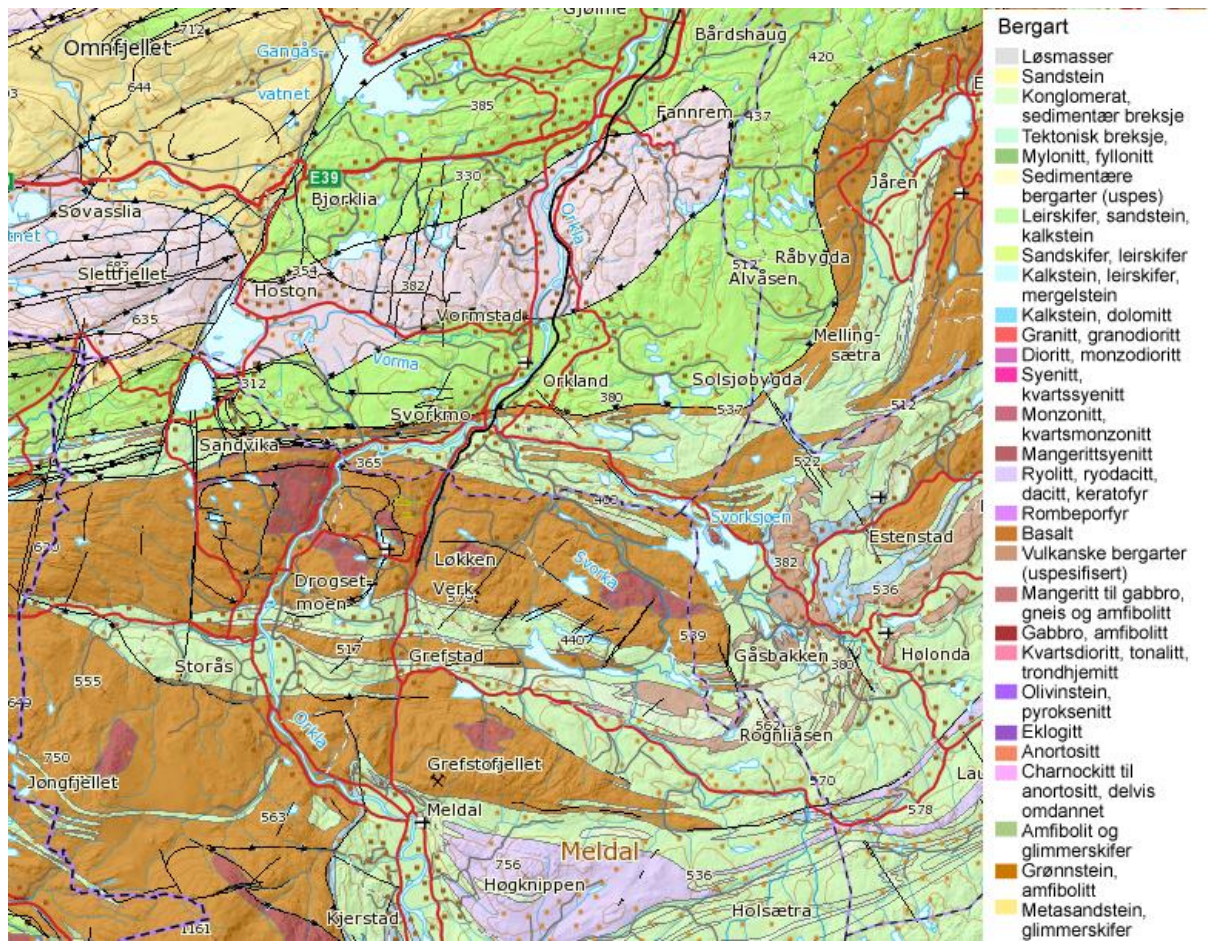
Etter 1850 var markedet stort for svovel. Svovelet kunne brukes til å lage svovelsyre, og pyritt med sitt store innhold av svovel ble derfor mer attraktivt og dermed hentet ut. I disse årene ble pyritt tatt fra rasmasser og fra massene som var deponert i de gamle berghallene. På grunn av moderne oppredningsteknikker som innebar vasking og flotasjon, kunne større deler av råmalmen nå utnyttes. Dette førte videre til at metallinnholdet i berghallene ble mindre. Det kom for øvrig en mengde avfall fra oppredningen, og vaskeri- og flotasjonsavgangene ble til tider deponert i Fagerlivatn og Bjørnlivatn som befinner seg høyere opp i terrenget for gruva. Avfallet ble også deponert i dammer på østsiden av Raubekken. Dette fortsatte frem til 1974.

Etter 1974 ble det bygd opp et oppredningsverk som skilte ut kobber og sinkkonsentrater. Pyritten ble deponert i en ny slamdam i Bjørndalen [18].

Løkken gravene ble nedlagt 10. juli 1987, og hadde til da vært i drift i 333 år [9]. Mot slutten bestod gruen av fire sjakter, der den dypeste sjakten var omtrent 1000 meter dyp [8]. Hovedsjaktene som finnes er Astrup, som er den dypeste, Wallenberg sjakten, Fearnley sjakten og gamle sjakten. Se figur 2.9 for oversikt over gravene. Gruvene hadde frem til de ble stengt spilt en viktig rolle for lokalsamfunnet med tanke på økonomi og utvikling av samfunnet.



Figur 2.9. Løkken Gruvene sine lokalisasjoner, og dybdeprofil av gravene sin beliggenhet, nåværende vannstand i gravene og geologiske bergarters lag. Det svarte er åren [19].



Figur 2.10. Kartoversikt over bergartene i området rundt Løkken Verk [12].

Løkken gravene ble etter stenging delvis fylt med vann [20], slik at utlekking av forurenset vann kunne holdes på et stabilt nivå. Ved å gjøre dette kunne luft hindres i å komme i kontakt med pyritten slik at det ikke ble oksidert, som vist i likningene 2.1 til 2.5. Dette hindrer videre syreavrenning. Det ble for øvrig i 2001-2002 observert at innholdet av kobber i vannet økte. Direktoratet for mineralforvaltning satte i gang undersøkelser, og ønsket tiltak om situasjonen skulle forverre seg. Det er toverdige jern tilstede i dette vannet, som er lavt løselig. Etter passert pH 4 øker oksidasjonen av toverdige jern eksponentielt med økende pH. Det forsøkt å benytte bergarten Olivin ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) til å nøytralisere den følgende forsureningen [19, 20].



Mg^{2+} erstattes av H^+ , som bidrar til at vannet får mer $\text{Si}(\text{OH})_4$ og Mg^{2+} (se likning 2.6). Dette fører til at surheten avtar. Det viste seg at olivin hadde en positiv effekt på surheten, men

suksessen for å minke blant annet konsentrasjonen av kobber avhengte blant annet av pH, og jern kunne være en forstyrrende faktor for oppbindingen av kobber [19].

Det befinner seg på Løkken Norges største massive deponi av sulfid, som blant annet lekker ut i lokale vassdrag [19]. Det er hovedsakelig vann fra gruvene som bidrar mest til forurensning i området. Vannet fra gruvene ble tidligere ført direkte til lokale vann, noe som førte til at det var en dårlig vannkvalitet i elven Orkla. Orkla er en av de større og populære lakseelvene i Sør-Trøndelag. I 1952 ble det lagt et rør bestående av tre som var 30 km langt, og som førte dette vannet direkte ut i fjorden ved Orkanger. Mer enn 90 % av gruvevannet kom fra Wallenberg gruen, som ligger i den østre delen av gruen. I 1983 ble denne avskilt fra Astrup gruen ved bruk av betongplugg. Den ble deretter fylt igjen med vann. Mot slutten av levetiden til Astrup gruen ble også gruvevann derfra fraktet til Wallenberg gruen [19]. Dette førte til en i midlertidig stans av utlekking av gruvevann fra Løkken gruvene. I 1992 nådde Wallenberg sin maksimum kapasitet, og gruvevann begynte å lekke ut til lokale mottakere. På grunn av den geokjemiske prosessen for overflatedrenering og flom, ble 95 % av den totale mengden kobber fra gruvene redusert. Det ble i perioden mellom 2001-2003 observert at vannkvaliteten forverret seg der pH minket og hvor det var større konsentrasjoner av kobber. Dette var likevel mindre mengder enn på 1900- tallet [19].



Figur 2.11. Bilder tatt inne i sjakten inn til gamlegruva. Bildet til venstre viser flekker av svovel langs gruveveggene. Bildet til høyre viser jern som er felt ut i dryppsteinlignende formasjon. Det er sjeldent dette forekommer, men utfellingene kan bestå av jernoksider, jernsulfater, kiselsyre og liknende.
Foto: CO

Med en drift som varte i 333 år, har Løkken gravene samlet opp en mengde avfall. Som vanlig avfall fra gruver, inneholder avfallet også slagg og steiner, som er sulfidholdige. Se figur 2.11 for svovel og kobber langs gruveveggene i dag. De siste 13 årene før gruedriften ble stengt for godt, ble det produsert 250 000 tonn avfall. Dette avfallet ble samlet opp bak en vanntett demning, og etter stengingen ble denne oversvømt med vann for å redusere sulfid oksidasjon. Dette foretaket forbedret betraktelig kvaliteten på avfallsvannet, men konsentrasjonen av kobber og sink har økt jevnt siden dette. Konsentrasjonen er for øvrig ikke like stor som den har vært [2].

2.3 Forurensning og konsekvenser

Det er interesse for å kartlegge forurensninger og konsekvenser i sammenheng med både nedlagte gruver, og gruver som er i drift. Ved behandling av avfall som kommer som følge av gruvedrift, er den mest vanlige og økonomiske løsningen våtavsetning med lokalisasjoner så nær som mulig gruveanlegget. Avfallet pumpes opp der det er topografisk egnet, slik som nedsenkninger og elver. Det finnes flere andre metoder også, som for eksempel dypvannsavsetning. Ved våtavsetningsmetoden vil avfallslurrien fortykkes til 35 til 40 % fast materiale før det avsettes ved enten linjeavsetning eller punktavsetning. Ved punktavsetning endres ofte dette punktet periodisk over tid. Dette fører til separasjon av kornene på grunn av vektforskjellen, som videre fører til at det kan observeres grovere avsetning fra punktavsetningenes lokalisasjon og finere kornstørrelse nærmere dammen. Videre, siden dette vil være en ujevn lagdeling av fin sand med silt og leirehorisonter, vil dette potensielt føre til kompleks hydrologi. Det kan dannes akviferer som det må tas hensyn til ved beregninger av for eksempel permeabilitetskoeffisienter [3].

Som nevnt tidligere, ble gruvevannet etter 1952 ført ut til Orkanger fjorden via trerør. Frem til da ble dette vannet pumpet opp hvor det ble drevet kjemisk utfelling av tungmetaller og deretter sluppet ut i Raubekken [10]. Raubekken renner som nevnt ut i lakseelven Orkla [8]. En av faktorene for kvaliteten av ellevann er utfelling. Om høsten ved store nedbørsmengder vil det være maksimal konsentrasjon av sulfat, jern, sink, mangan, kadmium og bly. Jernhydroksosulfater som ble felt ut i løpet av sommeren løses nå opp. Om vinteren er nedbørsmengdene på sitt største, noe som fører til store vannmengder i elver slik at det oppstår en fortykning og hvor pH-verdien øker. Om våren og sommeren vil det igjen være roligere forhold i elvene, slik at konsentrasjonen av sulfater og metaller igjen øker. Dette gjelder ikke for jern [21].

På starten av 80 – tallet ble det kartlagt ved Løkken sentrum forurensningstilførselen som kommer fra gruveområdet. Studiet kom da frem til at det var vanskelige forhold og en stor variasjon av vannmengde og kjemisk sammensetning. Det er to hovedområder som til ulike tider bidrar i ulike og like grader til forurensning. Fra det første området er nedbørsfeltet fra Fagerlivatn -Bjørnlivatn, og det andre området som drenerer til bekken fra Gamlebyen. Den totale materialetransporten varierer sterkt med meteorologiske forhold. Ved mye nedbør i perioder er det mest tilførsel fra oppsamlinger på vestsiden av Raubekken, mens i tørre

perioder kommer det fra Bjørnlivatn. Det er for øvrig en litt diffus skille mellom disse to bidragene. Tilførsel kan også forekomme gjennom grunnen. Raubekkens hovedforuresningskilde er en gammel slamdam som ligger øst for Raubekken. Det andre området er vannskillet på Berguggelåsen–Vedmyrtoppen (i området befinner det seg fyllinger og utgravinger og gamle berghaller.) Det tredje området ligger vest for vannskillet som drener til Fagerlivatn–Bjørnlivatn. (Bjørnlivatn drenerer til Raubekken via en annen bekk, Liabekken). Området er dekket av bergfyllinger [10].

Det har tidligere vært belyst at sulfidoksidasjon som følge av syreavrenning er et problem for miljøet. Videre er det under slike forhold vekselvis felling og oppløsning av metaller. Dette har blitt et område som det har blitt mer fokusert på de siste 40 årene. Mineralogien og de geokjemiske interaksjonene som forekommer ved avsetningene er essensielt for forståelsen av de ulike parameterne som kontrollerer syreavrenningen, slik at det kan være mulig å finne de mest optimale løsningene for å forhindre dette. Sulfidoksidasjon kontrolleres hovedsakelig av oksygentilgang, vannstrømning, type sulfidmineral tilstede samt nøytraliserende mineraler, og sist men ikke minst mikrobiell aktivitet. Forholdet mellom syreproduserende prosesser og de nøytraliserende prosessene avgjør de geokjemiske redoks- og pH forholdene, og av mobiliteten til de frigjorte grunnstoffene [3].

Alle levende organismer trenger å ta opp næring slik at de får energi og byggematerialer og så videre. De ulike cellene i levende organismer må da kunne ta opp og forbruke utvalgte grunnstoffer. De ulike grunnstoffene kan fungere som viktige næringskilder, og vil være essensielle for å kunne leve. Det vil være tilpasset opptak for å få den ideelle mengden av det aktuelle grunnstoffet, men det kan også føre til toksikologiske effekter ved et for stort opptak. Videre kan enkelte grunnstoffer være direkte giftig om det tas opp i enkelte levende organismer [22].

Den dannede syren fra prosessene som er nevnt over, kan føre til pH-verdier mellom 1,5 til 4 i gruveavfall. Syren sammen med treverdige jern kan løse opp mineraler og videre mobilisere grunnstoffer i avfallet. Mineraler som inneholder karbonater og silikater kan nøytraliserer denne dannede syren. Denne prosessen kan føre til en økning av pH i porevann. Økningen av pH vil også føre til at metallholdige oksyhydroksider og oksyhydroksidsulfatmineraler felles ut, som da fører til at løste metaller fjernes fra porevannsmigreringen i avfallet. Ved visse pH-verdier vil disse sekundære mineralene kunne opptre som buffere [3, 23].

Utlekking av grunnstoffer fra mineraler er i stor grad avhengig av mineralets løselighet. Når grunnstoff lekker ut, vil dets mobilitet i vann være avhengig av kompleksspecienene sin stabilitet ved den aktuelle pH-verdien, redoks, geokjemiske forhold og overflateladning av absorbanten (som er pH avhengig). Hydroksider og leiremineraler er karakteristisk ved det lille overflatearealet, og netto overflateladningen. Derfor regnes disse som effektive absorbenter [3].

Tabellen under, tabell 2.1, er tilstandsklassene for Kliff sine kriterier angående kvaliteten på ferskvann.

Tabell 2.1. Tilstandsklasser for kobber og sink fra SFTs kvalitetskriterier [24]

Metall	Tilstandsklasser				
	I «Ubetydelig forurenset»	II «Moderat forurenset»	III «Markert forurenset»	IV «Sterkt forurenset»	V «Meget sterkt forurenset»
Kobber, $\mu\text{gCu/L}$	< 0,6	0,6 – 1,5	1,5 - 3	3 - 6	> 6
Sink, $\mu\text{gZn/L}$	< 5	5 – 20	20 - 50	50 - 100	> 100

2.4 Parametere i elvevann

2.4.1 Speciering av metaller i vann

Speciering er den formen en forbindelse eller et grunnstoff forekommer på i vann, jord og luft. Et grunnstoff vil aldri forekomme som et ion i vann eller i en generell polar form, men være i forbindelse med ett eller flere grunnstoffer. Det kan være bundet til sine egne eller andre grunnstoffer eller danne organiske komplekser. Et jernatom kan for eksempel være bundet til hydroksid eller oksygen, eller danne komplekser med andre kationer. Et specie kan identifiseres ved å analysere dets energi, struktur eller støkiometri. Det er interesse for å finne

ut hvilket specie som er tilstede ved en lokalisasjon slik at det kan være mulig for eksempel å kunne fastslå eventuelle farer ved å ha det aktuelle speciet tilstede. Enkelte specier for ett grunnstoff kan være giftig og biotilgjengelig, mens et annet specie kan være felt ut og utgjør ingen biologisk fare. En studie av dem vil også gi en forståelse av sporelementers fordeling og funksjon [25].

Metallioner i vann koordinerer med vannmolekyler. Enverdige metallioner, med ladning +1, koordinerer generelt med ett vannmolekyl. De fleste bivalent metallioner kan også koordinere med vann innenfor pH-verdier mellom 6 og 12. I naturlig vann, med vanlige pH-verdier mellom 6 og 9, er metallionene som oftest allerede koordinert med hydroksid [25].

Enhver kombinasjon av kationer med molekyler eller anioner som inneholder frie elektronpar er definert som koordinasjons eller kompleksdannelse. Dette kan skje ved elektrostatiske eller kovalente bindinger eller en kombinasjon av dette. Et metallion vil her være sentralatomet, og de anionene eller molekylene som sammen med sentralatomet danner en koordinasjonsforbindelse kalles for ligander. Ligandatomet er det atomet i liganden (molekylet) som bestemmer dets egenskaper, som basisk eller nukleofil. Om det er flere ligandatomer tilstede som okkuperer flere av de ledige plassene, vil de da være et multidentat kompleksdanner. Unidentate ligander okkuperer en posisjon, bidentate to posisjoner, tridentate tre posisjoner og så videre [25].

Chelatering er en definisjon på en kompleksdannelse som foregår mellom et sentralatom og multidentate ligander. De dannede kompleksene kalles for chelater. De danner typisk ringstrukturer, men det avhenger av koordinasjonstallet. Typiske koordinasjonstall for metallioner er 2, 4, 6, 8 og så videre. Metallionene med koordinasjonstall 2 danner lineære strukturer, mens med koordinasjonstall 4 vil ligandene rundt sentralionet/atomet danne enten en tetraedrisk konfigurasjon eller en kvadratisk plan konfigurasjon. Chelater som er dannet av multidentate ligander er mer stabile enn chelater som er dannet av monodentate ligander. Graden av kompleksring minker mer ved fortykning for monodentate komplekser enn for multidentate komplekser (chelater) [3, 25].

Videre fører edelgasskonfigurasjon for metallioner til sfærisk symmetri der elektronlagene ikke påvirkes av elektriske felt. Dette betyr at polariserbarheten er lav; de har "harde" sfærer. Dette gjelder for såkalte metallkationer av type A, som ligger til venstre i det periodiske

systemet (p-blokken). Metallkationene med elektronnummer som tilsvarer Ni^0 , Pd^0 og Pt^0 har elektronskyer som kan lettere deformeres av elektriske felt eller andre specier. De har mange valenselektroner og høyere polariserbarhet; de har myke/bløte sfærer. Disse har en tendens til å danne kovalente bindinger. Kovalente bindingstendenser er økende fra venstre til høyre for transisjonsmetallene [25].

Elektroner i s, p eller d orbitalene kan være parvis eller ikke, og dette fører til ulike energier for den komplekse elektronkonfigurasjonen av metallet. Energinivået av d orbitaler påvirkes av elektrisk felt fra elektronpar donorer i ligander, som oksygen, nitrogen, fluor og svovel. En svak ligand har lav energiforskjell mellom høyenergi-orbitalene og lavenergi-orbitalene. Sterke ligander har stor forskjell i denne energien [25].

Stabiliteten av det dannede metall-ligand-komplekset (som kan være labil eller inert) avhenger av de svake eller sterke interaksjonene av transisjonsmetall d-orbitalene med ligandorbitalene. Med hensyn på energien av d-orbitalsplittingen er den relative styrken av ligandene, den spektrokjemiske rekken, slik; fluorid < vann < tiocyanat < ammoniakk < nitritt < cyanid [25].

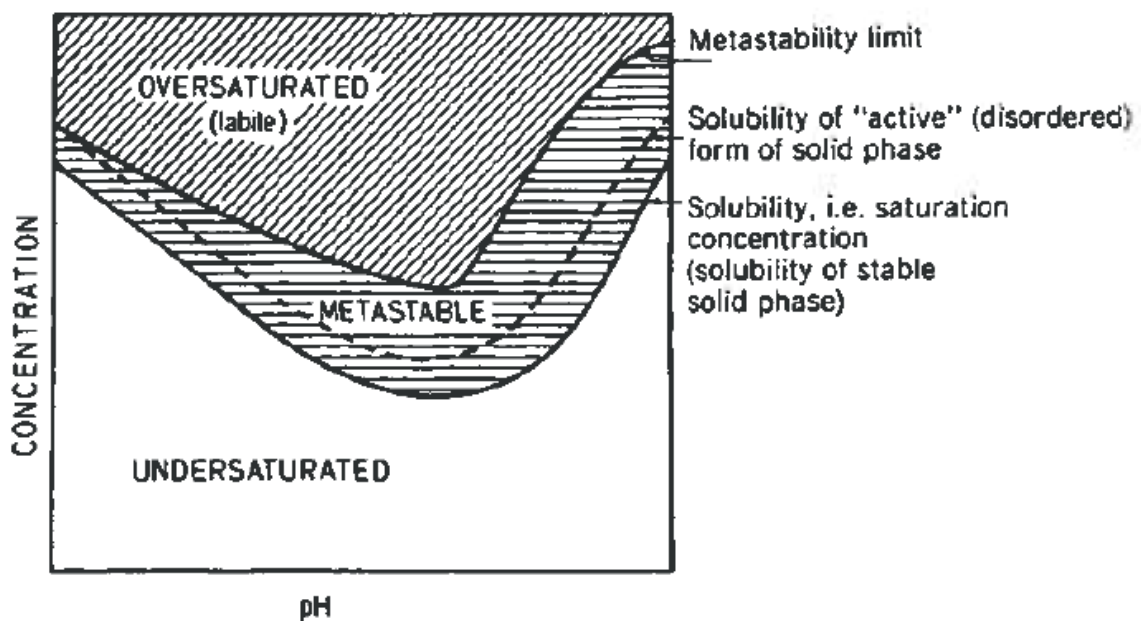
De viktigste donoratome i ligander er nitrogen, oksygen og svovel. Andre typiske ligandatome er karbon, fluor, fosfor, klor, arsen, selen, brom, tellur og jod. Typiske A-metallkationer danner hovedsakelig komplekser med fluorid, og med ligander som har oksygen som donortom. Sulfider vil ikke dannes av disse ionene i en vannløsning da hydroksid enkelt kan erstatte hydrogensulfid (HS^-) og sulfid. Videre danner A type metallkationer utfellinger med hydroksid, karbonat og fosfat som vanskelig løses. -De vil ikke reagere med svovel og nitrogendonorer. Kationer av type B-metaller reagerer derimot med baser som inneholder donoratome av jod, svovel eller nitrogen. De danner i tillegg til transisjons-metall-kationene uløselige sulfider og løselige komplekser med sulfid og hydrogensulfid [25].

Kompleksdannelsestendensen øker med kationets evne til å ta opp elektroner og med ligandenes minkende elektronegativitet. For serien fluor, oksygen, nitrogen, klor, brom, jod og svovel, minker elektronegativiteten fra venstre til høyre, mens stabiliteten av komplekser med B-type kationer øker. For transisjonsmetallkationene gjelder regelen Irving-Williams

ordenen for stabilitet. Stabiliteten av komplekser øker i følgende serie; mangan(II)<jern(II)<kobolt(II)<nikkel(II)<kobber(II)>sink(II) [25]:

I all naturlig vann befinner det seg karbonat. Bikarbonat og karbonat er blant de viktigste ligandene, da disse er i betydelige mengder. Alkali og jordalkali metallene ionebinder seg med karbonat, mens metallioner som kadmium, sink, toverdige kobber, bly og toverdige kvikksølv danner stabile karbonatkomplekser [25]. I miljøer der det er lite tilgang på oksygen, vil sulfider være de viktige ligandene.

Mineraler og bergarter løses opp eller reagerer med og i vann. Løselighets- og fellingsreaksjoner er generelt langsomme. En nydannet fast fase vil være i en metastabil fase. Krystallstrukturen har da ikke blitt endelig, og vil ikke være like stabil som for en fast fase dannet over tid, etter en såkalt aldriings prosess. Se figur 2.12.



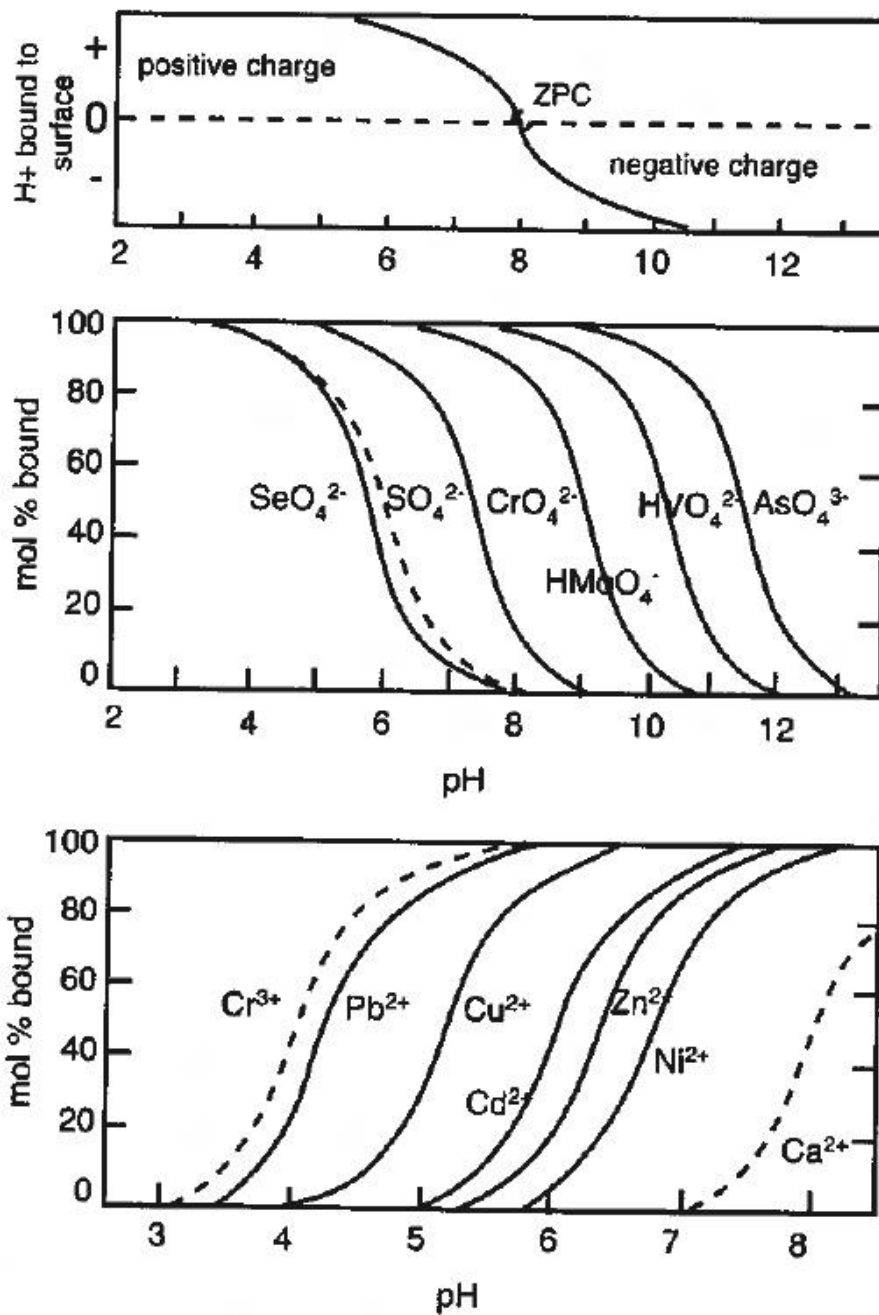
Figur 2.12. Fellings -og løselighetsprosessen i en løsning med varierende konsentrasjon og med pH. Ved overmettet løsning vil det forekomme utfelling med stabile forbindelser, mens i den metastabile fasen er krystallstrukturen ustabil [25].

Salters løselighet øker med økt temperatur, men det finnes forbindelser, som kalsiumkarbonat og kalsiumsulfat, der løseligheten minker når temperaturen øker. Trykk er også en påvirkende faktor, men vil være mer aktuell i dype vann, eller i berggrunnen. Kjemisk forvitring er en av hovedprosessene som styrer den hydrogeokjemiske syklusen av grunnstoffene. Vann fungerer både som reaktant og som en transporterende agent. Atmosfæren bidrar med CO₂ og oksidanter som trengs i prosessen. Biota avgir organiske ligander og syrer. Ved kjemisk forvitring forandres steiner og primærmineraler til en oppløst masse og jord som over tid vil bli til sedimenter og avsetningsbergarter. Ved å se på løselighetsproduktet er det mulig å estimere graden av oppløsning eller utfelling. Likningen under (likning 2.9) er et eksempel på en forbindelse av fast stoff som sammen med vann danner silisiumsyre [25].



Løselighetsproduktet for ren amorf SiO₂(s) er K_{s0} = [H₄SiO₄(aq)]. Om [H₄SiO₄] > K_{s0}, er løsning overmettet, mens for motsatt er løsning undermettet. Hydroksider og sulfider er ofte i amorf form. Amorfe forbindelser kan være både inaktive og aktive. Mineraler i kontakt med vann danner ofte oksider, hydroksider, karbonater og hydroksidkarbonater [25].

Point of zero charge, pzc, er det punktet der summen av overflateladningen er null ved en gitt pH. Se figur 2.13. Om denne ladningstilstanden avgjøres av protonoverføring, kan punktet kalles "point of zero net proton charge" (pznpc). Forandringer i pzc skjer som følge av hydratisering, spalteegenskapene og krystalliniteten til den aktuelle komponenten. Videre avhenger pzc også av sammensetningen i den målte løsningen, altså hvilke komponenter som potensielt kan påvirke. Som tidligere nevnt, er binding av metallioner ved overflateligander på samme måte som binding mellom metallioner med ligander i løsning pH avhengig. Metallionene vil ved lave pH-verdier konkurrere mot H⁺ ioner [25].



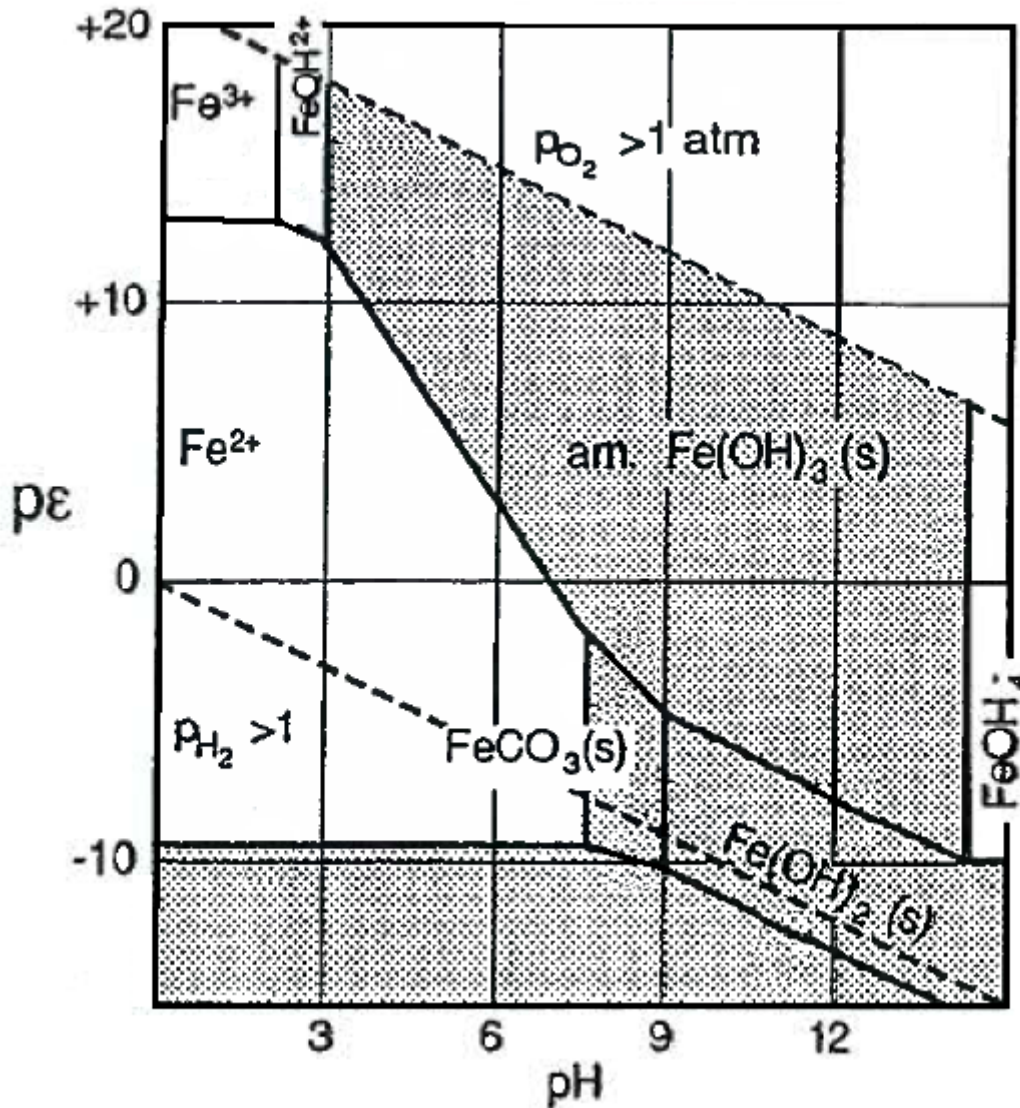
Figur 2.13. Adsorpsjon av oksyanioner og toverdige kationer til Fe(III)-hydroksider. Overflateladningen blir mer positiv ved minkende pH da protoner adsorberes av overflaten. Adsorpsjon av metaller som er stabile på sin kationeform øker med pH på grunn av økende negativ overflateladning til den adsorberende agenten [25].

Sorpsjon er et fellesbegrep for adsorpsjon, absorpsjon og ionebytting. I definisjonen ligger også overflatefelling og grunnstoffdiffusjon. Sorpsjonen skjer i kontaktfasen mellom mineralet og vannmolekylet, og avhenger av reaktiviteten til de funksjonelle gruppene på overflaten. Som nevnt, avhenger adsorpsjonen av grunnstoffet på overflaten av metallkompleks-specieringen, og av reaktiviteten av overflatens funksjonelle grupper (sorbenten) som følge av pH. Dette vil derfor variere ved skiftende pH. Adsorpsjon av metallioner på treverdige jernhydroksider skjer som følge av pH, temperatur, sorbentens overflateareal, de løste metallenes konsentrasjon og reaksjonstiden. Tidligere studier har vist at metallioner kan bli innlemmet via diffusjon inn i krystalline systemer av toverdige jernhydroksider. Dette, der adsorbaten blir innlemmet i krystallstrukturen til adsorbenten kalles for absorpsjon. Adsorpsjon kan forekomme ved to mekanismer. Den første mekanismen er spesifikk adsorpsjon eller kjemosorpsjon. Kjemosorpsjon innebærer den sorpsjonen som skjer ved kontaktflaten mellom mineralet vannet. Her kan det foregå reaksjoner av noen ioner, som fører til tap av ett eller flere vannioner av hydratisering fra adsorbationet, og dannelse av et sterkt kjemisk bånd mellom adsorbaten og adsorbenten. Det kan også oppstå en ligandutveksling. Dette adsorberte speciet er en såkalt indresfære adsorpsjons kompleks. Den andre varianten, som innebærer en svakere interaksjon, oppstår mellom det hydratiserte ionet og mineraloverflaten der hydratisert vann er bundet. Denne adsorpsjonstypen er ikkespesifikk, og de adsorberte speciene er et ytre-sfære adsorpsjons kompleks [3].

2.4.1.1 Jern

Jern, Fe, er et av de viktigste metallene som er av de bioaktive spormetallene. Jern forekommer på flere former, der ikke alle tilstandene er helt ut forstått og kartlagt. Av de grunnstoffene som utgjør jordskorpen, bidrar jernet med rundt 5 %. Jern reagerer lett med andre stoffer, og forekommer sjelden på fri form. Jern flyter sammen med nikkell i jordas ytre kjerne [1, 4]. Som beskrevet, finnes det mye jern i jordskorpen, men tilsats av jern til sjøvann forekommer mest ved transport fra atmosfæren, som der igjen mottar jern fra støv. I vannmiljøer påvirker jern indirekte dyr som lever i vann, fisker og tilhørende habitater [26].

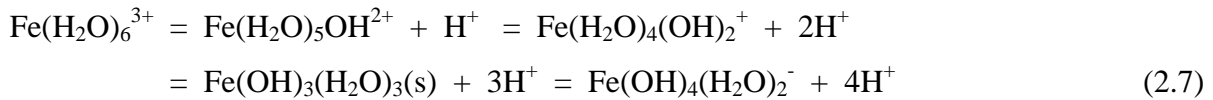
Tilgjengeligheten av jern avhenger av flere faktorer. Det er ikke alle av jernets specier som er tilgjengelig. Effekten av jern på dyr i vann og dets tilholdssted er indirekte. Toverdig jern (Fe^{2+}) sin direkte effekt er viktig ved de tilholdsstedene som mottar jernrikt avløpsvann ved kalde årstider. Videre vil jernholdig hydroksid og bunnfall med jernhumus på overflater indirekte påvirke organismer som lever i vann med høy strømningshastighet ved å forstyrre den normale metabolismen og den osmotiske reguleringen, og ved å endre strukturen og kvaliteten av organismer som lever i bunn av vann. Kombinasjonen av den direkte og indirekte effekten reduserer artenes diversitet og rikeligheten av små organismer. Når det forekommer sorpsjon og co-felling av metaller av type jern-oksider, minker biotilgjengeligheten og giftigheten av vannbårne metaller. Samtidig kan det også føre til at det blir tatt opp og akkumulert i næringskjeden, som kan føre til uønskede toksiske effekter. Ved cellenivå kan jern være detoksifiserende, eller en celledegenererende agent ved at det kan forårsake dannelse av frie radikale hydroksyler [26].



Figur 2.14. Diagram for jern i vann med et åpent karbonatsystem. Redoks mot pH. De stiplede strekene indikerer vannets stabilitetsområde. Over den øverste stiplede linjen er det oksiderende forhold, mens under den nederste stiplede linjen er det reduserende forhold [25].

I vann avhenger jernets konsentrasjon og dets specieform av pH, lysforhold, redoks og av tilgjengelig løst organisk materiale. Se figur 2.14 for jernets avhengighet av redoks og pH. I elver der forholdene ikke er humusnøytrale, vil toverdig jern (Fe^{2+}) oksideres til uløselige Fe(III)-oksyhydroksider. Om det er løst materiale eller organisk kolloide materiale tilstede, kan dette stabilisere Fe^{2+} og bremse opp oksidasjon. Treverdig jern (Fe^{3+}) som er kompleksbundet med organiske materiale kan bli fotoreduert ved hjelp av UV stråling, og som følge av dette forekomme på toverdig form. Dette kan føre til store døgnvariasjoner og sesongvariasjoner ved bestemmelse av specie og konsentrasjon. Variasjon av Fe^{2+} og Fe^{3+} kan

også være som følge av endringer av strømmingen i vannet [26]. Hydrolyse av Fe^{3+} i en homogen løsning foregår slik i likning 2.7 [25]:

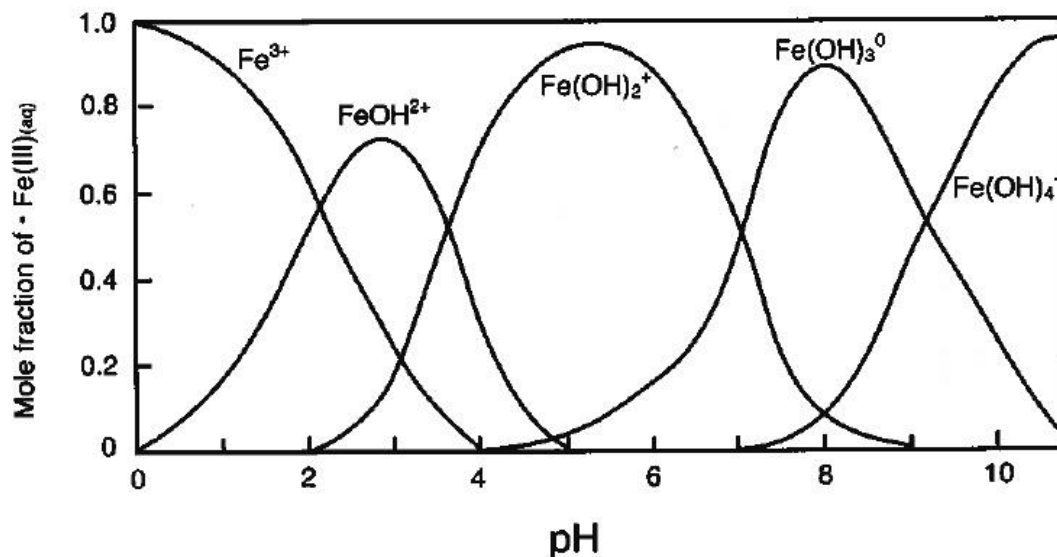


Ved oksidasjon av toverdige jern blir det dannet amorfe jernoksider. Ved pH mellom 5 og 8 som er typisk pH i naturlig vann, følger denne prosessen, formel 2.1 [26]:

$$-\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k[Fe(II)]P_{O_2}[OH^-]^2 \quad (2.1)$$

Likningen over viser reaksjonsraten av oksidasjonsprosessen av Fe^{2+} som videre danner amorfe jernoksider. Ved denne raten, vil reaksjonen med hydroksylioner gjøre det sensitivt for pH. Under kalde årstider vil dette indirekte ved typiske pH forhold for naturlige vann føre til at Fe^{2+} -holdig vann forblir toksisk over en viss distanse. Oksidasjon av Fe^{2+} settes hurtig i gang når det er spormetaller, fosfat, fluorid og partikler tilstede. Oksidasjonen av Fe^{2+} kan også bli hemmet av garvesyre og humussyre, sulfat, nitrat og klorid. Av de viktigste mekanismene som fører til at Fe^{2+} slippes ut er ved reduksjon av Fe(III)-hydroksider med løste sulfider og organiske forbindelser, og med tilbakeførende enzymatiske reaksjoner på overflaten av phytoplankton. Oksiderte jernpartikler som befinner seg i ellevann kan fjernes ved at de avsettes ved elveutløp, der de kan oppholde seg for en viss periode. Oppholdstiden der avhenger av partikkelstørrelsen og strømningshastigheten i det aktuelle vannet. Om sedimentslaget har reduserende egenskaper, vil Fe(III)oksyhydroksider reduseres til Fe^{2+} . Det reduserte Fe^{2+} kan videre diffundere oppover og igjen bli oksidert, mens noe av Fe^{2+} kan bli fjernet ved at det deltar i dannelsen av autigene mineraler som jernspat, vivianitt eller jernsulfid. Autigene mineraler er mineraler som er dannet, der det samtidig eller i ettertid har kommet inn en annen bestanddel til det aktuelle mineralet. I ellevann fraktes jern som oftest når det er på partikulær form. De høyeste jernkonsentrasjonene i naturlige systemer har blitt funnet i vann der det har vært en lav pH med lite innhold av humus, og som er kontaminert av gruveavrenninger [26].

Løst jern er den fraksjonen av jern som analyseres og som har blitt filtrert gjennom filter med en porestørrelse på omtrent $0,5 \mu\text{m}$ i diameter. Det er for øvrig mulig at jern i fin kolloideform også slipper igjennom disse filtrene. Målinger av jern kan være komplisert. Ofte stemmer ikke forventet konsentrasjon med målt konsentrasjon. Dette kan forklares ved organiske jernkomplekser og jern på en fin kolloidestørrelse. I nærvær av løst organisk materiale vil kolloidejernet stabiliseres. Dette forklarer den høye konsentrasjonen av jern i de fleste elver og spesielt i humusrike elver. Variasjoner av jernkonsentrasjon forekommer også på grunn av den fotonreducerende mekanismen av jernhydroksider. Dette varierer spesielt om sommeren da det er mye sollys [26]. Se figur 2.15 ofr molfraksjon av jern ved varierende pH.



Figur 2.15. Molfraksjonen av det totale løste treverdige jern tilstede som Fe^{3+} og treverdige jernhydroksid komplekser. Dette som funksjon av pH ved temperatur på 25°C . Figuren tar kun for seg at det er jern tilstede i systemet. Med andre metaller tilstede kan dette interferere og skape annerledes fordeling av løst treverdige jern [3].

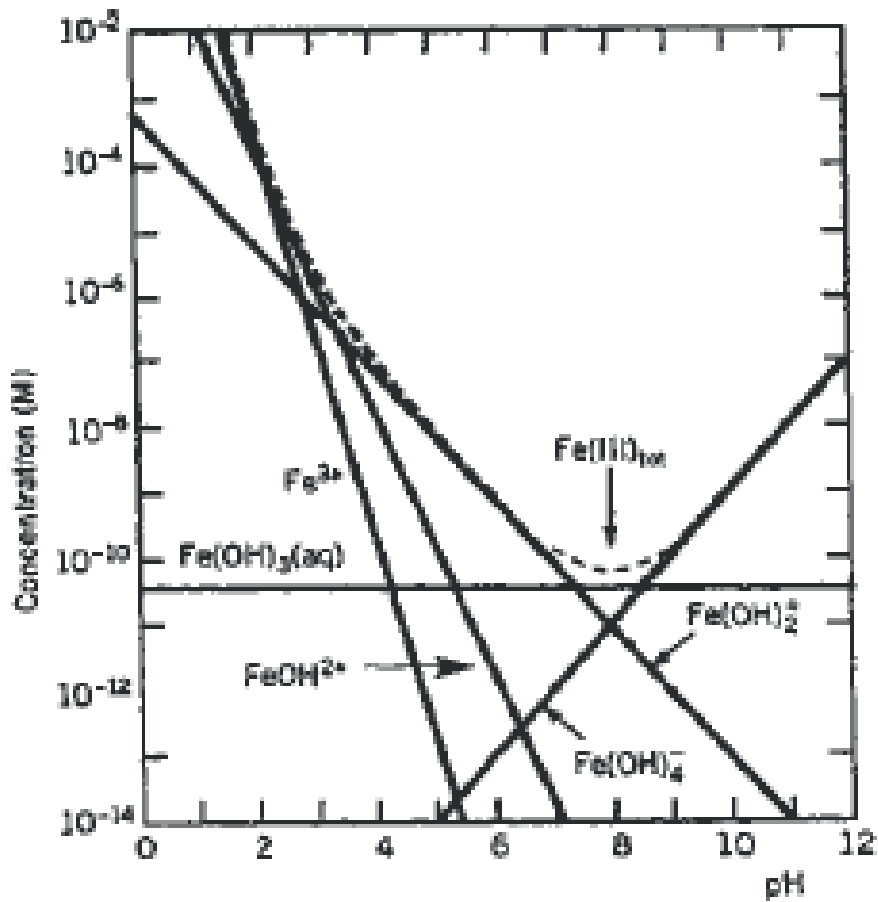
Jern kan bli tatt opp av akvatiske dyr og organismer. Jernet kan inntas enten via vann eller mat. De to oksidasjonstilstandene til jernet avgjør hvilken måte det tas opp på. Løst Fe^{2+} og andre metaller kan tas opp hovedsakelig med vann, mens Fe^{3+} -felling kan tas opp som mat. I dyr vil jernet fraktes gjennom membranene og inn til cellene. Mat som inneholder mye jern kan redusere opptak av jern via tarm-membranen ved å forårsake dannelse av tykke

jernhydroksidskorper på innsiden av tarmveggene. Det er Fe^{2+} som ansees som mest giftig for dyr sammenliknet med Fe^{3+} . Ved lave pH -verdier dominerer Fe^{2+} . Det har videre blitt observert skader på gjellene hos ørret som er en sommer gammel, og som har blitt eksponert for Fe^{2+} og Fe^{3+} ved pH 5 og 6. Dette har blitt undersøkt med og uten nærvær av humus. Gjelleskadene som forekom var en sammensmelting av lamellene og de overutviklede epitelcellene. Dette førte til at oksygenopptaket og ionereguleringen ble svekket. Gjelleskadene var mer omfattende der pH-verdiene var 5 sammenliknet med pH-verdier på 6. Påvirkningene over regnes som direkte opptak. Ved indirekte opptak vil påvirkningene fremtre annerledes. Det har blitt rapportert av jernfelling som dannes på biologiske overflater kan påvirke overlevelsessevnen, reproduksjonsevnen og adferden til ørret. Det har videre blitt observert hos regnbueørret ved nøytrale pH-verdier og det har hatt toksiske effekter når det har blitt felt ut ochre (jernhydroksid) på egg -og gjelleoverflater. Andre jernfelling kan føre til psykisk stress på fisken [26].

Produksjon av hydrogenioner som bidrar til surgjøring og økt løselighet av andre metaller i bløtt vann kan skje som følge av oksidasjonen av Fe^{2+} , og den konsekvente dannelsen av $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ofte danner det seg såkalte soner der det forekommer jernforurensning. Det vil i de ulike sonene være ulike specier av jern, som videre fører til forskjellige økotoksiske effekter. Den første sonen har som oftest lav pH med en høy konsentrasjon av løst jern og andre metaller og vil være direkte giftig for biota. Videre nedstrøms (her; etter nøytralisering av vannet), vil den andre sonen være. I denne sonen, sone 2, vil det befinne seg partikulær jernoksyhydroksider som er felt med andre metaller og organisk materiale. Dette har blitt vist at det fører til stress på biota [26].

Tilgjengeligheten av jern vil som næring avhenger av oksidasjonsraten til Fe^{2+} og til Fe^{3+} og dets stabilitet. I vann med pH-verdier typisk for naturlig vann som er klart, der det er gode oksygenforhold, vil Fe^{2+} danne uløselig Fe(III)-hydroksider og oksider. Se figur 2.16 for effekten av jern ved hydrolyse. Når det er oppløst organisk materiale tilstede med en lav pH og kalde temperaturer typisk ved vinter, kan oksidasjonen av toverdig jern bremses opp. Stabilisering ved humusholdige komponenter vil øke biotilgjengeligheten til jern. Jern i vann kan også bidra til en karakteristisk farge av elvevannet. Ved aerobiske forhold dominerer treverdig jernhydroksid, og det har ladningstransportsbånd i UV-området, slik at deler er synlig i synlig lys [26].

Jern kan når det er bundet i enzymer bidra med fjerning av fosfat. I mineralkomponenter kan det fungere som en type sensor, altså sensor for gravitasjon og magnetisk ytre påvirkninger [22].



Figur 2.16. Løseligheten av amorf FeOOH , av effekten av hydrolyse på løseligheten av hydroksider som følge av pH endringer og konsentrasjon [25].

2.4.1.2 Kobber

Kobber, Cu, er et av de vanligste grunnstoffene i jorda. Det kan forekomme på fri form, men også være bundet til andre forbindelser og anioner. Det er antatt at kobber var ett av de første metallene som ble benyttet for 10 000 år siden, hvor det ble benyttet til å lage pyntegjenstander, våpen og verktøy. Rundt 5000 år senere fant menneskene ut hvordan det var mulig å kunne lage legeringer med kobber, slik at bronse og messing kunne se dagens lys. I dag benyttes kobber hovedsakelig som leder for elektrisitet, da kobber leder strøm og utgjør lite kostnader. Kobber er en av de ressursene som kan gjenvinnes [1].

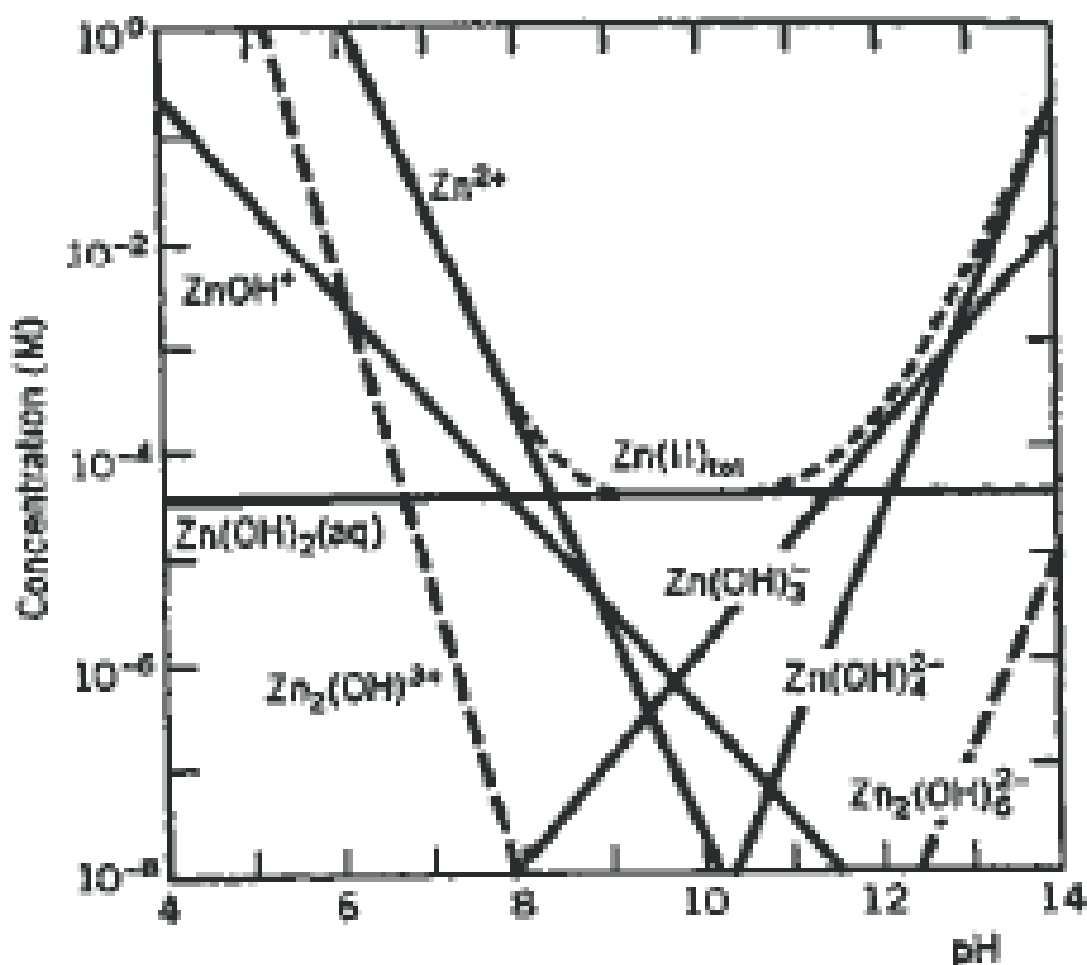
Kobber som er bundet til enzymer kan sammen med jernreaksjoner bidra med tilførsel av oksygen i kroppen. Som molekyl eller ion kan det med sink og jern hver for seg fungere som bindende agenter. Kobber som er bundet i proteiner kan transportere oksygen. Av de tilgjengelige divalente ionene for binding til organiske molekyler, er Cu(II) den mest effektive. Ved pH rundt 7 er det den syren som er best og mest tilgjengelig. Som monovalent, altså her som Cu(I), er den den mest effektive og tilgjengelige av monovalentene til binding til organiske molekyler. Både Cu(I) og Cu(II) har høy elektronaffinitet i sine valentklasser [22].

Det har tidligere vært studier på kobbers påvirkning av regnbueørret. Det ble påvist at for laks i bløtt vann som var eksponert for kobber og i ulik grad humussyre. Humussyren skulle her representere tilgjengeligheten av oppløst organisk karbon. Kobberet samlet seg opp i leveren og i gjellene til regnbueørreten, og evnen til å regulere natriumsgradienten i cellene ble forstyrret. Med humussyre tilstede, var det ingen betydelig påvirkning av kobber i vevet, altså det viste seg at det ikke ble tatt opp i like stor grad som når det ikke var humus tilstede i vannet. Dette viste at kobberets biotilgjengelighet blant annet avhenger av humus og annet organisk materiale, da dette binder opp kobberet og som da reduserte den kroniske biotilgjengeligheten [27]. Et annet studie påviste at om det er kobber i kostholdet til ørret, vil det også øke oppsamlingen av kobber i gjellene, leveren og musklene. Det viste seg at det var en ubetydelig liten økning av kobber sammenliknet med kontrollprøvene. Slimlaget i nesen viste større variasjon fra kontrollprøvene. Akutt giftighet av kobber (og kadmium) i dette studiet viste at det er innenfor 0,5-995 µg/L. Dette avhenger av faktorer som pH, hardheten i vann, men også det daglige kostholdet til fisken [28].

2.4.1.3 Sink

Sink, Zn, er sammen med andre spormetaller som jern, nikkel og kobber essensiell for vekst av phytoplankton [18]. Sink er viktig som mikronæring når det er tilgjengelig i lave konsentrasjoner, mens ved høye konsentrasjoner er det giftig. Dette gjelder konsentrasjoner på mellom 50 og 200 milligram per liter [29]. Figur 2.17 viser sink sin løselighet, der det området i midten, grafen for $Zn(II)_{tot}$ er utfelt sink.

Sink har flere biokjemiske funksjoner. Når sink er organisk bundet, eller i en lite løselig forbindelse, kan det være med på dannelse av vev, membraner, skjelett, skjell og så videre. Bundet i enzymer bidrar det i matfordøyelsesprosessen og kan bidra med fjerning av fosfat. I sammenheng med fordøyelse av mat er sink aktiv på utsiden av cellene eller inne i vesiklene. Det mest vanlige spormetallet i cytoplasmaet til de avanserte aerobiske cellene er sink. Jern er for eksempel mer vanlig i membraner, organeller og primitive celler, der sink ikke befinner seg i membranene. I vann er sink et vanlig forekommende spormetall. Det er også lettere tilgjengelig enn jern og kobber [22].



Figur 2.17 Løseligheten av amorf Zn(OH)_2 [25].

2.5 Metoder innen prøvetaking og instrumenter

Ved bruk av IR spektroskopi, UV, HR-ICP-MS og måling av pH, redoks, konduktivitet og temperatur skal det kartlegges hvilke metallkonsentrasjoner som er i Raubekken (hovedsakelig jern, kobber og sink), og hvor det videre skal estimeres hvor fort jern feller ut. I seks prøvepunkter skal ufiltrerte og filtrerte vannprøver tas, som videre skal analyseres på HR-ICP-MS og NDIR. DOC prøvene skal videre måles med UV. Et multimeter av typen Multi350i måler pH, oksygenmetning, temperatur og konduktivitet. Videre skal redoks måles med EcoSense.

2.5.1 Prøvetaking

Hvor ofte prøvetaking skal utføres, bestemmes av formålet med studiet. Ved kartlegging av en sesongvariasjon vil det være nødvendig med ukentlige prøvetakinger som varer utover den aktuelle sesongen. Hver årstid blir påvirket i ulik grad av faktorer som menneskelig interferering, den kjemiske sammensetningen av isen og slamstrømmen, tining av isen, periodevis vegetativ forråtnelse, og vekst, algeblomstring, lysforhold og liknende [30].

Det forekommer også såkalt døgnvariasjon i ferskvann. En studie som ble gjennomført i Montana i USA [31] undersøkte en elv som var oksygenrik, delvis alkalisk og med en lav strømningshastighet for i hvilken grad det er døgnvariasjoner, og hva det fører til. Undersøkelsen viste at det er døgnvariasjoner av løst sink og mangan og av de syreløselige partikulære forbindelsene med aluminium, jern, mangan, kobber og sink. Metallkonsentrasjonene økte om natten da pH og mengden løst oksygen var større. Det er en mistanke om at løst sink og mangan sine sykluser var et resultat av redoksreaksjoner i sedimentene i elven eller fra vann som kom fra de grunne sonene som er i for eksempel i en elveslette, og som følge av fordampning. Den økte partikulære metallkonsentrasjonen var et resultat av den økte massen av suspendert materiale fra natten. Den partikulære metallkonsentrasjonen minket flere timer før nedgangen av løst konsentrasjon om morgenen. Det viste seg for øvrig at kalsium, magnesium, natrium, silisium, klorid og sulfat, og alkaliteten hadde ingen døgnvariasjon. Undersøkelsen indikerte at ved prøvetaking kun på dagtid ikke alltid gir det sanne bildet. Videre er det andre døgnvariasjoner som fotoreduksjon og pH-avhengig adsorpsjon og desorpsjon. For eksempel fotoreduksjon av jern fører til løselig Fe^{2+} . Videre er det andre prosesser som foregår og som gir døgnvariasjoner, som biologiske prosesser, fordampning, temperaturendringer og liknende [31].

Punktene må være representative for trenden i det vannet som skal kartlegges, og faktorer som strømningshastighet må tas i betraktning. Strømningshastigheten kan påvirke om materiale fraktes videre ned med strømmen, eller om det avsettes på bunnen i sedimentene ved adsorpsjon, absorpsjon eller ved blokkering. Videre bør det kartlegges om det slippes ut avløpsvann, om det ligger søppel som potensielt kan lekke ut over tid og så videre. Soner der andre elver og bekker renner ut, i såkalte miksede soner, kan også påvirke, samt tidevann. Sjøvann som under flo kommer inn i ferskvann danner brakkvann, og vil ha andre kvaliteter som det må tas hensyn til ved analyse. Stigende tidevann kan også føre til omrøringer i

vannmassene, slik at mindre partikler som silt og liknende blir fordelt i vannet. Elver og bekker som er grunne har ofte en udefinert lagdeling[30]. Videre kan turbiditet benyttes som en parameter som kan indikere hvor mye partikulært materiale det er tilstede i vannet [30].

2.5.2 Multimeter

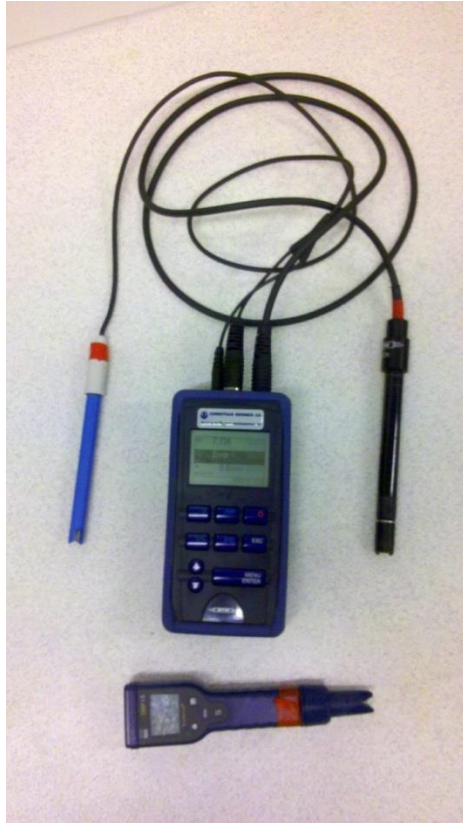
Multimeteret som benyttes heter Multi 350i, og er et apparat som ved hjelp av flere elektroder måler pH, konduktivitet, oksygenmetning og temperatur. Apparatet er håndholdt og kan derfor benyttes i feltarbeid da det måler hurtig og gir pålitelige resultater. Det er generelt sett viktig at ved benyttelse av instrumentet, bør det være en stabil temperatur. Det vil si at tas instrumentet fra et kaldt miljø til et varmt miljø, vil det oppstå en kondensdannelse som kan føre til avvik i målingene. Apparatet bør derfor oppnå samme temperatur som omgivelsene før måling. Det har en intern temperaturkorreksjon, det vil si at for alle parametre som måles, vil temperaturen korrigeres og ikke føre til noen avvik av målingene [32].

pH må måles under identiske forhold. Med identiske forhold menes forhold der de ulike løsningsene som skal måles har ioneaktiviteter i samme område. Det er for eksempel forskjell på ioneaktiviteten av saltvann og ferskvann. Se tabell 2.1 for reproduserbarheten. Som nevnt, måles DO, løst oksygenmetning. Ved måling av dette måles alltid temperaturen samtidig. Det gjelder for konduktivitetmåling også at temperaturen måles samtidig som kontroll av stabiliteten i instrumentet [32].

Tabell 2.1 Multi 350i sin reproduserbarhet og responstid for de ulike parameterene [33].

Måling	Reproduserbarhet	Responstid
pH verdi	Bedre enn 0,01	> 30 sekunder
(ORP Spenning	Bedre enn 0,6 mV	> 30 sekunder)*
DO metnings index	Bedre enn 0,6 %	> 10 sekunder
Konduktivitet	NA	NA

*Multimeteret ble ikke benyttet til måling av redoks, da EcoSense ble benyttet til dette.



Figur 2.19. Multi 350i og EcoSense.

Foto: CO



Figur 2.20. Elektrodene der de to til venstre tilhører Multi 350i, mens det til højre tilhører EcoSense.

Foto: CO

Måling av pH foregår ved hjelp av en glasselektrode. Se figur 2.20 for elektrodene. Typiske glasselektroder måler optimalt i pH-verdier opp til maksimum 9. pH-verdier over dette kan føre til alkaliske feil, slik at glasselektroden begynner å måle for eksempel natrium. Dette fører til at målt pH blir høyere enn det den i realiteten er. Glasselektroden kan også respondere på andre kationer med +1 ladning. Glassveggene i elektroden er hygroskopisk, det vil si de absorberer vann. Det er med denne egenskapen at de kan måle pH. Det er derfor viktig at elektrodene ikke får muligheten til å bli tørre. Når pH måles, vil det oppstå fire forskjellige potensialer i elektroden. Det ene potensialet er referanseelektrodens konstante potensiale, og det andre potensialet for responsen fra reaksjonen. Det tredje potensialet er overgangspotensialet, E_j , som oppstår i saltbruen som skiller analyttløsningen og kalomelektroden. Det fjerde potensialet er grensepotensialet, E_b . Det er dette potensialet som reagerer på pH-forandringer i prøveløsningen. Referanseelektrodenes rolle er å opprettholde en elektrisk kontakt i løsningen, slik at det er mulig å måle grensepotensialet. Grensepotensialet kan illustreres slik [34]:



Likning 2.8 viser glass 1 ($\text{H}^+\text{Gl}^-(\text{s})$), løsning 1 ($\text{H}^+(\text{aq})$) og glass 1 ($\text{Gl}^-(\text{s})$), og likning 2.9 viser glass 2 ($\text{H}^+\text{Gl}^-(\text{s})$), løsning 2 ($\text{H}^+(\text{aq})$) og glass 2 ($\text{Gl}^-(\text{s})$) [34]. Dette fører til at glassoverflatene er negativt ladet til enhver tid. Sammen vil disse to danne to potensialer, E_1 og E_2 , som vil være grensepotensialet. Ved hjelp av Nernst-likning kan dette potensialet, E_b , beregnes slik i formel 2.2 [34]:

$$E_b = E_1 - E_2 = 0,0592 \log \frac{a_1}{a_2} \quad (2.2)$$

Der a_1 er aktiviteten til analytten, mens a_2 er aktiviteten til den interne løsningen. Videre vil det oppstå et såkalt asymmetrisk potensial. Dette potensialet oppstår i glassmembranen. Ideelt sett skal grensepotensialet være lik null når løsningene som holdes adskilt er identiske. Dette er for øvrig ikke tilfellet. Det har blitt observert at det asymmetriske potensialet forandrer seg gradvis over tid. Årsakene til at dette oppstår kan være forskjelligheter i stresspåvirkningen som skjer på overflatene av glassmembranen under selve produksjonen, mekanisk slitasje

under bruk eller kjemisk etsning på den ytre overflaten. For å unngå dette problemet bør glasselektroden kalibreres mot en eller flere standardløsninger. Det er vanlig å kalibrere først for en løsning med pH 4, deretter med en pH i det området som det skal måles i. Kalibreringen bør skje daglig, men det avhenger av bruken. Dette gjelder generelt for alle membraneelektroder. Ved et stort forbruk bør de kalibreres oftere [34].

Det ble i tillegg til multimeteret benyttet et apparat, EcoSense®ORP15 ORP. Apparatet ble brukt til måling av redoks. Apparatet er håndholdt, og i likhet med Multi 350i, gir det en rask respons med politelige målinger. Elektroden er av en glassmembran, og det er derfor som nevnt viktig at glasselektroden holdes fuktig. Det er tilstrekkelig å fukte svampen i korken med kranvann. Ved langtidsoppbevaring bør svampen fuktes med en løsning med pH 4 [35]. Se tabell 2.2 for EcoSense sin nøyaktighet.

Tabell 2.2. EcoSense®ORP15 [35]

Rekkevidde ORP	Nøyaktighet
-1200 mV til +1200 mV	1 mV ± 1 LSD*

*Siste signifikante siffer

Redoks defineres som et mål på elektronaktiviteten. Den gir en indikasjon på redoksintensiteten. Det er elektronene i løsningen som måles. Det vil aldri være frie elektroner i en løsning, men aktiviteten kan måles. En høy målt redoksverdi indikerer en høy oksidasjonsgrad [25].

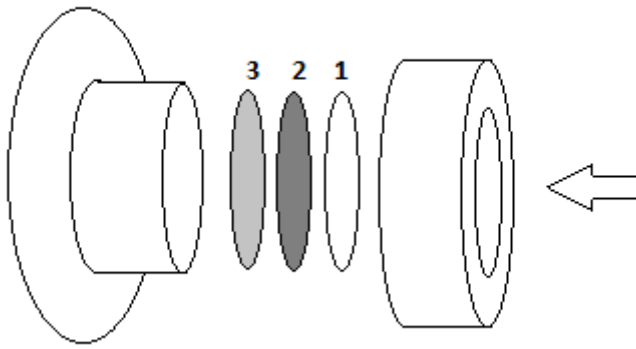
Måling av redoks i vandig system har vært en vanlig metode for estimering av de oksiderende eller reduserende potensialene i naturen. Med dette kan det være mulig å fastslå fordelingen av metallene og på hvilken form de forekommer på i det aktuelle punktet. Målt redoks gjenspeiler et mikset potensial som kan være en funksjon av tilstanden til en likevekt og eventuelt en ikke-likevekt for et redokspar. Det kan for øvrig være usikkert å benytte redoks som en pålitelig estimering, da måling i vann med lav ionestyrke kan være vanskelig å få en god repeterbarhet på. Å kjenne til oksidasjonstilstanden er viktig i naturlige vann. Enkelte metaller er mer mobile like under vannoverflaten i redusert form, mens andre metaller er mer mobil i grunnvann i oksidert tilstand. Redoksmålinger kan benyttes til å forutsi mobiliteten og

toksisiteten av innholdet i både overflatevann og grunnvann. I tidligere undersøkelser har det vært påvist at ved å benytte redoksmålinger er pålitelig for målinger av vann som er påvirket av syreavrenninger [36].

2.5.3 Diffusjonsgradient i tynne filmer, DGT

Diffusjonsgradient i tynne filmer (DGT) er en passiv og stasjonær prøvetaker som kan benyttes ute i felt. DGT kan benyttes til målinger i alle typer vann, som sjøvann, ferskvann, brakkvann og så videre. I DGT vil det dannes en konsentrasjonsgradient over tid. Oppbyggingen av DGT kan sees i figur 2.21. Det innerste laget består av chelex som er det laget som adsorberer de tilgjengelige metallene. Dette laget holdes avskilt fra vannet det måles i ved hjelp av en ionepermeabel gele, også kalt diffusjonslaget. Over denne ionepermeable gelen er det et filterpapir, altså et cellulosefilter med en porestørrelse på 0,45 μm , som hindrer kontaminering fra salter, silt, større komplekser og liknende. Det er mulig å velge målingstiden fra én time og opp til tre måneder. Denne tiden kan benyttes fordi metallene kvantifiseres via kinetikken for opptaket istedenfor at de oppnår likevekt. Dette avhenger av hvor lang tid det tar å mette chelexen, altså i hvor stor grad det er komponenter i det aktuelle vannet. Videre vil metaller som er sterkt kompleksbundet med organiske ligander bli bremsset opp i DGT. DGT kan også være uegnet der det er målinger av prøvematerialet som er for stort for filterpapirets porestørrelse, eller at det ikke er labilt nok [37]. Tidligere trender har vist at med en synkende temperatur vil diffusjonskonstanten minke [38]. Formel 2.3 under viser den frie konsentrasjonen av frie metallioner, C_b , der M er målt masse, Δg er tykkelsen på diffusjonslaget, D er den molekylære diffusjonskoeffisienten, A arealoverflaten av membranen som er eksponert og t er tiden som DGT er i vannet [37].

$$C_b = \frac{M\Delta g}{DA t} \quad (2.3)$$



Figur 2.21. DGT. Lag 1 er filterpapiret, lag 2 er den ionepermeable gelen og 3 er chelexen der metallene adsorberes.

Når tykkelsen på diffusjonslaget er kjent, er fluxen av metallene inn til chelexen uavhengig av hydrodynamikken i løsningen fra begynnelsen av overføringen. Målingen er også avhengig av ionestyrken til metallene, temperaturen, tilgjengelig areal for eksponering og så videre. Metallene som har blitt adsorbent i chelexen kan analyseres enten ved å benytte x-ray fluorescens (XRF), eller ved å løse ut metallene fra laget ved å la dem ligge i en salpetersyreløsning (HNO_3). Da vil denne utvaskningsløsningen analyseres videre ved hjelp av metoder som AAS, HR-ICP-MS og liknende. Massen av de diffundererte ionene, M , kan også beregnes slik i formel 2.4 [37].

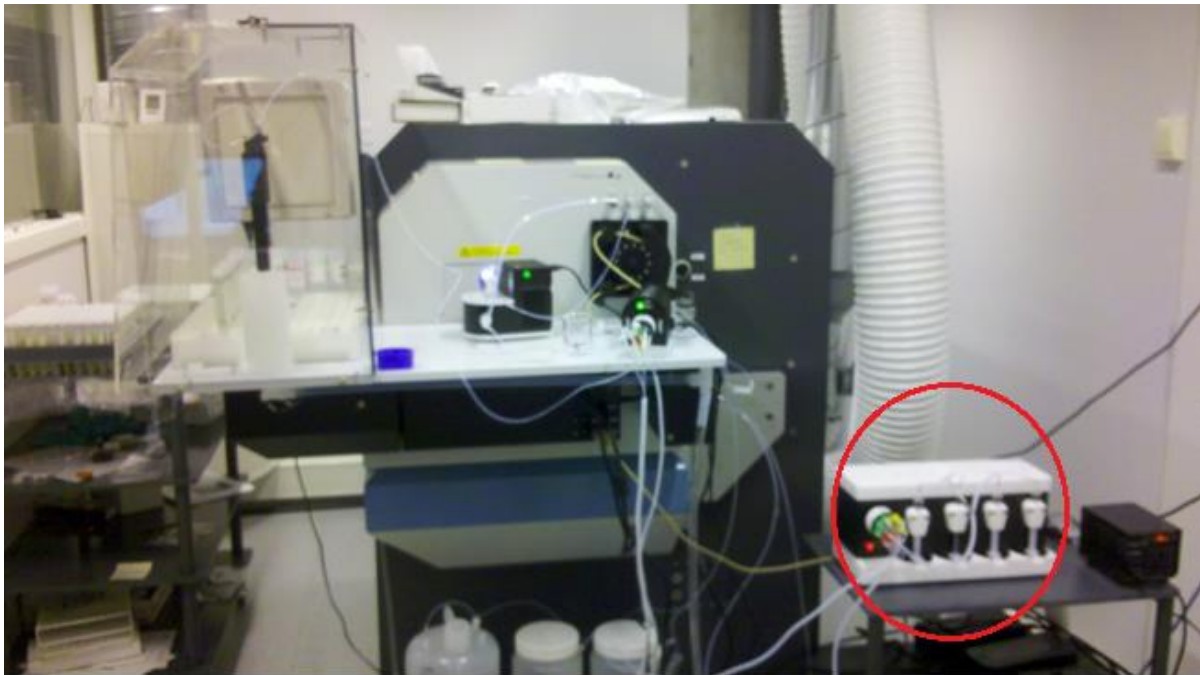
$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e} \quad (2.4)$$

Der C_e er konsentrasjonen av ioner i syreeluenten, V_g er volumet av chelexen (denne faktoren er ofte neglisjerbar), V_e er volumet av HNO_3 løsningen [37].

DGT er egent for målinger av konsentrasjoner av blant annet metaller. Det er selektivt for frie ioner, og små labile komplekser. Det avhenger av hvilken porestørrelse som velges ut til filterpapiret, samt hva som tillates til å diffundere gjennom diffusjons gelen. Forurensning i vann ved lave konsentrasjoner unngås med denne prøvetakingsmetoden [39]. I felt kan de festes der det er interesse for å måle. De kan festes ved tråd som bindes fast til en stein, en stamme i vannet og likende. Det er viktig at de er under vann under hele prøvetakingsperioden og ikke blir tørre.

2.5.4 Høytoppløselig induktivt koblet plasma masse spektrometer, HR- ICP-MS

Høyoppløselig induktivt koblet plasma masse spektrometer, HR-ICP-MS, er en metode der alle kationer og tilhørende isotoper detekteres. HR-ICP-MS skiller seg ut med tidligere ICP-MS-instrumenter ved at polyatomære ioner ikke interferer. Instrumentet er koblet til en høytoppløselig dobbeltfokuserende magnetisk sektor i massespekteret. Prøven som skal analyseres må være i væskeform. Om en prøve er i fast form, løses denne oppe i salpetersyre. Salpetersyre blir benyttet da nitrogen vil være tilstede i prøven uten å interferere analysen senere. Dette korrigeres for ved hjelp av matriser. Prøven injiseres via autosampler, hvor prøven videre blir omgjort til aerosoler. De blir ført videre inn til en argonflamme hvor prøven vil bli ionisert. Prøven blir sendt gjennom to linser ved hjelp av vakuum og videre sendes inn til den magnetiske sektoren som selekterer med hensyn på masse-ladningsforholdet. Den magnetiske dobbelt fokuserende sektoren består av en 70 graders elektrostatisk sektor og en 35 graders magnetisk sektor. Ionene blir deretter konvertert til et signal som kan behandles. HR-ICP-MS har en deteksjonsgrense på 10^{-12} molar. En annen fordel med instrumentet er at det har lite bakgrunnsstøy [34, 40, 41].



Figur 2.22. Bildet er tatt fra laboratoriet der HR-ICP-MS står. På bildet er det en ny installasjon, auto sampler, som er helt til høyre i bildet. Denne var ikke under analyser av prøvene til denne oppgaven. Bildet er tatt fra fremsiden av instrumentet, der prøveinjiseringen skjer i boksen til venstre. Prøven automatiseres der den svarte boksen under det gule merket er. Foto: CO

Gasstrømmen vil videre trenge igjennom barriærelaget som dannes ved prøvemunningen, altså kjeglene. De er ofte laget av nikkel, siden nikkel har en høy termisk konduktivitet, samt det er robust og korroderer ikke. Platinium er også vanlig å bruke, men det er her benyttet aluminium [40].

Massespektrometeret har flere mulige interferenser. Alle grunnstoff har sine isotoper. Ingen grunnstoffer er uten en isotop som er fri fra isobare interferenser. Enkelte ioner kan få interferenser fra andre på grunn av den nukleære massen kan bli tilnærmet like. For jern (91,7) kan $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ interferere, og for kobber (69,1) og sink (48,9) er det henholdsvis $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$ og $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$ som interferer [40].

Videre kan det forekommer såkalte matrise effekter. Dette er en typisk feilkilde innenfor HR-ICP-MS. Matrise effekt vil si matrisens medvirkende forandringer av intensiteten av ionesignalet. Prøven bør ikke inneholde mer enn 10 g/L oppløst materiale. Ved 1 g/L oppløst

materiale er det lettere å kunne korrigere for dette. Matrise effekten avhenger også av selve analytten, prøvematriksen, instrumentet og liknende [34, 40, 41].

En annen typisk matrise effekt er blokkering av spalteåpningen i linsene. Dette kan skje når prøveløsningen har en høy konsentrasjon av salter som har en lav flyktighet. Spalteåpningen vil over tid minke, som vil føre til at sensitiviteten blir dårligere og signalet gradvis minker som en funksjon av tid [40].

En annen matrise effekt er romladningseffekten. Denne oppstår etter ekstraksjon fra strålingen som kommer fra plasmaet. Linsesystemet er elektrostatisk, slik at kun positive ioner tillates til spektrometeret. Strålingen som forlater den siste linsen har en høy hastighet, og vil føre til en stor tetthet av positive ioner. Dette fører til den økte romladningen som fører til at fokusering av strålen ved de elektrostatiske linsene blir vanskeligere. Dette vil gå mest ut over de lette analyttionene som vil bøye av, mens de større vil ha større innflytelse, siden de lettere kan frastøte de lette analyttionene [40].

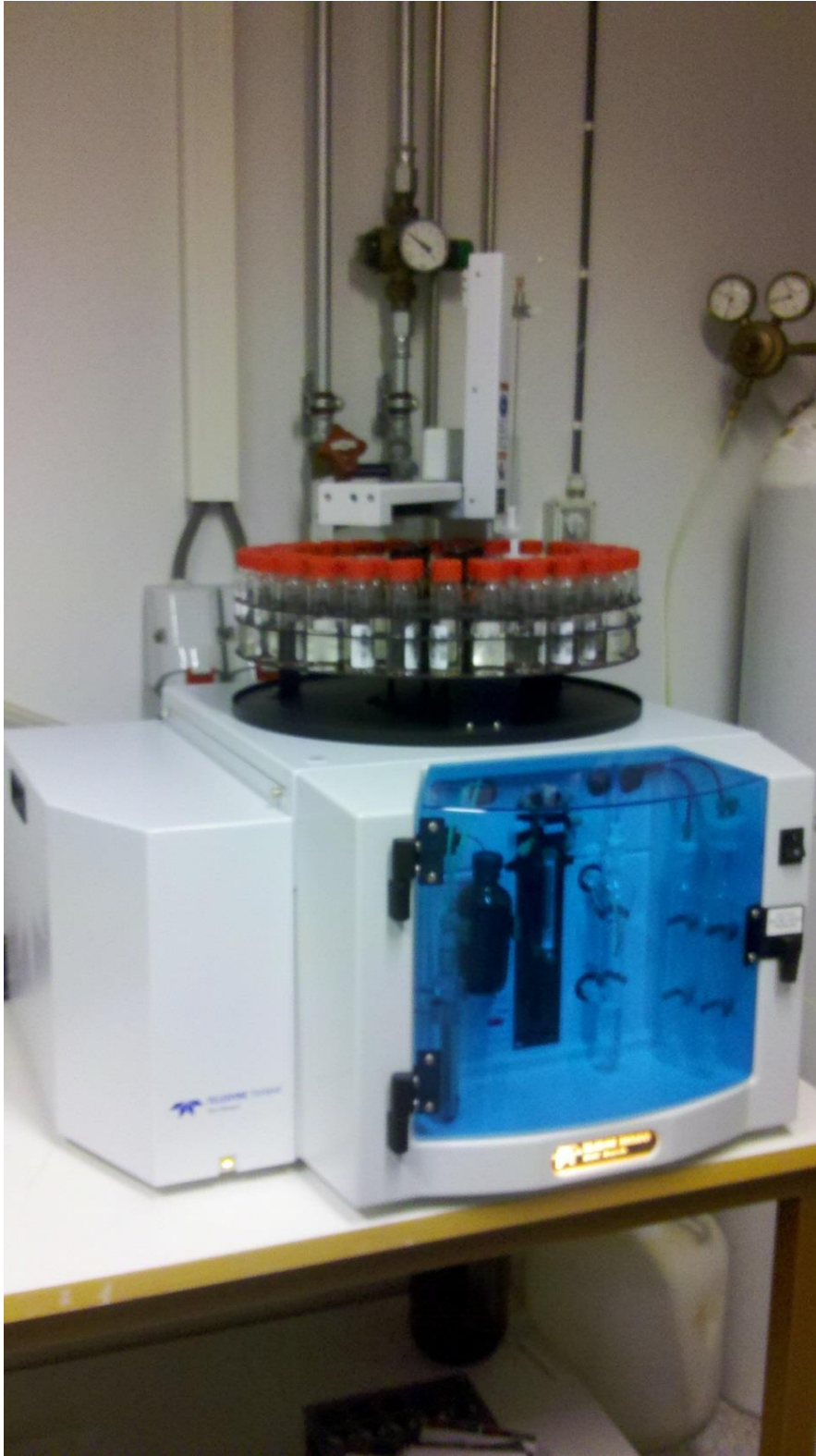
2.5.5 Ikke-dispersiv infrarød, ND-IR

Oppløst organisk karbon (DOC) indikerer hvor mye organisk materiale som er løst opp i vannet. Det oppløste organiske materialet kan komme fra flere kilder, som planter og dyr som har havnet i det aktuelle vannet og som over tid har blitt brutt ned. Det representerer blant annet den største aktive karbonreservoaret i biosfæren [42]. DOC opptrer i små mengder i naturlige vann, og i ferskvann kan det fungere som næring for blant annet bakterier [43].

DOC måles med non-dispersive infrared, ND-IR. (Teledyne telemar, Torch combustion TOC Analyzer). Se figur 2.23 for bilde av instrumentet. Metoden går ut på at prøven med det karbonholdige materialet forbrennes ved en temperatur på 680-1000 °C og videre oksideres slik at det blir omdannet til karbondioksid (CO₂). I ND-IR samles den omdannede prøvegassen, som nå består av CO₂, opp før det detekteres. Det påsettes et trykk, og når gassen oppnår likevekt analyseres konsentrasjonen av CO₂. En av fordelene med instrumentet er at på grunn av det økte trykket i kammeret økes sensitiviteten og presisjonen. Videre analyseres all gass samtidig. Instrumentet har en sensitivitet på 50 ppb-30 000 ppm, med en presisjon på $\leq 1,5$ % RSD [44].

Prøven blir ført inn automatisk ved hjelp av en kanyle for å minimere kontakt med luft. En forstyrrende faktor for detektoren som måler CO₂, er halogener. Halogener vil danne en korrosiv atmosfære inne i instrumentet, som kan være ugunstig for detektoren over tid. Dette gjelder spesielt om detektoren er av gull. Detektoren som er i instrumentet her er av safir, og er mindre sårbar for halogener. Instrumentet har også en fuktighetsfjernende enhet, fuktighetskontrollsystem (MCS) [44].

Metoden har vist seg å ha få feilkilder, og kan også benyttes til automatiske målinger for bestemmelse av totalinnhold av CO₂ i sjø, elver, ferskvann og liknende. Metoden unngår avvik som forekommer i andre metoder, som for metoder som bestemmer total alkalinitet [45].



Figur 2.23. Bildet er tatt av Torch instrumentet. Prøvene injiseres inn til instrumentet automatisk via prøvekarusellen som er øverst i bildet. *Foto: CO*

2.5.6 UV/Vis Spektrofotometer

UV/VIS Spektrofotometer går ut på å sende stråling ved bestemte bølgelengder innenfor ultrafiolett og synlig lys sine områder gjennom en prøve der absorbansen måles. Det benyttes en blankprøve for å korrigere for avvik. I området mellom 200 og 400 nm kan umettede grupper eller atomer detekteres, eller alle de gruppene som er såkalt fargebærende. Halogener og svovel detekteres også i dette området. Metoden alene kan ikke med sikkerhet bestemme prøvens innhold, og det bør derfor kombineres med andre analysemetoder [34].

Det benyttede instrumentet, Shimadzu UV–mini 1240 (se figur 2.24), har en spektral båndbredde på 5 nm, og en bølgelengde rekkevidde på 190-1100 nm. Spesifikasjoner om instrumentet kan sees i tabell 2.3 [46]:

Tabell 2.3 Shimadzu UV –mini 1240 spesifikasjoner [46].

Bølgelengde nøyaktighet	± 1,0 nm
Bølgelengde repeterbarhet	± 0,3 nm
Fotometrisk rekkevidde	-0,3 ~ 3,0 Abs
Fotometrisk nøyaktighet	± 0,005 Abs (ved 1,0 Abs)* ± 0,003 Abs (ved 0,5 Abs)*
Fotometrisk repeterbarhet	± 0,002 Abs (ved 1,0 Abs)

*VIST 930 D filter

Ved 254 nm vil hovedsakelig aromatiske karbonforbindelser adsorberes. Jern og nitratforbindelser kan også absorberes, og ved meget høye jernkonsentrasjoner kan jern interferere [34].

UV/VIS Spektrofotometer har flere kilder som kan føre til avvikende resultater. Spektrofotometriske analyser sin nøyaktighet og presisjon kan variere i sammenheng med instrumentet, altså faktorer som støy. Dette kan skje som følge av posisjonen av prøvecellen i forhold til innkommende stråling, prøveløsningens temperatur, men også utbyttet av kilden. Den innkommende strålingen må være monokromatisk ifølge Beer's lov (se formel 2.5). Metoden baserer seg på Beer's lov som sier noe om at absorbansen avhenger av

prøveløsningens konsentrasjon, lengden gjennom prøven for strålingen og av proporsjonalitetskonstanten. Rent eksperimentelt er den avhengig av innkommende og utgående stråling, og det er dette som måles. Ved flere innkommende strålinger oppstår det avvik. Bølgene bør gi smale topper. For å unngå avvik fra bølgene, bør det velges en bølgelengde som er så nær som mulig den bølgelengden med maks absorpsjon. Annen interfererende stråling kan komme fra selve instrumentet som følge av refleksjon og lysspredning fra overflaten til gitter, linser eller speil, filtere og vindu. Denne type stråling kalles for tilfeldig stråling. Avvik som følge av tilfeldig stråling forekommer oftest ved høye absorbansverdier. Tilfeldig stråling fører til at den målte absorbansen er lavere enn den sanne verdien. En annen faktor som fører til avvik, er om kyvettene til blankprøven og prøven ikke er like store. Hvis ikke lengden gjennom løsningen er lik for de to kyvettene, og om de har forskjellige egenskaper som følge av for eksempel ulike materialer, vil ikke Beer's lov gjelde. Avviket kan unngås ved å være nøye med å bruke like kyvetter eller benytte en lineær regressjonsprosedyre som kan beregne både stigningen og avskjæringen av kalibreringskurven. Kyvettene bør også være helt rene uten noen som helst fingeravtrykk og annen kontaminering både på innsiden og utsiden av veggene [34].

Et annet avvik som er delvis nevnt, er en begrensende lov, gitt av Beer's lov. Dette omhandler prøveløsningens konsentrasjon. Beer's lov sier at absorbansen, A , er proporsjonal til konsentrasjonen, c , av det absorberende materialet og med lengden gjennom, b . Se formel 2.5 [34].

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc \quad (2.5)$$

Der a er proporsjonalitetskonstanten, P_0 er innkommende stråling og P er utgående stråling. Konsentrasjoner som overskrider 0,01 M fører til at den gjennomsnittlige avstanden mellom molekylene eller ionene i prøveløsningen er i så grad minket slik at de vil påvirke hverandres ladningsdistribusjon, som direkte påvirker absorpsjonsgraden. Dette fører til avvik fra det lineære forholdet mellom absorbansen og konsentrasjonen [34].

Kjemiske avvik forekommer når løsnings absorbierende specier undergår mekanismer som assosiasjon, dissosiasjon, eller reagerer med hverandre slik at det dannes nye produkter som responderer annerledes på innkommende stråling i forhold til de interessante speciene i prøven [34].



Figur 2.24. Bilde tatt av UV/VIS Spektrofotometer, Shimadzu UV-mini 1240. Foto: CO

3 Eksperimentelt

3.1 Prøvetaking og måling

Vannprøvene ble i hvert punkt tatt med en plastflaske. Videre ble vannprøvene til ICP-MS og DOC tatt med en 10 mL og tidvis 25 mL steril sprøyte fra denne plastflasken, der det ble tatt med og uten celluloseacetatfilter med en porestørrelse på 0,45 μm . Det ble til ulike datoer tatt ufiltrerte og filtrerte prøver, eller kun filtrerte prøver. Til analyser som skulle kjøres på HR-ICP-MS, ble vannprøvene oppbevart i plastrør. Prøver som skulle kjøres på DOC ble tatt ut på samme måte som vannprøvene til ICP-MS, men vannprøvene ble oppbevart i beholdere av glass. Vannprøvene til DOC ble alltid filtrert, og det ble tatt ut omtrent 20 mL prøve.



Figur 3.1. Kartutsnitt av området rund Løkken gravene. Det lilla punktet i kartet er punkt én, det røde er punkt to, det brune punkt tre, den blå er punkt fire, den oransje er punkt fem og den gule er punkt seks [11].

Det ble høsten 2011 i oktober og november tatt vannprøver en gang i uken i en periode på seks uker. I figur 3.1 er det et kartutsnitt som viser de utvalgte prøvepunktene i Raubekken. Dette ble gjennomført i høstsesongen da vannføringen i bekken var relativt høy. Det vil da være en god omrøring av innhold i elven som vil holde seg konstant i en gitt tidsperiode.

Våren 2012 ble det tatt prøver én gang i januar for å kartlegge typiske vinterforhold. Flere av prøvepunktene var utilgjengelig for prøvetaking, da det var mye is og snø. I mars ble det tatt vannprøver i tre omganger, der første dagen var torsdag 22. mars, og resten skjedde påfølgende mandag 26. mars og tirsdag 27. mars. Ved dette tidspunktet var det typisk nedsmelting og en meget høy vannførsel. Vannstanden var på de øvrige punktene opp til en halv meter høyere enn tidligere, og det siste prøvepunktet, punkt seks måtte flyttes, da det var helt oversvømt. Se figur 3.2 for det nye punktet. Dette området ligger nede på sletten, og de andre øvrige punktene ligger lenger opp i dalsiden.



Figur 3.2. Punkt 6.1 er det opprinnelige punktet, mens punkt 6.2 er punktet det ble tatt prøver og målinger fra våren 2012 [11].

14. november 2012 ble det målt vannføring, hvor dette ville være representativt for den vannføringen som har vært ved tidligere prøvetakninger. Dette ble utført ved at delvis tomme plastrør (20 mL) ble sluppet ut fra punkt to, og tiden ble målt fra punkt to til det nådde punkt tre og punkt fire. Det ble valgt ut tre tider til beregning av strømningshastigheten. Avstanden fra utslippspunktet, punkt to, til punkt tre var omtrent 149 meter, og fra punkt to til punkt fire var omtrent 414 meter. Farten ble beregnet.

2. mai 2013 ble det målt turbiditet og konduktivitet. Dette ble målt fra punktene tre til fem, der det ble målt langs Raubekken på tolv ulike punkter.

3.1.1 Beskrivelse av Raubekken

Raubekken er en liten bekk som renner gjennom Løkken sentrum. Bekken får tilførsel fra blant annet sigevann fra velter, gruvevann som lekker ut fra berggrunnen, og til tider også forurenset vann fra de mange deponiene i området. Sistnevnte avhenger av nedbørsfeltet og topografien. Som nevnt, har det blitt tatt vannprøver fra seks ulike prøvepunkter i bekken. Prøvepunktene er valgt som følge av vurdering av hvor representativt det vil være for Raubekken i forhold til naturlige forhold, og fellingshastigheten for jern. Det øverste punktet er valgt som et referansepunkt, da det ansees som at dette punktet ikke berøres av forurensningen, og vil være tilnærmet lik de nivåene det skal være naturlig. Det ligger også før bekken når Løkken sentrum en bensinstasjon, som altså befinner seg midt imellom prøvepunkt én og to. Bensinstasjoner kan potensielt lekke ut diverse forurensninger, som videre kan gi feil trend i forhold til at det ønskes å kartlegge forurensningen som følge av gruedriften som har vært på Løkken.

Prøvepunkt 1 (Oppstrøms Løkken sentrum)

Punktet ligger bak en videregående skole, og er det øverste punktet i terrenget og i forhold til resten av prøvepunktene. Bekken renner forbi bak skolen, og ved prøvepunktet er det lagt grus for en liten gårds plass eller eventuelt for at biler skal ha muligheten til å parkere. Det har vært observert ved prøvetaking at det ligger en mengde avfall fra trevirke ved skrenten. Videre kommer det like ovenfor prøvepunktet vann ut av et rør. Vannet i bekken er klart, og er kun preget av tider med mye nedbør. (Med det menes litt uklart og høy strømningshastighet som fører til omrøringer av massene langs bekken og fra bunnen). Skrentene med grus gir

etter ved belastning, og til tider har det vært vanskelig å ta prøvene som følge av sand og silt. Det har likevel vært tatt vannprøver av klart rennende vann. Det er vegetasjon rundt bekken, som består hovedsakelig av trær og busker. Bunnen består av grov sand, steiner og finere sand og silt. Det har også vært søppel i vannet, som gamle rør av diverse metallegeringer.

Prøvepunkt 2 (Løkken sentrum)

Punktet ligger ved et punkt i bekken der gruvevann renner direkte ut til bekken. Punktet ligger under en gangbru, og på den ene siden befinner det seg togs Skinner, og den andre vei. En barneskole ligger også like i nærheten. Punktet har hatt tydelig blakket vann, med et rødlig skjær. Det er lite eller ingen vegetasjon i dette punktet, men omtrent frem til fem meter før er det vegetasjon. Det er synlig sement langs deler av bredden. Steinene i bunn og til tider like over vannflaten er ofte belagt med et rødlig sleipt belegg. På dette prøvepunktet er det bygget en type terrasse bestående av impregnerert trevirke. Det er en del små fall i bekken nedstrøms, slik at det er god strømning og mye omrøring av vannet slik at det luftes mye. Det er til tider mye skum ved dette punktet med en rød-gul farge.

Prøvepunkt 3 (Nedstrøms Løkken sentrum)

Punktet ligger like bak en bru der biler kan kjøre over. Fundamentet til den bruen består blant annet av sement. Punktet ligger på nedsiden av samme barneskole som nevnt under prøvepunkt to. Langs bredden er det kun sand og grus og stein, og ingen vegetasjon. Det har vært observert avfall. Punktet har mulig det største dypet her, men bunnen er varierende. Vannet er ofte klart, men kan til tider bære preg av å være litt blakket. Til tider har det blitt observert sleipt rødt belegg på steinene i bunnen. Punktet er relativt nær punkt to. Det er mellom punktene to, tre og fire at avstanden er kortest, da det er i disse punktene konsentrasjonen av metall er høyest, som kan observeres visuelt.

Prøvepunkt 4 (Nedstrøms Løkken sentrum)

Prøvepunktet er omgitt av en del vegetasjon, bestående av gress og busker. Det ligger en hage som går ned til vannkanten på den andre siden. Vannet er klart i dette prøvepunktet, men det er preg av vegetasjon. Det kan til tider observeres rødt sleipt belegg på steinene i bunn og langs bredden.

Prøvepunkt 5 (Nedstrøms Løkken sentrum)

Punktet ligger betydelig lenger ned langs bekken enn den avstanden som er mellom prøvepunkt to, tre og fire er. Punktet ligger like før en bru der biler kan passere. Mellom punkt fire og fem har det vært en betydelig senkning i terrenget, og bekken har passert åker. Prøvepunktet ligger ca fire meter lenger ned enn veien, og det er mye vegetasjon bestående av mye trær og busker. Området har et skogspreget utseende. Vannet er klart, og på ulike punkter en dybde på rundt en meter. Det har vært observert rødlig og blakket vann, men det har forekommet sjeldent. Det ligger rester av en sykkel, noen gamle bildekk og lignende noen meter lenger ned i bekken i forhold til prøvepunktet. Det utelukkes derfor ikke at det kan være tilsvarende avfall lenger opp i bekken mellom prøvepunktene, og da spesielt mellom prøvepunktene en og to, mellom fire og fem og mellom fem og seks.

Prøvepunkt 6 (Nedstrøms Løkken sentrum)

Prøvepunktet er det nederste punktet langs Raubekken, og ligger like før den renner ut i Orkla. Punktet er det punktet som ligger lengst vekk fra asfaltert vei, men det er grusvei der for de som drar på laksefiske. Det er en åker overfor dette punktet. Det er derfor mulig at det til tider renner ut avfall av skogbruk og jordbruk i punktet. Videre er punktet omgitt av mye vegetasjon, også med et skogspreget utseende. Bunnen består hovedsakelig av grus og sand. Vannet har alltid vært helt klart, med unntak av prøvetakingsperioden som var mars 2012, da det var preget av mye nedbør. Vannet var uklart. Det var i tillegg ikke mulig å ta vannprøver der, da dette punktet var totalt oversvømt. Det var meget høy strømming i bekken, og prøvepunktet ble derfor flyttet omtrent 10 m lenger ned, og tatt langs kanten der bekken hadde tatt en snarvei. Strømningen var meget høy, og det ble kun tatt vann like langs kanten etter risikovurdering. Se figur 3.1 for dette punktet.

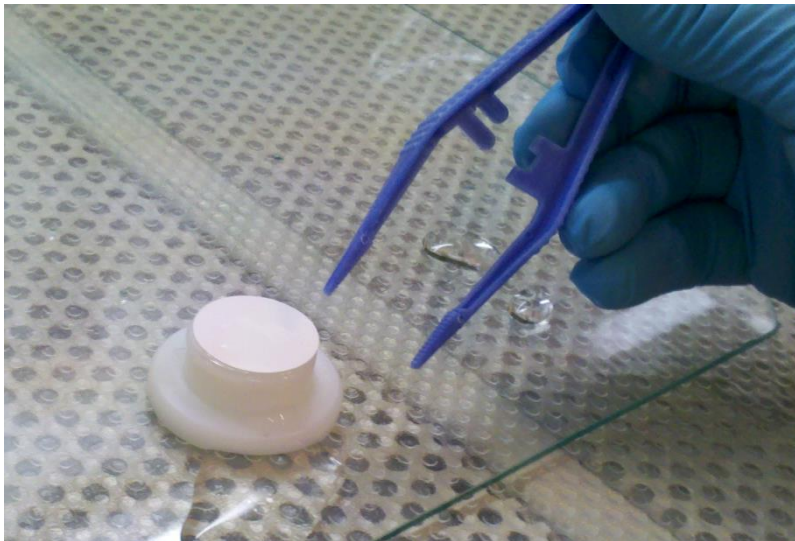
3.2 Eksperimentelt

3.2.1 Benyttelse av DGT

Dagen før prøvetaking, ble det preparert DGT på laboratoriet (se figur 3.3). Hylsene av DGT ble tatt ut fra syrebad og skylt med deionisert vann. Deretter ble det ved hjelp av en plastpinsett først lagt på chelex. Chelexen som ble benyttet var av "Chelex gel disc" som har blitt oppbevart i NaNO_3 (0,03 M). Chelexen ble lagt med den ruglete siden vendt opp. Det ble

deretter lagt over en diffusjonsgele av typen "Diffusive gel disc" som også har blitt oppbevart i NaNO_3 (0,03 M). Over dette laget ble det lagt et cellulosefilter, "Supor®-450" med porestørrelse $0,45 \mu\text{m}$, og med en diameter på 25 mm. Den siste komponenten av plastylsen, lokket, ble deretter tredd over, hvor det ble passet på at ikke noen deler av gelene og filterpapiret stakk ut. De ferdig preparerte DGT ble tatt over til antistatiske plastposer og tilsatt NaNO_3 (0,03 M, ~5 dråper). De ble oppbevart i kjøleskapet som stod på laboratoriet over natten.

Som nevnt, ble det satt ut 3 DGT per punkt. Disse ble satt ut i punkt to, fire og fem, der DGT i punkt to stod minimum tre timer hver gang. De ble med en plasttråd festet til steiner som ble funnet rundt punktet, der de stod delvis skrått i vannet. DGT var til enhver tid under vann. De ble satt ut i rekkefølgen punkt fem, fire og to. De ble samlet inn i rekkefølgen to, fire og fem. De ble lagt inn i hver sin antistatiske plastpose der dato, prøvepunkt og DGT nummer ble notert.



Figur 3.3. Preparering av DGT. Bildet viser en DGT uten lokk.

Prøvene ble etter hvert feltarbeid tatt inn på et laboratorium for videre preservering. For DGT ble det bearbeiding. Alle prøver som ble tatt ble oppbevart i et kjøleskap på laboratoriet, hvor de ble analysert til ulike tidspunkt, men innen seks måneder etter at prøvetakingen var gjennomført. På laboratoriet ble hver enkel DGT tatt ut av posen med en plastpinsett.

Plastpinsetten ble skylt i destillert vann mellom hver kontakt av de ulike komponentene som DGT består av. Kontakt mellom plasthanske og DGT ble også unngått. Videre ble den skylt med deionisert vann før den ble åpnet. DGT ble tatt fra hverandre ved hjelp av en rustfri stålkniv. Kontakt mellom chelex og stålkniv ble unngått, og etter hvert bruk ble stålkniven skylt med deionisert vann. Chelexen ble deretter tatt med en plastpinsett og lagt i et plastrør. Det ble tilsatt til dette plastrøret HNO_3 (1 M, 1 g). Vekten av tilsatt syre ble målt. Det ble laget et nummereringssystem som overlappet med systemet for de ufiltrerte og filtrerte vannprøvene. Alle plastrørene med chelex ble stående i omtrent ett døgn i kjøleskap. Dagen etter ble væsken (her; syren sammen med de interessante ionene) i plastrørene deretter helt over til et nytt plastrør, hvor vekten av disse ble notert. Deretter ble det tilsatt deionisert vann i et forhold på tilnærmet 10:1. De ble videre oppbevart i kjøleskapet på samme brett som vannprøvene, som senere ble analysert med ICP-MS. Hvert plastrør ble på nytt kontrollert at prøvenummer samkjørte med vannprøvene.

3.2.2 HR-ICP-MS

De innsamlede ufiltrerte og filtrerte vannprøvene som skulle analyseres på HR-ICP-MS ble preservert ved at det ble tilsatt ~2 til 5 dråper HNO_3 (0,1 M). De ble deretter satt i kjøleskap frem til de ble analysert på brett i system fra 1 til 100. Informasjon om spesifikasjoner kan skaffes på forespørsel. Prøvene ble analysert i tre omganger i løpet av ett år. Prøvenummer 1-99 ble tatt i samme analyse, senere prøvenummer 100-144, der 4 av disse prøvene ble reanalysert.

3.2.3 DOC

Prøvene som skulle analyseres for DOC ble oppbevart i kjøleskap uten tilsetning av conserveringsmidler. De ble oppbevart på brett, og satt i et datasystem med prøvepunkt. Prøvene ble senere ved analyse plassert i en analysekarusell koblet til Torch instrumentet. Det ble plassert referanseprøver imellom. Informasjon om spesifikasjoner kan skaffes på forespørsel.

3.2.4 UV

Vannprøvene som ble analysert for DOC, ble videre analysert for absorpsjon ved 254 nm. Instrumentet ble altså stilt inn på bølgelengde 254 nm omtrent 30 min før analyse. Prøvene ble analysert mot en blankprøve bestående av deionisert vann. Kalibrering av instrumentet ble gjort etter omtrent hver femte analyse. Alle prøvene fra DOC ble analysert fortløpende.

4 Resultater og diskusjon

4.1 Fysiske parametere; redoks, pH, konduktivitet, DOC og UV

Strømningshastigheten ble målt 14. november 2012. Se tabell V.3 i Vedlegg 9. Hastigheten av strømmen ble estimert til 0,80 m/s ved vanlige tilstander med tanke på nedbør, årstid og liknende. Hastigheten er beregnet fra tre tider da de øvrige plastrørene enten nådde aldri prøvepunktene, eller havnet i strømmingen på yttersiden av elva der hastigheten var betydelig mindre enn i midten av elva.

Under vil det være figurer for målt redoks, pH, konduktivitet, DOC og UV for høsten 2011 og våren 2012. Det er målt for hver parameter i de to årstidene. Det er beregnet gjennomsnittsverdier med standardavvik mellom prøvetakingsdatoene i figurene. For høsten 2011 er det målt for alle prøvetakingsdatoene; 18. og 25. oktober, 1. -8.-og 15. november. Våren 2012 er det utelatt i figurene under for målinger fra 6. januar. Vårmålingene består derfor av data samlet inn 22. -26.-og 27. mars. Se tabell 4.1 for de ulike prøvepunktene.

Tabell 4.1 Avstand mellom punktene i Raubekken og lokalisasjon i forhold til utlekkingspunktet av gruveavrenning fra punkt to.

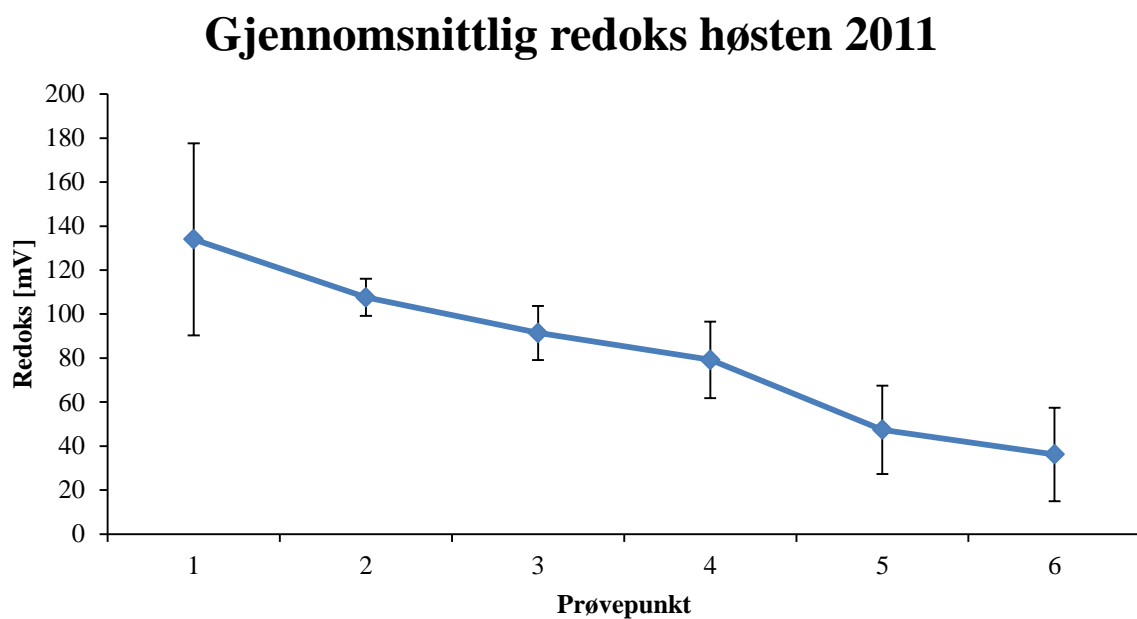
Prøve punkt	Lokalisasjon	Avstand mellom punkt fra og med punkt 1 (Raubekken)
1	Oppstrøms Løkken sentrum	0 m
2	Løkken sentrum	2,2 km
3	Nedstrøms Løkken sentrum	2.4 km
4	Nedstrøms løkken sentrum	2.65 km
5	Nedstrøms løkken sentrum	5.65 km
6	Nedstrøms løkken sentrum	7.65 km

Det har blitt målt pH og konduktivitet ved hjelp av et multimeter. Apparatet har flere faktorer som kan påvirke målingene. Det bør for eksempel være lik temperatur mellom hver måling. Det kan tenkes at det ikke alltid har vært tilfellet under målingene, da apparatet kan ha rukket å bli varmt inne i bilen, før det ble benyttet til feltmålinger som ble utført med en gang målepunktet ble nådd. Videre må pH måles under identiske forhold. Det viser seg at pH ikke har store variasjoner, men det er store variasjoner med tanke på hvor korte avstandene er mellom flere av prøvepunktene. Det antas likevel at ioneaktiviteten er lik, da det er ferskvann som måles i hvert punkt, og ikke ferskvann mot saltvann. Glasselektroder skal ikke stå tørre, og helst ikke ved feltmålinger. Det antas at det ikke har skjedd under feltarbeidene. Det er oppgitt i tabell 2.1 responstid for målingene og reproduserbarhet. For målinger til denne oppgaven, er reproduserbarheten for pH og konduktivitet godt nok, da det er en oversikt som skal kartlegges og brukes som indikasjon [32].

Redoks ble målt med et eget instrument, EcoSense. Målinger kan være vanskelig der det er en lav ionestyrke. Ionestyrken i Raubekken er ikke lav, men den kan være varierende. Det er derfor vanskelig med en god repeterbarhet. Det er for øvrig viktig å kjenne til oksidasjonstilstanden for vannet, og målingene er tatt med i vurdering da dette kan hjelpe til med indikasjon [36].

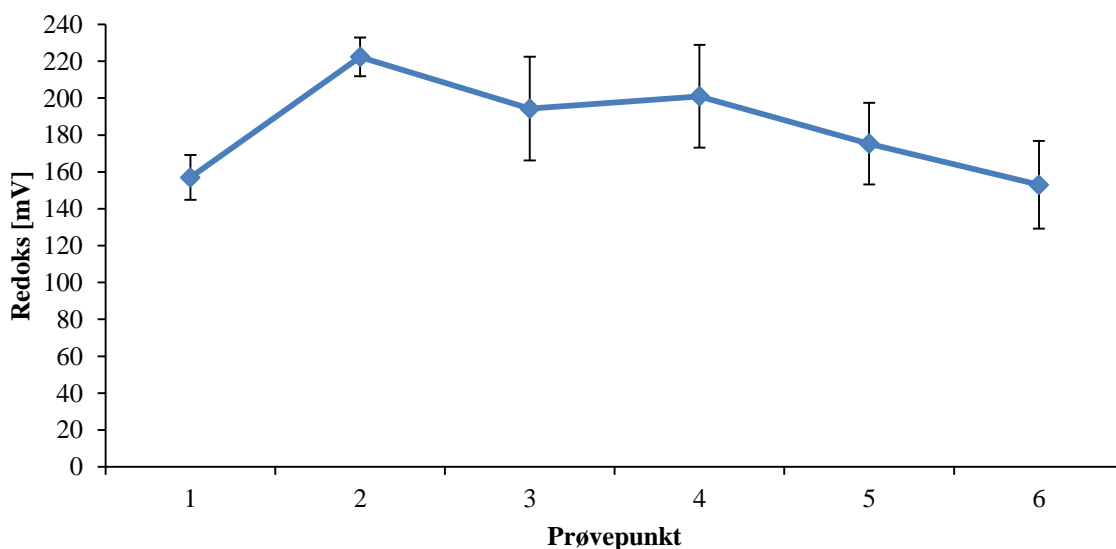
4.1.1 Redoks

Det ble målt redoks i alle punktene i Raubekken, for alle prøvatakingsdatoer. Det er en høy redoks i punkt én for høsten, som betyr at det er store ladningsoverføringer i punktet. Våren har den høyeste redoks i punkt to. For våren var ikke målingene fra 6. januar tatt med i gjennomsnittet.



Figur 4.1. Gjennomsnitt av redoksmålingene i Raubekken fra høsten 2011, med standardavvik beregnet mellom datoene.

Gjennomsnittlig redoks våren 2012



Figur 4.2. Gjennomsnitt av redoksmålingene i Raubekken fra våren 2012, med unntak av 6.januar. Standardavvikene er beregnet mellom datoene.

Ved å se på figur 4.1 som viser gjennomsnittet av de målte verdiene for redoks høsten 2011, vises det at redoks er størst i punkt én, som er oppstrøms for Løkken sentrum. Dette skal representere de naturlige forholdene som er i området som ikke er direkte påvirket av gruvedriften. Redoks i punkt én er gjennomsnittlig omtrent 140 mV, og synker allerede mye frem til punkt to. En T-test mellom disse to punktene viser at det likevel ikke er signifikant forskjell. Verdien er da nede på omtrent 100 mV. Mellom punktene fra to til fire synker redoks lite, og mellom punkt fire og fem synker verdien igjen mye, og dette påvises av T-testen som sier det er en signifikant forskjell. Nedgangen av verdien mellom punkt fem og seks er der igjen ikke like stor. Her er den gjennomsnittlige verdien omtrent 40 mV. Grafen som er vist i figuren i Vedlegg 1, viser alle målingsdatoene. Det er noen datoer som skiller seg litt ut fra gjennomsnittet. Figur V.1 viser redoks som ble målt i felt høsten 2011. Det er hovedsakelig i punkt én at det kommer frem forskjellige trender. Verdien for punkt én for 18. oktober lå på omtrent 80 mV. Videre skilte også 8. november seg i dette punktet med en verdi på omtrent 200 mV. Disse ligger altså utenfor klyngen av de andre målingene. Fra og med punkt to hadde redoks samlet seg mer, og herfra minker alle med den samme trenden. Trenden er at redoks avtar nedstrøms. Videre blir de målte verdiene lavere per dato ut over høsten, altså den synker mellom hver uke frem mot vinteren. Ved å se på standardavvikene i

figuren, er standardavviket for punkt én det største, og dette sees i figuren som viser målingsdatoene. Standardavviket er betraktelig mindre i punkt to, men det øker nedstrøms i de neste punktene. Som beskrevet i teorien, er redoks en av faktorene som påvirkes av døgnvariasjoner, men også sesongvariasjoner. Det blir for eksempel kaldere, noe som fører til at det blir mer frost i bakken, so der igjen hindrer at det ikke renner like mye jordvann ut i bekken [31].

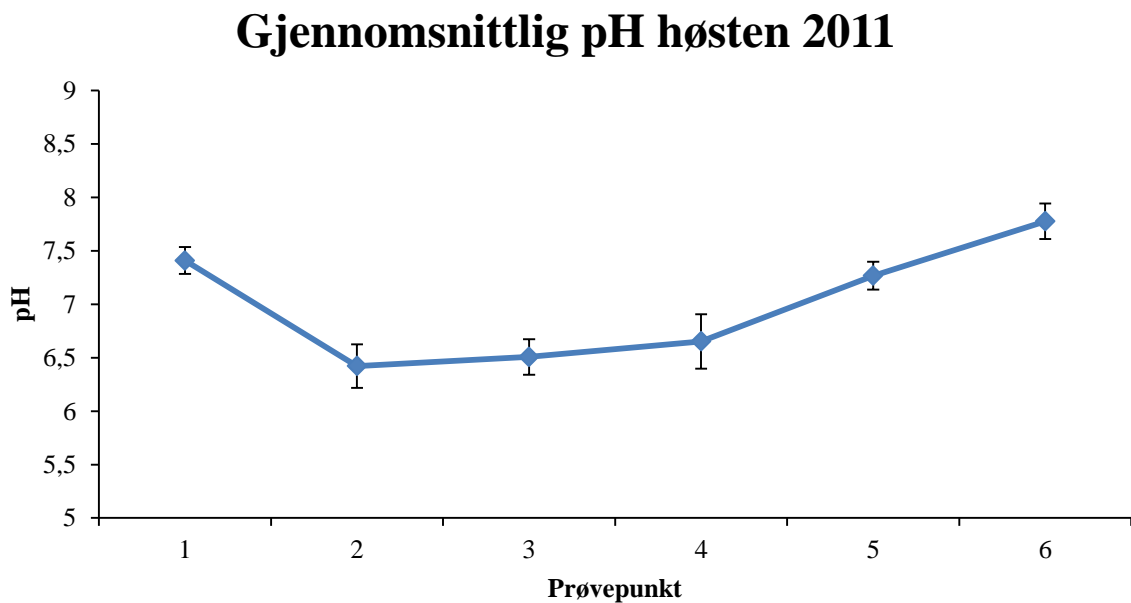
Figur 4.2 viser målt redoks for våren 2012. 6. januar er ikke tatt med i denne grafen da det kun er foretatt målinger i punkt én, to og fem. Generelt er verdiene høyere enn de som ble målt høsten 2011. Det er også en annen trend som kommer frem. Alle verdiene starter lavt i punkt én, for å stige i punkt to. T-testen viser at det er en signifikant forskjell mellom disse to punktene. Videre stiger redoks litt i punkt fire, og avtar i de neste punktene. Det er ingen signifikant forskjell mellom punkt fire og fem. Standardavvikene som er i grafen viser også at de har små verdier i de to første punktene, men stiger fra og med punkt tre. Dette har med den store spredningen av målingene som ble gjort denne våren, og som kan sees i figur V.2 i Vedlegg 1. I denne figuren er det tydelig at målingene som ble foretatt 6. januar, kun har en liten stigning mellom punkt én og to på omtrent 5 mV, for så å avta mye i punkt fem. Da har verdien gått fra omtrent 75 mV til 10 mV. Dette følger trenden som er observert ellers for høst og vår. De resterende punktene, etter den bratte stigningen mellom punkt én og to, avtar verdiene i punkt tre. 26. mars avtar ikke like mye som de to andre. I neste punkt, punkt fire, stiger redoks litt igjen, men avtar i punkt fem. 26. mars hadde den største minkingen. Fra punkt fem og seks sank verdien ytterligere, med unntak av 26. mars da den steg, men kun med en liten stigning.

Redoks sier noe om det er en likevekt eller en ikke tilstede i det aktuelle vannet. Det sier altså noe om hvor reduserende eller oksiderende forholdene er. Redoksmålinger har i tidligere studier vist seg å være pålitelig nok for målinger av vann fra syreavrenning [36]. Redoksreaksjoner er langsomme, og forandringer tar tid. Den kan også påvirkes ut ifra dybden det måles i. Høye redoksverdier viser reduserende forhold. Det antas her at det ikke har hatt noe å si da dybden det ble målt i har vært den samme. Redoks sier noe om aktiviteten av biota i bekken [25]. Ved mye oksygen tilstede, kan det være oksiderende forhold. Om forholdene er meget oksiderende, kan metallene komme på en form som er giftig. Det kan se ut til at det er stor aktivitet i punkt én om høsten, mens om våren er det i punkt to. Dette kan

ha med årstiden å gjøre, men også de store nedbørsmengdene som var om våren. Det ser ut til at det er mye høyere aktivitet om våren.

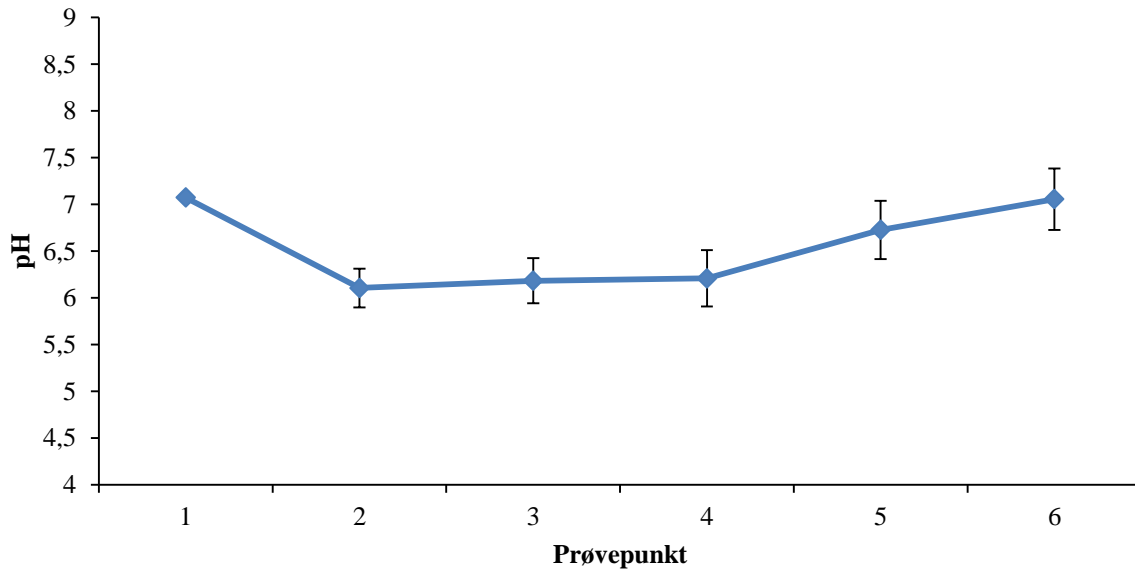
4.1.2 pH

Det ble målt pH i alle punktene for alle prøvetakingsdatoene. Den laveste pH er der det lekker gruvevann ut, i punkt to. Det er relativt likt for høst og vår. For våren var ikke målingene fra 6. januar tatt med i gjennomsnittet.



Figur 4.3. Gjennomsnitt av pH i Raubekken fra høsten 2011, med standardavvik beregnet mellom datoene.

Gjennomsnittlig pH våren 2012



Figur 4.4. Gjennomsnitt av pH i Raubekken fra våren 2012, med unntak av 6.januar. Standardavvikene er beregnet mellom datoene.

I figur 4.3 som viser gjennomsnittlig pH for alle måledatoene høsten 2011, vises det i punkt én at pH er et snev basisk med en gjennomsnittlig pH-verdi på 7,5. Dette er som nevnt i teorien innenfor grensene for vanlige pH-verdier i norske vann. I punkt to sank pH ned til omtrent 6,5, som altså er surt. Dette ga også utslag som en signifikant forskjell i T-testen. pH er i det sure området for punkt tre og fire, før det igjen stiger opp til basisk i punkt fem med en verdi på nesten 7,5. Dette også tilsvarte signifikant forskjell i T-testen. I det siste punktet har det steget til pH like under 8. Standardavvikene viser at det er lite i punkt én. Det er generelt små standardavvik for høstmålingene, men punkt fire har det største standardavviket. For prøvedatoene sine pH-målinger høsten 2011, i figur V.3 i Vedlegg 2, vises det at det er hovedsakelig to datoer som øyeblikkelig skiller seg ut. 15. november har nesten alltid høyere pH-verdi, med unntak i punkt fem og seks. 8. november skiller seg ikke ut så mye i de første tre punktene. Den er for øvrig flat kurve mellom punkt to, tre og fire. Mellom punkt fire og fem går pH fra omtrent 6,5 til 7,5, og i punkt seks er den den høyeste pH-verdien for bekken målt høsten 2011, med pH 8.

For våren 2012 er pH-målingene vist som gjennomsnitt i figur 4.4. 6. januar er ikke tatt med i gjennomsnittet i denne figuren. Generelt er pH for våren 2012 en halv pH-enhet lavere i alle

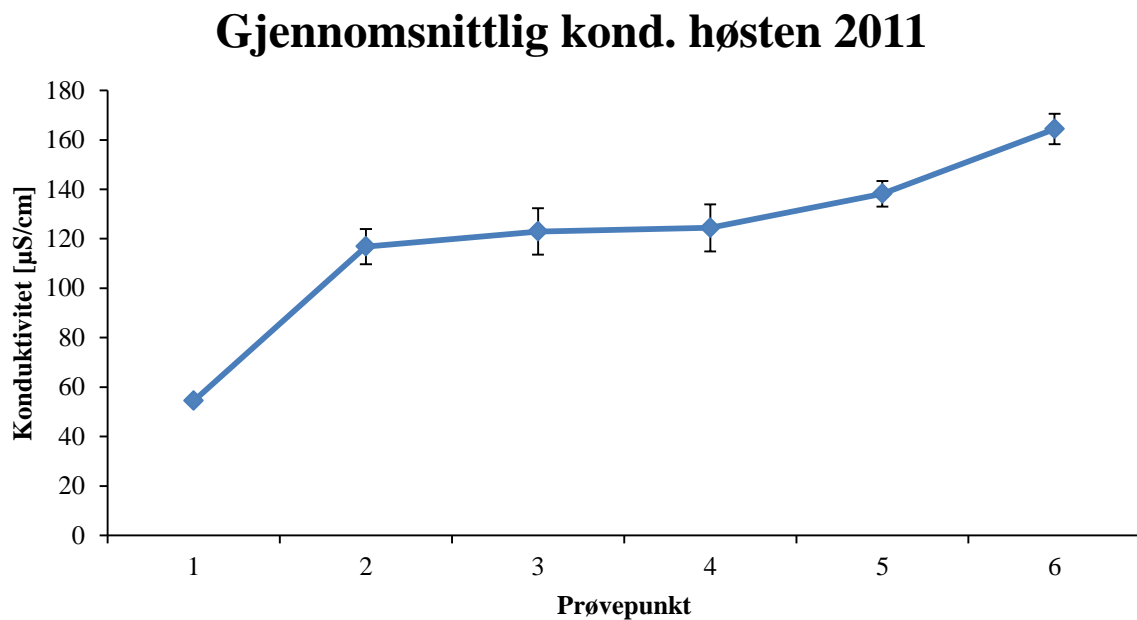
punktene sammenliknet med høsten 2011. Grafene er relativt like med de samme stigningene og senkningene i kurven. T-test mellom punkt én og to viser en signifikant forskjell, men mellom punkt fire og fem var det ikke en slik forskjell. Dette skiller seg ut sammenliknet med høsten. Det var helt andre forhold i bekken om våren med den høye vannføringen som følge av nedbør og nedsmeltinger. Videre var standardavviket meget lite i punkt én. Nedstrøms fra punkt to stiger standardavviket jevnt. I figur V.4 i Vedlegg 2 er det målte pH-verdier for våren 2012. Her skiller 26. mars seg da den i punkt fire har en pH i underkant av 6, for så i punkt fem steg til overkant av 7. Denne stigningen kan ha noe med den store nedbørsmengden som kom 23. mars.

Som beskrevet i teorien om syreavrenning, renner det vann fra gruen som er mettet med metaller. Pyritt som er oksidert med vann og luft tilstede, generer H^+ . Likning 2.1 nevnt i teorien viser at det er mye H^+ ved pyrittoksidasjon. Svovelsyre kan også ha blitt dannet i disse punktene, som er en sterk syre. Det er også typisk at ved store syreavrenninger er det høye metallkonsentrasjoner. Dette vises senere i figurene 4.11-4.22, der det går igjen for alle grafene for kobber, jern og sink at de høyeste metallkonsentrasjonene er i punkt to, deretter i punkt tre og fire [3, 8, 13].

Det er beskrevet i teorien at en av effektene ved økning av pH vil føre til at de metallholdige oksyhydroksidene og oksyhydroksidsulfatmineralene vil bli felt ut. Som en konsekvens vil løste metaller fjernes. Ved dannelse av sekundære mineraler, kan disse ved enkelte pH-verdier bufre. Sammenlikning av pH med metallkonsentrasjonene viser at dette kan være tilfellet, altså at metallene felles ut [3].

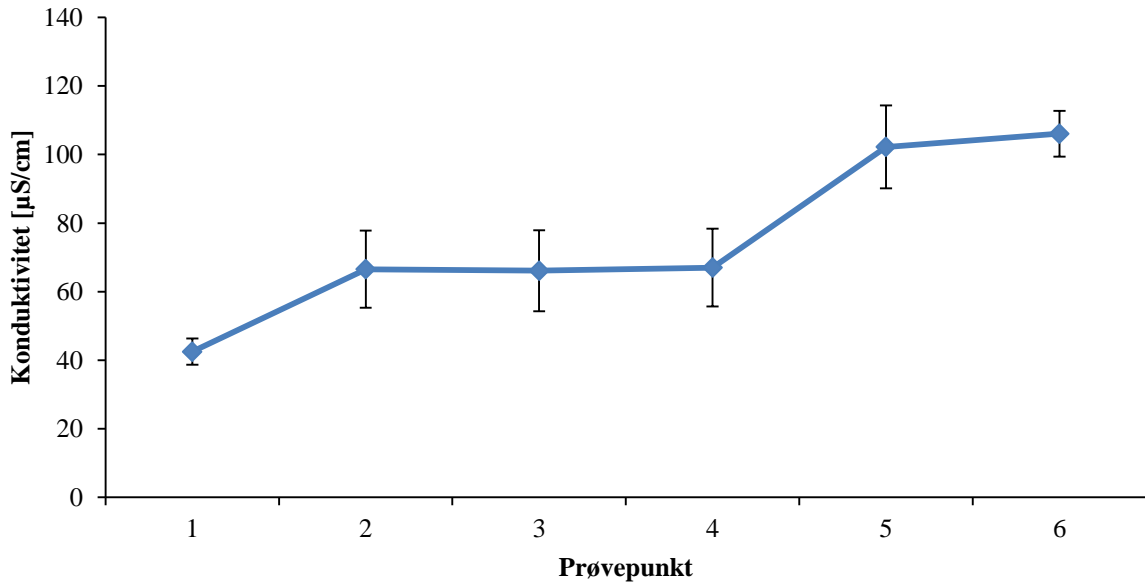
4.1.3 Konduktivitet

Det ble målt konduktivitet for alle punktene for alle prøvetakingsdatoer. Konduktiviteten sier noe om de ledende egenskapene Raubekken har, som vil si hvor mye materiale det er tilstede som kan frakte ladning. For våren var ikke målingene fra 6. januar tatt med i gjennomsnittet.



Figur 4.5. Gjennomsnitt av konduktivitet i Raubekken fra høsten 2011, med standardavvik beregnet mellom datoene.

Gjennomsnittlig kond. våren 2012



Figur 4.6. Gjennomsnitt av konduktivitet i Raubekken fra våren 2012, med unntak av 6.januar. Standardavvikene er beregnet mellom datoene.

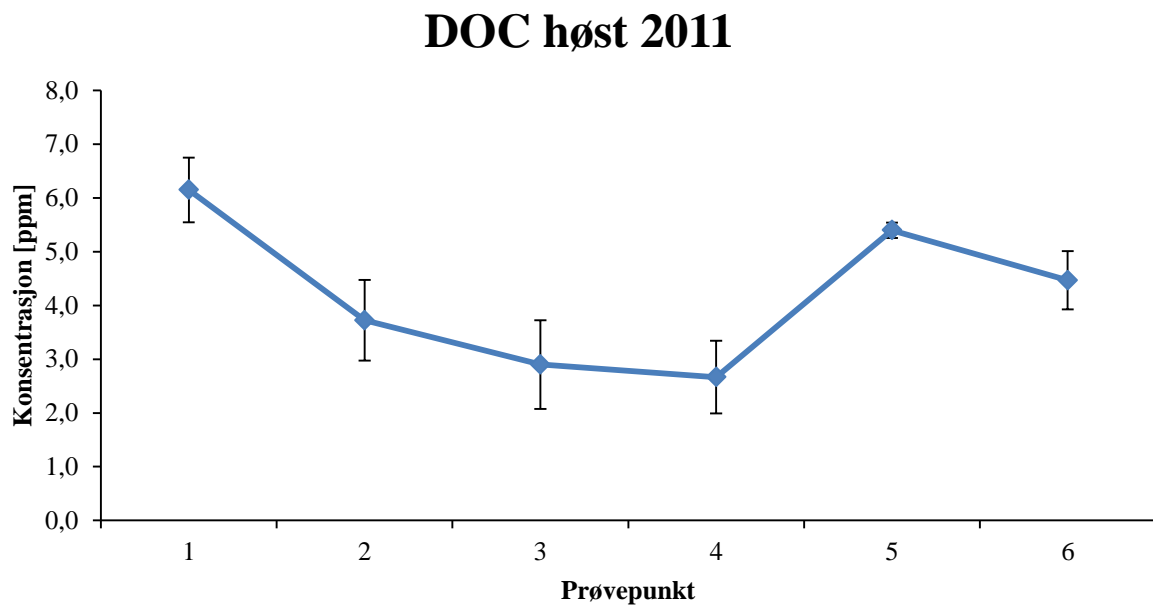
Av figur 4.5 som viser den gjennomsnittlige konduktiviteten til Raubekken høsten 2011, sees det at i punkt én begynner verdien lavt med omtrent $55 \mu\text{S}/\text{cm}$, for så å stige kraftig i punkt to til en verdi på omtrent $120 \mu\text{S}/\text{cm}$. Forskjellen mellom disse punktene er signifikant forskjellige i følge T-test. Videre holder denne verdien seg stabilt gjennom punkt tre og fire, for så å ha en liten stigning frem til punkt fem. Dette også gir utslag som en signifikant forskjell. Den stiger enda mer mellom punkt fem og seks, der den i punkt seks er omtrent $160 \mu\text{S}/\text{cm}$. Standardavviket i punkt én er meget liten, men blir større i punktene to, tre og fire. Den blir mindre i de to siste punktene. Av figur V.5 i Vedlegg 3 sine grafer for den målte konduktiviteten for hver prøvedato, skiller 25. oktober 2011 seg, da den her hadde mellom punkt fire og fem den bratteste stigningen, men det var også for denne datoen som hadde minst stigning mellom punkt fem og seks. For denne datoen viser grafene for jern at det var generelt litt høyere konsentrasjoner av jern her sammenliknet med de andre datoene. Dette gjaldt for øvrig kun jern.

Figur 4.6 viser gjennomsnittet at alle målingene som har blitt gjort våren 2012. Det ble ikke målt konduktivitet 6. januar. Grafen likner på grafen som var for høsten, men det er ikke like stor forskjell på stigningen mellom punkt én og to. Likevel er det en signifikant forskjell ifølge T-testen. T-testen er tatt for tre verdier, så om det hadde vært flere datoer å ha med, kan det ha gitt et sannere bilde. Standardavviket er lite i punkt én, men stor i punktene to, tre, fire og fem. Det er også en signifikant forskjell mellom punkt fire og fem. Våren ser ut til å ha generelt mindre konduktivitet enn for høsten. I punkt én for vår og høst var det omtrent lik verdi, men stigningen i punkt to var ikke like store. Videre viser figur V.6 i Vedlegg 3 konduktivetsmålinger for alle datoene fra våren 2012. I punkt én er det relativt samlet. Dette gjenspeiles fra standardavviket som vises i grafen med gjennomsnittsverdiene. 26. mars har høyere konduktivitet enn de andre datoene fra punkt fire til fem. Videre fra punkt fire til fem var det minst stigning for denne datoen. For 26. mars mellom punkt fem og seks steg konduktiviteten mens de andre fremdeles hadde en flat kurve. Verdiene for alle prøvedatoene jevnet seg altså ut i punkt seks.

Å bruke konduktivitet har tidligere vært vist at det kan være vanskelig å benytte ved bestemmelse av parametere i vann. Variasjoner av løst materiale påvirker konduktiviteten, der konduktiviteten også er temperaturavhengig [47]. Som nevnt i teorien, korrigerer måleinstrumentet for temperaturen. Konduktivitet kan benyttes til å gi en indikasjon på hvor mye det er av totalt oppløst materiale, siden konduktiviteten er avhengig av at det er ionespecier tilstede i løsningen. Det kan også benyttes til å måle fortynningen som forekommer ved høy vannføring. Det må være gode forhold i vannet som måles. Konduktivetsmåling for Raubekken indikerer altså at det er mye løst materiale fra og med punkt to. Det er tydelig med den store stigningen at det er mest materiale som kom i punkt to, for mellom punkt to til seks steg det mindre enn det det gjorde mellom punkt én og to [33]. Det kan tenkes at sink bidrar til ledningsevnen i de siste punktene da sink fremdeles ikke er felt ut i like stor grad som de andre to metallene. Det må også tas i betraktning at det befinner seg anioner som også kan bidra til ledningsevnen. Ledningsevne er sammensatt og er som følge av flere faktorer.

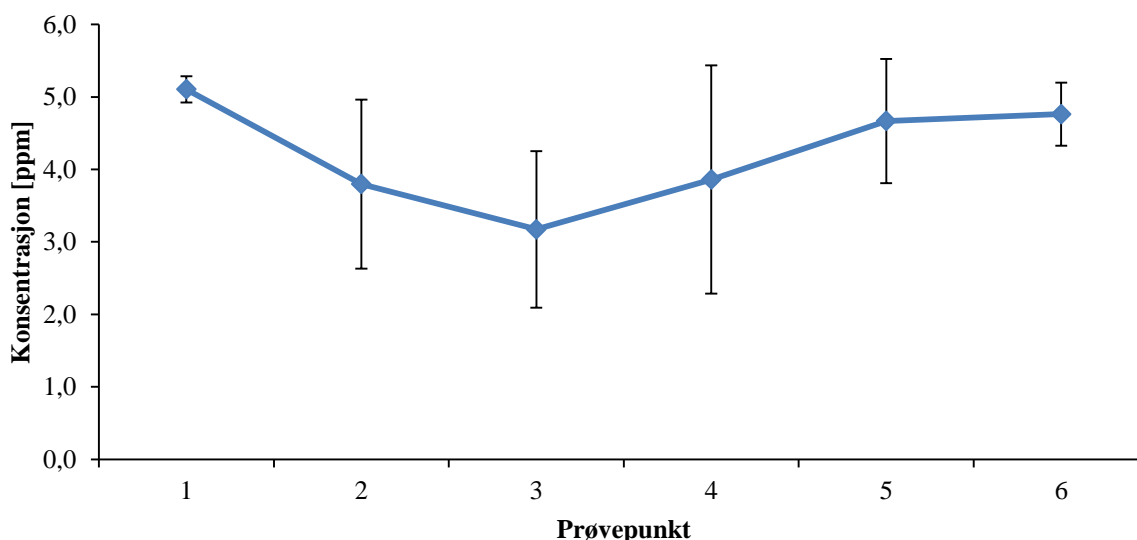
4.1.4 Oppløst organisk karbon

Det ble ikke målt DOC for alle datoer. Prøver for DOC er tatt 18. oktober, 1. -8.-og 15. november om høsten, mens det for våren er tatt for 22. -26.-og 27. mars. Figur 4.7 og 4.8 er gjennomsnitt for disse datoene.



Figur 4.7. Gjennomsnitt av analysert DOC i Raubekken for høsten 2011, med standardavvik beregnet mellom datoene.

DOC vår 2012



Figur 4.8. Gjennomsnitt av analysert DOC i Raubekken for våren 2012, med unntak av 6.januar. Standardavvikene er beregnet mellom datoene.

Av figur 4.7 som viser gjennomsnittet av prøvedatoene for høsten 2011, vises det at i punkt én begynner mengden DOC på 6 ppm, og synker i punkt to til en verdi like under 4 ppm. Dette er ifølge T-testen en signifikant forskjell. Videre synker DOC-konsentrasjonen frem til punkt fire. Mellom punkt fire og fem stiger det mye, med en signifikant forskjell, og synker videre litt mellom punkt fem og seks. Det var for alle punktene unntatt for punkt fem middels store standardavvik. Av figur V.7 i Vedlegg 4 er det tydelig at det er en stor spredning i punktene to, tre og fire. Det er også her 8. november skiller seg kanskje mest ut med den største stigningen av målt DOC mellom punkt fire og fem.

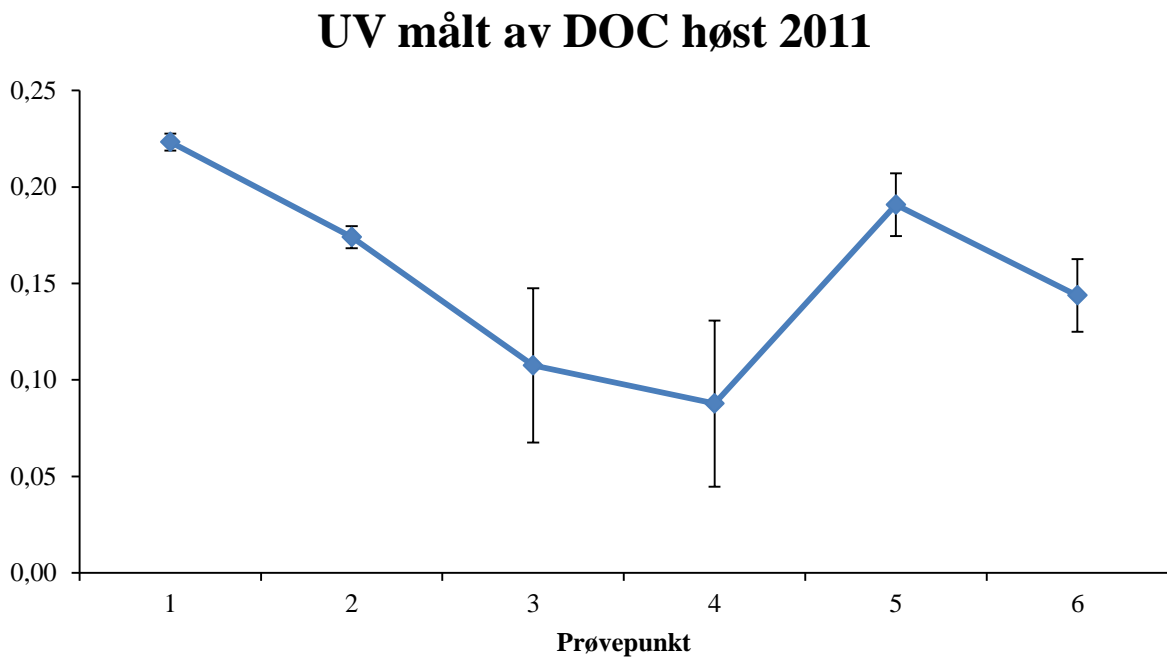
Videre i figur 4.8, den gjennomsnittlige grafen for prøvedatoene for våren 2012, begynner det i punkt én med en lavere DOC verdi enn det var for høsten, med omtrent 5 ppm. Den synker heller ikke noe merkverdig i punkt to, men til gjengjeld har verdien i punkt to den samme som den hadde for høsten. Det gir utslag som ikke signifikant forskjell i T-test. Grafen synker videre enda litt mer i punkt tre, men denne verdien er litt høyere enn den var for høsten. Fra og med her avviker grafen betraktelig fra høstgrafene ved at det i punkt fire har steget mye, hvor stigningen er jevnt opp til punkt fem, hvor den er under 5 ppm. T-test viser at det ikke er noen signifikant forskjell mellom punkt fire og fem. Den øker videre litt mellom punkt fem og seks. I figur V.8 som viser alle datoene for vår, var det for 22. mars var det høyest DOC verdi

i punkt fire. Standardavvikene er for øvrig meget store for våren 2012. Dette gjelder for øvrig ikke for punkt én. Siden det er så store standardavvik, er det usikkerhet i hvor representativt disse målingene kan være.

Det er mye vegetasjon rundt disse punktene, men i ulik grad. Det ser ut til at DOC er høyest der det ikke er mye metall tilstede. Det er nevnt i teorien fra en studie at når det er nærvær av mye organisk materiale, bindes mye av spesielt kobber [27]. Noe som også observeres, er at selv om det er en anelse forskjell i trendene mellom høst og vår, er det mest i punkt én det er størst forskjell mellom høst og vår. Høsten 2011 lå DOC i punkt én på omtrent 6 ppm, mens for våren 2012 omtrent 5 ppm. For våren 2012 er det en relativt stor spredning mellom hver av prøvetakingsdatoene. Dette kan sees i figur V.8 i Vedlegg 4. Det er 22. mars som skiller seg mest ut, mens de to andre datoene har verdier som likner mer hverandre. Det har som regel vært prøvedato 26. mars som har skilt seg mest ut. Det var for øvrig også store nedbørsmengder 21. mars. Se tabell V.5 i Vedlegg 11 for nedbør i perioden. Dette kan ha gitt utslag av at det er 22. mars som skiller seg mest ut, mens de to siste ligner mer hverandre. Det var mellom prøvetakingsdatoene 22. -og 26. mars store mengder nedbør 23. mars, og dette kan ha ført til at DOC for 26 og 27 ble mer like.

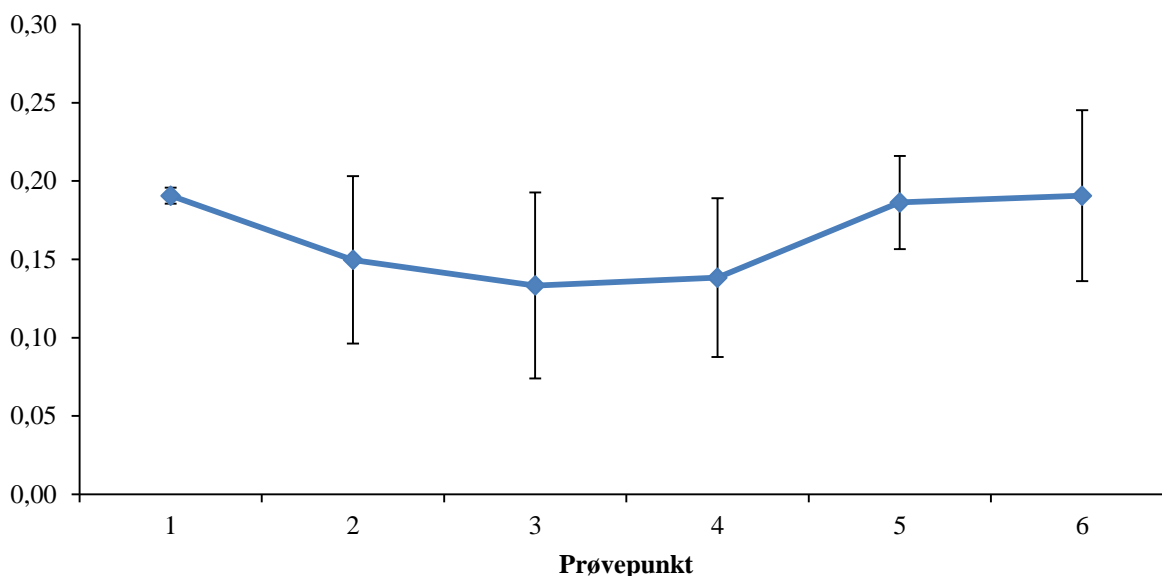
4.1.5 UV

UV er målt fra de samme prøvene som ble analysert for DOC. Ved 254 nm er det hensiktsmessig å se om det er aromatiske karbonforbindelser og jern.



Figur 4.9. Gjennomsnitt av UV i Raubekken for høsten 2011, med standardavvik beregnet mellom datoene.

UV målt av DOC vår 2012



Figur 4.10. Gjennomsnitt av UV i Raubekken for våren 2012, med unntak av 6.januar. Standardavvikene er beregnet mellom datoene.

Fra figur 4.9 som viser gjennomsnittet for prøvedatoene for høsten 2011, er UV høy i punkt én, hvor den videre synker jevnt helt frem til punkt fire. Mellom punkt én og to er det en signifikant forskjell. Senkningen mellom punkt tre og fire er for øvrig ikke like stor. UV øker plutselig kraftig mellom punkt fire og fem, som gir utslag som en signifikant forskjell i T-test, før den igjen avtar mellom punkt fem og seks. Standardavvikene er små i punkt én og to, men relativt store i punkt tre og fire, før det blir middels i punkt fem og seks.

Videre viser figur 4.10 den gjennomsnittlige verdien for måledatoene for våren 2012. I punkt én starter UV høyt, men likevel er den litt lavere enn det den var for høsten 2011 med en differanse på omtrent 4. Fra punkt én til to synker den, men i en mindre grad enn det den gjorde for høsten. Forskjellen er ikke signifikant ifølge T-testen. Videre er det liten forskjell mellom punktene to, tre og fire, før det stiger i punkt fem og da opp til nesten samme nivå som i punkt én. Denne forskjellen er heller ikke signifikant. Det er også en liten stigning mellom punkt fem og seks. Standardavvikene er liten i det første punktet, men store i resten.

I Vedlegg 5, i figurene V.9 og V.10 er det grafer for henholdsvis alle prøvedatoene for disse parametre for høst og vår. Disse to har nesten helt like trender som figurene V.7 og V.8 i Vedlegg 4 som viser alle datoene for DOC. Altså UV tatt av DOC prøvene viser omtrent de samme trendene som DOC ved å sammenlikne kurvene. Det som går igjen for både DOC og UV, er at det er litt forskjell i trendene mellom høst og vår. Tidligere studier har også påvist at instrumentet her benyttet til måling av DOC stemmer godt overens med UV-målinger [48]. Både for UV og DOC, likner ikke høst og vår på hverandre. Som beskrevet i teorien, absorberer UV i området 254 nm aromatiske karbonforbindelser, jern og nitratforbindelser. Det er for høsten høyest UV i punkt én og fem, og for våren i punkt én, fem og seks. Dette kan indikere at det er mye aromatiske karbonforbindelser tilstede. Det er nevnt at ved meget høye jernkonsentrasjoner, vil dette interferere målingene. Det er beskrevet flere feilkilder i teorien i sammenheng med UV-målinger [34]. Det antas likevel at det ikke kan ha vært store avvik, annet enn mulig som følge av den høye jernkonsentrasjonen da disse målingene stemmer med DOC. Det er for øvrig vist at det er store standardavvik. Det kan være som følge av de varierende forholdene som kan oppstå i Raubekken. Det kan også tenkes at under selve analysen at kyvettene har blitt skitne med merker på utsiden av glassene.

4.1.6 Turbiditet og konduktivitet vår 2012

Det ble 04.2013 målt turbiditet og konduktivitet. I tabell 4.2 ligger resultatene av disse målingene, samt beskrivelser av området rundt målepunktene, samt beskrivelse av vannet.

Tabell 4.2. Tabellen viser målingene tatt 29.04.2013 der det ble målt turbiditet og konduktivitet. Avstanden beskrevet under prøvepunkt er avstanden mellom hvert av prøvepunktene.

Prøvepunkt	Turbiditet [ntu]	Konduktivitet [μS/cm]	Beskrivelse av vannet og området langs Raubekken.
Punkt 3	2,59	100,0	Ligger nedstrøms etter en bru. Preget av mye stein og lite vegetasjon. Synlige jernfelling i bunn og langs siden , med uklart vann
25 meter nedstrøms punkt 3	2,59	99,4	Mye vegetasjon, uklart vann og synlige jernfelling
35 meter nedstrøms punktet over	2,45	99,6	Store tydelige mørkerøde jernfelling i bunn og langs vannkanten, uklart vann
50 meter nedstrøms punktet over, like før et stort dreneringsrør	2,56	99,8	Jernfelling i bunn, uklart vann
Ca 3 meter fra punktet over. Vann fra dreneringsrøret	1,05	76,8	Klart vann fra røret
7 meter fra	3,31	99,4	Det et fall i bekken

dreneringsrør			med mye omrøringer av vannmassene like etter dette punktet. Uklart vann og jernfelling langs kantene og bunn
15 meter oppstrøms fra prøvepunkt 4.	11,55	99,6	Meget mørkt vann med rødlig farge. Jernfelling i bunn og langs kantene
Punkt 4, men på andre siden av bekken enn vanlig prøvetaking	NA	99,5	Jernfelling langs kantene og bunn.
Prøvepunkt 4	3,77	99,9	Jernfelling langs kantene og bunn. Ligger mellom to små dreneringsrør
20 meter nedstrøms fra punkt 4	3,73	100,4	Vegetasjon og jernfelling i bunn og langs kantene
1/3 av avstanden mellom punkt 4 og 5	9,90	433,0	Synlige lyse jernfelling og mye vegetasjon
2/3 av avstanden mellom punkt 4 og 5	2,06	94,6	Klart vann med lite jernfelling

Det har blitt observert i figurene som viser grafer for pH, konduktivitet og metallinnhold og liknende i kapitlene 4.1.2 og 4.1.3 at det skjer noe hovedsakelig mellom punkt én og to, og mellom punkt fire og fem. Det var interessant å kunne kartlegge hva som kan skje. Det ble derfor foretatt en ny måling der det ble målt konduktivitet, som sier noe om hvor mye oppløst stoff det er i bekken, og turbiditet, som sier noe om det partikulære materialet tilstede. Turbiditet er en vanlig parameter å bruke til slike målinger, men det har ikke blitt målt tidligere i denne oppgaven da det ikke var tilgang på et slikt måleinstrument. Målingene er oppgitt i tabell 4.2. Konduktiviteten holder seg jevnt nedstrøms Raubekken, men det viser seg at dreneringsvann som renner ut har en lavere konduktivitet. Turbiditeten holder seg også relativt lavt og konstant, som tyder på at det er lite partikulært materiale. Det observeres likevel mye utfelt jern i bunn og langs kantene. Omtrent tretti meter før punkt fire, økte turbiditeten litt, som kan være en indikasjon på at det er felling i vannet. Femten meter før punkt fire har turbiditeten steget fra verdier rundt 2,5-3 ntu til 11,55 ntu. Det var her vannet var meget mørkt. Det indikerer at her er et punkt med mye utfellinger. Det er i dette området langs bekken at det har vært flere tydelige senkninger i terrenget, slik at det er mye bevegelse og omrøringer i vannet. I punkt fire på andre siden av bekken er der tidligere vanlige prøvetakinger har vært utført. Konduktiviteten er den samme som tidligere, med en verdi på omtrent 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. I det vanlige punkt fire er turbiditeten fremdeles litt høyere med 3,77 ntu. Det er altså fremdeles utfellinger. Videre ble det målt tjue meter nedstrøms for punkt fire. Konduktiviteten har ikke forandret seg, men turbiditeten har sunket til 3,73 ntu. Etter en tredjedel av strekningen mellom punkt fire og fem hadde konduktiviteten plutselig steget til 433 $\mu\text{S}/\text{cm}$, og turbiditeten til 9,90 ntu. Vannet var relativt klart med lite felling langs kantene og i bunn, men vannet var mørkt og gråblakket. Dette er en indikasjon på at det har felt ut mye jern, men at det her fraktes videre nedstrøms. I det siste punktet som ble målt denne dagen, to tredjedeler av strekningen mellom punkt fire og fem, gikk konduktiviteten til omtrent 95 $\mu\text{S}/\text{cm}$, og turbiditeten til 2,06 ntu. Dette var den laveste funnet verdien av turbiditet, som tilsvarer det punktet med minst partikulært materiale tilstede. Vannet var i dette punktet helt klart, og det var ingen nevneverdige felling som kunne observeres.

Det skal nevnes at turbiditet er kun brukt som en indikasjon på hvor mye partikulært materiale det er i vannet. Turbiditet er en dårlig indikator til å kunne fastslå at et vann er fritt for partikulært materiale når det er forurensninger ved konsentrasjoner nede i ppb [30]. Det kan

med disse målingene bekrefte tidligere observasjoner fra prøver tatt at det er felling som skjer. Det vises at det feller ut allerede fra punkt tre (og tidligere), men at det er spesielt nær punkt fire og mellom fire og fem. Det felles ut ved flere lokalisasjoner langs bekken. Det kan sees på grafene at det er et stort fall av metallkonsentrasjonene mellom punkt fire og fem. Denne strekningen er lang, og det kan tenkes at det er flere områder som ikke ble påvist med denne målingen, men som det felles ut mye materiale. Generelt har fellingene som ble observert vært alt fra mørke røde, til gul og oransje. Dette er fra jern som har blitt oksidert og dannet jernfelling [49].

4.2 Metaller

I figurene under er resultater for alle prøvetakingsdatoer. Det er konsentrasjoner funnet av metallene jern, kobber og sink, der det er delt inn i vår og høst, og fra filtrerte og ufiltrerte vannprøver. Alle prøvene er analysert med HR-ICP-MS.

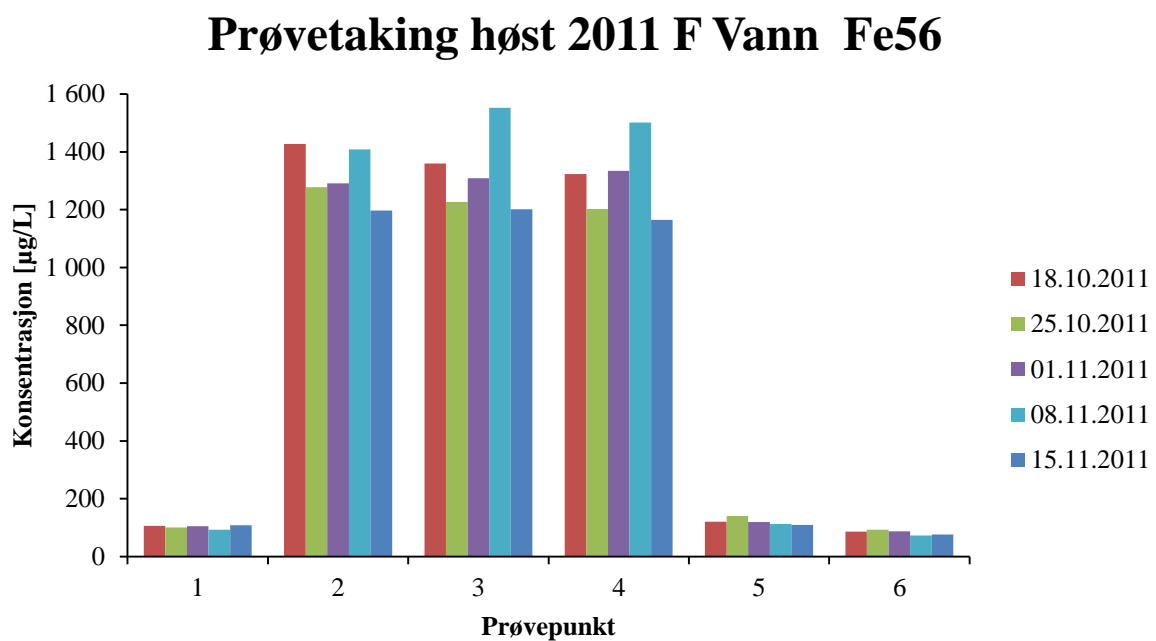
Prøvetakingen har vært forsøkt å bli utført slik at det har blitt minst mulig kontaminering. Det er beskrevet i teorien om hvordan kontaminering kan best mulig unngås. Prøvene ble først tatt med en plastflaske der alle prøver til HR-ICP-MS og DOC ble tatt fra. Årsaken til at vannprøvene samles på denne måten er for å hindre variasjoner fra øyeblikket. Raubekken er en aktiv bekk med en strømningshastighet på omtrent 0,8 m/s. Prøvetaking på denne måten utelukker variasjon som kan oppstå underveis. Prøvetaking har blitt tatt til samme tidspunkt på dagen for hver prøvetakingsdato. Det har vært forskjellige forhold i Raubekken også på høsten. Om høsten har det gradvis blitt kaldere, med mer forråtnelse, forskjellig lysforhold og liknende. Dette kan ha gitt utslag i målingene. Strømningshastigheten har kun blitt målt en gang, og denne datoen var utenom prøvetaking. Strømningshastigheten påvirker frakten av materiale eller om det avsettes. Søppel og avløpsvann påvirker også, og det er flere punkter i Raubekken mellom prøvepunktene det renner ut dreneringsvann. Dette kan være med på å gi et usant bilde [30].

De filtrerte og ufiltrerte vannprøvene skulle bli analysert på HR-ICP-MS. Som beskrevet tidligere, ble prøvene oppbevart i kjøleskap frem til analysen skulle foregå. De ble oppbevart i kjøleskap på grunn av at prøvetakingen skulle foregå over tid. Analysene ble hovedsakelig kjørt i to omganger, men det var problemer med prøveinntaket til HR-ICP-MS ved at det ble

tatt opp for lite prøvemengde inn til instrumentet. Videre ved å se på det relative standardavviket, skilte fire prøver seg ut i så stor grad at det ble avgjort at de skulle bli reanalysert. De øvrige prøvene som også ble analysert i denne omgangen ansees som gyldige da disse ikke hadde nevneverdige relative standardavvik. Det har altså vært tre omganger med analyse på HR-ICP-MS. I tabell V.4 i Vedlegg 10 er en oversikt over gjennomsnittet av de relative standardavvikene som er fra selve HR-ICP-MS. Gjennomsnittene er beregnet per metall med hensyn på om det var en prøve fra DGT, filtrert vannprøve og ufiltrert vannprøve. Det er ikke noen forskjell mellom de relative standardavvikene, og de er relativt små der det minste gjennomsnittet er 1,9 % og det største er 3,1 %. Det er derfor stor sikkerhet i analysen. Det er nevnt i teorien om flere mulige avvik som kan skje ved HR-ICP-MS analyser. Ferskvannsprøver er enkle å kjøre, og fører ofte ikke til effekter som blokkering av spalteåpninger i linsen, isotoper som likner de metallene av interesse og liknende. En effekt som kan skje og som ikke har noe å si for hva som analyseres, er romladningseffekten. Dette er en effekt som går ut over de lette analyttionene. Jern, kobber og sink er ikke av de lette ionene, og vil mulig ikke ha det problemet [40].

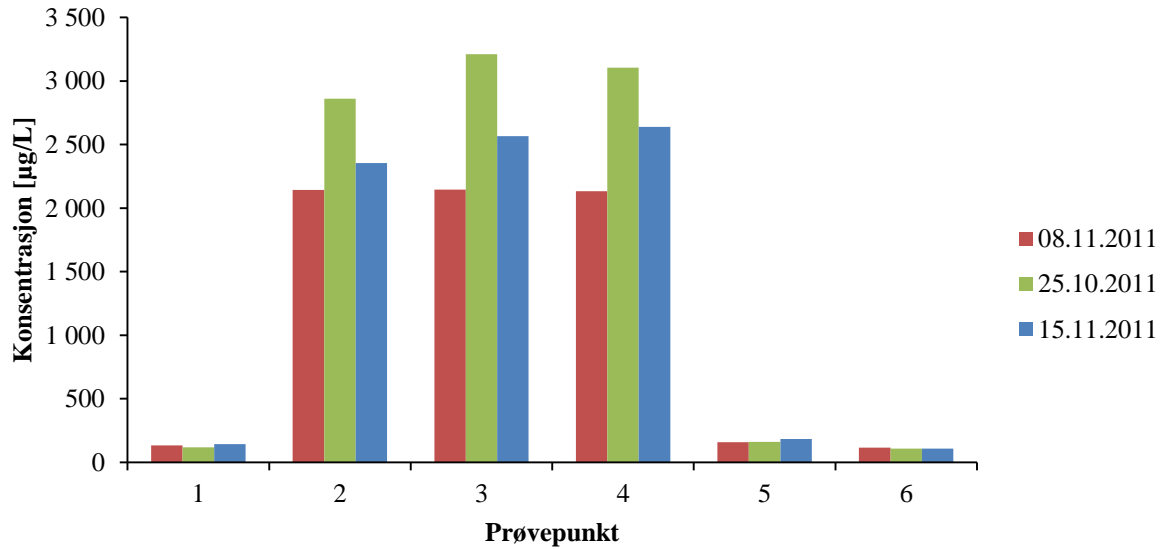
4.2.1 Jern

I figur 4.11 og 4.12 er jernkonsentrasjonene lagt frem fra de filtrerte og ufiltrerte prøvene for høsten 2011. I figur 4.13 og 4.14 er det tilsvarende resultater for våren 2012.



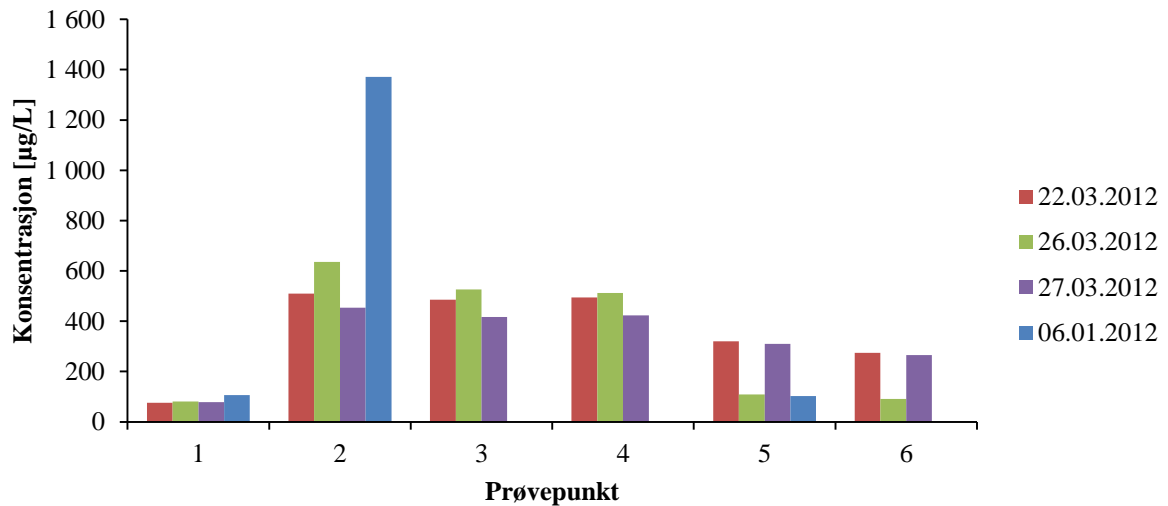
Figur 4.11. Konsentrasjon funnet for jern i Raubekken for høsten 2011 av filtrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS.

Prøvetaking høst 2011 UF Vann Fe56



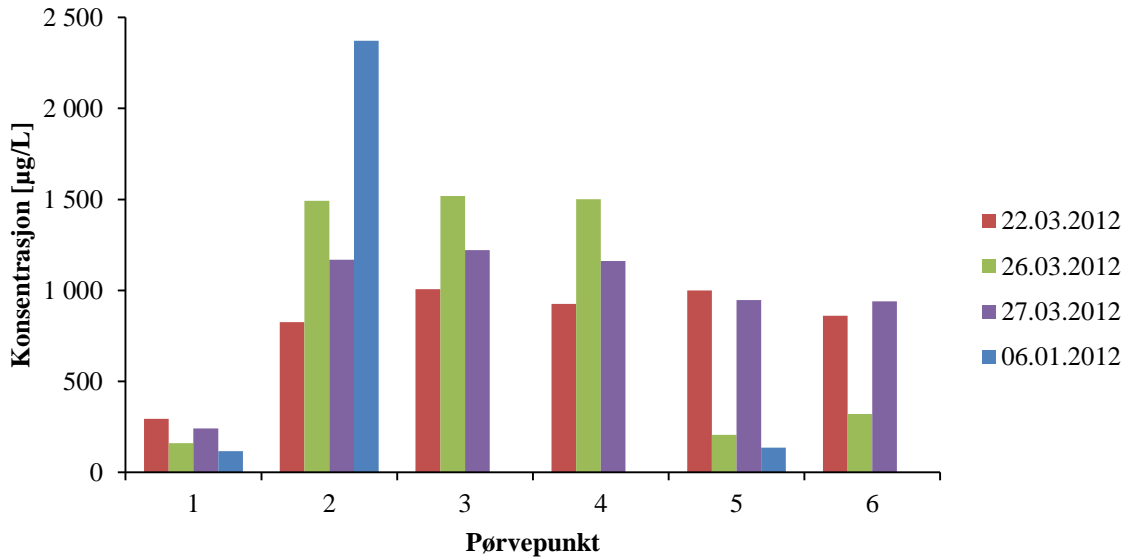
Figur 4.12. Konsentrasjon funnet av jern i Raubekken for høsten 2011 av ufiltrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS.

Prøvetaking vår 2012 F Vann Fe56



Figur 4.13. Konsentrasjon funnet for jern i Raubekken for våren 2012 av filtrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS.

Prøvetaking vår 2012 UF Vann Fe56



Figur 4.14. Konsentrasjon funnet av jern i Raubekken for våren 2012 av ufiltrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS

En trend som observeres for innhold av jern i elva høsten 2011, for filtrerte prøver i figur 4.11, er at det er relativt lite jern i prøvepunkt én, og en tilsvarende liten mengde i prøvepunkt fem og seks. Altså nivået av jerninnhold går tilbake til tilnærmet normale verdier etter punkt fire. I prøvepunkt to, tre og fire er det et stort hopp, altså mye mer jern. En T-test mellom punkt én og to indikerer at det er en signifikant forskjell. Fra og med prøvepunkt to, som ligger der gruvevann lekker ut ser det altså ut til at utlekkingen må være relativt stor, og at det er her hovedbidraget til jern kommer fra. Som beskrevet, i prøvepunkt fem har jernmengden gått drastisk ned til omtrent samme mengde som i prøvepunkt én. T-test mellom punkt fire og fem indikerer en signifikant forskjell. En årsak kan være at jernet har blitt felt ut og avsatt langs elvebredden og i bunnen av bekken. Løsningen av metaller som kommer fra gruvne er en mettet løsning, og som følge av løselighetskonstanten til jern, felles det ut. Det kan være felt ut som følge av et område langs elven med mye omrøring av vannmassene, typisk fall i terrenget, slik at vannet får luft slik at jernet reagerer med luften. Jern felles da ikke ut og forblir på stabil form. Dette beskrives nærmere under oppsummeringen i kapittel 4.2.4.. I figur 4.12 som viser de ufiltrerte prøvene for jern høsten 2011, har grafene helt lik trend som for de filtrerte prøvene, og det er med T-test også signifikant forskjell mellom punkt én og to, og mellom punkt fire og fem. De ufiltrerte prøvene har nesten dobbelt så høye konsentrasjoner som de filtrerte.

Neste klynge var vannprøvene som ble samlet inn våren 2012. Dette vises i figur 4.13 for jern fra de filtrerte prøvene. Det var en egen innsamling 6. januar, men denne er ikke tatt med når det har blitt tatt T-test. Dette fordi januar kun hadde målinger i punkt én, to og fem, og at januar representerte typiske vinterforhold. For målingene fra mars, får både de filtrerte og ufiltrerte er det like trender. Figur 4.14 viser jernkonsentrasjonen av de ufiltrerte vannprøvene. Det er interessant å se at mengden jern funnet, er betraktelig lavere enn det som ble funnet høsten 2011. Det er de samme trendene, men i prøvepunkt fem og seks har ikke jernmengden sunket ned til referansepunktet sitt nivå. Med en T-test for de ufiltrerte prøvene mellom fire og fem, kommer det frem til at det ikke er noen signifikant forskjell. Det er derimot en signifikant forskjell mellom punkt én og to. De filtrerte prøvene viser både for mellom punkt én og to, og fire og fem at det er signifikante forskjeller. Det skal nevnes at i de dagene prøvene ble samlet, var vannstanden høy. Det var typisk nedsmeltingsforhold som det er om våren. I punkt to nådde vannet brygga som befinner seg under bruene. Prøvepunkt seks var totalt oversvømt, da dette er det laveste og siste prøvepunktet. Prøvetakningspunktet ble derfor flyttet, og ble tatt der bekken hadde tatt en snarvei i terrenget. Dette punktet er omtrent ti meter fra det originale punktet, og går over litt vegetasjon og jord. Punktet ble valgt fordi det ble ansett som et forsvarlig punkt med tanke på HMS. Siden det var så ekstreme forhold sammenliknet med høsten, kan dette være årsaken til at det er høyere jerninnhold i de to siste prøvepunktene. Det skal også nevnes at selv om det er høyere jerninnhold enn trenden fra høsten i de to siste prøvepunktene, er det fortsatt totalt sett for alle prøvepunktene funnet mindre jern. For eksempel i punkt tre høsten i området 2500 µg/L, mens for våren omtrent 400µg/L. Dette kan være fordi jern blir ført med videre i elven, og ikke får muligheten til å felles ut/ sette seg med tanke på den høye vannføringen.

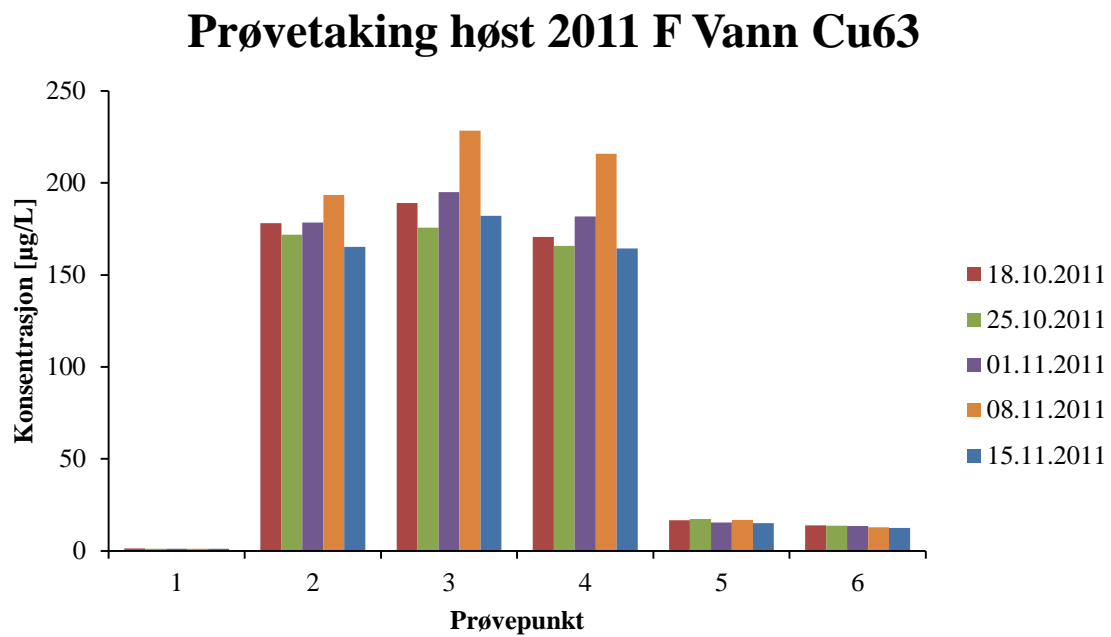
Det er interessant å finne hvilken form jern er på, altså finne ut om jernet er på en tilgjengelig eller utilgjengelig form. Ved å se på de målte redoksverdiene og sammenlikner med jern, er redoks lavere i punkt fem og seks om høsten. Dette gjelder ikke for våren, men våren hadde andre forhold enn for høsten. Høsten er redoks for punkt fem og seks omtrent 25 til 75 mV, mens for våren er den høyere, nemlig 175 til 150 mV. pH målt for tilsvarende periode og punkter viser høyere pH, som her er basisk. Ved å se på redoks-pH-diagrammet i figur 2.14, kan det antas at jern derfor forekomme som to og treverdige.

Konsentrasjonen av jern som er analysert kan, ved å se på figur 2.16 som viser sammen med pH indikere at det forekommer som treverdige jern som er delvis felt ut, delvis i løsning. Videre spesieringsanslag kan gjøres ved å se på figur 2.15 som viser ved hvilken molfraksjon og pH hvilket specie av jern i vannet det kan være. Ved målte pH-verdier, typisk for områdene i punkt én, fem og seks kan det forekomme mest av $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, mens for punkt to, tre og fire kan jern forekomme hovedsakelig som $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Dette kan antas ved å se på figur 2.15. Begge disse speciene overlapper hverandre, slik at det vil ikke være enten eller tilstede, men litt av begge avhengig av pH i det spesifikke området [25]. Det kan også ved hjelp av å se på pH forandringene at dette er en indikasjon på at toverdige jern blir oksidert av oksygen og danner uløselig jern [30].

Jern i vann avhenger som beskrevet av pH, redoks, lysforhold og tilgjengelig løst organisk materiale. Om det er mye løst materiale eller organisk materiale tilstede, kan toverdige jern stabiliseres og bremse opp oksidasjonen. Om treverdige jern er kompleksbundet med organisk materiale, kan det bli fotoreduert av UV, slik at det igjen vil forekomme som toverdige jern. Sistnevnte er typisk avhengig av døgnvariasjon og sesongvariasjon. Nå antas det at det var samme lysforhold i begge prøvetakingsperiodene av høst og vår. Alle prøver har også blitt tatt på samme tidspunkt på dagen. De oksiderte jernpartiklene som er antatt å ha blitt dannet i Raubekken antas å bli fjernet ved frakt i elvevann, og ved at det blir avsatt ned langs breddene og nede på sletter. Oppholdstiden av jernet der avhenger av partikkelstørrelsen og strømningshastigheten. Strømningshastigheten i Raubekken er høy. Det er typisk for vannsystemer med gruveavrenninger og som har lav pH med lite innhold av humus har høye jernkonsentrasjoner [26]. Det kan være tilfellet i Raubekken. Det er for øvrig ikke alltid representativt den mengden jern som blir funnet. Jern kompleksbinder seg til mye, og materiale vil få ulike kolloidestørrelser og så videre. Jernets rolle avhenger også av andre forhold, som nærværet av andre ligander [26].

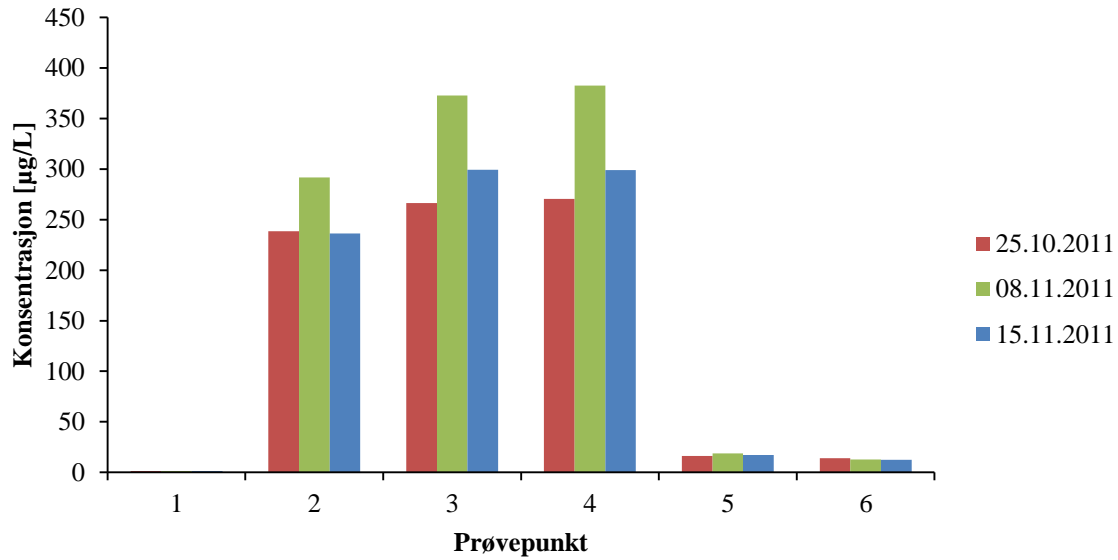
4.2.2 Kobber

I figur 4.15 og 4.16 er kobberkonsentrasjonene lagt frem fra de filtrerte og ufiltrerte prøvene for høsten 2011. I figur 4.17 og 4.18 er det tilsvarende resultater for våren 2012.



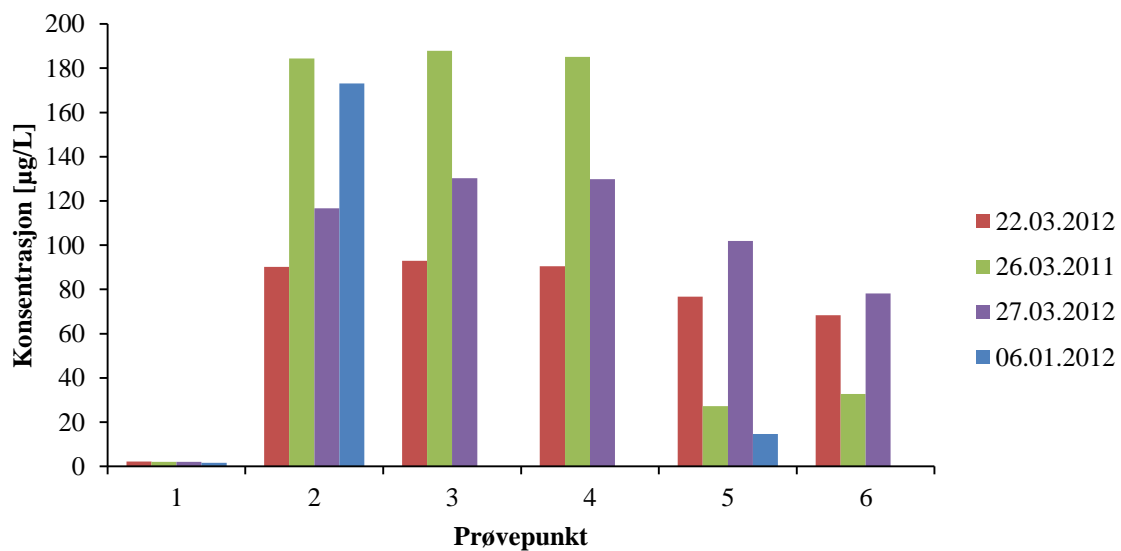
Figur 4.15. Konsentrasjon funnet av kobber i Raubekken for høsten 2011 av filtrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS.

Prøvetaking høst 2011 UF Vann Cu63



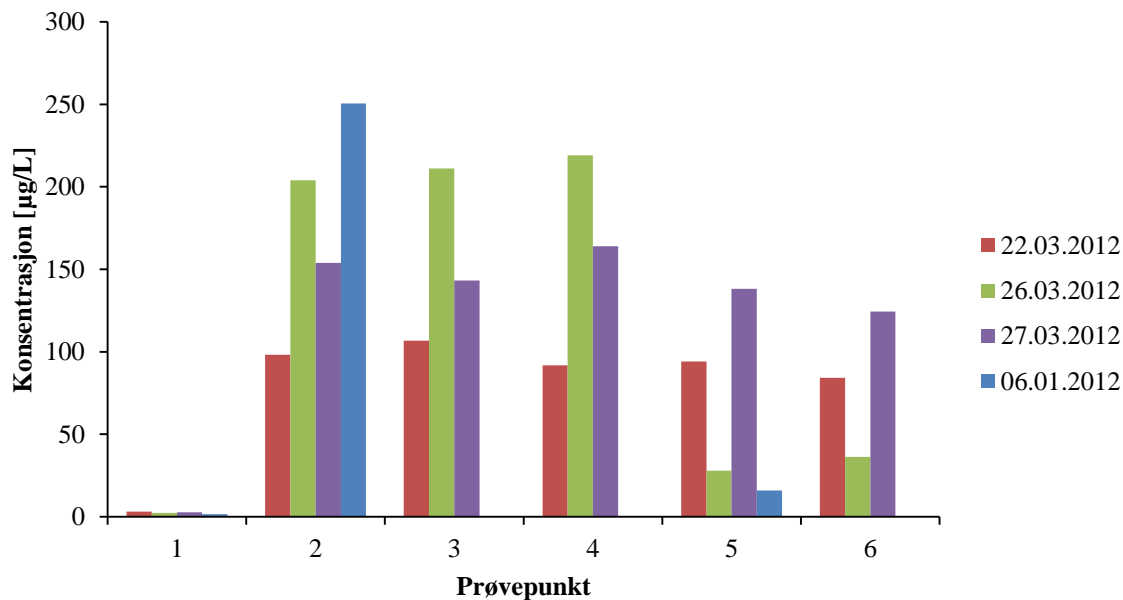
Figur 4.16. Konsentrasjon funnet av kobber i Raubekken for høsten 2011 av ufiltrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS.

Prøvetaking vår 2012 F Vann Cu63



Figur 4.17. Konsentrasjon funnet av kobber i Raubekken for våren 2012 av filtrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS.

Prøvetaking vår 2012 UF Vann Cu63



Figur 4.18. Konsentrasjon funnet av kobber i Raubekken for våren 2012 av ufiltrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS.

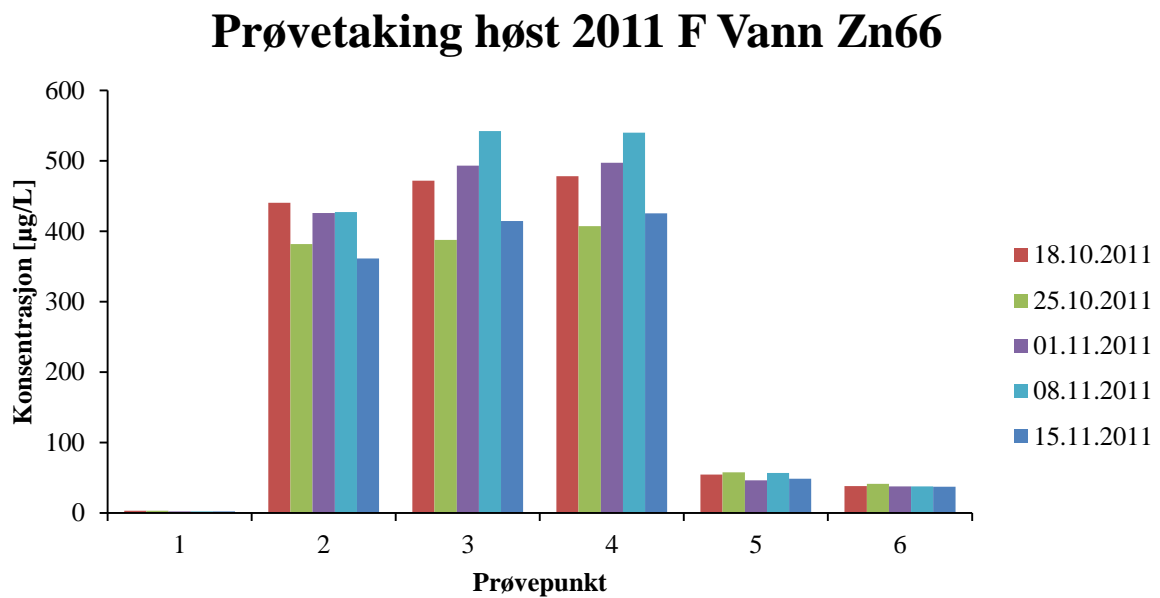
Ved å se på figur 4.15 konsentrasjon av kobber høsten 2011 filtrerte prøver, er det tydelig at det er mindre kobber enn jern. Det er de samme trendene som observeres i jerngrafene. Det er for alle prøvedatoene minst kobber i punkt én, mens det er betydelig høyere konsentrasjoner i punkt to, tre og fire. En T-test viser at det er en signifikant forskjell mellom punkt én og to. Ved punkt fem og seks har kobberkonsentrasjonen sunket til omtrent 20 µg/L. Minkingen av konsentrasjonen fra punkt fire til fem er også en signifikant forskjell. Figur 4.16 viser også konsentrasjonene av kobber, men dette er ufiltrerte vannprøver. Ved sammenlikning med de filtrerte vannprøvene er det likevel de samme trendene med tanke på konsentrasjonen ved de ulike prøvepunktene, men det er høyere konsentrasjoner i punkt to, tre og fire. Samtidig har verdiene sunket ned til samme nivå som det gjorde for de filtrerte vannprøvene. En T-test for de ufiltrerte viser at det er en signifikant forskjell mellom punkt én og to, og for punkt fire og fem.

De filtrerte vannprøvene tatt våren 2012 vises i figur 4.17 Det er en meget lav konsentrasjon av kobber i punkt én for alle prøvetakingsdatoene. Det er også synlig for alle kobberkonsentrasjonene som er vist for våren 2012 sammenliknet med høsten 2011. I punkt to for januar 2012 har konsentrasjonen steget betraktelig mye. Det er ved en T-test en signifikant forskjell mellom punkt én og to, men ikke mellom fire og fem. De resterende datoene for våren 2012 hadde også steget mye i punkt to, men bare halvparten av de førstnevnte datoene. 26. mars hadde fulgt samme trend som tidligere. Videre, i punkt fem og seks sank ikke konsentrasjonen av kobber like betydelig ved datoene 22 –og 27. mars. 23. mars hadde det vært de største nedbørsmengdene med 25,4 mm. Se tabell V.5 i Vedlegg 11 for nedbør i perioden. Det var derfor stor vannførsel i denne perioden. Figur 4.18 viser kobberkonsentrasjonen for de ufiltrerte prøvene våren 2012. Her er det også funnet små konsentrasjoner ved punkt én for alle prøvetakingsdatoene. For 6. januar var det samme trend for de ufiltrerte som filtrerte. Begge grafene for ufiltrerte og filtrerte prøver er relativt like. En T-test viste også her en signifikant forskjell mellom punkt én og to, men ikke for fire og fem.

Som skrevet om i kapittelet om kobber, har det vært vist i studier at eksponering av kobber til laks, at ved mye organisk materiale tilstede og mye DOC sammen med kobber vil føre til at kobberet bindes opp sammen med dette organiske materialet. Det er målt høye DOC verdier i punkt én, fem og seks hovedsakelig, mens det er lave kobberverdier (og verdier av de andre metallene i disse punktene). Det kan da tenkes at det blir bundet opp. Det skal nevnes at mengden kobber som renner ut i Orkla kan ha betydning for laksen og annet biologisk mangfold.

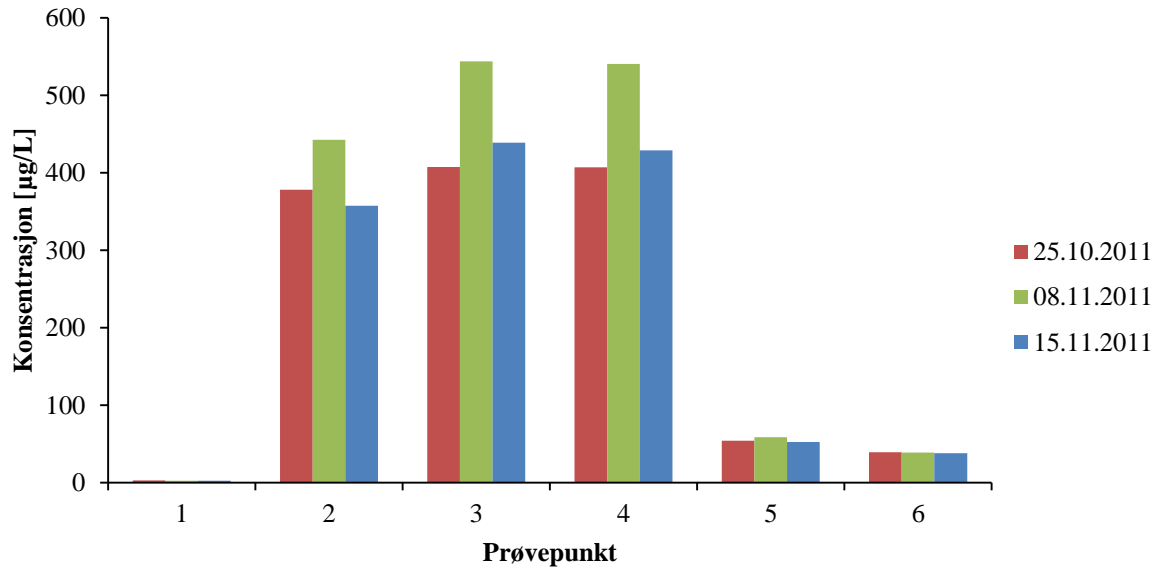
4.2.3 Sink

I figur 4.19 og 4.20 er sinkkonsentrasjonene lagt frem fra de filtrerte og ufiltrerte prøvene for høsten 2011. I figur 4.21 og 4.22 er det tilsvarende resultater for våren 2012.



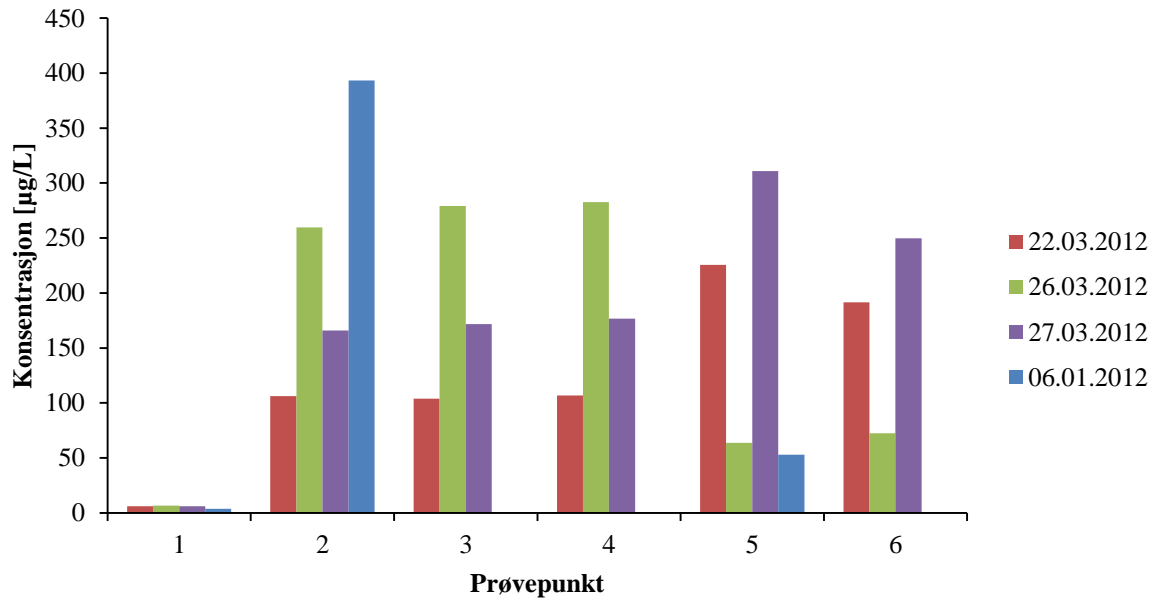
Figur 4.19. Konsentrasjon funnet av sink i Raubekken for høsten 2011 av filtrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS.

Prøvetaking høst 2011 UF Vann Zn66



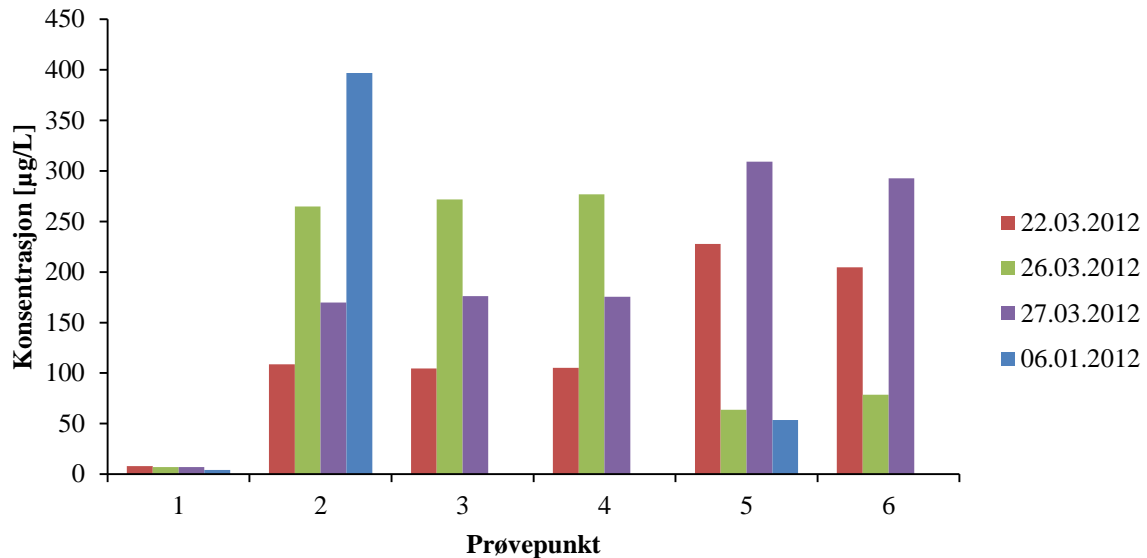
Figur 4.20. Konsentrasjon funnet av sink i Raubekken for høsten 2011 av ufiltrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS.

Prøvetaking vår 2012 F Vann Zn66



Figur 4.21. Konsentrasjon funnet av sink i Raubekken for våren 2012 av filtrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS.

Prøvetaking vår 2012 UF Vann Zn66



Figur 4.22. Konsentrasjon funnet av sink i Raubekken for våren 2012 av ufiltrerte vannprøver ved analyse med HR-ICP-MS.

I figur 4.19 viser konsentrasjonen av sink for de filtrerte vannprøvene for høsten 2011. I punkt én er det en meget lav konsentrasjon av sink for alle datoene. Videre i neste punkt hopper verdien opp til en del høyere konsentrasjon. En T-test indikerer at det er en signifikant forskjell mellom disse punktene. En annerledes trend her sees ved at etter punkt to, så øker sakte konsentrasjonen frem til og med punkt fire. Dette kan sees for alle prøvetakingsdatoene. Konsentrasjonen synker som de andre metallene i punkt fem, som også i en T-test viser at det er en signifikant forskjell, og konsentrasjonen synker enda mer i punkt seks. Det kan sees videre at det er generelt høyere konsentrasjon av sink enn kobber i Raubekken. Figur 4.20 viser ufiltrerte prøver med sink. Det er her som for de filtrerte prøvene en meget lav konsentrasjon i punkt én, men i punkt to steg konsentrasjonen mye. Dette er en signifikant forskjell ifølge T-testen. I punkt tre og fire stiger fremdeles konsentrasjonen, men det gjelder ikke for prøvetakingsdatoen 15. november. Generelt er grafen for de ufiltrerte prøvene relativt

lik den for de filtrerte vannprøvene. Det er også signifikant forskjell mellom punkt fire og fem.

Av prøvene tatt våren 2012, i figur 4.21 for filtrerte vannprøver vises det at det fremdeles er en relativt liten konsentrasjon av sink i punkt én, men denne konsentrasjonen er høyere enn det som ble påvist fra prøvene tatt høsten 2011. 26. mars viser samme trend som tidligere metaller, mens både for 22 -og 27. mars økte konsentrasjonen av sink i punkt fem og seks. For 26. mars var konsentrasjonen av sink høyest i punkt to, tre og fire, med en stigende verdi. I punkt fem og seks var den sunket, men det var en liten økning mellom punkt fem og seks. Det var fremdeles en høyere verdi sammenliknet med de andre datoene. En T-test mellom punkt én og to viser en signifikant, men mellom punkt fire og fem var det ikke det. Det kan også sees i grafen. Videre, i 4.22 som viser konsentrasjonen av sink fra de ufiltrerte vannprøvene, er det fremdeles lite sink i punkt én, men det er mer sammenliknet med de filtrerte vannprøvene. Ellers viser grafen for de ufiltrerte vannprøvene nesten de samme verdiene som for de filtrerte vannprøvene, og med nøyaktig de samme trendene. Det innebærer også at T-testen her sier det er signifikant forskjell mellom punkt én og to, men ikke mellom punkt fire og fem.

4.2.4 Oppsummert metaller

Ved å se på alle figurene som viser metallkonsentrasjonene, altså for jern, kobber og sink, er det tydelig at de har flere felles trender. Av metallene som det har blitt fokusert på, jern, kobber og sink, er det høyest konsentrasjon av jern i Raubekken. Det er forventet da Løkken gravene ligger på forekomst av bergarten pyritt, og pyrittavrenning gir som kjent syreavrenning. Der det foregår forvitring av mineraler ved oksidasjon og oppløsning, som her ved Løkken, er det sammen med syreavrenning også utlekking av metaller [8, 13]. Det er også vanlig at det med pyritt i vann dannes to og treverdige jern, toverdige jernhydroksider, jernoksider og treverdige jernhydrokso. Dette avhenger blant annet av de fysiske parameterne, der redoks er den viktigste [14].

Som forventet i punkt én for alle tre metallene, er det meget konsentrasjonen, mens den steg dramatisk i punkt to. Som nevnt, er dette fordi det er her det hovedsakelig lekker ut gruvevann. Det er rapportert i rapportene til NIVA at det også kommer avrenninger til

Raubekken fra tidligere deponier i området, samt sivevann og liknende [19]. Videre forblir konsentrasjonene meget høye i punkt tre og fire, for så å synke i punkt fem og seks. Dette gjelder hovedsakelig høsten, for målingene fra våren viste det ikke like stor minking av konsentrasjon i disse punktene. Som beskrevet i teorien, er det store nedbørsmengder om høsten, som vil føre til maksimale konsentrasjoner av jern, sink og andre metaller. Dette stemmer med hva som observeres i grafene. Jernforbindelser som jernhydroksosulfater som ble felt ut om sommeren vil om høsten altså løses opp [21].

Det skal påpekes at forholdene på Løkken er kompliserte med tanke på forhold som vannføring, den kjemiske sammensetningen og liknende [10]. Videre kan det sees at sink ikke har sunket i like stor grad som de andre metallene. Sinkforbindelser kan ved syreavrenning bli påvirket til at sink kommer på labil form [50]. Det kan også tankes at når jern felles ut, feller ikke sink i like stor grad og vil ha høyere og kanskje jevnere konsentrasjon nedstrøms. For øvrig skiller ikke sink seg i så stor grad, da den følger trendene som de andre metallene for både høst og vår. Det er nevnt flere ganger at surheten av gruveavrenning øker løseligheten av metall(oksid)fasen, og at det er en av årsakene til høy metallkonsentrasjon ved lave pH-verdier. Pyrittoksidasjon lager som vist i teorien svovelsyre, som er en sterk syre. pH er derfor avhengig av prosessen der pyritt oksideres. Det er tydelig surt i punktene to til fire. Sink er mer løselig ved nøytral pH enn for eksempel jern. Derfor kan sink fraktes i lengre distanser selv om pH øker [51]. Dette stemmer med observasjonene i Raubekken. I Vedlegg 11 er det to figurer, figur V.17 og figur V.18 som henholdsvis viser filtrert og ufiltrerte vannprøver for svovel. Det er store mengder svovel i Raubekken, som er forventet som følge av at pyritt består av svovel og jern, der det er to svovel per jernatom.

I teorien om speciering er det nevnt at bidentate metallionene i vann koordinerer med vann når pH er mellom 6 og 12. Videre er de oftest i pH mellom 6 og 9 koordinert med hydroksid. Dette kan da være gjeldene for jern, kobber og sink. Det er videre beskrevet at blant annet sink og kobber ofte danner stabile karbonatkomplekser. Karbonat vil alltid være tilgjengelige i åpne naturlige systemer. Fellingene som dannes av både jern, sink og kobber vil mest sannsynlig være på den metastabile formen. De vil ikke ha noen gitt krystallstruktur, og kan enten bli mer stabil og undergå en labil form, eller løses opp igjen. Det er mulig at jernet har reagert med blant annet svovelforbindelser. Det er som nevnt dårlige forbindelser [35]. Bindinger av metallioner på overflaten av ligander vil blant annet være pH avhengig. Ved

meget lave pH-verdier vil metallionene konkurrere mot hydrogenioner. Det antas det ikke er stor konkurranse mellom hydrogenionene og metallene i Raubekken, da de laveste pH-verdiene som ble målt var rundt pH 6 [25]. Det skal gjentas at adsorpsjon av metallioner på treverdige jernhydroksider vil skje som følge av temperatur, pH, løst metall konsentrasjon, sorbentens overflateareal og selve reaksjonstiden [3].

Løselighetskonstantene, K_{sp} , ved 25 °C for for eksempel $\text{Cu}(\text{OH})_2$ er $4,8 \cdot 10^{-20}$, mens for $\text{Fe}(\text{OH})_2$ og $\text{Fe}(\text{OH})_3$ henholdsvis $4,1 \cdot 10^{-15}$ og $2 \cdot 10^{-39}$. For $\text{Zn}(\text{OH})_2$ er den $3,8 \cdot 10^{-17}$ [52]. Dette er bare forslag av forbindelser som kan ha reagert. Løselighetsproduktene indikerer at alle er tungtløselig. Disse verdiene er tatt fra tabeller, og tar ikke hensyn til andre prosesser som kan forekomme i Raubekken. Det er likevel tydelig i Raubekken at det er meget høye metallkonsentrasjoner som felles ut, fraktes, avsettes, kanskje løses opp og så videre. I figurene i kapitlene 4.2.1-4.2.3 viser det at det er de samme trendene for filtrerte og ufiltrerte prøver. Det er høyere metallkonsentrasjoner for de ufiltrerte prøvene, men likevel i lik trend som for de filtrerte prøvene som har lavere konsentrasjoner.

Det er funnet store konsentrasjoner av svovel. I Vedlegg 13 er det vist i figur V.17 og figur V.18 henholdsvis filtrert og ufiltrert vannprøver for konsentrasjon av svovel. Som forventet, er disse konsentrasjonene mangedoblet sammenliknet med for eksempel jern. Svovel er bundet til jern i pyritt der det som nevnt er to svovelatom per jernatom. Dette kan også være med på å indikere at det er surt i punktene to, tre og fire da det kan ha blitt dannet svovelsyre.

NIVA har hatt undersøkelser i disse områdene samtidig som prøvetakingene til denne oppgaven. Ut ifra resultatene til NIVA, vises det at det er ett punkt som kan sammenliknes med punktene i oppgaven, nemlig punktene fire og fem. NIVA sitt prøvepunkt var like ved inntaket til kraftverket. De har også funnet pH-verdier for året 2011-2012 rundt 6. Videre er jern konsentrasjonen her 2000 µg/L, kobber er 400 µg/L og sink er 1000 µg/L [53]. Det sier ikke noe om dette var ufiltrerte eller filtrerte prøver, så det gir bare en indikasjon på de samme forholdene mellom de tre metallene. pH-verdiene stemmer omtrent med hva som er målt i denne oppgaven, men alle metallkonsentrasjonene er høyere, men likevel med de samme trendene når det blir sammenliknet med at det er mest jern tilstede. Dette avhenger nok av hvordan prøvetakingen ble utført. Det later til at det på samme måte som her ble samlet inn

med plastflaske. Forskjellen kan være om det er ufiltrert eller filtrert vannprøver. Det er for øvrig inntak til Kraftstasjonen Svorkmo mellom punkt fire og fem.

Kliff har en klassifisering av hvilken tilstandsklasse det aktuelle vannet har med hensyn på ulike metalls innhold. Den tidligere utgaven fra 1992 hadde med jern, men i den reviderte utgaven er det kun kobber og sink som oppgis som er relevant for denne oppgaven. Se tabell 4.2 for tilstandsklasser.

Ved å sammenlikne verdiene for kobber og sink med tabellen, kan følgende fastslås: For kobber høsten 2011 har punkt én moderat forurensning, mens resten av punktene har verdier langt høyere enn for meget sterkt forurensset. For våren 2012 er punkt én markert forurensset, mens resten av punktene fremdeles er meget sterkt forurensset. For å se sammenlikningene, se konsentrasjonen av kobber i figurene 4.15-4.18. For sink er det mer variasjon mellom punktene og for høst og vår. Høsten 2011 var punkt én ubetydelig forurensset, mens punktene to, tre og fire var meget sterk forurensset, og punkt fem og seks var i grensene mellom markert til sterkt forurensset. Våren 2012 en det for filtrerte og ufiltrerte prøver i punkt én ubetydelig til moderat forurensset, og punktene to, tre og fire er meget sterk forurensset, mens punkt fem og seks er sterkt til meget sterkt forurensset. For å se sammenlikningene, se konsentrasjon av sink i figurene 4.18-4.21. Jern er ikke med i tabellen da dette ikke ansees for å ha like stor betydning som forurensning i forhold til kobber og sink [24]. Dette kan være blant annet fordi jern er næring og viktig og kan tåles i høyere konsentrasjoner enn for eksempel kobber og sink.

4.2.5 DGT for jern, kobber og sink

Det har blitt benyttet DGT til prøvetaking. Ved denne prøvetakingsmetoden er det ønskelig å kunne fange et mer realistisk bilde av situasjonen i Raubekken med tanke på døgnvariasjoner. Prøvene skal representere situasjonen for den oppløste fasen, og gi en snittkonsentrasjon fra prøvetaking som foregår over tid. Dette kan si noe om eventuelt hvor god eller dårlig verdi øyeblikkelig prøvetaking gir, da prøvetaking med sprøyte skjer i øyeblikket. I prøvepunkt to ble det avgjort at det skulle holde at DGT stod i minimum tre timer, da dette var det punktet det ble antatt at det var høyest metallkonsentrasjon. Ideelt sett skulle DGT skylles med destillert vann for å fjerne grums og belegg som ble dannet, men det var ikke alltid tilgjengelig på dette, og dette ble derfor ikke utført. Dette kan ha gitt feilkilder ved at mere metaller ble

adsorbert i chelexen selv etter at DGT var tatt ut av bekken. Videre er det også generelt lavere verdi fra vårmålingene for DGT. For øvrig foregikk vårmålingene over ett døgn. Dette er derfor den eneste målingen som muligens kan ha fanget og gitt en gjennomsnittlig konsentrasjon som kan være representativ og ta hensyn til døgnvariasjoner. Se Vedlegg 14 for eksempel for beregning av konsentrasjon. Som nevnt stod DGT i punkt to minimum tre timer. Dette kan vise seg å ikke gi nok info til å kunne gi et gjennomsnittlig bilde med hensyn på døgnvariasjon. Det er videre viktig at de under hele prøvetakingen faktisk står under vann. Det antas at de har gjort det under målingene for både høst og vår. Temperatur er en faktor som kan påvirke effekten av DGT. Når temperaturen minker, vil diffusjonskonstanten minke [38]. Dette antas at det ikke har påvirket for høstmålingene. Det kan for øvrig ha hatt noe innflytelse for våren, da DGT stod rundt ett døgn. Videre er DGT basert på at det som måles er labilt og har en riktig størrelse [37]. Det antas at DGT likevel har vært representative sammenliknet med de filtrerte vannprøvene. Dette er beskrevet i avsnittet under. DGT har videre en stor fordel ved at de unngår forurensninger under prøvetakingen [39].

Resultatene fra DGT har blitt bearbeidet, der det videre ble laget korrelasjonskurver mot de filtrerte vannprøvene. Det er laget korrelasjoner der punkt to, fire og fem er plottet mot hverandre. Korrelasjonskurvene er laget fra de filtrerte vannprøvene med resultater fra punkt to, tre og fem. De korrigerede DGT konsentrasjonene er i vedlegg 7, der jern er i figur V.14, kobber i figur V.15 og sink i figur v.16. Det er i Vedlegg 6 korrelasjonskurver for jern i figur V.11, kobber i figur V.12 og sink i figur V.13. Med dette viser korrelasjonskurvene at det var kobber som stemte mest når det kommer til filtrerte vannprøver mot DGT-prøvene. Korrelasjonen ble $R^2=0,88$. Jern har korrelasjons på $R^2=0,87$ og sink hadde den laveste av disse tre metallene med $R^2=0,76$. Alle disse verdiene er likevel gode verdier, da de ideelt sett skulle vært $R^2=1$. Det skal også nevnes at det ble ikke kjørt noen blankprøver for DGT, slik at mulige korrigeringer ikke har blitt gjort. For øvrig viser korrelasjonskurvene så gode forhold, at det antas at det ikke har hatt så mye å si likevel.

5 Konklusjon

Det er tydelig at det lekker ut gruvevann med høye konsentrasjoner av jern, kobber og sink ut til Raubekken. Videre felles dette ut gradvis nedstrøms, der dette er mest synlig i områdene nedstrøms Løkken sentrum fra og med punkt tre. De fysiske parametrene og metallkonsentrasjonene endrer seg drastisk nedstrøms Løkken sentrum, og spesielt mellom punktene fire og fem. Distansen mellom fire og fem er relativt stor, og det kan tenkes at hovedsakelig jern felles ut ved flere punkter i denne distansen. Kobber kan tenkes at det bindes der det er mye organisk materiale tilstede, mens sink feller ut i større grad over større distanser, da det feller ut ved høyere pH-verdi sammenliknet med for eksempel jern.

6 Forslag til videre arbeid

Det kan være interessant å få kartlagt Raubekken mer detaljert i forhold til jern. I stedet for å ha målepunkter som i denne oppgaven, kan det være aktuelt å foreta målinger jevnt nedover langs Raubekken. Som vist fra målingene av turbiditet og konduktivitet som ble utført 29.04.2013, viser det seg at jern og annet feller ut. Det var mye partikulært materiale tilstede ved ulike lokalisasjoner. Derfor kunne det vært mulig å finne hvor jern feller ut og hvilke faktorer som kan bidra til dette.

Det renner ut kobber. Kobber kan være skadelig ved høyere konsentrasjoner sammenliknet med tilsvarende konsentrasjoner for jern. Kobber er det metallet som hovedsakelig ble utvunnet fra Løkken gruvene, og det er store forurensninger av kobber. Et studie der kobber kartlegges i større grad kan være nyttig med tanke på blant annet at Raubekken renner ut i Orkla der det befinner seg laks.

7 Litteraturliste

1. Lye, K., *Mineraler og bergarter*. Fredhøis Forlag A/S.
2. Wolkersdorfer, C. and a.R. Bowell *Contemporary Reviews of Mine Water Studies in Europe* 2005.
3. Dold, B., *Basic concepts of environmental geochemistry of sulfide mine-waste*. Cosude-UCE, Quito, 2002.
4. Ivar B. Ramberg, I.B., Arvid Nøttvedt, *Landet blir til -Norges geologi*, ed. I.B. Ivar B. Ramberg, Arvid Nøttvedt. 2007: Norsk Geologisk Forening (NGF).
5. *Gruvedrift under kirken*. Available from: <http://www.gamleakerkirke.no/3.0.html>.
6. Martínez, C., et al., *Silicosis: a Disease with an Active Present*. Archivos de Bronconeumología ((English Edition)), 2010. **46**(2): p. 97-100.
7. *Mineralressurser i Norge 2011, Mineral statistikk og bergindustriberetning*. 2012; Available from: http://www.ngu.no/upload/Aktuelt/Nyheter2012/mineralstst2011_web.pdf.
8. Banks, D., et al., *Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly*. Environmental Geology, 1997. **32**(3): p. 157-174.
9. *Bergmannens kulturlandskap*. 11.02.2013; Available from: <http://www.oi.no/historie/1%C3%B8kken-verk/>.
10. Iversen, E., *Løkken Verk Forurensningstilførsler fra gruveområdet ved Løkken sentrum 1982-1983*, 1983.
11. *Norgeskart*. 07.05.2013]; Available from: <http://www.norgeskart.no/>.
12. *NGU, Norges geologiske undersøkelse* 07.05.2013]; Available from: <http://www.ngu.no/no/>.
13. Moses, C.O., et al., *Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987. **51**(6): p. 1561-1571.
14. Chandra, A.P. and A.R. Gerson, *The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective*. Surface Science Reports, 2010. **65**(9): p. 293-315.
15. WATERS, M., *Mine Waters: Acidic to Circumneutral*.
16. Brady, K., et al., *Influence of sulfate on Fe-oxide formation: Comparisons with a stream receiving acid mine drainage*. Clays and Clay Minerals, 1986. **34**(3): p. 266-274.
17. Bigham, J.M., et al., *Iron speciation in acid mine effluents: chemical and microbial controls*, 1984. p. Medium: X; Size: Pages: 40.

18. Morel, F.M.M., R.J.M. Hudson, and N.M. Price, *Limitation of Productivity by Trace Metals in the Sea*. Limnology and Oceanography, 1991. **36**(8): p. 1742-1755.
19. Kleiv, R.A. and M. Thornhill, *Adsorptive retention of copper from acidic mine water at the disused sulphide mine at Løkken, central Norway—initial experiments using olivine*. Minerals Engineering, 2004. **17**(2): p. 195-203.
20. Håøya, A.-O., p. Aagaard, and R.-T. Arnesen, *Vannforurensning fra kisgruver, Geokjemisk modellstudie av reaksjoner i kolonner med kis og grønnstein fra Løkken*, 1996.
21. Olías, M., et al., *Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain)*. Science of The Total Environment, 2004. **333**(1–3): p. 267-281.
22. Silva, J.J.R.F.d. and R.J.P. Williams, *The biological chemistry of the elements: the inorganic chemistry of life*. 2001, Oxford: Oxford University Press. XVII, 575 s. : ill.
23. Iversen, E. and M. Johannessn, *Water Pollution from Abandoned Mines* p. 60.
24. Andersen, J.R., et al., *Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann*, 1997.
25. Stumm, W. and J.J. Morgan, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 1996: Wiley.
26. Vuori, K.-M. *Direct and indirect effects of iron on river ecosystems*. in *Annales Zoologici Fennici*. 1995.
27. McGeer, J.C., et al., *The role of dissolved organic carbon in moderating the bioavailability and toxicity of Cu to rainbow trout during chronic waterborne exposure*. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 2002. **133**(1–2): p. 147-160.
28. Handy, R.D., *The effect of acute exposure to dietary Cd and Cu on organ toxicant concentrations in rainbow trout, Oncorhynchus mykiss*. Aquatic Toxicology, 1993. **27**(1–2): p. 1-14.
29. Gélabert, A., et al., *Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006. **70**(4): p. 839-857.
30. Keith, L.H., *Principles of Environmental Sampling*. 1988.
31. Brick, C.M. and J.N. Moore, *Diel Variation of Trace Metals in the Upper Clark Fork River, Montana*. Environmental Science & Technology, 1996. **30**(6): p. 1953-1960.
32. *Brukermanual Multi 350i*. 2005 03.05.2013]; Available from: http://www.geotechenv.com/Manuals/WTW_Manuals/Multi_350i.pdf.
33. Hayashi, M., *Temperature-Electrical Conductivity Relation of Water for Environmental Monitoring and Geophysical Data Inversion*. Environmental Monitoring and Assessment, 2004. **96**(1-3): p. 119-128.

34. Skoog, D.A., *Fundamentals of analytical chemistry*. 2004, Belmont, Calif.: Thomson Brooks/Cole. XIX, 1051, [95] s. : ill.
35. *Brokermanual EcoSense® ORP15*. 2005 03.05.2013]; Available from: <http://www.aquaticceco.com/YSIManuals/ORP15PEN.PDF>.
36. Davis, A., R. Chappell, and R. Olsen. *The use and abuse of Eh measurements: Are they meaningful in natural waters*. in *Ground Water Geochemistry Conference 1988*. 1988.
37. Zhang, H. and W. Davison, *Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution*. *Analytical Chemistry*, 1995. **67**(19): p. 3391-3400.
38. Larner, B.L., A.J. Seen, and I. Snape, *Evaluation of diffusive gradients in thin film (DGT) samplers for measuring contaminants in the Antarctic marine environment*. *Chemosphere*, 2006. **65**(5): p. 811-820.
39. Munksgaard, N.C. and D.L. Parry, *Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films*. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003. **5**(1): p. 145-149.
40. C. Vandecasteele, C.B.B., *Modern Methods for Trace Element Determination*. 1993: John Wiley & Sons.
41. *Brosjyre Thermo Scientific ELEMENT 2 & ELEMENT XR*. 2008 03.05.2013]; Available from: http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_23502.pdf.
42. Krachler, R., F. Jirsa, and S. Ayromlou, *Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean*. *Biogeosciences*, 2005. **2**(4): p. 311-315.
43. Sepers, A.B.J., *The utilization of dissolved organic compounds in aquatic environments*. *Hydrobiologia*, 1977. **52**(1): p. 39-54.
44. *Brokermanual Torch Combustion TOC Analyzer*. 2011 03.05.2012]; Available from: http://www.teledynetekmar.com/products/TOC/Torch/documentation/Torch_Product_Brochure.pdf.
45. Abdullah, M.I. and E. Eek, *Automatic method for the determination of total CO₂ in natural waters*. *Water Research*, 1995. **29**(5): p. 1231-1234.
46. *Brokermanual UVmini-1240 UV-Vis Spectrophotometer*. 03.05.2013]; Available from: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=uvmini>.
47. Karakas, G., I. Brookland, and B. Boehrer, *Physical characteristics of Acidic Mining Lake 111*. *Aquatic Sciences*, 2003. **65**(3): p. 297-307.
48. Benner, R. and J.I. Hedges, *A test of the accuracy of freshwater DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation and UV-promoted persulfate oxidation*. *Marine Chemistry*, 1993. **41**(1-3): p. 161-165.

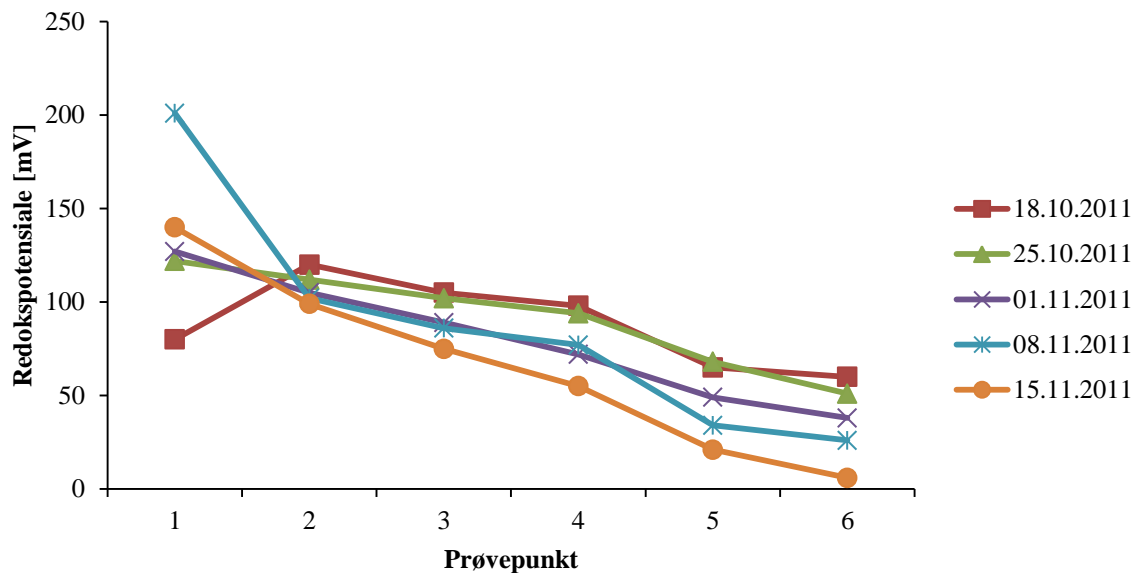
49. Charette, M.A. and E.R. Sholkovitz, *Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay*. Geophysical Research Letters, 2002. **29**(10): p. 85-1-85-4.
50. Theobald Jr, P.K., H.W. Lakin, and D.B. Hawkins, *The precipitation of aluminum, iron and manganese at the junction of Deer Creek with the Snake River in Summit County, Colorado*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1963. **27**(2): p. 121-132.
51. McKnight, D.M. and K.E. Bencala, *The Chemistry of Iron, Aluminum, and Dissolved Organic Material in Three Acidic, Metal-Enriched, Mountain Streams, as Controlled by Watershed and in-Stream Processes*. Water Resources Research, 1990. **26**(12): p. 3087-3100.
52. Aylward, G.H. and T.J.V. Findlay, *SI chemical data*. 2002, Milton: Wiley. XIV, 202 s.
53. Iversen, E., *Kontroll av massebalanse i Løkken gruveområde, Meldal kommune. Undersøkelser i perioden 1.9.2011-31.8.2012*, 2012, NIVA.

VEDLEGG

1 Vedlegg: Redoks alle datoer

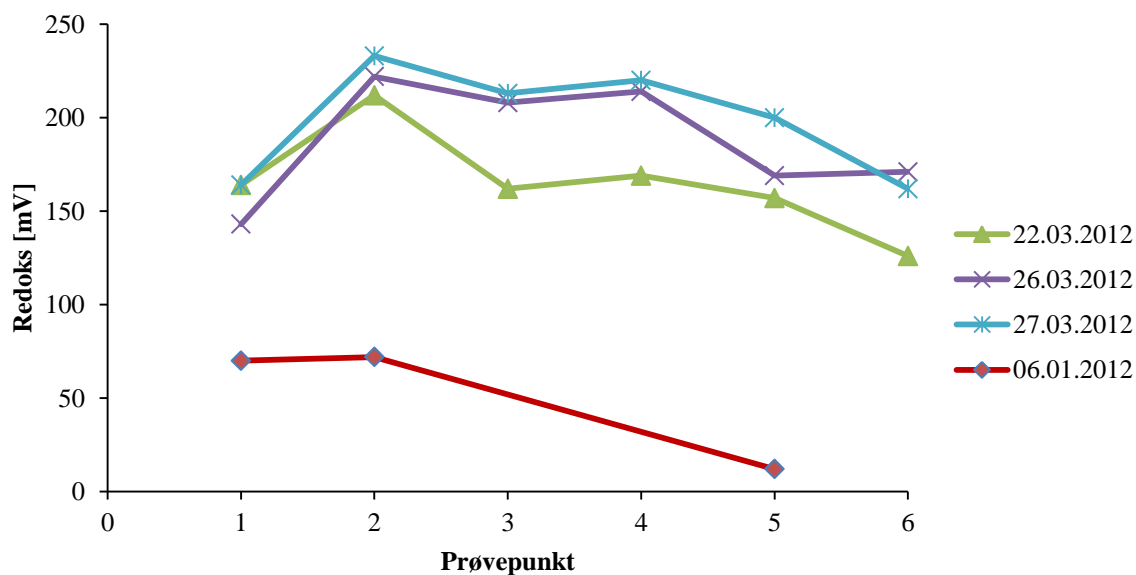
Reduksjonsoksidasjonspotensiale

Redoks høst 2011



Figur V.1 Målt redoks i Raubekken for alle datoer høsten 2011.

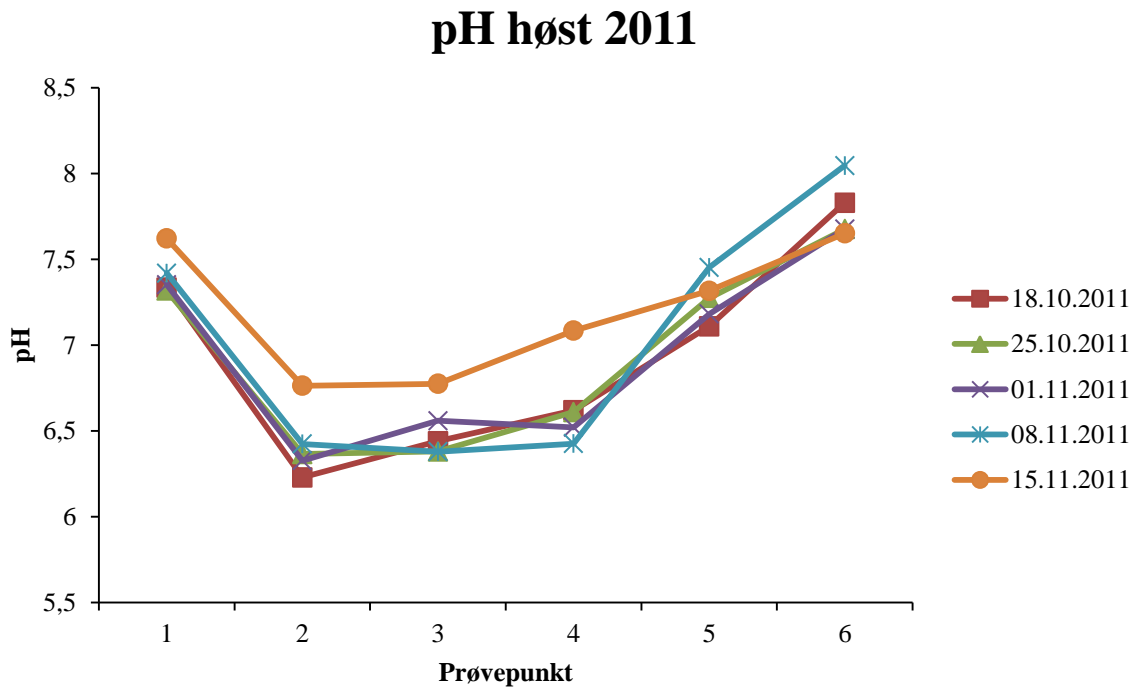
Redoks vår 2012



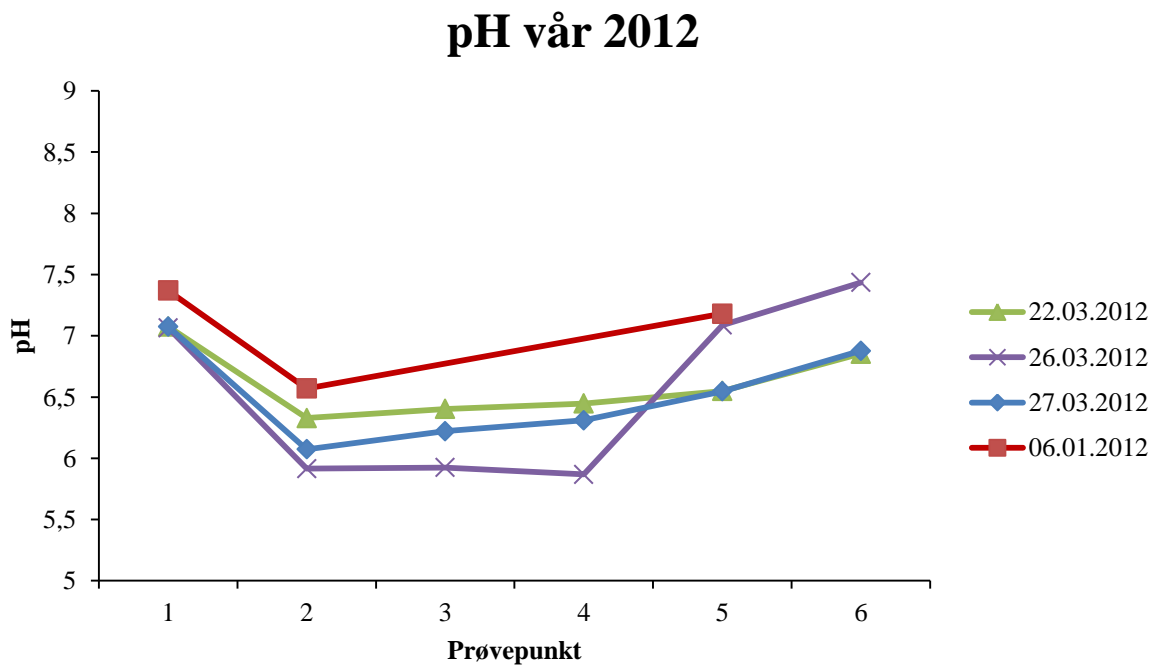
Figur V.2. Målt redoks i Raubekken for alle datoer våren 2012. 6. januar har kun målinger for punkt én, to og fem.

2 Vedlegg: pH alle datoer

pH



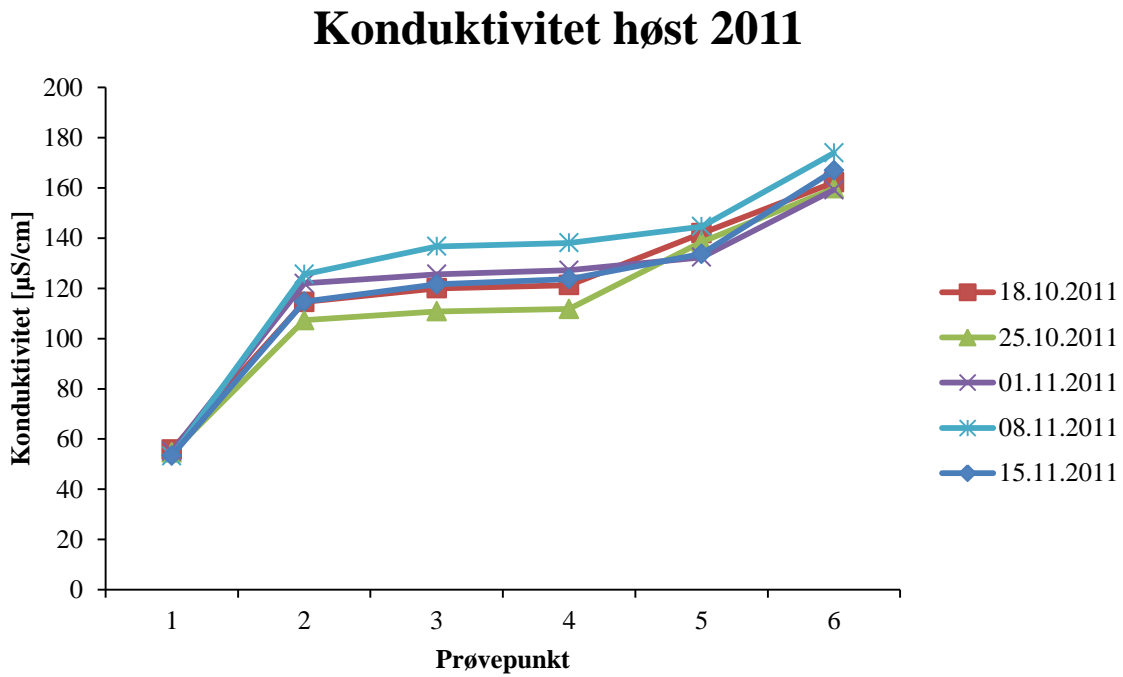
Figur V.3. Målt pH i Raubekken for alle datoer høsten 2011.



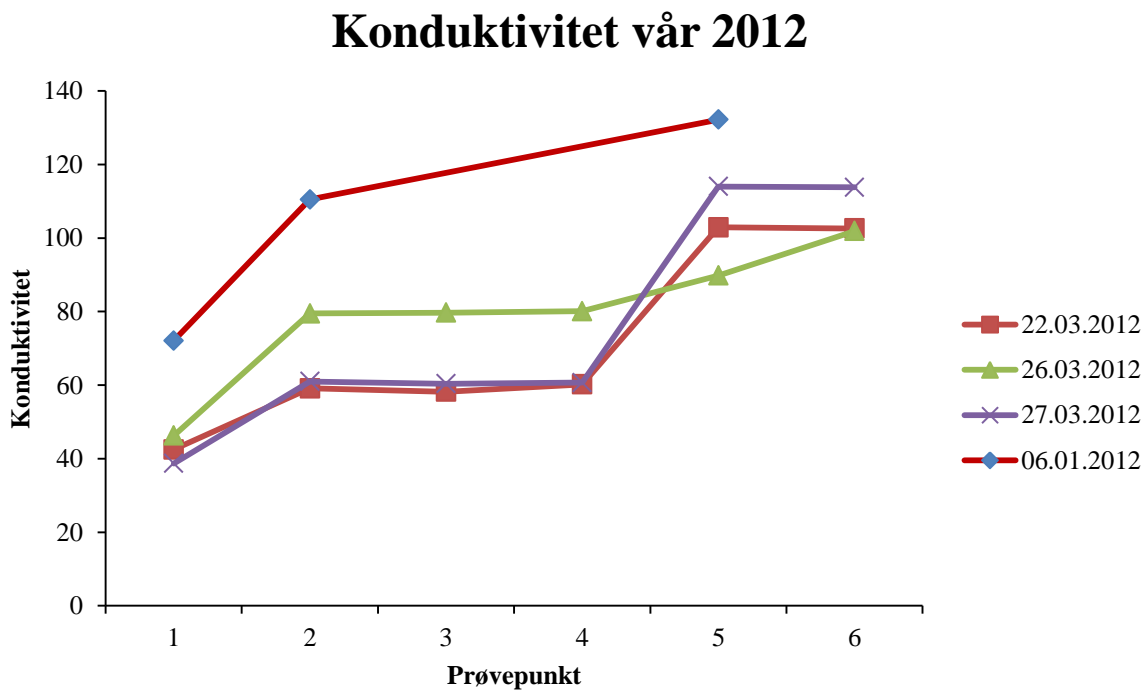
Figur V.4. Målt pH i Raubekken for alle datoene våren 2012. 6. januar har kun målinger fra punkt én, to og fem.

3 Vedlegg: Konduktivitet alle datoer

Konduktivitet



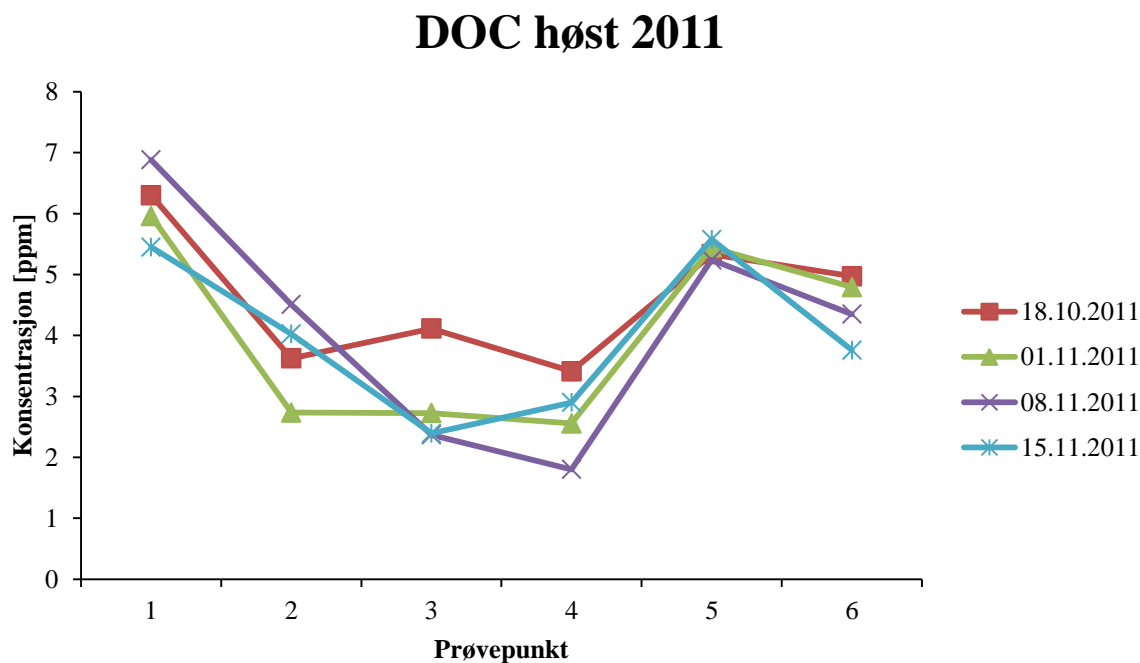
Figur V.5. Målt konduktivitet i Raubekken for alle datoer høsten 2011.



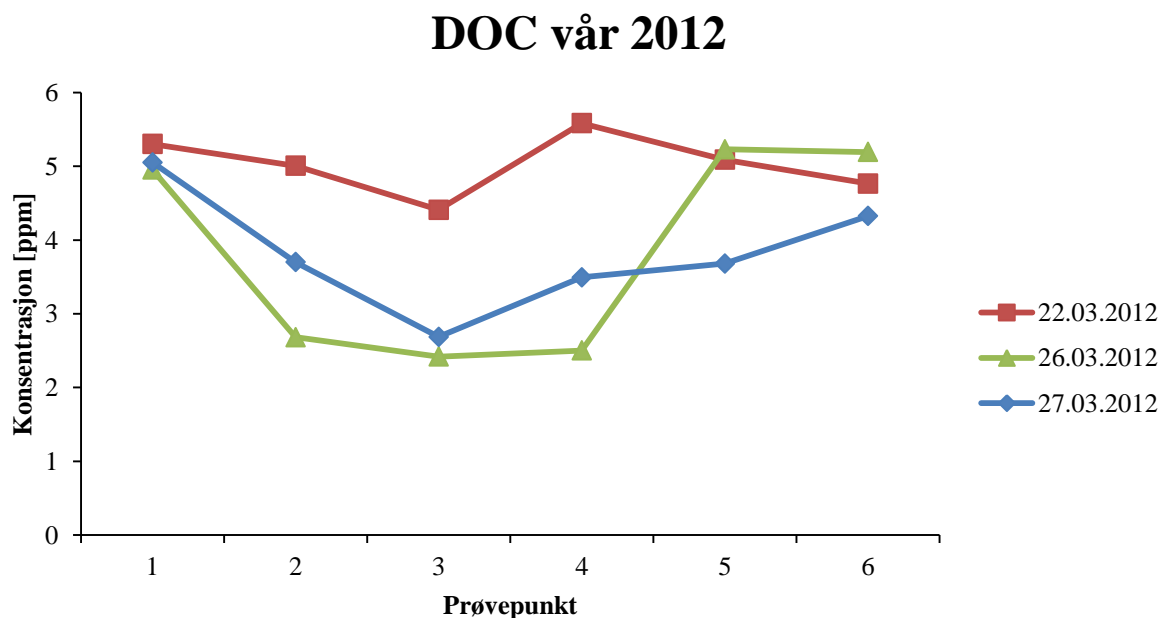
Figur V.6. Målt konduktivitet i Raubekken for alle datoene våren 2012. 6. januar har kun målinger fra punkt én, to og fem.

4 Vedlegg: DOC alle datoer

DOC



Figur V.7. Analyser for DOC i Raubekken for utvalgte datoer høsten 2011.

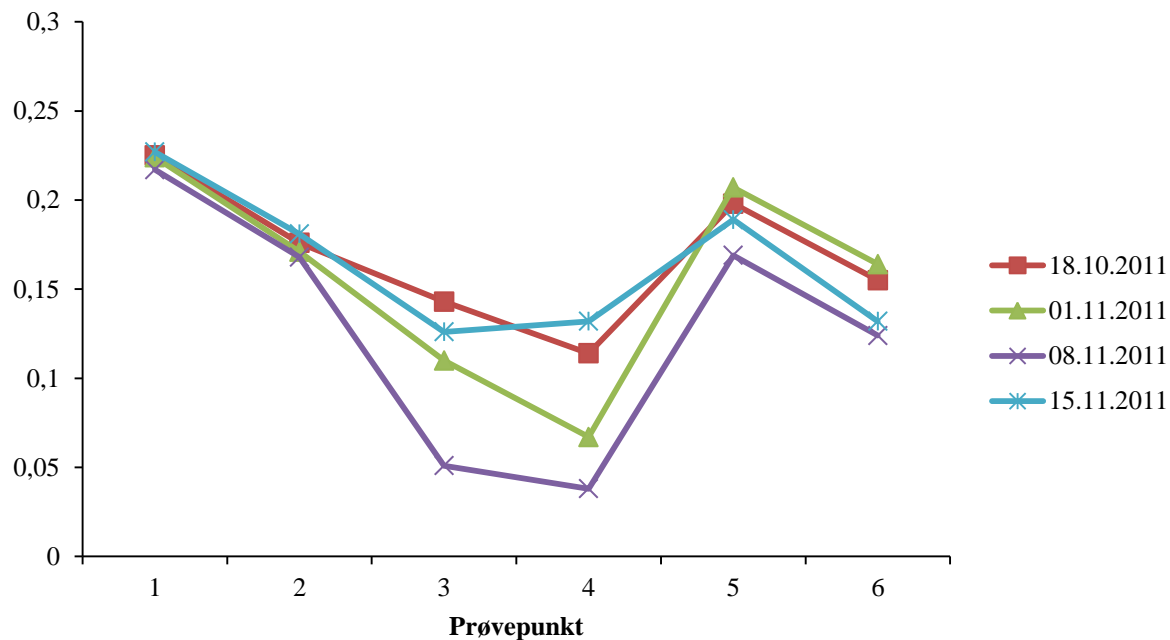


Figur V.8. Analyser for DOC i Raubekken for utvalgte datoer våren 2012.

5 Vedlegg: UV alle datoer

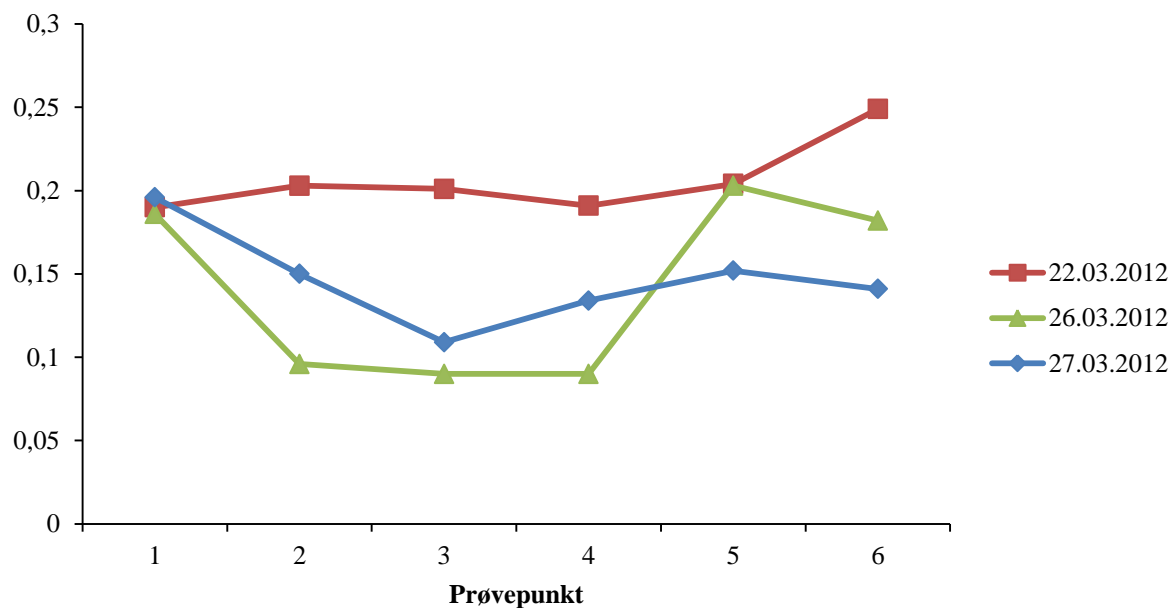
UV

UV målt av DOC høst 2011



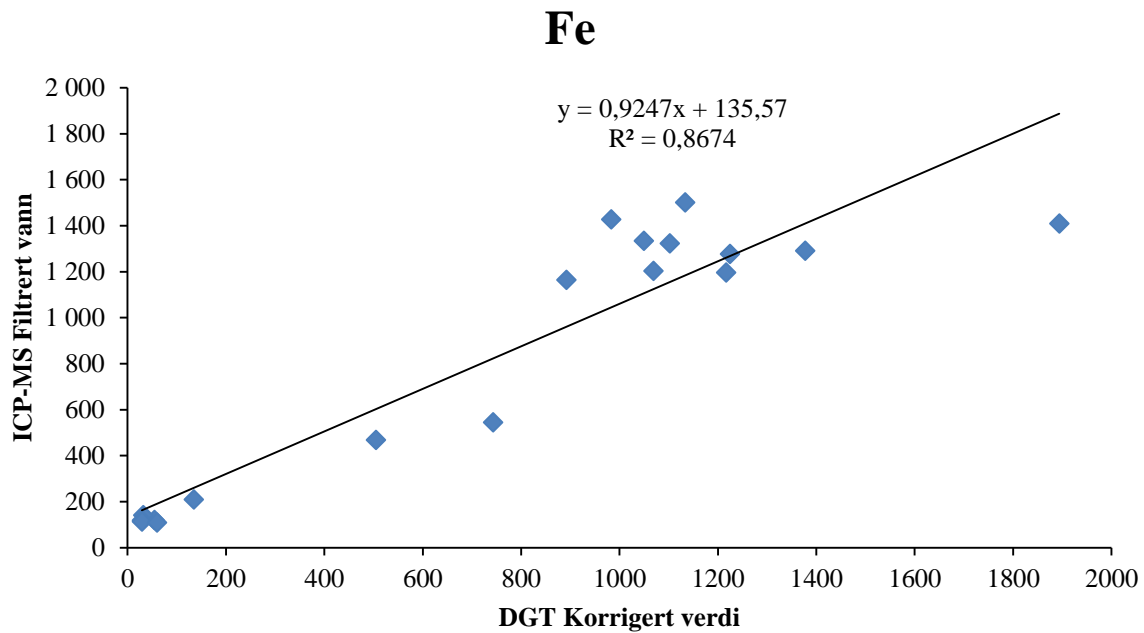
Figur V.9. UV i Raubekken målt ved 254 nm for alle prøver som er analysert for DOC høsten 2011.

UV målt av DOC vår 2012

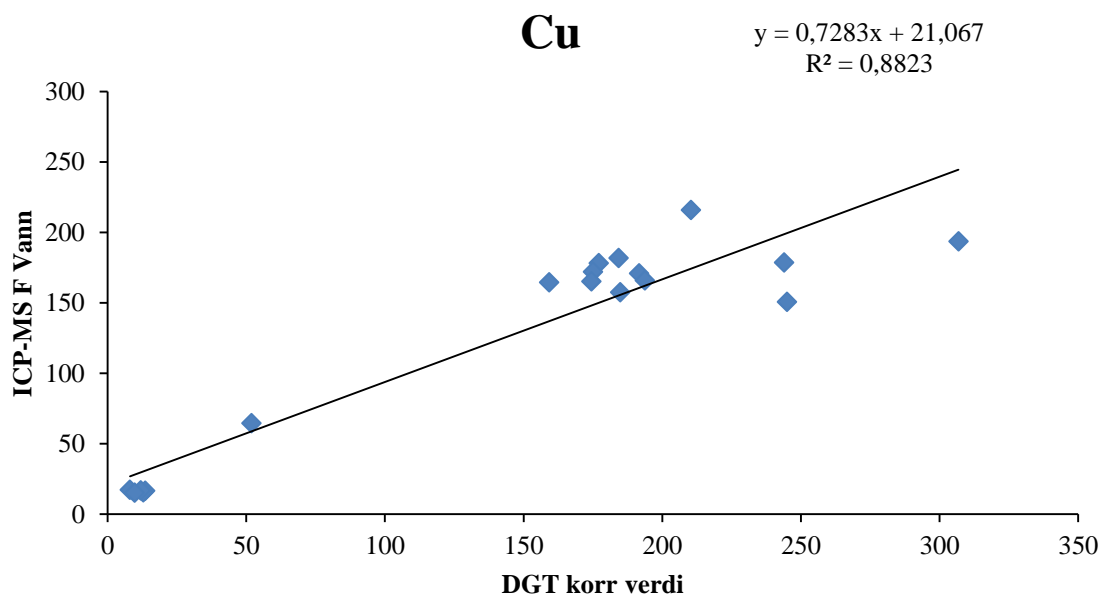


Figur V.10. UV i Raubekken målt ved 254 nm for alle prøver som er analysert for DOC våren 2012.

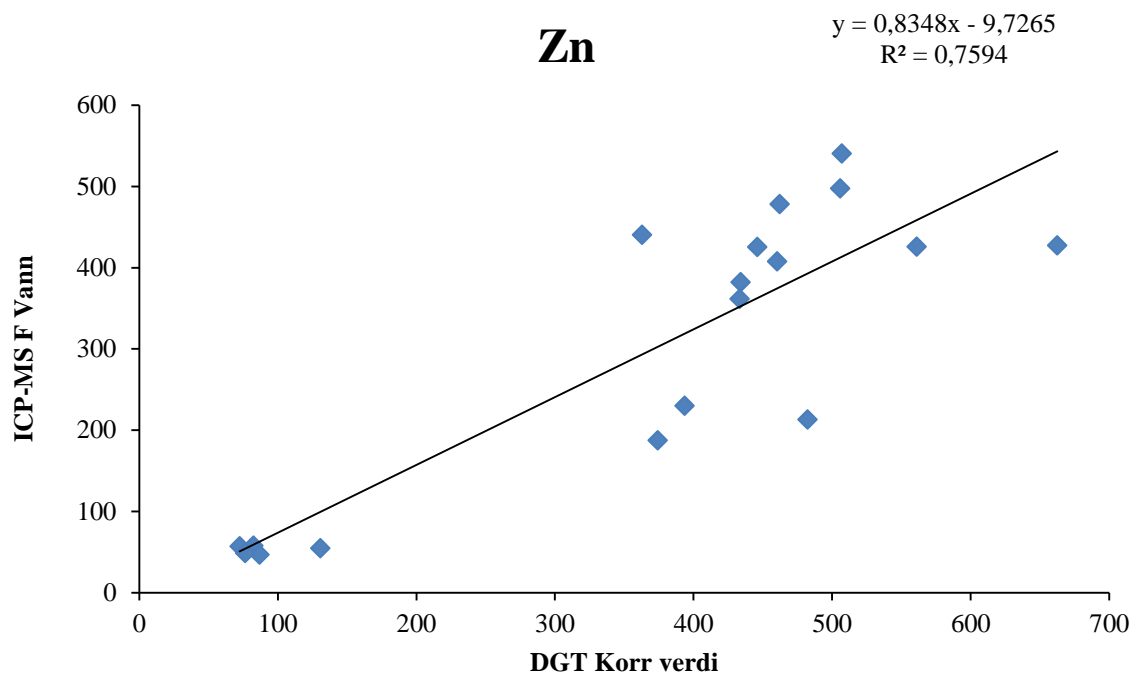
6 Vedlegg: Korrelasjonskurver for filtrerte prøver mot DGT



Figur V.11. Korrelasjonskurve av filtrerte vannprøver plottet mot prøver tatt med DGT i Raubekken for jernkonsentrasjonen. Dette er beregnet fra overlappende punkter, fra punkt to, fire og fem.



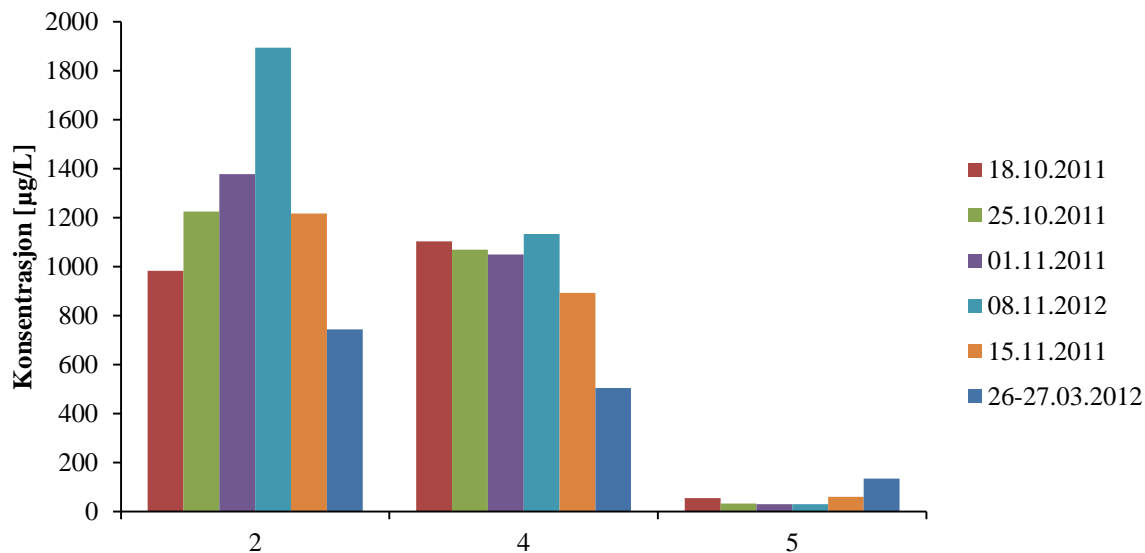
Figur V.12. Korrelasjonskurve av filtrerte vannprøver plottet mot prøver tatt med DGT i Raubekken for kobberkonsentrasjonen. Dette er beregnet fra overlappende punkter, fra punkt to, fire og fem.



Figur V.13. Korrelasjonskurve av filtrerte vannprøver plottet mot prøver tatt med DGT i Raubekken for sinkkonsentrasjonen. Dette er beregnet fra overlappende punkter, fra punkt to, fire og fem.

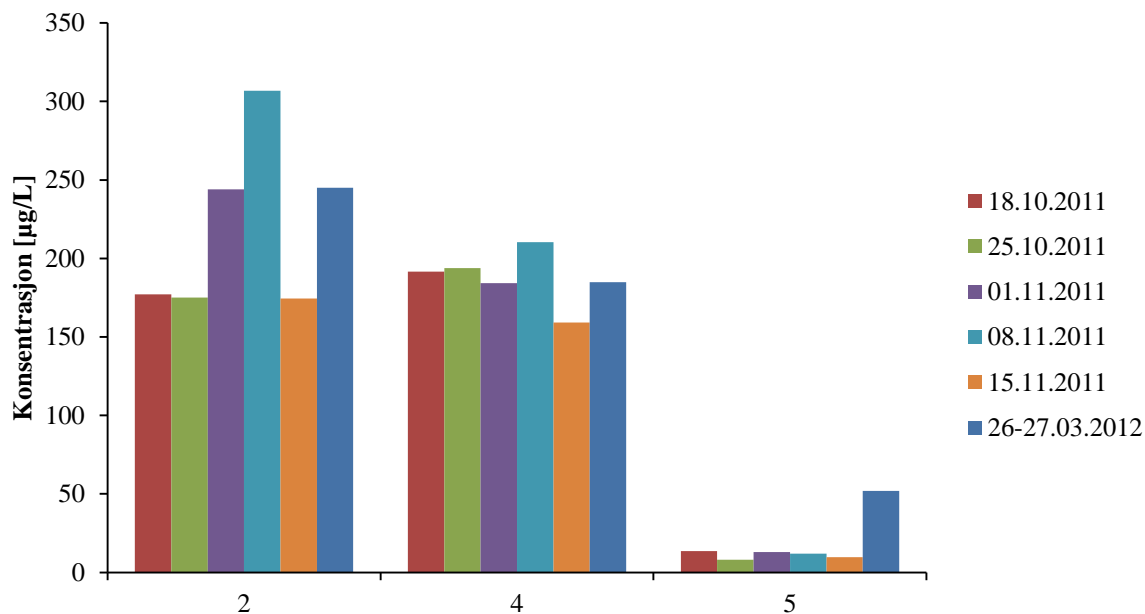
7 Vedlegg: DGT for jern, kobber og sink

DGT Fe



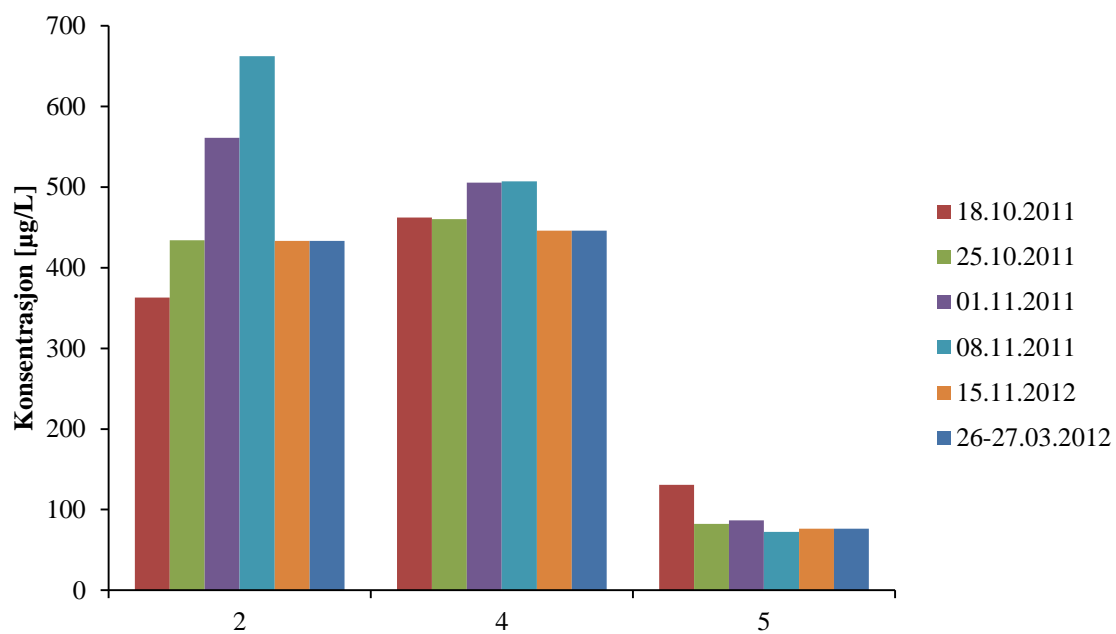
Figur V.14. Korrigert konsentrasjon funnet fra DGT i Raubekken prøvetaking for jern. Verdiene er korrigert for mottatt verdier fra HR-ICP-MS.

DGT Cu



Figur V.15. Korrigert konsentrasjon funnet fra DGT i Raubekken prøvetaking for kobber. Verdiene er korrigert for mottatt verdier fra HR-ICP-MS.

DGT Zn



Figur V.16. Korrigert konsentrasjon funnet fra DGT i Raubekken prøvetaking for sink. Verdiene er korrigert for mottatt verdier fra HR-ICP-MS.

8 Vedlegg: T-test

Tabell V.1. Et eksempel på utførte T-tester for å avgjøre signifikant forskjell mellom to punkter. Tabellen viser et eksempel der t-Stat har høyere tallverdi enn for eksempel T-kritisk (tosidig/ensidig). Dette indikerer signifikant forskjell.

t-Test: To utvalg med antatt like varianser Filtrert Fe56 mellom punkt 1 og 2 høst 2011		
	Variabel 1	Variabel 2
Gjennomsnitt	102,448346	1320,38878
Varians	36,6317395	9330,03314
Observasjoner	5	5
Gruppevarians	4683,33244	
Antatt avvik mellom gjennomsnittene	0	
fg	8	
	-	
t-Stat	28,1396415	
P(T<=t) ensidig	1,3738E-09	
T-kritisk, ensidig	1,85954804	
P(T<=t) tosidig	2,7476E-09	
T-kritisk, tosidig	2,30600414	

Tabell V.2. Et eksempel på utførte T-tester for å avgjøre signifikant forskjell mellom to punkter. Tabellen viser et eksempel der t-Stat har lavere tallverdi enn for eksempel T-kritisk (tosidig/ensidig). Dette indikerer at det ikke er en signifikant forskjell.

t-Test: To utvalg med antatt like varianser Filtrert Cu63 mellom 4 og 5 vår 2012		
	Variabel 1	Variabel 2
Gjennomsnitt	135,174336	68,5886091
Varians	2262,17266	1442,65035
Observasjoner	3	3
Gruppevarians	1852,4115	
Antatt avvik mellom gjennomsnittene	0	
fg	4	
t-Stat	1,89477673	
P(T<=t) ensidig	0,06551305	
T-kritisk, ensidig	2,13184679	
P(T<=t) tosidig	0,1310261	
T-kritisk, tosidig	2,77644511	

9 Vedlegg: Strømningshastighet

Tabell V.3 Målt strømningshastighet mellom punkt fra tre til fire. Målingene ble utført 14. november 2012.

Rørnummer	Punkt 3			Punkt 4			Punkt 3	Punkt 4
	[min]	[s]	Tot tid [s]	[min]	[s]	Tot tid [s]	Strømningshastighet [m/s]	Strømningshastighet [m/s]
1	3	13	193				0,77	
2	2	35	155	7	35	455	0,96	0,91
3	2	36	156	7	43	463	0,96	0,89
4	2	39	159	8	49	529	0,94	0,78
5	2	48	168	8	15	495	0,89	0,84
6	3	7	187	9	2	542	0,80	0,76

10 Vedlegg: Relativ standardavvik HR-ICP-MS

Tabell V.4 Beregnet gjennomsnitt av relativ standardavvik fra HR-ICP-MS.

Type prøve	Metall	Aver. RSD [%]
F	Fe	2,6
F	Cu	2,7
F	Zn	2,1
UF	Fe	2,8
UF	Cu	2,9
UF	Zn	1,9
DGT	Fe	2,6
DGT	Cu	3,1
DGT	Zn	2,2

11 Vedlegg: Nedbørsdata for Løkken

Tabell V.5. Nedbør ved ulike datoer. Værdata er tatt fra www.yr.no

Dato	Nedbør [mm]	Temperatur [°C]	
		Min	Maks
18.10.2011	0	5,9	12,5
25.10.2011	0	-0,8	7
01.11.2011	2,8	5,6	8,8
08.11.2011	0	2,2	12,8
15.11.2011	5,2	0,1	7,5
06.01.2012	1,3	-6,4	3,1
22.03.2012	4,3	6,8	9,7
26.03.2012	0,3	1,7	10,2
27.03.2012	4,1	7	10,2

*21.03.2012 var nedbørmengden 16,2 mm, og 23.03.2012 var nedbørmengden 25,4 mm.

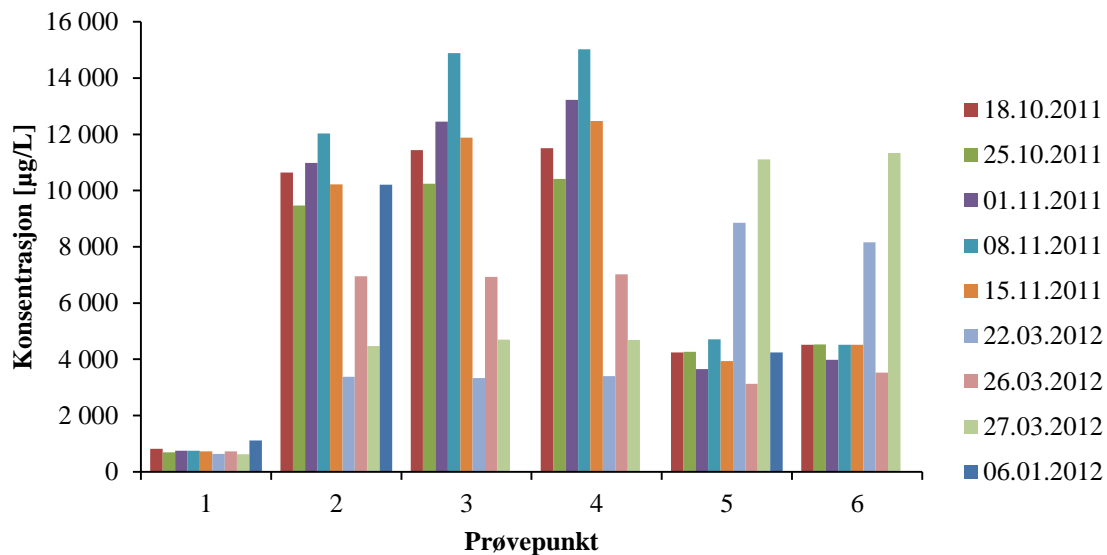
12 Vedlegg: Koordinasjoner prøvepunkter

Tabell V.6. Koordinatene for prøvepunktene i denne oppgaven.

	Geografiske koordinater			
	Desimalgrader		Grader, minutter og sekunder	
	Breddegrad	Lengdegrad	Breddegrad	Lengdegrad
Punkt 1	63.10657	9.70270	63 6'23.63"	9 42'9.71"
Punkt 2	63.12582	9.70623	63 7'32.94"	9 42'22.41"
Punkt 3	63.12723	9.70754	63 7'38.04"	9 42'27.15"
Punkt 4	63.12905	9.70903	63 7'44.58"	9 42'32.49"
Punkt 5	63.15204	9.71969	63 9'7.35"	9 43'10.88"
Punkt 6	63.16495	9.72991	63 9'53.82"	9 43'47.69"

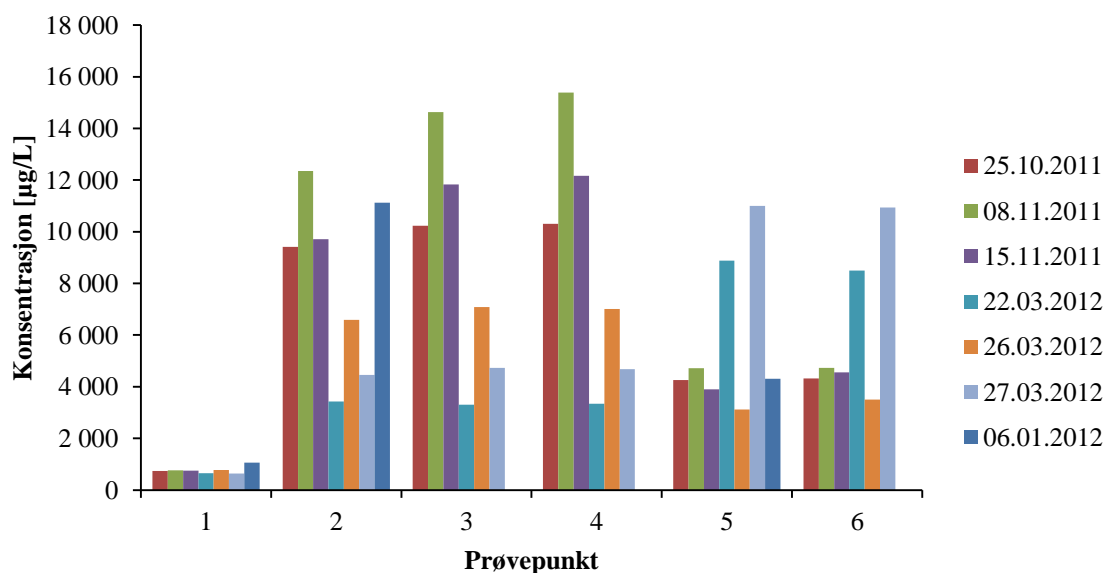
13 Vedlegg: Filtrert og ufiltrert vannprøver for svovel

Prøvetaking F Vann S34



Figur V.17. Konsentrasjonen av svovel funnet i Raubekken ved analyser med HR-ICP-MS. Analysert av filtrerte vannprøver og er for alle måledatoer.

Prøvetaking UF Vann S34



Figur V.18. Konsentrasjonen av svovel funnet i Raubekken ved analyser med HR-ICP-MS. Analysert av ufiltrerte vannprøver og er for alle måledatoer

14 Vedlegg: Beregning DGT

Beregning av metallkonsentrasjon fra prøvetaking med DGT

Kan ta for seg prøve nr. 7, som er en prøve tatt med DGT. Bruker eksempelet for beregning av jern. Ved analyse med HR-ICP-MS ble konsentrasjonen for jern funnet til 128,23 $\mu\text{g/L}$. Dette må korrigeres for med hensyn til tid i vann og andre fysiske faktorer som følge av diffusjonsgel, filter, arealåpning ved eksponering og så videre.

Chelex sitt vaskevann har en masse på 0,7413 g, og etter tilsatt deionisert vann har prøven en masse på 7,4312 g. Fortynningsfaktoren er:

$$F = \frac{0,7413 + (7,4312 - 0,7413)}{0,7413} = 10,02$$

Konsentrasjonen etter korrigert for fortynning blir da:

$$C = 128,23 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * 10,02 = 1284,86 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$$

Massen av jern i DGT er da:

$$M = \frac{1284,86 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * (0,0007413 + 0,00016) \text{L}}{0,8} = 1,4512 \mu\text{g}$$

Der 0,00016 L er gelmassen og 0,8 er elueringsfaktoren.

Videre, for å finne den opprinnelige massen av jern i prøven, må følgende gjøres:

$$M_{Fe} = \frac{1,4212 \mu\text{g} * (0,7 + 0,013)}{3,42 * 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} * 11100 \text{ s} * 3,14 \text{ cm}^2} = 1,01047 \mu\text{g}$$

Der 0,7 er diffusjonsgelen sin tykkelse, 0,013 er filtertykkelsen, $3,42 * 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ er diffusjonskonstanten ved den temperaturen det var i punktet, 11100s er tiden DGT stod i felt og $3,14 \text{ cm}^2$ er membranarealet.

Den endelige konsentrasjonen korrigeres slik:

$$C_{Fe} = 1,01047 * 1000 = 1010,47 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$$

