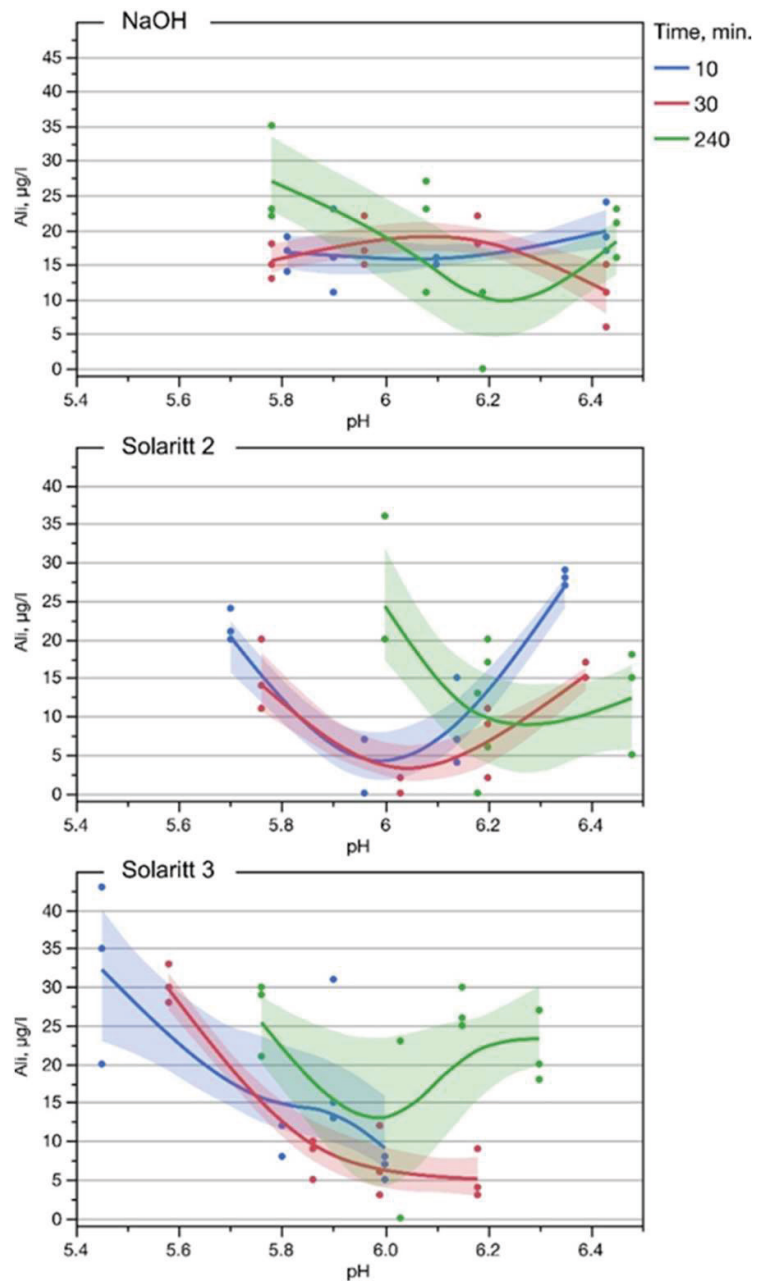
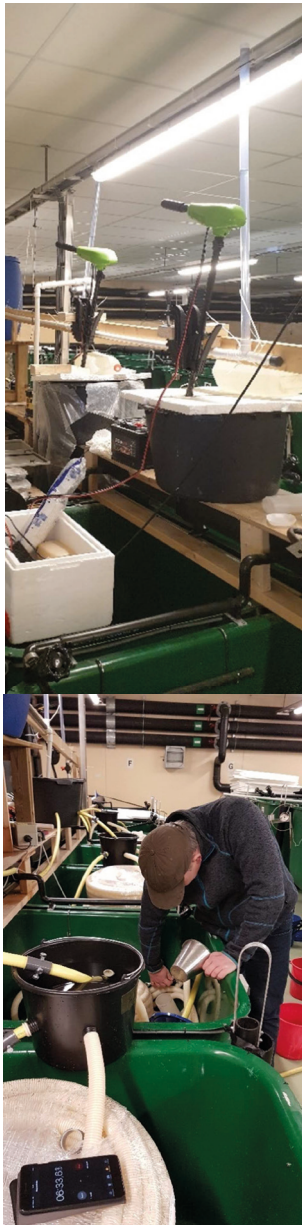


# Mikronisert Solaritt (Ca-silikat) for bruk i vassdragskalking



Norsk institutt for vannforskning

# RAPPORT

**Hovedkontor**

Gaustadalléen 21  
0349 Oslo  
Telefon (47) 22 18 51 00

**NIVA Region Sør**

Jon Lilletuns vei 3  
4879 Grimstad  
Telefon (47) 22 18 51 00

**NIVA Region Innlandet**

Sandvikaveien 59  
2312 Ottestad  
Telefon (47) 22 18 51 00

**NIVA Region Vest**

Thormøhlensgate 53 D  
5006 Bergen  
Telefon (47) 22 18 51 00

**NIVA Danmark**

Njalsgade 76, 4. sal  
2300 København S, Danmark  
Telefon (45) 39 17 97 33

Internett: [www.niva.no](http://www.niva.no)

Tittel Mikronisert Solaritt (Ca-silikat) for bruk i vassdragskalking	Løpenummer 7376-2019	Dato 30.04.2019
Forfatter(e) Espen Lydersen (Universitetet i Sørøst Norge), Rolf Høgberget (NIVA), Eirik Fjeld (Fjeld og Vann AS), Erik Höglund (NIVA)	Fagområde Kalking og forsuring	Distribusjon Åpen
	Geografisk område Sørlandet	Sider 64

Oppdragsgiver(e) Miljødirektoratet	Oppdragsreferanse Helge Tjøstheim
	Utgitt av NIVA Prosjektnummer 180269

**Sammendrag**

To typer av mikronisert solaritt ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ); Sol.2 og Sol.3, ble undersøkt for egnethet til bruk i vassdragskalking. Solarittene ble sammenliknet med de tradisjonelle kalkingsmidlene  $\text{CaCO}_3$  og  $\text{NaOH}$  i labforsøk for å studere forskjeller i løselighetskinetikk, syrenøytraliseringssevne og evne til å «avgifte» uorganiske Al-fraksjoner. Solaritt bidrar til 4 ganger høyere tilskudd av basekationer enn  $\text{NaOH}$  og 2 ganger høyere tilskudd av basekationer enn  $\text{CaCO}_3$ . Lavere løselighet av solarittene (Sol.3 37%, Sol.2 49%), i forhold til  $\text{CaCO}_3$  (60%) og  $\text{NaOH}$  ( $\approx 100\%$ ) reduserer disse ulikhetene. Til tross for lavere løselighet for Sol.2 enn for  $\text{CaCO}_3$ , vil Sol.2 økonomisk vil kunne konkurrere med  $\text{CaCO}_3$ , forutsatt tilnærmet lik kilopris. Når det gjelder avgiftning av uorganisk Al, har labforsøkene ikke avdekket signifikante forskjeller mellom de ulike kalkingstypene, annet enn det som kan tilskrives ulik løselighet.

I fiskeforsøkene ble det ikke observert dødelighet eller unormal atferd hos den eksponerte fisken. En viktig årsak til dette kan være lav aktivitet pga. lav vanntemperatur (2,5-3,0°). Når pH ble satt til 5,8 ved 60 minutters reaksjonstid for avsyrimidlet, var det ingen forskjell mellom type av avsyrimiddel og gjelle-aluminium på fisken. Når pH ble satt til 6,4 ved 60 minutters reaksjonstid hadde fisk eksponert til Sol.3 generelt høyere gjelle-aluminium enn fisker som ble eksponert til Sol. 2 og  $\text{CaCO}_3$ . Generelt høyere verdier for gjelle-aluminium i fisk, og lengre reaksjonstid for å nå basale blod-glykose verdier etter 60 minutters reaksjonstid for Sol.3 sammenliknet med Sol. 2 og  $\text{CaCO}_3$ , ved pH 6,4, henger sannsynligvis sammen med den signifikant lavere løseligheten til Sol.3. Vi konkluderer at Sol.2 har en avsyrimings- og avgiftnings-kapasitet som tilsvarer  $\text{CaCO}_3$ , men at Sol.3. ikke er tilstrekkelig mikronisert for at kunne brukes til et fullgodt avsyrimiddel for vassdragskalking.

Fire emneord	Four keywords
1. Solaritt	1. Solarite
2. Vannkvalitet	2. Water quality
3. Aluminium	3. Aluminium
4. Fisk	4. Fish

Denne rapporten er kvalitetssikret iht. NIVAs kvalitetssystem og godkjent av:

*Erik Höglund*  
Prosjektleder

*Øyvind Kaste*  
Faglig kvalitetssikrer

*Åse Åtland*  
Forskningsleder

ISBN 978-82-577-7111-9

NIVA-rapport ISSN 1894-7948

© Norsk institutt for vannforskning. Publikasjonen kan siteres fritt med kildeangivelse.

# **Mikronisert Solaritt (Ca-silikat) for bruk i vassdragskalking**

## Forord

Forsuring av vann er et av de største miljøproblemene i Norge, og en faktor som har ført til stor reduksjon i biologisk mangfold i innsjøer og elver. Laksestammene på Sørlandet og Sør-Vestlandet har blitt hardt rammet av forsuring. Kalking i laksevasdrag har vært og er fortsatt et viktig tiltak for å reetablere og sikre laksen i sårbare systemer. I denne sammenheng har Norsk institutt for vannforskning (NIVA) og Universitetet i Sørøst-Norge (USN), på oppdrag fra Miljødirektoratet, testet ut to typer av mikronisert Solaritt (Ca-silikat), et biprodukt fra produksjonen av solceller. Hovedformålet har vært å undersøke om Solaritt egner seg for bruk i vassdragskalking. Solaritt har derfor blitt sammenliknet med dagens tradisjonelle kalkingsmiddel ( $\text{CaCO}_3$ ), samt lut ( $\text{NaOH}$ ).

Kalkingsmidlenes løselighet, løselighetskinetikk, syrenøytraliseringskapasitet og avgiftningspotensiale for uorganisk aluminium har først blitt undersøkt gjennom ulike forsøk i laboratorium og deretter testet på bleke, en relikte laksstamme fra Byglandsfjorden, ved Syrtveit settefiskanlegg i Bygland.

Laboratorieforskningene har blitt gjennomført ved Institutt for natur, helse og miljø (INHM) ved USN i perioden september – november 2018, mens fiskeforsøkene har blitt gjennomført ved Syrtveit settefiskanlegg i perioden ultimo januar til medio mars.

NIVA har hatt hovedansvaret for fiskeforsøkene ved Syrtveit, og INHM-USN har hatt hovedansvaret for de vannkjemiske undersøkelsene, både på laboratoriet og i felt. Eirik Fjeld (Fjeld og Vann AS) har bidratt med statistisk modellering av laboratoriestudiene. Forsøkene er gjennomført med tillatelse fra Mattilsynet i henhold til *Forskrift om bruk av dyr i forsøk* med FOTS-ID 17553

Grimstad, 29.04.2019

Erik Höglund

---

# Innholdsfortegnelse

<b>Sammendrag</b> .....	<b>7</b>
<b>1 Introduksjon</b> .....	<b>8</b>
<b>2 Metode</b> .....	<b>9</b>
2.1 Vannkjemiske analyser .....	9
2.2 Analyse av ulike Al-fraksjoner.....	9
2.3 Vannkjemisk beskrivelse av råvannet benyttet i laboratorieforsøkene .....	10
2.4 Forsøksoppsett -laboratorium .....	11
2.5 Forsøksoppsett – Syrtveit settefiskanlegg .....	12
2.6 Variasjoner i Al-kjemi med ulik pH og temperatur .....	14
<b>3 Resultater og diskusjon</b> .....	<b>16</b>
3.1 Delforsøk 1- Innledende forsøk med Solaritt, CaCO <sub>3</sub> og NaOH .....	16
3.2 Delforsøk 1 – Solaritt Kat.2 og Kat.3 .....	21
3.3 Delforsøk 2A – Tidsavhengige endringer i tilstandsformer av Al ved ulike tilsetninger av Sol.2, Sol.3 og NaOH. ....	27
3.4 Delprosjekt 2B: Restavsyreingskapasitet – Al-blandsoneproblematikk.....	33
3.5 Delprosjekt 3: Tidsavhengige endringer i Al-giftighet for fisk ved ulike tilsetninger av Sol.2, Sol.3 og CaCO <sub>3</sub> .....	38
<b>4 Konklusjon</b> .....	<b>48</b>
<b>5 Referanser</b> .....	<b>49</b>

## Sammendrag

To typer av mikronisert solaritt ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ); Sol.2 og Sol.3, ble undersøkt for egnethet til bruk i vassdragskalking. Solarittene ble sammenliknet med de tradisjonelle kalkingsmidlene  $\text{CaCO}_3$  og  $\text{NaOH}$  i laboratorieforsøk for å studere forskjeller i løselighetskinetikk, syrenøytraliseringssevne og evne til å «avgifte» uorganiske fraksjoner av aluminium (Al). Uavhengig av løselighet, viser molare sammenlikninger at Solaritt bidrar til 4 ganger høyere ekvivalente tilskudd av basekationer (som  $\text{Ca}^{2+}$ ) enn  $\text{NaOH}$  ( $\text{Na}^+$ ) og 2 ganger høyere ekvivalente tilskudd av basekationer enn  $\text{CaCO}_3$  (som  $\text{Ca}^{2+}$ ). Lavere løselighet for solarittene, Sol.3 ( $37,5 \pm 5,6\%$ ) og Sol.2 ( $49,1 \pm 5,1\%$ ), i forhold til  $\text{CaCO}_3$  ( $60 \pm 10\%$ ) og  $\text{NaOH}$  ( $\approx 100\%$ ), målt 30 minutter etter tilsetning, reduserer disse ulikhetene. Til tross for lavere løselighet for Sol.2 enn for  $\text{CaCO}_3$ , vil fortsatt molare tilsetninger av Sol.2 bidra til ekvivalent høyere tilskudd av basekationer (som  $\text{Ca}^{2+}$ ) enn  $\text{CaCO}_3$ . Basert på disse løselighetsberegningene og molare sammenlikninger, vil  $\text{CaCO}_3$  og Sol. 2 få løst ut hhv. 12,2 og 11,4 mekv  $\text{Ca g}^{-1}$ . Dette innebærer at Sol.2 økonomisk vil kunne konkurrere med  $\text{CaCO}_3$ , forutsatt tilnærmet lik kilopris.

Pga. den klart lavere løseligheten av Sol.3, kan det godt tenkes at denne solaritt-typen egner seg bedre som kalkningsmiddel i jord, da lavere løselighetskinetikk trolig er mer ønsket/egnet i slike systemer. Som klassisk jordbrukskalk ( $\text{CaCO}_3$ ), er solaritter også syrenøytraliserende og kan derfor brukes til å nøytralisere økningen av  $[\text{H}^+]$  i jord, hvor plantene tar opp basekationer og «skiller» ut  $\text{H}^+$ -ioner. Den uorganiske delen av jord er ofte ulike typer leirmaterialer.  $\text{Ca}^{2+}$  vil normalt spille positivt inn her også, da jorda «sveller» og får en grynete og mer porøs struktur, sammenliknet med  $\text{Na}^+$  hvor leiren pakker seg og blir lite permeabel. Det vi vet mindre om er i hvilken grad  $\text{SiO}_4$  som anion vil kunne påvirke disse egenskapene av  $\text{Ca}^{2+}$  i positiv eller negativ retning.

Når det gjelder forskjeller med hensyn til avgiftning av uorganisk Al ( $\text{Al}_i$ ), har laboratorieforsøkene ikke vært i stand til å avdekke signifikante forskjeller mellom de ulike kalkingstypene, annet enn det som direkte skyldes ulik grad av løselighet. Dette gir ulike pH-nivåer ved ulik lagringstid, som igjen har direkte innvirkning på konsentrasjonsendringer av  $\text{Al}_i$ .

I fiskeforsøkene ble det ikke observert dødelighet eller unormal atferd hos den eksponerte fisken. En viktig årsak til dette kan være en generell lav aktivitet på grunn av svært lav vanntemperatur ( $2,5\text{-}3,0^\circ$ ). Når pH ble satt til 5,8 ved 60 minutters reaksjonstid for avsyrimidlet var gjelle-aluminium høyere ved 0 minutter enn ved 25, 30 og 60 minutters reaksjonstid, men det var ikke noen forskjell mellom type av avsyrimiddel. Generelt var konsentrasjonene av gjelle-aluminium og blod-glykose (en stressparameter) forhøyede ved pH 5.8 eksponeringene sammenliknet med nivåer i fisk som hadde gått i driftsvann i anlegget (pH 6.5). Når pH ble satt til 6,4 ved 60 minutters reaksjonstid hadde fiskene som ble eksponert til Sol.3 generelt høyere gjelle-aluminium en fisker som ble eksponert til Sol.2 og  $\text{CaCO}_3$ , en effekt som var uavhengig av avsyrimidlets reaksjonstid. Blod-glykose returnerte til basalnivå ved 30 minutters reaksjonstid i fisker som ble eksponert til  $\text{CaCO}_3$ , men i fisk eksponert til Sol.3 returnerte blod-glykose til basalnivå ved 60 minutters reaksjonstid. Ved eksponering til Sol.2 synes reaksjonstiden for å nå basalnivået av blod-glykose til å ligge imellom  $\text{CaCO}_3$  og Sol.3.

Den generelle økningen i gjelle-aluminium og blod-glykose når pH ble satt til 5,8 ved 60 minutters reaksjonstid tyder på at alle avsyrimidlene har en dårlig avgiftningskapasitet ved denne pH-verdien og den lave vanntemperaturen ( $2,5\text{-}3,0^\circ\text{C}$ ). De generelt høyere verdiene for gjelle-aluminium i fisk og lengre reaksjonstid for å nå basale verdier for blod-glykose etter 60 minutter for Sol.3 sammenliknet med Sol.2 og  $\text{CaCO}_3$  ved pH 6,4, henger sannsynligvis sammen med den signifikant lavere løseligheten til Sol.3. Vi konkluderer at Sol. 2 har en avsyrim- og avgiftnings-kapasitet som tilsvarer  $\text{CaCO}_3$ , men at Sol.3 ikke er tilstrekkelig mikronisert for å kunne brukes som fullgodt avsyrimiddel for vassdragskalking.

# 1 Introduksjon

Forsuring har vært et av de største miljøproblemene i Norge, og en faktor som har ført til stor reduksjon i biologisk mangfold i innsjøer og elver. Laksestammene på Sørlandet og Sør-Vestlandet har blitt hardt rammet av forsuring. Kalking i laksevassdrag har vært et viktig tiltak for å reetablere og sikre laksen de siste 30 årene. Det er fortsatt behov for å benytte tiltaksmidler for å redusere giftigheten av aluminium i en rekke forsurede vassdrag. Kalk er fortsatt det dominerende tiltaksmiddelet mot forsuring. Silikat ( $\text{SiO}_2$ ) har i de siste 15 årene hatt økende fokus som et alternativ til kalk.

Studier har vist at silikat avgifter aluminium ved at det dannes hydroksyaluminiumsilikat (Exley et al. 1997), mens avgifting ved bruk av kalk og lut oppnås gjennom dannelse av aluminiumspolymerer (Lydersen *et al.*, 1994) som deretter transformeres til kolloider (Kroglund et al. 1998a,b). I Norge er flytende silikatlut blitt benyttet til avgifting av aluminium i surt vann. Avgifting oppnås både ved dannelse av hydroksyaluminiumsilikater (som følge av silikattilsetningen) og ved polymerisering av Al (som følge av pH økningen). Dannelse av hydroksey Al-Si forbindelser er en rask prosess, mens Al polymerisering er en tregere prosess (Kroglund m.fl., 1998b). I dette prosjekt undersøkes Mikronisert Solaritt ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) for bruk i vassdragskalking. Dette ble gjort gjennom at løselighet og avgiftningskapasitet ved ulike reaksjonstider for avsyring ble sammenlignet mellom Sol. 2 og 3,  $\text{CaCO}_3$  og NaOH.

## 2 Metode

Prosjektet har bestått av følgende delprosjekter:

- Delprosjekt 1: Løselighetstudier av Solaritt kat. 2 (**Sol 2**) og kat.3 (**Sol 2**),  $\text{CaCO}_3$  kat.3 (**CaCO<sub>3</sub>**) og **NaOH** i naturlig surt vann.
- Delprosjekt 2A: Tidsavhengige endringer i tilstandsformer av Al ved ulike tilsetninger av **Sol. 2, 3**, og **NaOH**.
- Delprosjekt 2B: Restavsyringskapasiet – Al-blandsoneproblematikk.
- Delprosjekt 3: Tidsavhengige endringer i Al-giftighet for fisk ved ulike tilsetninger av **Sol. 2, Sol.3** og **CaCO<sub>3</sub>**.

Med unntak av Al-kinetikkstudiene i delprosjekt 2A baserer forsøkene seg på 2 L prøvevann som er tilsatt ulike mengder og typer avsyringsmidler. Vannprøver er tatt ut fra disse løsningene etter ulike oppholdstider som angitt i anbudet. En akvariepumpe med diffusor er benyttet som røreverk i hver av prøveflaskene. Al-kinetikkstudiene er gjennomført på samme måte, men med utgangsløsninger på 4 L, pga. større behov for uttak av prøvevann til de ulike Al-fraksjonene ( $\text{Al}_{\text{tot}}$ ,  $\text{Al}_a$  og  $\text{Al}_o$ ).

### 2.1 Vannkjemiske analyser

**Filtrering:** I de tilfellene hvor prøver er filtrert, er det benyttet Whatman cellulose nitrat filter (diameter: 47 mm) med cutoff 0,45  $\mu\text{m}$ . Totalt 250 mL har blitt filtrert. De første 100 mL er brukt til vasking av filtre, mens 100 mL av resterende 150 mL er prøvetatt for videre analyse.

**Surgjøring:** I de de tilfellene hvor prøver er surgjort, er 100 mL prøve tilsatt 1 mL konsentrert  $\text{HNO}_3$  (Ca, Si), og 0,5 mL konsentrert  $\text{HNO}_3$  for analyse av total aluminium.

**Analyse av makrokjemiske komponenter i vann:** Ca og Si og alkalinitet er analysert med induktivt koplet plasma mass-spektroskopi (ICP-MS) ved Eurofins, basert på filtrerte surgjorte prøver.

- Ca er analysert i h.t NS EN ISO 17294-2, LOQ: 0,2  $\text{mg L}^{-1}$ , MU: 25%.
- Si (direkte) er analysert i h.t. NEN EN ISO 17294-2, LOQ: 0,04  $\text{mg L}^{-1}$ , MU: 15%.
- $\text{SiO}_2$  er analysert etter en intern (ikke akkreditert metode) LOQ: 0,09  $\text{mg L}^{-1}$ , MU: ikke angitt.
- Alkalinitet er analysert etter intern metode basert på NS 4754-1, LOQ: 0,01  $\text{mmol L}^{-1}$ , MU: 50%.

I prøver hvor alkalinitet er målt sammen med Ca og Si, er prøvene ikke surgjort før analyse. Disse prøvene er også analysert med ionekromatografi (IC, Type Dionex ICS-1100, RFIC) ved INHM-USN på følgende parametere:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  og  $\text{NO}_3^-$ . Råvannet som ble brukt ble også analysert på farge ( $\text{mg Pt/L}^{-1}$ ) i stedet for totalt organisk karbon (TOC), pga. driftsproblemer med TOC-analysator ved INHM. Alle analyser utenom pH, Ca, Si og Al-spesiering, er ikke en del av anbudet, og derfor tilleggsanalyser utført av oppdragstaker.

### 2.2 Analyse av ulike Al-fraksjoner

Ulike tilstandsformer av aluminium er analysert etter Barnes/Driscoll's metode, hvor kationbytteingen er iht. til Driscoll (1984), og ekstraksjonen iht. Barnes (1975). Følgende Al-fraksjoner er målt iht. Barnes/Driscoll's metode:



**Al<sub>total</sub>:** Total konsentrasjon av Al i prøve. Ubehandlet prøve (100 mL) surgjort med 0,5 mL kons. HNO<sub>3</sub> og lagret i minst 24 h før HQ/MIBK ekstraksjon.

**Al<sub>a</sub>:** Konsentrasjon av enkle løste organiske og uorganiske Al-former («monomere former»), basert på HQ/MIBK ekstraksjon i felt/lab av ubehandlet prøvevann. HQ: HydroxyQuinolin, MIBK: Metyl IsoButyl Keton.

**Al<sub>o</sub>:** Konsentrasjon av enkle løste organiske Al-former, basert på kationbytting (Amberlit IR-120) av ubehandlet vannprøve umiddelbart etter prøvetaking. Total 120 mL prøvevann kationbyttes, hvor de først 60 mL av eluatet kastes før de neste 60 mL samles opp og ekstraheres med HQ/MIBK umiddelbart etterpå. Siden kation-byttehastigheten er 38 mL min<sup>-1</sup> (10 mL ionbyttermasse, bedvolum), vil prøvens alder i gjennomsnitt være ca 3 minutter gammel i forhold til prøvetakingstidspunktet. Alderen på prøvene vil derfor være tilnærmet like (3 min) for alle prøver.

Basert på de tre målte Al-fraksjonene (**Al<sub>total</sub>**, **Al<sub>a</sub>** og **Al<sub>o</sub>**) kan en beregne følgende 2 Al-fraksjoner:

**Al<sub>c</sub>:** kolloidalt Al = Al<sub>total</sub> - Al<sub>a</sub>

**Al<sub>i</sub>:** uorganisk monomert Al = Al<sub>a</sub> - Al<sub>o</sub>

Al<sub>i</sub> er den positivt ladete Al-fraksjonen som er akutt toksisk for fisk, og som forventes å binde seg til fiskens gjelleoverflater.

### Spektrofotometrisk analyse av Al-fraksjoner

MIBK ekstraktene måles fotometrisk ved to bølgelengder, 395nm og 600nm. Målingene ved 600nm gjøres for å korrigere for jern i prøvene (Rudberg, 1995). Jern korreksjonen (Abs<sub>korrigert</sub>) kalkuleres etter følgende faste likning:

$$\text{Abs}_{\text{korrigert}} = \text{Abs}_{395\text{nm}} - 1,12 * \text{Abs}_{600\text{nm}}$$

Når disse absorbanskorreksjonene er utført, lages en regresjonslikning ( $y = ax + b$ ) hvor en ser på sammenhengen mellom Al-konsentrasjon og absorbans for de standarder som er ekstrahert, dvs. for følgende Al-konsentrasjoner ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ): 0, 40, 100, 200, 400, 600. Funksjonen blir da som følger:

$$\text{Al}_{\text{konsentrasjon}} = a * \text{Abs}_{\text{korrigert}} + b$$

Deteksjonsgrensen for denne Al-fraksjoneringsmetoden er 0,5  $\mu\text{M}$ , eller 13  $\mu\text{g Al L}^{-1}$  (Vogt et al., 1994) og en 1 % standard avvik ved 20  $\mu\text{M Al}$ , dvs. ved 540  $\mu\text{g Al L}^{-1}$  (Sullivan et al., 1986).

## 2.3 Vannkjemisk beskrivelse av råvannet benyttet i laboratorieforskene

Pga. vanskeligheter med å finne en godt egnet, naturlig sur vannkvalitet uten for høyt innhold av organisk stoff i nærområdet, valgte vi å ta vann fra Bøelva, i hovedelva ut fra Seljordvatn. I forkant av hvert av forsøkene ble 100-150 L vann hentet inn på rene 25 L plastkanner. Råvannet ble deretter tilsatt en sur aluminiumnitrat-løsning, svært likt det som også ble gjort ifm. fiskeforsøkene ved Syrtveit settefiskanlegg i Bygland. 1 mL av en stamløsning på 100 mg Al L<sup>-1</sup> ble tilsatt pr liter råvann, slik at forsøksvannet fikk en økning i total Al på 100  $\mu\text{g Al L}^{-1}$ . Tilsetningen av sur Al-løsning ble gjort dagen før oppstart av hvert av delforsøkene 1, 2A og 2B. Tilsvarende Al-dose ble også tilsatt forsøksvannet på Syrtveit før tilsetning av de ulike syrenøtaliseringmidlene, Sol.2, Sol.3, og CaCO<sub>3</sub>. Råvannets kjemiske sammensetning ved oppstart av Delforsøk 1 er angitt i **Tabell 1**. En viss endring av de vannkjemiske forholdene i råvannet (Bøelva) må en forvente gjennom forsøksperioden, men alle

vannprøvene er samlet inn på omtrent samme vannføring/vannstand i Bøelva. Endringene av de vannkjemiske forholdene i Bøelva gjennom forsøksperioden har derfor ikke vært betydelig, noe variasjonen i pH etter tilsetning av sur Al-løsning også har vist. Under forsøkene har pH etter surgjøring ligget innenfor pH intervallet 5,10- 5,25. Siden hvert av delforsøkene har blitt utført i vann fra samme prøvetakingsrunde, vil hvert av forsøkene godt beskrive komparative forskjeller mellom de ulike syrenøytraliseringsmidlene (Sol.2, Sol.3, CaCO<sub>3</sub> og NaOH).

**Tabell 1.** *Vannkjemiske beskrivelse av forsøksvannet (Bøelva-surgjørt) som ble benyttet under laboratorieforsøkene ved INHM i perioden september-november 2018. Den høye NO<sub>3</sub>-N konsentrasjonen skyldes at uorganisk Al er tilsatt vannprøven som HNO<sub>3</sub> sur Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O løsning. Vannets syrenøytraliseringskapasitet er beregnet som ANC = ΣCa<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) – ΣSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) på ekvivalent basis iht. Reuss og Johnson (1986). ANC ≥ 20 μekv L<sup>-1</sup> i norske vann vil normalt ikke medføre negative effekter på norske ferskvannsfisk (Lydersen et al, 2004). TOC er gjennomsnittsdata for månedlig målinger fra utløpet av Seljordvatn i 2017 i perioden mai til oktober (n = 6). Bøelva er navnet på utløpselva fra Seljordvatn.*

pH	H <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Farge	TOC	ANC	Al <sub>r</sub>	Al <sub>a</sub>	Al <sub>o</sub>	Al <sub>i</sub>	Al <sub>c</sub>
	μekv L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	mg Pt L <sup>-1</sup>	mg C L <sup>-1</sup>	μekv L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>
5,20	6,33	2,23	0,34	1,17	0,56	1,67	2,15	1621	25,9	3,59	-6,9	167	146	75	71	21
	0,53	0,02	0,01	0,04	0,18	0,10	0,11	21	1,5	0,20	4,3	2	5	7	4	5

Råvannets innhold av organisk karbon ble målt som fargetall (**Tabell 1**), da TOC-analysatoren har vært ute av drift ved INHM hele forsøksperioden (sept. 2018 – medio mars 2019). For TOC-konsentrasjoner > 5 mg C L<sup>-1</sup> viser empiri at det ofte er et ≈ 1/10 forhold mellom TOC og fargetall, dvs. 5 mg C L<sup>-1</sup> tilsvarer 50 mg Pt L<sup>-1</sup>. Ved TOC-konsentrasjoner < 5 mg C L<sup>-1</sup>, som i Bøelva, er ikke en slik sammenheng med farge like god. Farge ble målt i vannprøver fra Bøelva i september 2018 (25,9 ± 1,5 mg Pt L<sup>-1</sup>, n = 4). Ved et 1:10 forhold mellom TOC og farge, skulle dette tilsvare en TOC-konsentrasjon på ≈ 2,6 mg C L<sup>-1</sup>, noe som trolig er noe lavere enn det vi antar ville være TOC-konsentrasjonen i Bøelva. Basert på målinger av TOC gjort i Bøelva i 2017 (3,59 mg C L<sup>-1</sup>), vil vi anta at TOC konsentrasjonen i forsøksvannet har ligget på 3-4 mg TOC L<sup>-1</sup>. Dette er noe høyere enn i forsøksvannet ved Syrtveit settefiskanlegg, hvor fargeverdiene var 16-18 mg Pt L<sup>-1</sup>, dvs. TOC i underkant av 2 mg C L<sup>-1</sup>.

For di naturlig vann inneholder organisk materiale, vil noe av uorganisk Al tilsatt (Al<sub>i</sub>) prøvannet kompleksbindes med organisk materiale og danne ikke-akutt giftige organiske Al-forbindelser (Al<sub>o</sub>). Som det fremkommer av de vannkjemiske analysene av Al i forsøksvannet (**Tabell 1**), er det målt Al<sub>i</sub> konsentrasjoner på 71 ± 4 μg Al L<sup>-1</sup>, og ikke 100 μg Al L<sup>-1</sup>, som var det som ble tilsatt av Al<sub>i</sub>. Hvor mye av Al<sub>i</sub> som kompleksbindes med organiske materiale og danner Al<sub>o</sub>, er selvsagt avhengig av konsentrasjonen av organisk materiale (TOC) og pH i den løsningen hvor Al<sub>i</sub> tilsettes.

## 2.4 Forsøksoppsett -laboratorium

I alle forsøkene, med unntak av Al-kinetikkstudiene (Delprosjekt 2A), ble det tatt ut 2 L forsuret råvann til hver batch hvor ulike tilsetninger av syrenøytraliseringsmidler ble tilsatt og fulgt over tid, opp til en lagringstid på maksimalt 4 timer. I alle batchene ble det plassert en diffusor på bunnen, drevet av en akvariepumpe (Sera luftpumpe 275), kjørt på høyeste hastighet (**Figur 1**).

Pga. større uttak av vann i forbindelse med Al-kinetikk studiene, ble det i disse forsøkene benyttet 4 L forsuret råvann i hver batch. Ionbytting for Al fraksjonering (**Figur 1**) og filtrering av vann (Si og Ca) ble utført umiddelbart etter hvert vannuttak. Ekstraksjon av de ulike Al-fraksjonene (Al<sub>tot</sub>, Al<sub>a</sub> og Al<sub>o</sub>) ble utført i avtrekkskap mens forsøkene pågikk (**Figur 1**). Ekstraherte prøver ble analysert

spektrofotometrisk dagen etter at prøvene var ekstrahert. Laboratorieforsøkene ble gjennomført ved romtemperatur (18-20°C).



**Figur 1.** Bilder av forsøksoppsettet. Ulike mengde kalk og solaritt et tilsatt 2 L råvann, hvor akvariepumper er brukt som røreverk. (øverst til venstre). Kationebryteren for Al-fraksjonering vist øverst til høyre. HQ/MIBK ekstraksjonen utført i avtrekkskap er vist i bilde nederst til venstre, mens spektrofotometriske absorbansmålinger ble utført på et Perkin Elmer UV/Visible spektrometer, type Lamda 25 (bilde nederst til høyre).

## 2.5 Forsøksoppsett – Syrtveit settefiskanlegg

Fiskeforsøkene ble gjennomført på Syrtveit settefiskanlegg (**Figur 2**) på Bygland med parr fra den relikte laksestammen bleke (*Salmo salar*) som lever hele sitt liv i ferskvann. Forsøkene pågikk i perioden 21. januar – 13. mars. Hvert eksponeringsforsøk varte i 3 dager. Vann ( $12 \text{ L min}^{-1}$ ) fra Syrtveit settefiskanlegg (pH 6,3-6,4) ble tilsatt svovelsyre til pH 5,5, dels ved PI-regulering (PI = proporsjonsbånd og integrering), dels som fastdosering. I tillegg ble  $100 \mu\text{g uorganisk Al L}^{-1}$  tilsatt som aluminiumsklorid ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). pH-justert og Al-anrikt vann ble så fordelt til 3 ulike 20 L stamper, hvor hhv Sol. 2, Sol.3 og  $\text{CaCO}_3$  ble tilsatt fra ulike stamløsninger (50 L dunker) bestående av hhv 100g VK 3-kalk, Sol.2 og Sol.3. Disse konsentrasjonene overgikk langt løselighetsproduktet, dvs. at det ble overmettede løsninger. Homogeniseringen av de overmettede løsningene ble gjennomført ved bruk av kraftig røreverk (elektriske påhengsmotorer). Peristaltiske pumper ble brukt til å dosere riktige mengder av stamløsningene til de ulike 20 L stampene.

Fra hver av disse stampene, ble vann ledet ut i 4 ulike slanger med ulike lengder (dvs. ulike oppholdstider) på henholdsvis 0, 15, 30 og 60 min, før vannet gikk inn i de ulike fiskekarene (10 L). Doseringen ble justert til ønsket pH i fiskekaret med 60 minutters oppholdstid. Doseringen varierte fra ca. 2 til  $10 \text{ mL min}^{-1}$  avhengig av pH-valg. Det ble også etablert automatisk pH-overvåking (fire

målepunkter) med utstyr bestående av en AAC-logger, selvmatende sekundær strømkretsenshet (M-system W2SN), Knick Pikos pH-forsterker og pH-elementer av typen Hamilton Polylite. Forsøket besto derfor av 12 ulike fiskekar (totalt volum: 10L) med 7 L vann i hver, 4 ulike oppholdstider og 3 ulike kalkingsmidler (Sol.2, Sol.3 og CaCO<sub>3</sub>). I forsøk 1, ble det dosert Sol.2, Sol.3 og CaCO<sub>3</sub> til pH 5,8 og fisk eksponert i 3 dager. Tilsvarende forsøk ble deretter gjort ved pH:6,0, pH:6,2 og pH:6,4. To nye parallelle forsøk ble gjentatt ved pH 5,8 og 6,4. Disse to ytterpunktene i pH ble valgt, fordi dette økte sannsynligheten for å kunne dokumentere mulige vannkjemiske og fiskefysiologiske ulikheter mellom bruk av CaCO<sub>3</sub> og Solaritt.



**Figur 2.** Bilder av forsøksoppsettet ved Syrtveit settefisk anlegg. Venstre: Røreverk for kalk-slurry (elektroske påhengsmotorer). Midten: Tidskontroll av forsøksvann til ulike kar med ulik oppholdstid. Høyre øverst: Kontinuerlig pH styring/logging. Høyre nederst: Fiskeeksponeringskar med 60 min-slange.

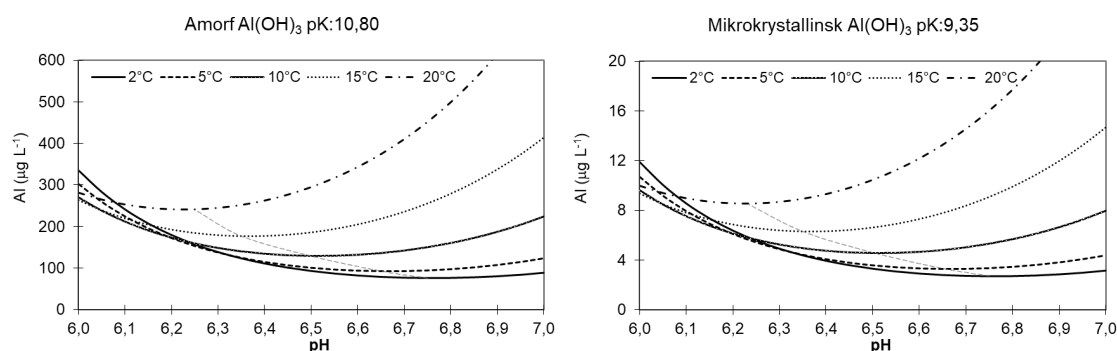
I hvert fiskekar ble det under hvert forsøk eksponert 7 fisk. Etter tre døgn eksponering til de ulike reaksjonstidene for avsyrningsmidlene ble fiskene avlivet med et slag i hodet og blodplasma prøvetatt for målinger av glukose og klorid. I tillegg ble det tatt ut gjelleprøver fra 4 fisk for analyser av mengder Al, Ca og Si på gjellene. Blodprøver ble tatt fra dorsalvenen ved hjelp av hepariniserete 1 ml engangssprøyter og overført til eppendorf-rør for separering av røde blodceller og plasma ved hjelp av en sentrifuge (1200 rpm i tre minutter). Plasmaet og gjellene ble fryst ved -20 °C for senere analyse. Størrelse på forsøksfiskene ( $13 \pm 3,1$  g; middelerverdi  $\pm$  standardavvik) gjorde at volumene på blodprøvene ikke tillot analyse av alle elektrolytter. Vi fokuserte på plasma-Cl fordi analyser av den elektrolytten krever lite plasmavolum (20  $\mu$ L). Blodprøver med plasmavolum  $< 20$   $\mu$ L, ble ikke analysert. Blodglukose ble analysert med en Counture® Nextone blodglukose måler. Siden denne metoden krevde lite blod, ble blod-glykose analysert i de fleste individer. Al, Si og Ca på gjeller ble analysert med ICP-MS ved NIVA.



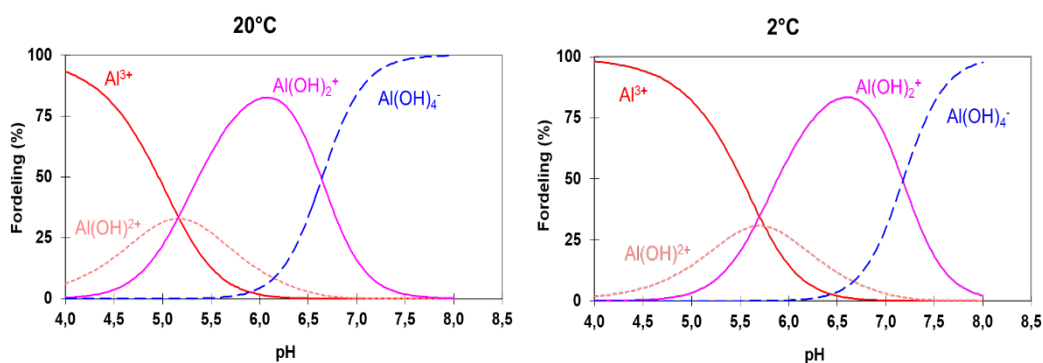
Ved oppstart og avslutning av hver tre dagers eksponerings, ble det gjennomført Al-analyser ( $Al_{tot}$ ,  $Al_a$  og  $Al_o$ ) og filtrering av vann for analyse av Ca og Si, fra alle de 12 fiskekarene samt råvannet (surgjort og Al-tilsatt driftsvann fra Syrtveit). De kjemiske analysemetodene er beskrevet tidligere i dette kapittelet. Prøvene ble hver gang tatt i samme rekkefølge, og ionbyttning, filtrering og ekstraksjon ble gjennomført på samme måte. Alle prøvene er derfor også direkte sammenliknbare mht. oppholdstid og tid fra prøvetaking til prøver var ferdig fraksjonert og analysert.

## 2.6 Variasjoner i Al-kjemi med ulik pH og temperatur

Laboratorieforsøkene ble gjennomført ved romtemperatur ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) og fiskeforsøkene ved Syrtveit settefiskanlegg i Bygland blitt gjennomført ved temperaturer mellom  $1,5$ - $2,5^\circ\text{C}$ . Disse temperaturforskjellene er viktige å være klar over siden løseligheten og felling av aluminium, samt fordelingen av løste tilstandsformer av Al-hydroksider [ $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)_2^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_3$ ] er svært avhengig av temperatur (Lydersen et al., 1991; Lydersen et al., 1990, Lydersen, 1990). **Figur 3** viser løseligheten av Al i likevekt med to ulike faste faser av aluminium (amorf og mikrokrySTALLINSK  $Al(OH)_3$ ) ved ulike temperaturer, mens **Figur 4** viser fordelingen av de løste hydroksidkompleksene ved hhv  $2^\circ\text{C}$  and  $25^\circ\text{C}$ . Konsentrasjonen av Al i likevekt (**Figur 3**) viser at likevektskonsentrasjonene for Al er ca 30 ganger høyere for amorf  $Al(OH)_3$ , sammenliknet med mikrokrySTALLINSK  $Al(OH)_3$ .



**Figur 3.** Løseligheten av Al i likevekt med to ulike faste faser av  $Al(OH)_3$ , amorf  $Al(OH)_3$  og mikrokrySTALLINSK  $Al(OH)_3$  (gibbsitt) ved ulike temperaturer. Løselighetskonstantene baserer seg på Al-spesierings programmet ALCHEMI (Schecher and Driscoll, 1987, 1988).



**Figur 4.** Teoretisk fordelingen av løste uorganisk Al-former ( $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)_2^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$  og  $Al(OH)_4^-$ ) i pH området 4,0-8,5, ved hhv  $20^\circ\text{C}$  og  $2^\circ\text{C}$ . Likevektskonstantene baserer seg på Al-spesierings programmet ALCHEMI (Schecher and Driscoll, 1987, 1988).

Samtidig viser figuren at pH-verdien for laveste løselighet er ca. 0,5 pH-enheter lavere ved 20°C (pH  $\approx$  6,25) enn ved 2°C (pH  $\approx$  6,75). Dette betyr at ved forsøkene som er gjennomført ved Syrtveit, vil pH for maksimal felling av Al ligge på mellom 6,70-6,75. Dette er av avgjørende betydning for hvilke konsentrasjoner en kan forvente av løste uorganiske Al-forbindelser (Al<sub>i</sub>) ved kalking opp til ulike pH-nivåer ved ulike temperaturer. Ved forsøkene på Syrtveit, med vanntemperaturer mellom 2-3°C, vil pH for maksimal felling av Al ligge på mellom 6,7-6,8. I våre forsøke har vi kalket opp forsuret Al-tilsatt driftsvann (pH 5,5 tilsatt 100 µg uorganisk Al L<sup>-1</sup>) til pH verdier mellom 5,8 og 6,4. At ikke konsentrasjonen av uorganisk tilsatt Al (Al<sub>i</sub>) har økt med 100 µg L<sup>-1</sup>, skyldes primært at vannet også inneholder noe humus (organisk materiale), som kompleksbinder noe av tilsatt uorganisk Al, slik at dette befinner seg på organisk form, Al<sub>o</sub>.

Ser en på fordelingen av de ulike løste uorganiske Al-formene (Al<sup>3+</sup>, AlOH<sup>2+</sup> og Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>), er denne også forskjøvet tilnærmet 0,5 pH-enheter mot høyre på pH skalaen ved 2°C i forhold til ved 20°C (**Figur 4**). Dette er også viktig å være klar over, da kationisk karakter (grad av positiv ladning) er en viktig faktor for biologisk effekt av Al på akvatiske organismer. Både pH og vanntemperatur er av stor betydning her.

## 3 Resultater og diskusjon

### 3.1 Delforsøk 1- Innledende forsøk med Solaritt, CaCO<sub>3</sub> og NaOH

Råvannet som ble benyttet i laboratorieforsøkene (Bøelva) ble surgjort med salpetersyre (HNO<sub>3</sub>) og tilsatt 100 µg L<sup>-1</sup> uorganisk aluminium (AlNO<sub>3</sub>\*9 H<sub>2</sub>O). Etter denne tilsetningen ble pH målt til 5,24, 5,22, 5,16 og 5,18 i de ulike råvannsløsningene før tilsetning av hhv Sol.2, Sol.3, CaCO<sub>3</sub> og NaOH. Variasjonen i pH mellom de ulike råvannsløsningene er relativt små, tatt i betraktning at en sur Al-løsning er tilsatt ulike 25 L dunker før ulike syrenøytraliseringsmidler er tilsatt, og det faktum at hver av de 4 forsøkene tok én dag, slik at forsøkene ble gjennomført over 4 enkeltdager, innenfor en tidsperiode på til sammen 10 dager.

Iht. oppdraget skulle pH-målene for de ulike tilsetningene være pH=5,8, pH= 6,0, pH= 6,2 og pH = 6,4, 1 time (60 min) etter tilsetning av de ulike kalkingsmidlene. I de innledende forsøkene ble det tilsatt noe ulike mengder av de fire syrenøytraliseringsmidlene. Alle forsøkene ble gjennomført i 2 L plastflasker (**Figur 1**) med røring slik beskrevet i metodekapittelet. Solaritt og kalk ble veid inn og tilsatt som tørrstoff, mens en 0,01 N løsning utgjorde basis for de ulike tilsetninger av NaOH. pH ble målt hhv. 30, 60, 180 og 240 min etter tilsetning. Mengder tilsatt av ulike syrenøytraliseringsmidler og pH målt 60 min etter tilsetningene er presentert i **Tabell 2**.

**Tabell 2.** Tilsatte mengder (mg L<sup>-1</sup> og µmol L<sup>-1</sup>) av hhv Sol.2, Sol.3, CaCO<sub>3</sub> og NaOH, samt pH målt 60 min etter de ulike tilsetningene.

Sol.2	Sol.2	Sol.2	Sol.3	Sol.3	Sol.3	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	NaOH	NaOH	NaOH
mg L <sup>-1</sup>	µmolar	pH	mg L <sup>-1</sup>	µmolar	pH	mg L <sup>-1</sup>	µmolar	pH	mg L <sup>-1</sup>	µmolar	pH
0,0	0,0	5,24	0,0	0,0	5,22	0,0	0,0	5,16	0,0	0,0	5,18
2,2	12,5	6,07	1,0	5,8	5,73	0,5	5,0	5,49	0,6	10,0	5,53
3,5	20,0	6,25	1,7	9,6	5,90	1,2	12,0	5,62	1,2	20,0	5,82
5,1	29,6	6,42	3,3	18,9	6,10	1,6	15,5	5,72	1,8	30,0	5,99
6,8	39,5	6,45	4,2	24,1	6,32	2,2	22,0	5,80	2,3	40,0	6,13
9,3	53,7	6,61	6,5	37,4	6,50	2,9	29,0	5,87	2,9	50,0	6,22
10,4	60,4	6,60	7,3	42,4	6,59	4,1	41,0	5,97	3,5	60,0	6,36
15,2	88,0	6,96	10,0	58,1	6,85	6,7	67,0	6,11	4,1	70,0	6,40

Mens pH ble målt ved alle lagringstider (30, 60, 180 og 240 min), ble alle andre vannkjemiske analyser i de innledende forsøkene utført 30 minutter etter hver tilsetning. Det ble da tatt prøver for analyser av Ca, Si og alkalinitet, samt prøver for analyse av Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> og NO<sub>3</sub><sup>-</sup> og farge (mg Pt L<sup>-1</sup>). Alle disse analysene ble gjennomført på filtrerte, ikke surgjorte prøver, da alkalinitet inngikk som en viktig parameter.

I tillegg ble det tatt ut prøver etter 30 min for analyse av ulike tilstandsformer av aluminium, Al<sub>total</sub>, Al<sub>a</sub>, og Al<sub>i</sub>, samt prøver for analyse av både totalt og filtrert (< 0,45 µm) Al<sub>total</sub> og Al<sub>a</sub>. Ved å analysere på disse Al-fraksjonene kunne også mengder av kolloidalt Al (Al<sub>c</sub>) og uorganisk løst Al (Al<sub>i</sub>) beregnes, i tillegg til høy og lavmolekylært Al<sub>tot</sub> og Al<sub>a</sub>.

Som fremgår av **Figur 6**, er det tilsetninger av Sol. 2 og Sol.3 som gjennomgående gir de høyeste pH-verdiene ved ekvimolare tilsetninger av de ulike syrenøytraliseringsmidlene, mens CaCO<sub>3</sub> gjennomgående gir de laveste pH verdiene.

Fordi konsentrasjonen av alle basekationene (ΣBC = Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) og sterksyre anionene (ΣSSA = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> og NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ble målt under de innledende forsøkene, var det mulig å beregne vannets syrenøytraliseringskapasitet ANC etter ulike tilsetninger av de ulike syrenøytraliseringsmidlene.

ANC ble så sammenliknet med målte alkalinitets-verdier (**Figur 5**), da alkalinitet også er et mål på vannets syrenøytraliseringskapasitet. I et vann som ikke er surt (nøytral pH og lav Al) og uten organisk materiale (TOC) vil normalt ANC og alkalinitet være like og et uttrykk for konsentrasjonen av bikarbonat i løsningene ( $\text{HCO}_3^-$ ).

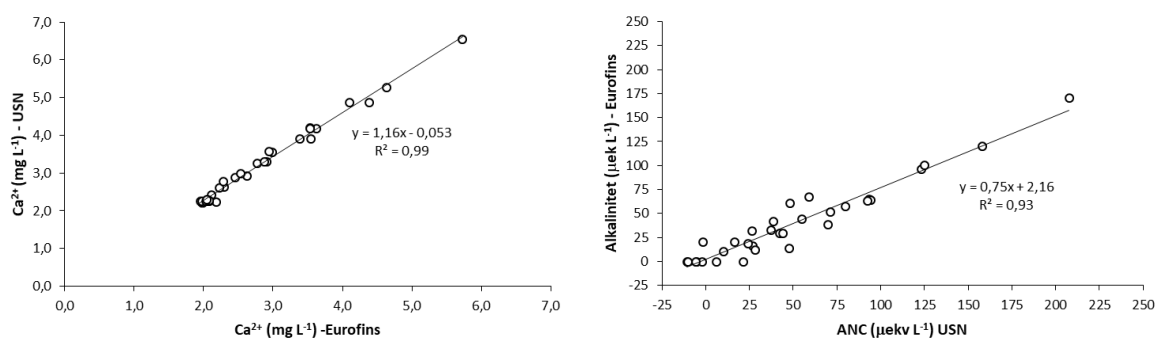
**Figur 5** viser Ca-konsentrasjon, alkalinitet og ANC. Alkalinitet ble ikke målt i prøvene før alle laboratorieforsøkene var avsluttet, noe som betyr  $> 1$  mnd lagringstid for de eldste prøvene. Dette betyr stor usikkerhet, siden alkalinitet vil kunne endre seg betydelig ved lagring som følge av at prøvenes  $\text{CO}_2$  konsentrasjon normalt vil endres. Dette gjelder ikke ANC, som er en konservativ parameter basert konsentrasjoner av  $\Sigma\text{BC}$  og  $\Sigma\text{SSA}$ , hvor ionene som inngår ikke påvirkes av endrede  $\text{CO}_2$  forhold i prøven ved så lave ionekonsentrasjoner. Som det fremgår av **Figur 7**, er det god sammenheng mellom ANC og målt alkalinitet i prøvene, men med en stigningskoeffisient på 0,75, betyr dette at alkalinitetsverdiene i gjennomsnitt er 25% lavere enn ANC-verdiene.

Forholdet mellom tilsatte ekvimolare mengder av de ulike kalkningsmidlene og ANC skulle teoretisk være 1 for NaOH, 2 for  $\text{CaCO}_3$  og 4 for Sol.2 og Sol.3 ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), hvis vi antar 100% løselighet av det som tilsettes. Fordi ANC-begrepet ikke innebefatter  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^-$  eller  $\text{SiO}_4^-$ , som er anionene til de ulike kalkningsmidlene, skulle mengden kationer i ANC-begrepet øke med hhv 1 ekv ( $\text{Na}^+$ ), 2 ekv ( $\text{Ca}^{2+}$ ) og 4 ekv ( $2\text{Ca}^{2+}$ ) per tilsatt mol av NaOH,  $\text{CaCO}_3$  og  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , om vi forutsetter at all kalken kun består av  $\text{CaCO}_3$  og all Solaritt av  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , samt at alle har 100% løselighet. For NaOH, som er 100% løselig, stemmer den teoretiske vurdering av ANC i forhold til tilsatt mengde, siden stigningskoeffisienten ( $a$ ) mellom tilsatt mengde ( $\mu\text{molar}$ ) og ANC ( $\mu\text{ekv L}^{-1}$ ) er tilnærmet lik 1 ( $a = 1,01$ ; Se **Figur 7**). For  $\text{CaCO}_3$  er tilsvarende  $a$ -verdi 1,52 mot teoretisk 2,0, mens for Sol.2 og Sol.3 er  $a$ -verdiene hhv 1,96 og 2,44, mot teoretisk 4 ved 100% løselighet. Teoretisk betyr dette en gjennomsnittlig løselighet på 76% for  $\text{CaCO}_3$ , 61% for Sol.2 og 49% for Sol.3, målt 30 minutter etter tilsetning. Dette stemmer relativt godt med de konsentrasjoner av  $\text{Ca}^{2+}$  som er målt i forhold til teoretisk tilsatt (**Figur 8**). Statistisk er det signifikante forskjeller mellom molare tilsetninger av NaOH,  $\text{CaCO}_3$  og Sol.2/Sol.3 og ANC, mens forskjellen mellom Sol. 2 og Sol.3 ikke var statistiske signifikant.

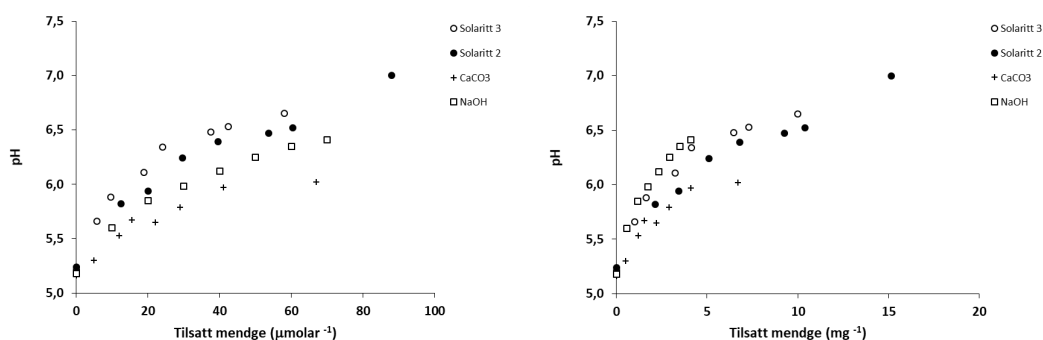
Løseligheten av Sol.2 og Sol.3 og  $\text{CaCO}_3$  ble beregnet på grunnlag av målte  $\text{Ca}^{2+}$  konsentrasjoner i forhold til totalt tilsatt Ca. **Figur 8** viser løselighetsprosenten av Ca, 30 minutter etter de ulike tilsetningene av hhv. Sol.2, Sol.3 og  $\text{CaCO}_3$ . Tilsvarende beregninger for NaOH baserer seg på konsentrasjonen av løst Na. Som forventet, er tilnærmet 100% av tilsatt Na oppløst ved tilsetning av NaOH. Avvik fra 100% løst ( $95,4 \pm 2,1\%$ ), ved tilsetning av NaOH, skyldes kun analyseusikkerheter i målinger av NaOH, og usikkerhet i konsentrasjonen på stamløsningen. Tilsvarende usikkerheter vil også være tilstede under løselighetsvurderingene av Ca etter ulike tilsetninger av hhv. Sol.2, Sol.3 og  $\text{CaCO}_3$ . Basert på analysene utført på prøver tatt 30 min etter tilsetning (**Figur 8**), er løselighetsprosenten for  $\text{CaCO}_3$  ( $60,8 \pm 10,0\%$ ) signifikant høyere enn for de to Solaritt-typene. Sol.2 viser imidlertid signifikant høyere løselighetsprosent ( $49,1 \pm 5,1\%$ ) enn Sol.3 ( $37,5 \pm 5,6\%$ ).

Hvis en sammenlikner hvor mye løst  $\text{Ca}^{2+}$  en kan forvente ved tilsetning av 1 g av hhv Sol.2 Sol.3 og  $\text{CaCO}_3$ , basert på målt løselighet av  $\text{Ca}^{2+}$ , 30 minutter etter tilsetning, gir 1 g  $\text{CaCO}_3$  en økning i  $\text{Ca}^{2+}$  på  $12,16 \text{ mekv g}^{-1}$ , mens tilsvarende tall for Sol.2 og Sol.3 er  $11,40$  og  $8,73 \text{ mekv g}^{-1}$  (**Tabell 3**). Siden økning i  $\text{Ca}^{2+}$  også betyr tilsvarende økning i ANC, viser disse tallene at  $\text{CaCO}_3$  og Sol. 2 gir omtrent samme ANC-økning pr. gram tilsatt.

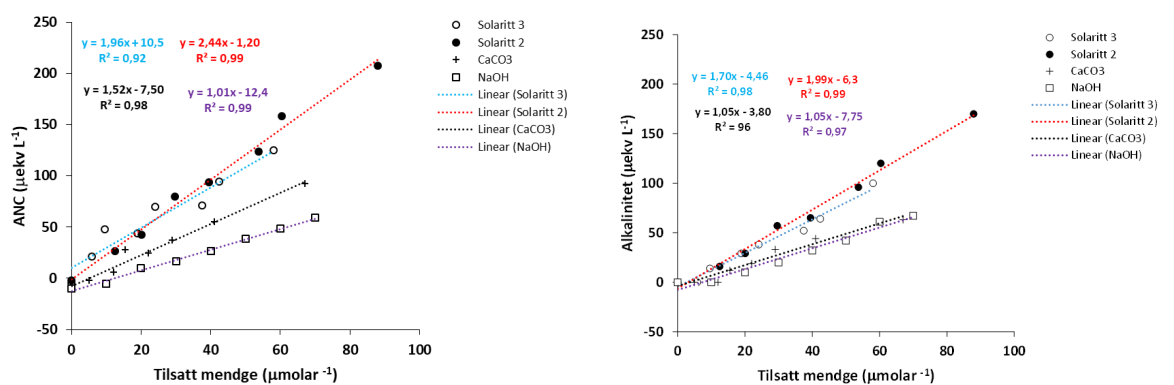




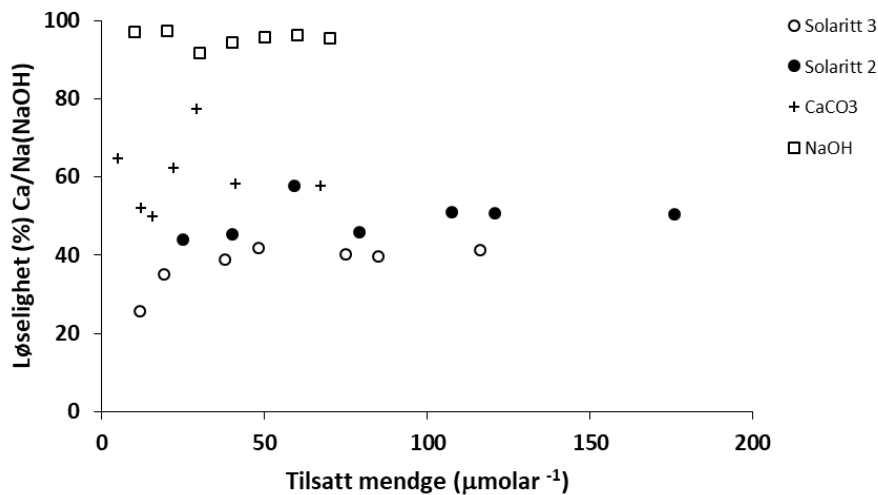
**Figur 5.** Konsentrasjon av Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ ) målt i prøver ved hhv. Eurofins og USN og beregnet ANC og målt alkalinitet (begge i  $\mu\text{ekv L}^{-1}$ ) ved hhv. USN og Eurofins.



**Figur 6.** Forholdet mellom tilsatt mengde ( $\mu\text{molar}$  og  $\text{mg L}^{-1}$ ) Sol.3, Sol.2,  $\text{CaCO}_3$  og  $\text{NaOH}$  ( $\mu\text{molar}$ ) og pH ( $-\log [H^+]$ ). pH er målt 60 min etter de ulike tilsetningene av syrenøytraliseringsmidler,



**Figur 7.** Forholdet mellom ulike tilsetninger av Sol.3, Sol.2,  $\text{CaCO}_3$  og  $\text{NaOH}$  og ANC ( $\mu\text{ekv L}^{-1}$ ) og alkalinitet ( $\mu\text{ekv L}^{-1}$ ).



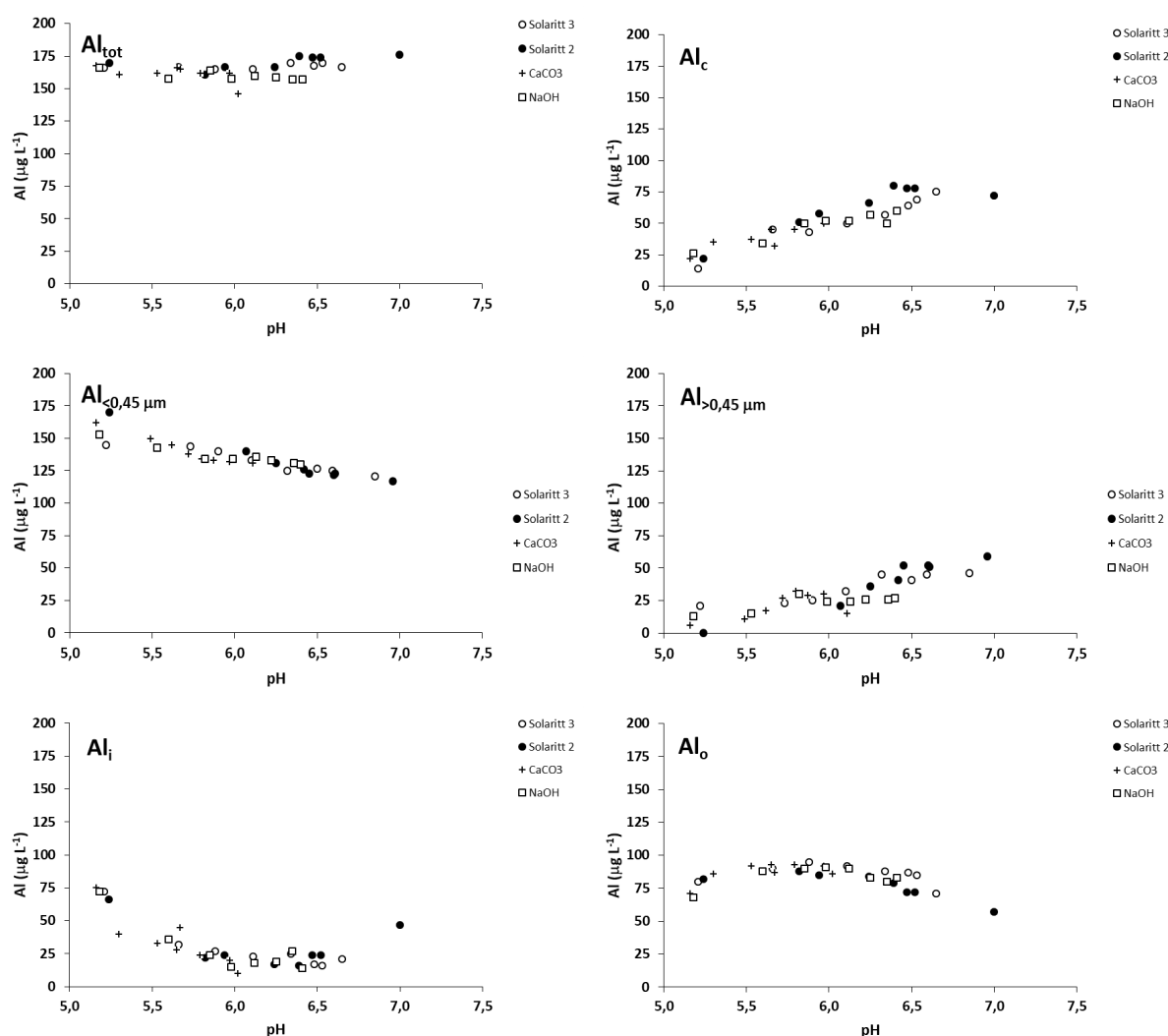
**Figur 8.** Løseligheten (%) av tilsatt syrenøytraliseringsmiddel målt 30 min etter tilsetning. Prosent løselighet basere seg på estimert mengde Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ ) tilsatt som hhv.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (Sol.2 og 3) og  $\text{CaCO}_3$ , samt estimert mengde Na ( $\text{mL L}^{-1}$ ) tilsatt som NaOH (0,01N).



**Figur 9.** Ikke all Solaritt eller  $\text{CaCO}_3$  lot seg løse i forsøkene. Bildet er tatt på slutten av ett av forsøkene med Solaritt, dvs. 4 timer etter at solaritt ble tilsatt. Det var primært ved de høyeste tilsetningene av syrenøytraliseringsmidler at uløst stoff var godt synlig (området innenfor blå ring).

**Tabell 3.** Sammenlikning av Sol.2, Sol.3 og  $\text{CaCO}_3$  mht. økning i  $\text{Ca}^{2+}$  konsentrasjon pr. gram tilsatt kalkingsmiddel (mekv  $\text{g}^{-1}$ ). Resultat (siste kolonne) er korrigert for løselighetsforskjellene målt 30 min etter tilsetning.

Stoff	formel	mengde g	mol.vekt	100% løst	100% løst	100% løst	%løselighet	Resultat
				$\text{mmol L}^{-1}$	$\text{mmol Ca L}^{-1}$	$\text{mekv Ca g}^{-1}$		
Solaritt 2	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	1	172,2	5,81	11,6	23,2	49,1	11,40
Solaritt 3	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	1	172,2	5,81	11,6	23,2	37,6	8,73
Kalk	$\text{CaCO}_3$	1	100,0	10,00	10,00	20,0	60,8	12,16



**Figur 10.** Endringer i tilstandsformer av aluminium ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) med pH etter ulike tilsetninger av Sol.2, Sol.3,  $\text{CaCO}_3$  og NaOH. Se Materiale og metode kapittelet mht. Al-fraksjonering.

I de innledende forsøkene ble det også gjennomført en omfattende analyse av ulike former av aluminium, 30 minutter etter ulike tilsetninger av Sol.2, Sol.3, CaCO<sub>3</sub> og NaOH til surt Al-anrikt råvann (100 µg Al L<sup>-1</sup>, pH ≈ 5,20). Det ble ikke funnet noen signifikante forskjeller i fordeling av ulike Al-former mellom de ulike syrenøytraliseringsmidlene (**Figur 10**). Alle viste en klar økning i partikulært Al<sub>c</sub> (kollodalt Al > 0,45 µm) med økende pH. Samtidig var det en signifikant nedgang i løst uorganisk Al (Al<sub>i</sub>), de kationiske Al-forbindelsene som er akutt toksisk for fisk i pH-området 5,2 til 6,3. Ved høyere pH var det en tendens til at de uorganiske Al-forbindelsene økte igjen. Siden Al-hydroksider er amfotære (løselige i både syre og base), så vil uorganisk Al da kunne opptre som et anion, aluminat (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>), et tetrahedrisk 4 koordinert anion, i motsetning til kationisk Al som finnes i sure løsninger, og er et sekskoordinert octaeder. Dette er helt i tråd med de teoretiske beregningene av Al-fordeling mht. pH (jfr. **Figur 3**), hvor Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> begynner å dannes ved pH ≈ 6,3 ved 20°C, som var den temperaturen vi hadde under laboratorieforsøkene. Organisk løst Al (Al<sub>o</sub>) økte i pH området fra pH 5,2 -6,0 for deretter å avta noe igjen. Dette er trolig et samspill mellom redusert kationisk ladning for Al, og økt anioniske ladning til flere av de organiske syrene som finnes i det løste organiske materiale i vannet (DOC). Dette er godt beskrevet tidligere av Lydersen (1998), og er en mekanisme som drikkevannsanleggene benytter seg av for å få til en optimal felling av humus med kationisk Al.

### 3.2 Delforsøk 1 – Solaritt Kat.2 og Kat.3

Hensikten med disse forsøkene var å studere mulige forskjeller i løselighetskinetikk og dermed også syrenøytraliseringskapasitet mellom Sol.2 og Sol.3. Tilnærmet like mengder Sol.2 og Sol.3 ble tilsatt for å oppnå følgende 4 pH verdier: pH:5,8, 6,0, 6,2 og 6,4, 1 time (60 min) etter de ulike tilsetningene. pH og temperatur ble målt ved hhv 30 min, 60 min (1 t), 180 min (3 t) og 240 min (4 t). Ved samme 4 tidspunkter ble det også tatt vannprøver for måling av Ca- og Si-konsentrasjoner i prøvene. Forsøkene baserer seg på 3 parallelle replikater.

Middel-pH i råvannet før ulike tilsetninger av Sol.2 var pH=5,14 ([H<sup>+</sup>]: 7,22 ± 0,18 µekv L<sup>-1</sup>, n = 7), mens i Sol.3 var pH =5,13 ([H<sup>+</sup>]: 7,46 ± 0,16 µekv L<sup>-1</sup>, n = 7) før tilsetningene. Konsentrasjonen av hhv. Ca, SiO<sub>2</sub> og Si i råvannet ble også målt før ulike tilsetninger av Sol. 2 og 3 (**Tabell 4**). Fordi løseligheten til Solaritt er relativt treg, samt at de laveste tilsetningene av Solaritt er små i forhold til deteksjonsgrensene for analysen av Ca og Si, valgte vi å bruke medianverdiene i **Tabell 4**, da disse var noe lavere enn middelverdiene (**Tabell 4**). Forskjellene mellom middelverdier og medianverdier er ikke store, men nok til at en for de laveste tilsetningene av Solaritt unngikk negative verdier i forhold til råvannets konsentrasjon. Dette betyr selvsagt ingen ting i forhold til å dokumentere og kvantifisere forskjeller i løselighetskinetikk mellom Sol.2 og Sol.3. **Tabellene 5, 6 og 7** viser endringer i hhv. konsentrasjonen av [H<sup>+</sup>] (pH), [Ca<sup>2+</sup>] og [Si] over tid i forhold til ulike mengder tilsatt Sol.2 og Sol.3.

Analysen av partikkelstørrelsesfordeling (utført av Elkem, 19.03.2019) ga følgende resultat:

- Sol. 2: D<sub>10%</sub>: 2,50 µm; D<sub>50%</sub>: 7,02 µm; D<sub>90%</sub>: 31,0 µm
- Solaritt 3: D<sub>10%</sub>: 3,03 µm; D<sub>50%</sub>: 18,5 µm; D<sub>90%</sub>: 62,4 µm

Disse analysene viser signifikant høyere innhold av finere partikkelstørrelser i Sol.2 i forhold til Sol.3. En vil derfor anta at dette er hovedårsaken til at løselighetskinetikken er klart raskere for Sol.2 enn for Sol.3.

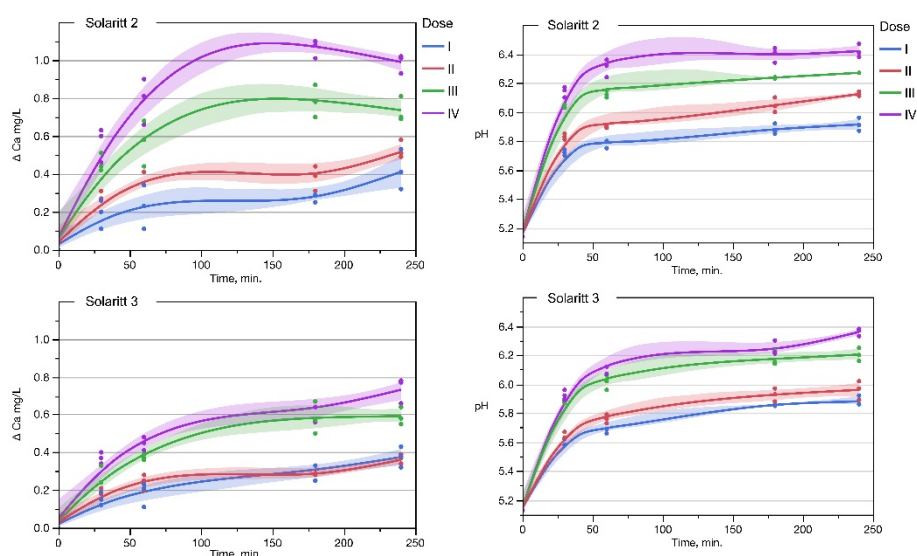
**Tabell 4.** Konsentrasjoner av Ca, SiO<sub>2</sub> og Si, i råvannet forut for ulike tilsetninger av Sol.2 og 3.

	Ca mg L <sup>-1</sup>	SiO <sub>2</sub> mg L <sup>-1</sup>	Si mg L <sup>-1</sup>
gj.snitt	2,04	2,65	1,23
stdev	0,03	0,09	0,05
median	2,03	2,60	1,20
maks	2,08	2,80	1,30
min	2,01	2,60	1,20

I **Tabell 6 og 7** har vi angitt % løslighet av hhv Ca og Si i prøvene, 4 timer (240 min) etter de ulike tilsetningene. Prosent løselighet angir forholdet mellom løst Ca ( $[Ca^{2+}]_{\text{målt}}$ ) og teoretisk beregnet Ca<sup>2+</sup> konsentrasjon basert på 100% løslighet av tilsatt Solaritt ( $[Ca^{2+}]_{\text{teoretisk}}$ ), og forutsatt at all Solaritt kun består av Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Basert på disse forutsetningene, fremgår det at % løselighet i forhold til totalt tilsatt Solaritt (mg L<sup>-1</sup>) er høyest for de laveste tilsetningene av Sol.2 ( $1,5 \pm 0$  mg L<sup>-1</sup>, n=3) og Sol.3 ( $1,6 \pm 0,9$  mg L<sup>-1</sup>, n=3). Her er middel løselighets% for Ca<sup>2+</sup> og Si i Sol.2 hhv.  $59,4 \pm 15,1\%$  og  $68,1 \pm 23,6\%$ , mot tilsvarende løselighets% for Ca<sup>2+</sup> og Si i Sol.3 på h.h.v.  $50,2 \pm 10,0\%$  og  $52,0 \pm 25,8\%$ .

Etter hvert som vi øker tilsetningene av Solaritt øker selvsagt konsentrasjonene av Ca<sup>2+</sup> og Si, men løselighets% synes å gå noe ned (**Figur 13**). For de høyeste tilsetningene av Sol.2 ( $4,97 \pm 0,08$  mg L<sup>-1</sup>, n=3) og Sol.3 ( $5,03 \pm 0,03$  mg L<sup>-1</sup>), var middel løselighet% for Ca<sup>2+</sup> og Si i Sol.2 hhv  $42,5 \pm 2,1\%$  og  $57,6 \pm 7,0\%$ , mens tilsvarende løselighets% for Ca<sup>2+</sup> og Si i Sol.3 var  $31,2 \pm 2,7\%$  og  $36,6 \pm 0,2\%$ .

Redusert løslighet% med økt tilsetning av Solaritt (**Figur 13**) vil en anta er resultat av at konsentrasjonsgradienten mellom Ca og Si i løsning og at Solaritt-partikkelenes overflater avtar med økte tilsetninger av Solaritt. Dette er et fenomen en vil anta er mye mindre ute i naturen, hvis en skal bruke Solaritt som kalkingsmiddel i vassdrag. I et slikt tilfelle vil Solaritten kontinuerlig bli eksponert for nytt ubehandlet vann eller behandlet vann med lavere ionstyrke enn det vi fremkaller under våre laboratorieforsøk.



**Figur 11.** Endring i Ca ( $\Delta Ca$ ) og pH over tid ved ulike doser av hhv Sol.2 og Sol.3. Kurvene er tilpasset med «cubic splines» og 95 % konfidensintervaller (bootstrapped) er angitt for dem. En mer inngående statistisk analyse av forsøkene (linear mixed model) er gitt i Appendix 1a og b.

Som i de innledende forsøkene med Sol.2 og Sol.3, ser vi igjen at løseligheten til Sol.2 er gjennomgående høyere enn for Sol.3. Dette betyr at ved ekvimolare tilsetninger, vil Sol. 2 gi noe høyere konsentrasjoner av Ca (**Figur 12**) og Si, og dermed også gjennomgående noe høyere pH, syrenøytraliseringskapasitet (ANC) og alkalinitet enn Sol.3.

Statistiske tester viser signifikante effekter av både type Solaritt (2 og 3), dose Solaritt (4 nivåer) og tid (30, 60, 180 og 240 min etter tilsetning), samt for de fleste interaksjonene mellom disse (effekten av en faktor er ikke uavhengig av de andre) når det gjelder løslighet av Ca (**Figur 11**).

**Tabell 5.** Endringer i pH/[H<sup>+</sup>] konsentrasjon over tid (Q = oppholdstid i minutter) ved ulike tilsetninger av h.h.v. Sol.2 og Sol.3.

Solaritt 2							Solaritt 3								
		Q							Q						
		enhet	min	middel	std	median	maks	min	enhet	min	middel	std	median	maks	min
Råvann [H <sup>+</sup> ]	µekv L <sup>-1</sup>		7,22	0,18	7,24	7,41	6,92	Råvann [H <sup>+</sup> ]	µekv L <sup>-1</sup>		7,46	0,16	7,41	7,76	7,24
Råvann	pH		5,14		5,14	5,16	5,13	Råvann	pH		5,13		5,13	5,14	5,11
Solaritt tilsatt	mg L <sup>-1</sup>		1,50	0,00	1,50	1,50	1,50	Solaritt tilsatt	mg L <sup>-1</sup>		1,60	0,09	1,65	1,65	1,50
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	30	1,91	0,09	1,91	2,00	1,82	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	30	2,46	0,15	2,40	2,63	2,34
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	60	1,71	0,11	1,78	1,78	1,58	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	60	2,09	0,08	2,04	2,19	2,04
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	180	1,32	0,11	1,35	1,41	1,20	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	180	1,39	0,02	1,38	1,41	1,38
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	240	1,23	0,13	1,23	1,35	1,10	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	240	1,32	0,10	1,38	1,38	1,20
pH		60	5,77		5,75	5,75	5,80	pH		60	5,68		5,69	5,66	5,69
pH		240	5,91		5,91	5,87	5,96	pH		240	5,88		5,86	5,86	5,92
Solaritt tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	0	2,12	0,06	2,15	2,15	2,05	Solaritt tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	0	2,13	0,13	2,15	2,25	2,00
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	30	1,48	0,07	1,48	1,55	1,41	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	30	2,22	0,15	2,14	2,40	2,14
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	60	1,28	0,02	1,29	1,29	1,26	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	60	1,74	0,12	1,74	1,86	1,62
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	180	0,90	0,10	0,91	1,00	0,79	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	180	1,19	0,12	1,17	1,32	1,07
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	240	0,75	0,03	0,76	0,78	0,72	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	240	1,10	0,17	1,07	1,29	0,95
pH		60	5,89		5,89	5,89	5,90	pH		60	5,76		5,76	5,73	5,79
pH		240	6,12		6,12	6,11	6,14	pH		240	5,96		5,97	5,89	6,02
Solaritt tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	0	3,48	0,03	3,50	3,50	3,45	Solaritt tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	0	3,63	0,06	3,60	3,70	3,60
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	30	0,92	0,02	0,93	0,93	0,89	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	30	1,31	0,05	1,32	1,35	1,26
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	60	0,75	0,04	0,76	0,79	0,71	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	60	0,97	0,11	0,95	1,10	0,87
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	180	0,58	0,01	0,58	0,59	0,58	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	180	0,67	0,07	0,71	0,72	0,59
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	240	0,54	0,00	0,54	0,54	0,54	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	240	0,63	0,06	0,63	0,69	0,56
pH		60	6,12		6,12	6,10	6,15	pH		60	6,01		6,02	5,96	6,06
pH		240	6,27		6,27	6,27	6,27	pH		240	6,20		6,20	6,16	6,25
Solaritt tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	0	4,97	0,03	4,95	5,00	4,95	Solaritt tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	0	5,03	0,03	5,05	5,05	5,00
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	30	0,73	0,06	0,71	0,79	0,68	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	30	1,20	0,10	1,20	1,29	1,10
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	60	0,50	0,07	0,48	0,58	0,44	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	60	0,79	0,05	0,76	0,85	0,76
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	180	0,40	0,05	0,39	0,46	0,36	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	180	0,57	0,06	0,60	0,62	0,50
[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	240	0,38	0,04	0,39	0,42	0,34	[H <sup>+</sup> ] (målt)	µekv L <sup>-1</sup>	240	0,44	0,03	0,43	0,47	0,42
pH		60	6,30		6,32	6,24	6,36	pH		60	6,10		6,12	6,07	6,12
pH		240	6,42		6,41	6,38	6,47	pH		240	6,36		6,37	6,33	6,38

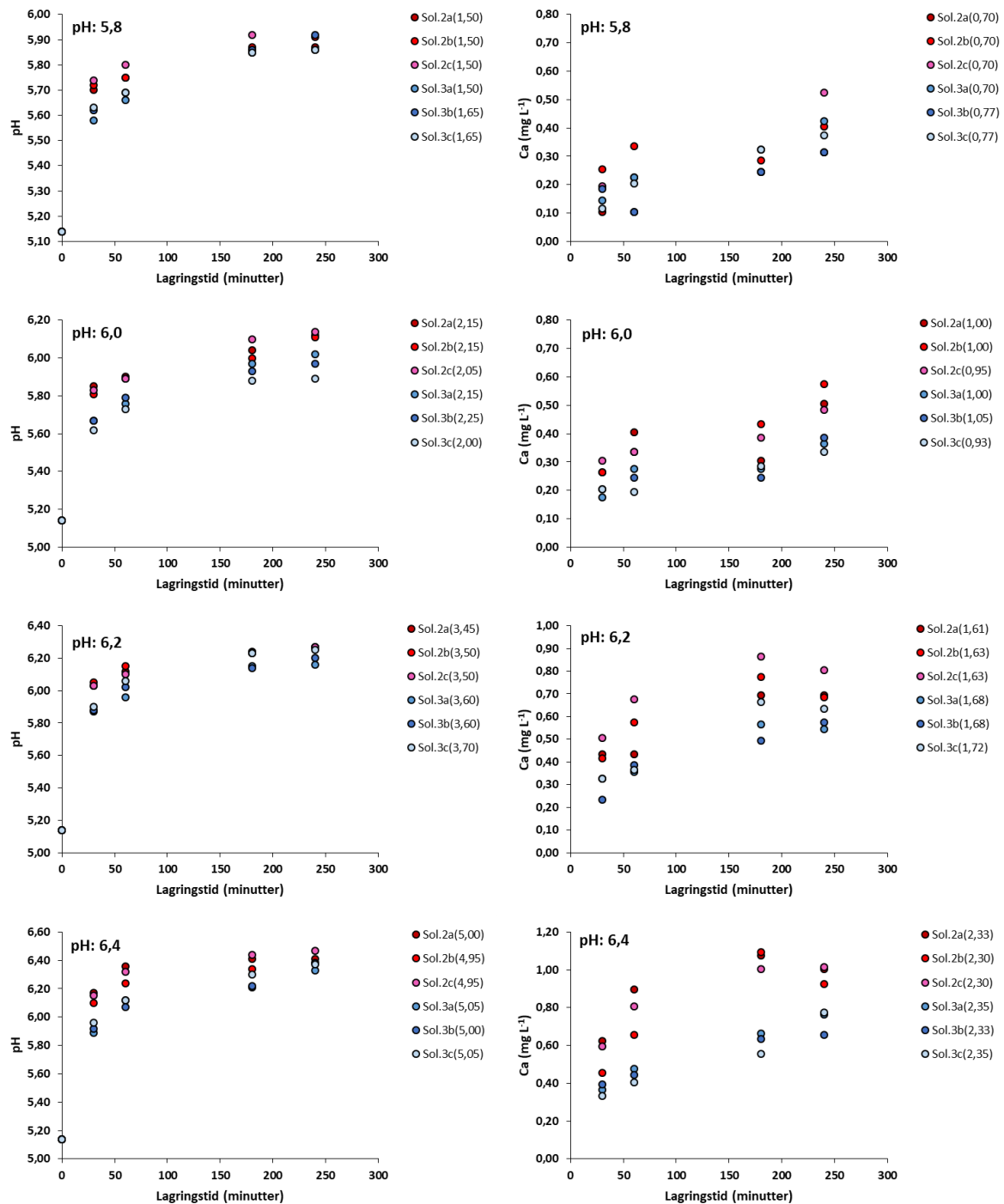
**Tabell 6** Endringer i Ca konsentrasjon over tid ( $Q$  = oppholdstid i minutter) ved ulike tilsetninger av hhv Sol.2 og Sol.3. %: Løsligheten av Ca i forhold til teoretisk tilsatt Ca ved innveide tilsetninger av hhv. Sol. 2 og 3.

Solaritt 2							Solaritt 3									
		Q							Q							
		enhet	min	middel	std	median	maks	min	enhet	min	middel	std	median	maks	min	
Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	1,5	0	1,5	1,5	1,5			Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	1,60	0,09	1,65	1,65	1,50	
Andel Ca	mg L <sup>-1</sup>	0,70	0,00	0,70	0,70	0,70			Andel Ca	mg L <sup>-1</sup>	0,74	0,04	0,77	0,77	0,70	
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,19	0,08	0,20	0,26	0,11		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,15	0,04	0,15	0,19	0,12
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,22	0,12	0,23	0,34	0,11		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,18	0,06	0,21	0,23	0,11
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,26	0,02	0,25	0,29	0,25		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,30	0,05	0,33	0,33	0,25
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,42	0,11	0,41	0,53	0,32		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,37	0,06	0,38	0,43	0,32
Ca (målt)	%	240	59,4	15,1	58,0	75,2	45,1		Ca (målt)	%	240	50,2	10,0	48,8	60,9	41,0
Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	2,12	0,06	2,15	2,15	2,05			Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	2,13	0,13	2,15	2,25	2,00	
Andel Ca	mg L <sup>-1</sup>	0,99	0,03	1,00	1,00	0,95			Andel Ca	mg L <sup>-1</sup>	0,99	0,06	1,00	1,05	0,93	
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,28	0,02	0,27	0,31	0,27		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,20	0,02	0,21	0,21	0,18
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,36	0,04	0,34	0,41	0,34		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,24	0,04	0,25	0,28	0,20
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,38	0,07	0,39	0,44	0,31		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,27	0,02	0,28	0,29	0,25
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,52	0,05	0,51	0,58	0,49		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,36	0,03	0,37	0,39	0,34
Ca (målt)	%	240	52,9	3,9	50,8	57,5	50,5		Ca (målt)	%	240	36,4	0,4	36,5	36,8	36,0
Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	3,48	0,03	3,50	3,50	3,45			Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	3,63	0,06	3,60	3,70	3,60	
Andel Ca	mg L <sup>-1</sup>	1,62	0,01	1,63	1,63	1,61			Andel Ca	mg L <sup>-1</sup>	1,69	0,03	1,68	1,72	1,68	
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,45	0,05	0,44	0,51	0,42		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,30	0,05	0,33	0,33	0,24
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,56	0,12	0,58	0,67	0,44		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,37	0,02	0,37	0,39	0,36
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,78	0,09	0,78	0,87	0,70		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,58	0,09	0,57	0,67	0,50
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,73	0,07	0,70	0,81	0,69		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,59	0,05	0,58	0,64	0,55
Ca (målt)	%	240	44,9	3,9	43,3	49,4	42,1		Ca (målt)	%	240	34,6	2,2	34,3	36,9	32,5
Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	4,97	0,03	4,95	5,00	4,95			Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	0	5,03	0,03	5,05	5,05	5,00
Andel Ca	mg L <sup>-1</sup>	2,31	0,01	2,30	2,33	2,30			Andel Ca	mg L <sup>-1</sup>	0	2,34	0,01	2,35	2,35	2,33
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,56	0,09	0,60	0,63	0,46		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,37	0,03	0,37	0,40	0,34
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,79	0,12	0,81	0,90	0,66		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,44	0,04	0,45	0,48	0,41
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	1,06	0,05	1,08	1,10	1,01		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,62	0,06	0,64	0,67	0,56
Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,98	0,05	1,01	1,02	0,93		Ca (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,73	0,07	0,77	0,78	0,66
Ca (målt)	%	240	42,5	2,1	43,2	44,1	40,2		Ca (målt)	%	240	31,2	2,7	32,5	33,0	28,1

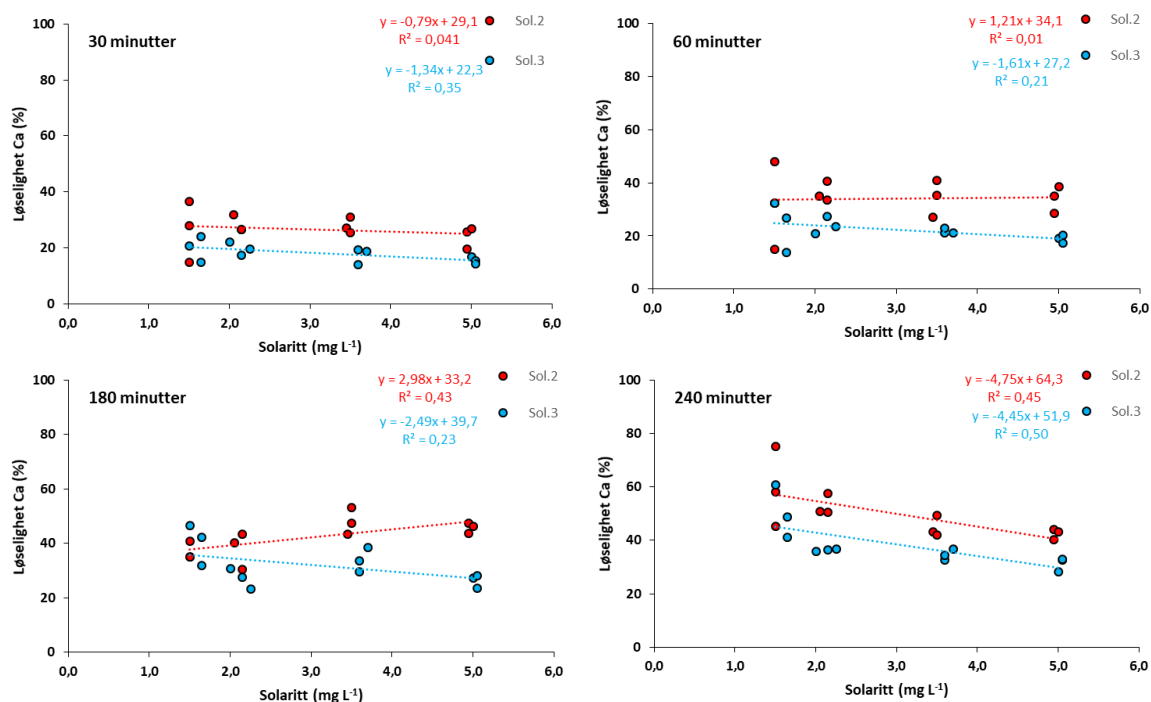
**Tabell 7** Endringer i Si-konsentrasjon over tid ( $Q$  = oppholdstid i minutter) ved ulike tilsetninger av hhv. Sol.2 og Sol.3. Ca/Si ratio (mol ratio) er også presentert, Teoretisk burde dette forholdet være 2, hvis solaritt kun består av  $Ca_2SiO_4$ . %: Løsligheten av Ca i forhold til teoretisk tilsatt Ca ved innveide tilsetninger av h.h.v. Sol.2 og Sol.3.

Solaritt 2								Solaritt 3										
		Q								Q								
	enhet	min	middel	std	median	maks	min	Ca/Si		enhet	min	middel	std	median	maks	min	Ca/Si	
Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	1,50	0,00	1,50	1,50	1,50	1,50	2,00	Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	1,60	0,09	1,65	1,65	1,50	2,00		
Andel Si	mg L <sup>-1</sup>	0,24	0,00	0,24	0,24	0,24	0,24		Andel Si	mg L <sup>-1</sup>	0,26	0,01	0,27	0,27	0,24			
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	1,30	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	1,04	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	1,55	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	1,25	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	1,81	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	2,09	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,17	0,06	0,20	0,20	0,10	1,74	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,13	0,06	0,10	0,20	0,10	1,95	
Si (målt)	%	240	68,1	23,6	81,8	81,8	40,9		Si (målt)	%	240	52,0	25,8	37,2	81,8	37,2		
Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	2,12	0,06	2,15	2,15	2,05	2,00		Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	0	2,13	0,13	2,15	2,25	2,00	2,00	
Andel Si	mg L <sup>-1</sup>	0,35	0,01	0,35	0,35	0,33			Andel Si	mg L <sup>-1</sup>	0	0,35	0,02	0,35	0,37	0,33		
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	1,95	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,07	0,06	0,10	0,10	0,00	2,05	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,13	0,06	0,10	0,20	0,10	1,88	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	1,67	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,23	0,06	0,20	0,30	0,20	1,13	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,13	0,06	0,10	0,20	0,10	1,41	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,27	0,06	0,30	0,30	0,20	1,37	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,17	0,06	0,20	0,20	0,10	1,52	
Si (målt)	%	240	77,0	14,9	85,6	85,6	59,8		Si (målt)	%	240	47,4	14,6	54,5	57,0	30,7		
Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	3,48	0,03	3,50	3,50	3,45	2,00		Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	0	3,63	0,06	3,60	3,70	3,60	2,00	
Andel Si	mg L <sup>-1</sup>	0,57	0,00	0,57	0,57	0,56			Andel Si	mg L <sup>-1</sup>	0	0,59	0,01	0,59	0,60	0,59		
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,20	0,00	0,20	0,20	0,20	1,58	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	2,07	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,23	0,06	0,20	0,30	0,20	1,68	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,13	0,06	0,10	0,20	0,10	1,94	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,30	0,00	0,30	0,30	0,30	1,82	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,20	0,00	0,20	0,20	0,20	2,01	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,37	0,06	0,40	0,40	0,30	1,39	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,27	0,06	0,30	0,30	0,20	1,54	
Si (målt)	%	240	64,6	10,4	70,1	71,1	52,6		Si (målt)	%	240	45,0	9,5	49,7	51,1	34,1		
Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	4,97	0,03	4,95	5,00	4,95	2,00		Tilsatt	mg L <sup>-1</sup>	0	5,03	0,03	5,05	5,05	5,00	2,00	
Andel Si	mg L <sup>-1</sup>	0,81	0,00	0,81	0,82	0,81			Andel Si	mg L <sup>-1</sup>	0	0,82	0,00	0,82	0,82	0,82		
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,27	0,06	0,30	0,30	0,20	1,47	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	30	0,23	0,06	0,20	0,30	0,20	1,10	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,27	0,06	0,30	0,30	0,20	2,06	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	60	0,20	0,00	0,20	0,20	0,20	1,55	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,40	0,10	0,40	0,50	0,30	1,85	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	180	0,33	0,06	0,30	0,40	0,30	1,30	
Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,47	0,06	0,50	0,50	0,40	1,47	Si (målt)	mg L <sup>-1</sup>	240	0,30	0,00	0,30	0,30	0,30	1,71	
Si (målt)	%	240	57,6	7,0	61,3	61,9	49,6		Si (målt)	%	240	36,6	0,2	36,4	36,8	36,4		





**Figur 12.** Endringer i pH- og Ca-konsentrasjon i forhold til lagringstid etter ulike tilsetninger av Sol.2 og Sol.3. Ca-verdiene viser relativ økning i forhold til målte konsentrasjoner av Ca i råvannet. Tallene i parentes for de ulike parallellene (a-c) i figurene til venstre angir totale mengder tilsatt Sol.2 og Sol.3 (i mg L<sup>-1</sup>). Tilsvarende tall i figurene til høyre er teoretisk mengde Ca tilsatt (i mg L<sup>-1</sup>) i forhold til mengder Solaritt (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) tilsatt.



**Figur 13.** Løseligheten av Ca (%), hhv 30, 60, 180 og 240 minutter etter ulike tilsatte mengder av Sol.2 og Sol.3. Løselighetsprosenten av Ca er basert på at alt Ca fra tilsatt Solaritt ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) skal være løst, noe som betyr hvis alt Ca fra Solaritt er løst, vil løselighetsprosenten være 100.

### 3.3 Delforsøk 2A – Tidsavhengige endringer i tilstandsformer av Al ved ulike tilsetninger av Sol.2, Sol.3 og NaOH.

I dette forsøket ble det gjennomført 3 replikater med samme tilsetning av de ulike avsyrimidlene Sol.2, Sol.3 og NaOH, hvor pH- og Al-analyser ble gjennomført hhv. 10 min, 30 min og 240 min (4 timer) etter de ulike tilsetningene. NaOH vil i prinsippet vise endringene i Al-kjemien over tid som en følge av ulike mengder OH<sup>-</sup> tilsatt. Siden NaOH løses spontant i vann, vil en anta små tidsendringer i pH over tid. Dette i motsetning til Solarittene, som har relativt lav løselighet, og hvor pH vil endre seg over tid som en direkte konsekvens av at mer Solaritt gradvis løses opp over tid (se **Tabell 8**). Selv om det ble tilsatt tilnærmet samme mengder Sol. 2 og 3 (**Tabell 8**), var pH kun 5,45, 5,80, 5,90 og 6,0 10 minutter etter de ulike tilsetningene av Sol. 3, mens mål-pH for disse løsningene var 5,8, 6,0, 6,2 og 6,4, en time etter de ulike tilsetningene. Selv etter 240 minutter, var ikke mål-pH nådd i tre av de fire Sol.3 løsningene (pH 5,76, 6,03, 6,15 og 6,30). For Sol.2, med høyere løselighet, ble pH målt til 5,70, 5,96, 6,14 og 6,35 10 minutter etter de ulike tilsetningene, og 6,00, 6,18, 6,20 og 6,48, 240 minutter etter de ulike tilsetningene. Disse forskjellene i løselighet hadde derfor direkte effekt på de ulike løsningens pH og dermed også på fordelingene av ulike Al-fraksjonene over tid (Se **Figur 16**).

For å kunne vurdere/forklare hva som skjer med Al-kjemien ved ulike pH nivåer (ca 5,8 til 6,4) og lagringstid (10 minutter til 240 minutter), er det viktig å beskrive de ulike Al-fraksjonene det analyseres på ved bruk av Barnes/Driscoll's metode (Barnes, 1975, Driscoll, 1980). Dette er en av de mest brukte Al-fraksjoneringsmetodene ute i felt og i laboratorium, når en skal studere Al i dynamiske akvatiske systemer, hvor Al-kjemien endrer seg over tid, slik at prøvene ikke kan lagres for senere analyse på laboratoriet.

I Barnes/Driscoll's metode ekstraheres Al fra vannfasen over i en organisk fase (Metyl-Iso Betyl-Keton, MIBK) vha. en kompleksbinder (5% 8-HydroxyQuinoline, HQ). Ekstraksjonstiden er på 20 sekunder. Operasjonelt overføres et prøvevolum på 60 mL til en ekstraksjonsflaske som umiddelbart

tilsettes 0,5 mL phenolrødt, 2 mL HQ, 0,5 mL NH<sub>3</sub> (25%), 5 mL eddiksyre/ammoniakk buffer og 15 mL MIBK og ristes kraftig i nøyaktig 20 sek (Se **Figur 1**). Akkurat det samme gjøres med standardløsningene som brukes for å lage standardkurver. Det som ekstraheres over i løpet av 20 sekunder er enkle, små monomere og lavpolymere løste Al-forbindelser og defineres som «all monomeric Al» (Al<sub>a</sub>) iht. Barnes (1975). Samtidig surgjøres 100 mL av den samme vannprøven med HNO<sub>3</sub> til pH=1. Denne surgjorte prøven lagres i minimum 24 timer før prøven ekstraheres på samme måte som beskrevet over. Alt kolloidalt og partikulært Al vil nå løses, slik at denne analysen gir totalkonsentrasjonen av Al i prøven (Al<sub>total</sub>). Kolloidalt/partikulært Al (Al<sub>c</sub>) beregnes da som differansen mellom Al<sub>total</sub> (surgjort) og Al<sub>a</sub> (ubehandlet prøve), dvs  $Al_c = Al_{total} - Al_a$ .

Ser en på fordelingen av Al<sub>c</sub> (partikler/kolloider) og Al<sub>a</sub> (løste Al-former) i prøvene tilsatt hhv NaOH, Sol.2 og Sol.3, er det en signifikant høyere konsentrasjoner av Al<sub>c</sub> og signifikant lavere konsentrasjoner av Al<sub>a</sub> i prøvene med økende pH som følge av økte tilsetninger av de ulike syrenøytraliseringsmidlene. Prøvene med høyeste tilsetninger av NaOH, Sol. 2 og Sol. 3 (mål-pH= 6,4, 60 minutter etter tilsetning), har derfor de høyeste konsentrasjonene av Al<sub>c</sub> og de laveste konsentrasjonene av Al<sub>a</sub> ved høyest lagringstid (240 minutter).

For NaOH synes det å være en gradvis økning i Al<sub>c</sub> med både økende pH og lagringstid (Figur 14). At dette forløpet klart kommer frem med tilsetninger av NaOH, skyldes trolig det faktum at alt NaOH som tilsettes løses spontant, slik at pH endrer seg minimalt over tid. Endringene i konsentrasjonene av Al<sub>c</sub> og Al<sub>a</sub> for de ulike tilsetningene av NaOH, vil da primært være en effekt av lagringstid, siden pH ikke endrer seg vesentlig over tid (10, 30 og 240 min, se **Tabell 8**).

For den minst løselige Solaritten, Sol.3, var løseligheten så lav, at vi ikke oppnådde mål-pH (pH: 5,8, 6,0, 6,2 og 6,4) 60 minutter etter de ulike tilsetningene. Selv 240 min etter de ulike tilsetningene av Sol.3 ble pH målt til hhv 5,76, 6,03, 6,15 og 6,30, mens tilsvarende pH-verdier for Sol. 2, 240 minutter etter tilsetningene, var hhv 6,00, 6,18, 6,20 og 6,48, til tross for at tilsatte mengder av de to Solaritt typene var tilnærmet like (**Tabell 8**). At Sol.2 og Sol.3 viser noe ulike tidsutviklingsmønstre mht. Al<sub>c</sub> og Al<sub>a</sub>, kan skyldes at Sol.3 tilsetningene gjennomgående resulterte i lavere pH-verdier i forhold til tilnærmet samme tilsatte mengder Sol. 2.

**Tabell 8.** Oversikt over ulike mengder av tilsatt av Sol.2, Sol.3 og NaOH, og målte pH verdier 10, 30 og 240 min etter de ulike tilsetningene. Se Figur 16 for visualisering av pH endringene over tid.

0,01N			10 min			30 min			240 min		
Sol. 2	Sol. 3	NaOH	Sol. 2	Sol. 3	NaOH	Sol. 2	Sol. 3	NaOH	Sol. 2	Sol. 3	NaOH
mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	ml L <sup>-1</sup>	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
2,95	2,95	2,00	5,70	5,45	5,81	5,76	5,58	5,78	6,00	5,76	5,78
6,33	6,18	2,50	5,96	5,80	5,90	6,03	5,86	5,96	6,18	6,03	6,08
8,05	7,88	3,00	6,14	5,90	6,10	6,20	5,99	6,18	6,20	6,15	6,19
10,08	10,00	5,00	6,35	6,00	6,43	6,39	6,18	6,43	6,48	6,30	6,45

Selv om alle syrenøytraliseringsmidlene viser noe ulike tidsutviklingsmønstre for løst (Al<sub>a</sub>) og kolloidal (Al<sub>c</sub>) i forhold til pH er det altså en signifikant økning i Al<sub>c</sub> og signifikant nedgang i Al<sub>a</sub> med høyere pH og lagringstid, innenfor det pH intervallet (5,8-6,4) og tidsintervallet (10 – 240 min) vi har studert.

For å kunne vurdere/forstå endringene i fordeling mellom løste Al-forbindelser (Al<sub>a</sub>) mellom uorganisk løst (Al<sub>i</sub>) og organiske løst (Al<sub>o</sub>), må en igjen beskrive hvordan disse to fraksjonene bestemmes iht. Barnes/Driscoll's metode (Barnes, 1975, Driscoll, 1980). Metoden bruker en kationbytter til å skille mellom organisk og uorganisk løst Al. Kationebytter-massen som anvendes er

Amberlite (IR 120) resin, en klassisk industri-ionbyttermasse. 10 ml av Amberlite legges inn i en kationbytterkolonne (**Figur 1**). Hastigheten på ionbyttingen skal være  $38 \pm 1 \text{ mL min}^{-1}$ , med en kationbytttemasse på 10 mL (jfr. Driscoll, 1980). Ionbyttehastigheten styres med en peristaltisk pumpe. Fordi kationbytttermassen er på ren Na-form når den kjøpes, vaskes ionbytttermassen flere ganger med en  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ N NaCl}$ -løsning før bruk, samt at det kjøres 60 mL med denne løsningen gjennom ionbytteren mellom hver ionbytting av prøvevann. Ionstyrken på NaCl-løsningen er valgt mht. den ionstyrken en forventer er til stede i prøvene som skal ionbyttes.

Når en skal samle inn en kationbyttet prøve etter at det er kjørt gjennom 60 mL vaskeløsning ( $10^{-4} \text{ N NaCl}$ ), kastes de første 60 mL av kationbyttet prøvevann, før de neste 60 mL prøvetas. Denne prøven (eluatet fra ionbyttingen) ekstraheres deretter umiddelbart med HQ/MIBK slik beskrevet tidligere. De Al-forbindelsene som finnes i dette eluatet vil primært være løst, organisk kompleksbundet Al ( $\text{Al}_o$ ). De løste uorganisk, positivt ladete Al-formene ( $\text{Al}_i$ ) vil holdes tilbake i kationbytteren og vil da kunne beregnes som differansen mellom  $\text{Al}_a$  (alt løst) –  $\text{Al}_o$  (organisk løst), dvs  $\text{Al}_i = \text{Al}_a - \text{Al}_o$ .

For tilnærmet alle tilsetningene av NaOH, Sol.2 og Sol.3, viser  $\text{Al}_o$  gjennomgående en svak økning i forhold til ubehandlet råvann (**Figur 15 og 16**) 10 og 30 min etter de ulike tilsetningene av NaOH, Sol. 2 og Sol.3. Dette er ikke unormalt og kan forklares med at organisk materiale (organiske syrer) blir noe mer deprotonerte (økt anionisk ladning) som følge av pH-økningen. Tilsvarende blir uorganisk Al noe mindre kationisk (reduert kationisk ladning) som følge av deprotonering av uorganisk Al når pH øker. I sum innebærer dette ofte en maksimal dannelse av Al-organiske komplekser i pH-området  $6,0 \pm 0,5$  (Lydersen, 1998). Etter en lagringstid på 240 min, er  $\text{Al}_o$  konsentrasjonene gjennomgående noe lavere enn råvannet (**Figur 15 og 16**) og noe lavere ved høy pH (6,2-6,4) enn ved lav pH (5,8-6,0).

Konsentrasjonen av kationisk Al ( $\text{Al}_i$ ), som primært regnes som den akutt toksiske Al-fraksjonen for fisk og andre gjellepustende organismer blir betydelig redusert som resultat av at pH øker som følge av tilsetningene av de ulike syrenøytraliseringsmidlene. For både Sol.2 og Sol.3 måles konsentrasjoner av  $\text{Al}_i$  ned mot  $0-10 \mu\text{g Al L}^{-1}$  10-30 minutter etter de ulike tilsetningene når pH er rundt 6.0 (**Figur 15**), for så øke noe igjen når pH økes ytterligere, eller ved lengre lagringstid, i.e. 240 min (**Figur 16**). Tilsvarende økning ved høyere pH ses også for NaOH ved 240 min lagringstid. Hva dette skyldes er vanskelig å forklare, selv om vi har sett dette også under tidligere Al-studier vi har gjennomført.

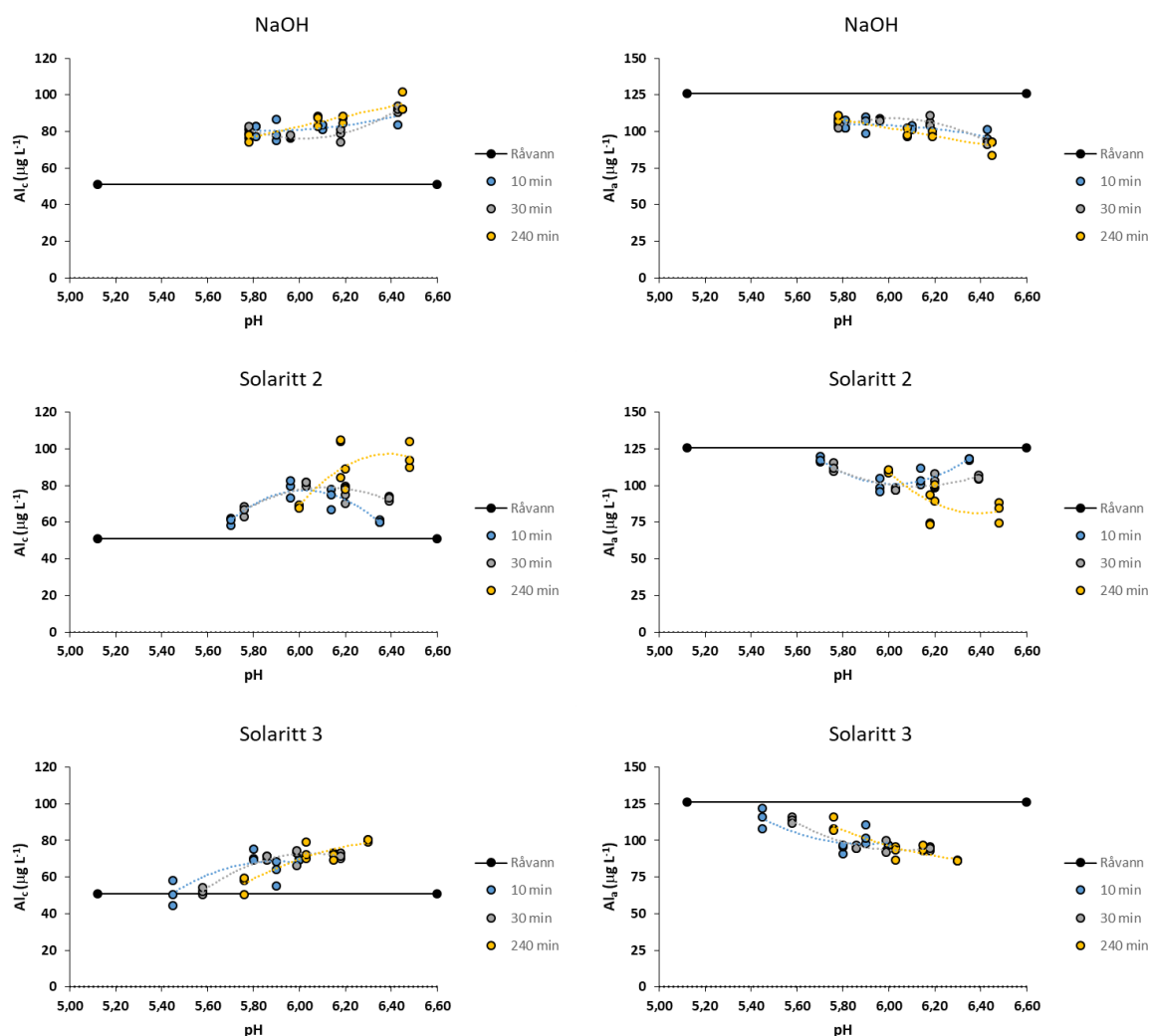
Teoretisk, ved pH 6,0 og  $20^\circ\text{C}$  (Se **Figur 4**), vil uorganisk aluminium kunne begynne å løses som aluminat ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ), som er et negativt ladet anion. Økningen i  $\text{Al}_i$  i disse studiene, kan ikke forklares med økning i aluminat, fordi dette er et anion som ikke vil holdes tilbake i en kationbytter, men i stedet bidra til en økning i  $\text{Al}_o$ , som er løste Al-forbindelser som går igjennom kationbytteren. Økningen i  $\text{Al}_i$  må derfor skyldes andre forhold som gjør at mer Al holdes tilbake i ionbytteren og dermed medfører en økning i  $\text{Al}_i$ . Mest plausibel forklaring er Al-polymerisering. Den kan starte opp så fort at  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ) deprotoneres til  $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ , og enda mer omfattende vil polymeriseringen være etter hvert som pH øker og Al-monomerene deprotoneres ytterligere til  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  og  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  (s) (Se **Figur 4**).

Flere små kationiske polymere vil kunne dannes over tid, slik at hvis disse lavpolymer Al-kompleksene bindes til ionbytteren, vil flere Al-ioner bindes samtidig. Flere slike små Al-polymere er identifisert og beskrevet, hvor en  $\text{Al}_{13}$ -polymer, d.v.s. 13 Al-atomer og total-ladning på 7 er den mest omtalte i vitenskapelig litteratur (se bl.a. Hu et al. 2016). Det er derfor mye som tyder på at den økningen vi ser i  $\text{Al}_i$  ved høye pH-verdier, lang lagringstid og relativt høy temperatur ( $20^\circ\text{C}$ ), er en dannelse av slike Al-polymere som holdes igjen på kationbytteren.

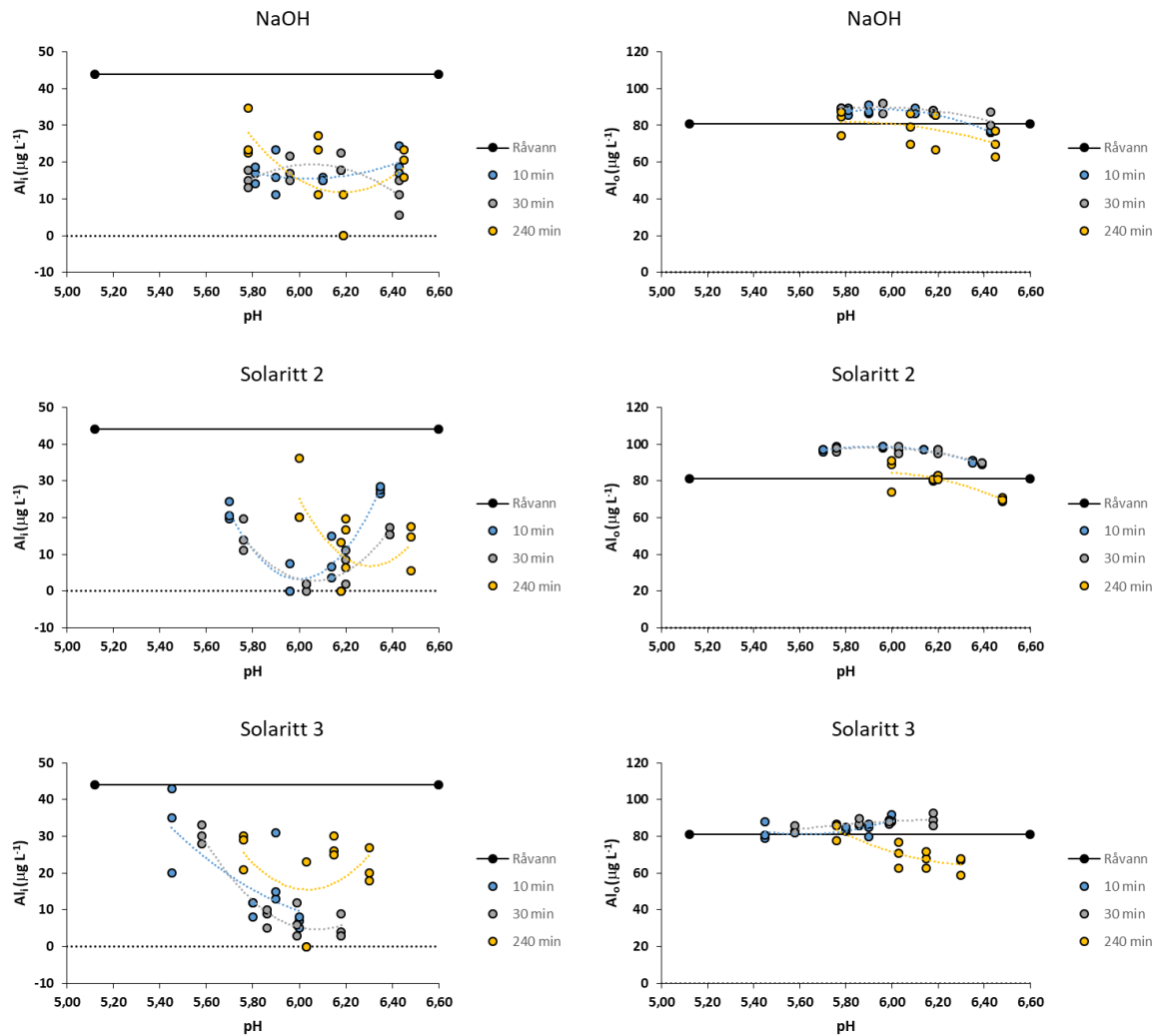
I forhold til fisk vil en anta at både de ulike kationiske monomerene og de minste kationiske Al-polymere er akutt toksiske for gjellepustende organismer, men at giftigheten bli borte over tid etter

hvert som polymerene modnes/eldes og stadig mister mer og mer kationisk karakter, før de til slutt vil felles ut som ladningsnøytrale Al-partikler.

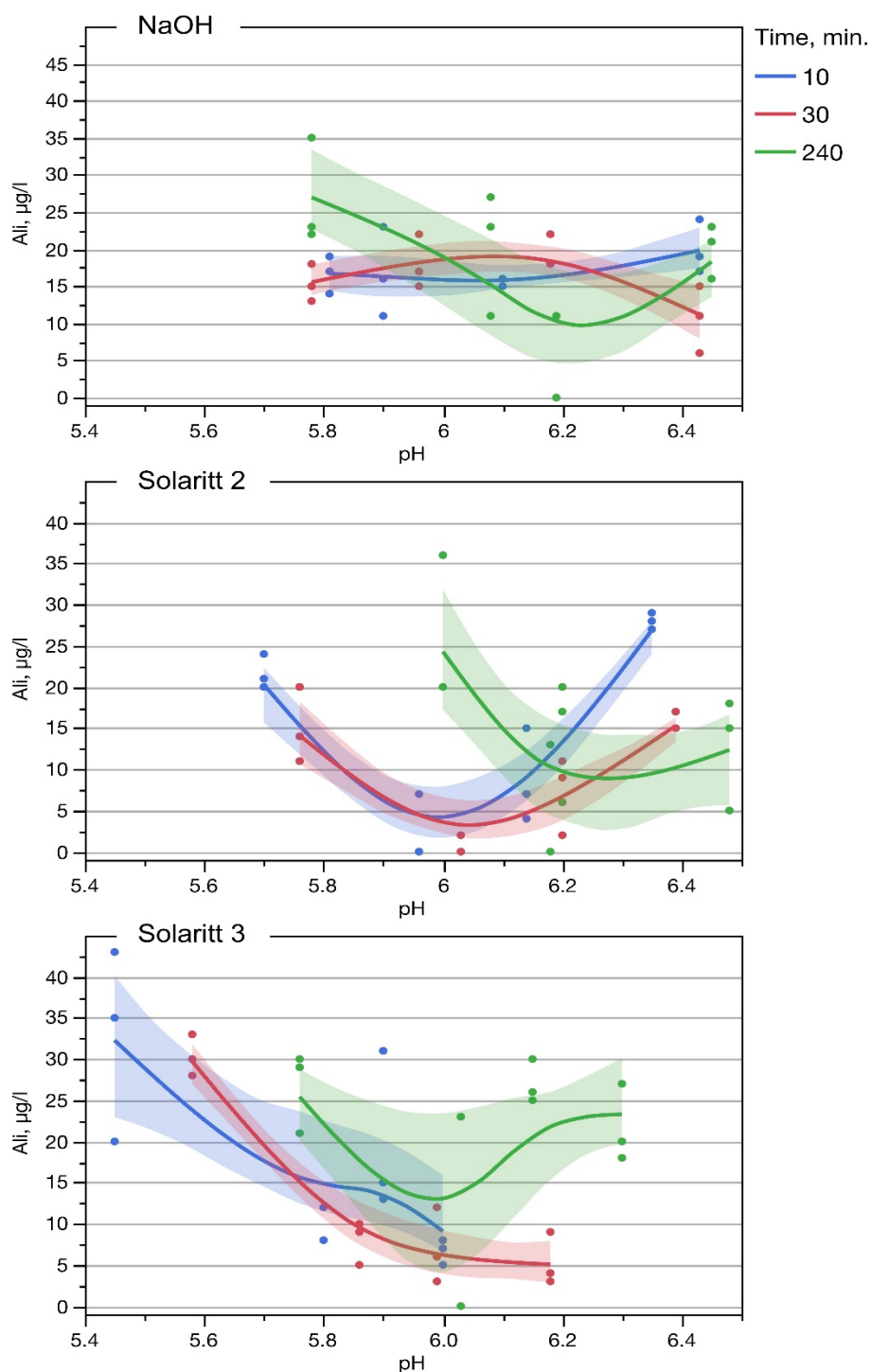
Fiskeforsøkene i dette prosjektet ble gjennomført i perioden januar-mars, ved vanntemperaturer mellom 2,5-2,5°C. Ved så lave temperaturer, vil langt høyere konsentrasjoner av uorganisk Al ( $Al_i$ ) kunne være tilstede i løsning innenfor det samme pH-intervallet som er undersøkt på laboratoriet (pH: 5,8 – 6,4). Også fellingskinetikken vil foregå ved høyere pH-verdier og være langt tregere enn ved 20°C i laboratoriet. Effekter av temperatur på løselighet, fellingskinetikk er godt dokumentert og beskrevet i en rekke vitenskapelige artikler, se bla. Lydersen et al. (1991); Lydersen et al. (1990) og Lydersen (1990).



**Figur 14.** Endringer i pH og konsentrasjon ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) av kolloidalt aluminium Al ( $Al_c$ ) og løst aluminium ( $Al_a$ ) over tid (10 min, 30 min og 240 min) etter ulike tilsetninger av de 3 syrenøytraliseringsmidlene NaOH, Sol.2 og Sol.3. Teoretisk skulle de ulike tilsetningen av de 3 syrenøytraliseringsmidlene gi en pH på hhv. 6,8, 6,0, 6,2 og 6,4, 60 minutter etter tilsetningene.



**Figur 15.** Endringer i pH og konsentrasjon ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) av løst uorganisk aluminium  $\text{Al}_i$  og løst organisk aluminium ( $\text{Al}_o$ ) over tid (10 min, 30 min og 240 min) etter ulike tilsetninger av de 3 syrenøytraliseringsmidlene NaOH, Sol.2 og Sol.3. Teoretisk skulle de ulike tilsetningen av de 3 syrenøytraliseringsmidlene gi en pH på hhv. 5,8, 6,0, 6,2 og 6,4 60 minutter etter tilsetningene.



**Figur 16.** Modell for sammenhengen mellom pH og  $Al_i$  over tid (10, 30 og 240 min) for de ulike syrenøytraliseringsmidlene, NaOH, Sol.2 og Sol.3. Kurvene er tilpasset med «qubic splines» og 95 % konfidensintervaller (bootstrapped) er angitt for dem. En mer inngående statistisk analyse av forsøkene med Solaritt (linear mixed model) er gitt i Appendiks 2.

### 3.4 Delprosjekt 2B: Restavsyringkapasitet – Al-blandsoneproblematikk

I dette forsøket blandes Solaritt- eller NaOH-behandlet vann med ulike deler råvann (10, 20, 30%) for å studere rest-avsyringkapasiteten til vann tilsatt Solaritt eller NaOH. Hensikten var å studere i hvilken grad Solaritt/NaOH tilsatt råvannet ytterligere kan nøytralisere nytt surt vann som tilsettes systemet. Samtidig har en undersøkt hvilken restkapasitet dette vannet har mht. å «avgifte» nytt uorganisk Al ( $Al_i$ ) som tilføres det samme sure vannet. Dette er også en form for restavsyringkapasitet, da avgiftning av Al, også forutsetter at Solaritt/NaOH løsningene er i stand til å konsumere/nøytralisere protoner som produseres når uorganisk Al gradvis går fra enkle uorganiske former med høy kationisk karakter (maksimal kationisk karakter:  $Al^{3+}$ ) til uorganiske Al-former med mindre kationisk karakter/ladning ( $Al^{n+}$ ) eller blir helt ladningsnøytrale (som  $Al(OH)_3$ ). Som nevnt tidligere, innebærer en slik reduksjon i kationiske ladning også en Al-polymerisering, som betyr at flere og flere Al-ioner slår seg sammen, og i ytterste konsekvens feller ut som et ladningsnøytrale Al-forbindelser.

Solaritt/NaOH – løsningene, som besto av råvann tilsatt ulike mengder Solaritt/NaOH, skulle i disse løsningene gi en pH på hhv 6,0 og 6,4, målt 1 time etter at Solaritt/NaOH var tilsatt. Deretter, etter 1 times lagringstid, skulle disse løsningene så tilføres ulike mengder råvann (surt og med høyere  $Al_i$  konsentrasjon) og restavsyringkapasiteten estimeres. Både i forhold til pH ( $H^+$  nøytralisering) og endringer i tilstandsformer/giftighet av Al, fra surt (pH: 4,80-4,97) til teoretiske pH-mål, hhv. pH=6 og pH=6,4, 1 time etter at syrenøytraliseringsmidlene var tilsatt.

Fordi hvert av forsøkene (3 paralleller, 3 ulike innblandings-prosenter) hadde en varighet på 4,5 timer, antok vi at pH og fordelingen av ulike Al-former ville endre seg også i Solaritt/NaOH løsningene som kun var lagret i 1 time før bland-forsøkene startet opp (**Se Tabell 9**). For å ta hensyn til at pH og fordelingen av ulike Al-fraksjoner også vil endre seg i de ulike «rene» Solaritt/NaOH-løsningen gjennom forsøktiden på ca 4,5 time, og ikke bare i løsningene tilsatt ulike deler råvann (10, 20 og 30%), ble pH målt samtidig både i syrenøytraliseringsløsningen og i de samme løsningene tilsatt ulike mengder råvann (10, 20 og 30%), dvs. 4 min, 10 min og 30 minutter etter forsøksstart.

Restavsyringkapasiteten til løsningene m.h.t  $[H^+]$ ,  $RAK_{H^+}$ , ble da beregnet på følgende måte:

$$1. \quad RAK_{H^+} = ([H^+]_{\text{råvann}} * n_r \% + [H^+]_{\text{solaritt/NaOH (t = n)}} * n_b \% ) - [H^+]_{\text{behandlet (t=n)}}; (t =, 4, 10 \text{ eller } 30 \text{ minutter})$$

hvor:

$[H^+]_{\text{råvann}}$ : beregnet ut fra pH i råvannet (små endring over tid, basert på 3 målinger (**Tabell 9**))

$n_r$  = mengde innblandet råvann, hhv. 0,1, 0,2 og 0,3 (10, 20 og 30%)

$n_b$  = mengde innblandet Solaritt/NaOH løsning =  $(1 - n_r \%)$  (90, 80 70%)

$[H^+]_{\text{solaritt/NaOH (t = n)}}$ :  $[H^+]$  målt i Solaritt/NaOH-løsningene ved tiden t (basert på målt pH)

$[H^+]_{\text{behandlet}}$ :  $[H^+]$  målt i Solaritt/NaOH-løsningen tilsatt råvann ved tiden t (basert på målt pH)

For Al-fraksjonering, som både er tids- og arbeidskrevende, var det ikke mulige å gjennomføre samme måleprogram.  $RAK_{Al}$  ble da beregnet på noe annerledes:

$$2. \quad RAK_{Al} = ([Al]_{\text{råvann}} * n_r \% + [Al]_{\text{solaritt/NaOH(t=60min)}} * n_b \% ) - [Al]_{\text{behandlet (t=n)}}; (t =, 4, 10 \text{ eller } 30 \text{ minutter})$$

Forskjellen fra beregninger av  $RAK_{H^+}$  er at ved beregning  $RAK_{Al}$  er konsentrasjonen av de ulike Al-fraksjonene i Solaritt/NaOH-løsningene kun målt ved oppstart av blandforsøkene og derfor kalt  $[Al]_{\text{solaritt/NaOH(t=60min)}}$ , som er den Al-konsentrasjonen som var i løsningen 1 time etter at løsningen ble laget, dvs. når forsøkene med innblanding av nytt, surt vann startet opp.



**Tabell 9.** Mengder tilsatt Sol.2, Sol.3 og NaOH ( $\text{mg L}^{-1}$  og  $\text{mmol L}^{-1}$ ) og endringene i pH,  $\text{Al}_{\text{tot}}$  og  $\text{Al}_i$  ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) som følge av endret lagringstid (Q) i løøsningene. Aluminiumsverdiene målt etter 1 time, er de Al-verdiene som er benyttet for å beregne restavsyrningskapasitet (RAK-Al), eller Al-avgiftningsskapasiteten i løøsningene etter tilsetning av 10, 20 og 30% nytt surt Al holdig vann (råvann). pH er målt ved alle tidspunkter (4 min, 10 min og 30 min) i både utgangsløøsningene av Sol.2, Sol.3 og NaOH, og i løøsningene med ulike råvannsblandinger (10,20 og 30%), slik at for pH er ikke verdiene fra denne tabellen brukt videre i beregningene av restavsyrningskapasitet RAK- $\text{H}^+$ . pH- verdiene i denne tabellen er like fullt interessante, for å vise hvilke pH-endringer som fortsatt er tilstede utover 1 time etter at Sol.2, Sol.3 3 tilsettes. For NaOH-løøsningene er pH endringene langt mindre over tid.

	Solaritt 2	Solaritt 2	Solaritt 2	Solaritt 2	Solaritt 2
Q	tilsatt	tilsatt	pH	$\text{Al}_{\text{tot}}$	$\text{Al}_i$
timer	$\text{mg L}^{-1}$	$\text{mmol L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
1	3,42	19,8	5,60	167	38
2	3,42	19,8	5,86	164	16
4	3,42	19,8	6,10	163	9
1	5,92	34,4	6,10	187	41
2	5,92	34,4	6,20	188	20
4	5,92	34,4	6,40	182	11
	Solaritt 3	Solaritt 3	Solaritt 3	Solaritt 3	Solaritt 3
Q	tilsatt	tilsatt	pH	$\text{Al}_{\text{tot}}$	$\text{Al}_i$
timer	$\text{mg L}^{-1}$	$\text{mmol L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
1	3,42	19,8	5,50	191	44
2	3,42	19,8	5,77	193	24
4	3,42	19,8	5,96	185	22
1	5,90	34,2	6,08	186	49
2	5,90	34,2	6,24	186	32
4	5,90	34,2	6,35	186	29
	NaOH (0,01N)	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Q	tilsatt	tilsatt	pH	$\text{Al}_{\text{tot}}$	$\text{Al}_i$
timer	$\text{mL L}^{-1}$	$\text{mmol L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
1	2,5	25,0	5,98	170	50
2	2,5	25,0	6,01	185	53
4	2,5	25,0	5,96	177	42
1	5,0	50,0	6,32	185	18
2	5,0	50,0	6,36	186	12
4	5,0	50,0	6,38	174	13

For at restavsyringseffekten av de ulike råvannsblandingene skulle være noe mer analytisk synlig, valgte vi å lage en surere råvannsløøsning enn ved de tidligere forsøkene. pH i råvannet før tilsetning av Sol.2 og Sol.3 varierte mellom 4,79-4,83, mens pH i råvannet for NaOH varierte mellom 4,96-4,98 (**Tabell 10**). Høyere pH i råvannet i NaOH-forsøkene skyldes at vi måtte hente nytt vann fra Bøelva. Dette vannet tilsatt samme mengde syre som for forsøkene med Sol.2 og Sol.3 ga noe høyere pH. Dette skyldes trolig mer bufferkapasitet i det siste vannet som ble hentet fra Bøelva. Vi valgte å ikke manipulere dette vannet ytterligere pga. dette.

Al-fraksjoneringen (ionbytingen) ved de aktuelle tidspunkter etter tilsetning, 4 min, 10 min og 30 min, startet opp ett minutt før angitte tidspunkter, og ble avsluttet 1 minutt etter angitte tidspunkter. Dette skyldes det faktum at ionbytterhastigheten er 38 mL min<sup>-1</sup>. For analyse av Al trengs 60 mL vann, som betyr ca 2 minutter ionbyttingstid. Prøver ved de ulike tidspunkter representerer derfor vann med hhv 4 ± 1 min, 10 ± 1 min og 30 ± 1 min oppholdstid.

**Tabell 10.** pH, total Al ( $Al_{tot}$ ) og uorganisk kationsk Al ( $Al_i$ ) i råvannet som ble brukt til innblanding i de ulike løsningene av hhv Sol.2, Sol.3 og NaOH. Middelerdi for pH (som er en logaritmisk parameter) er basert om omgjøring av pH til  $H^+$ -konsentrasjon, hvor middel konsentrasjonen av  $H^+$  deretter er omgjort til pH ( $-\log [H^+]$ ).

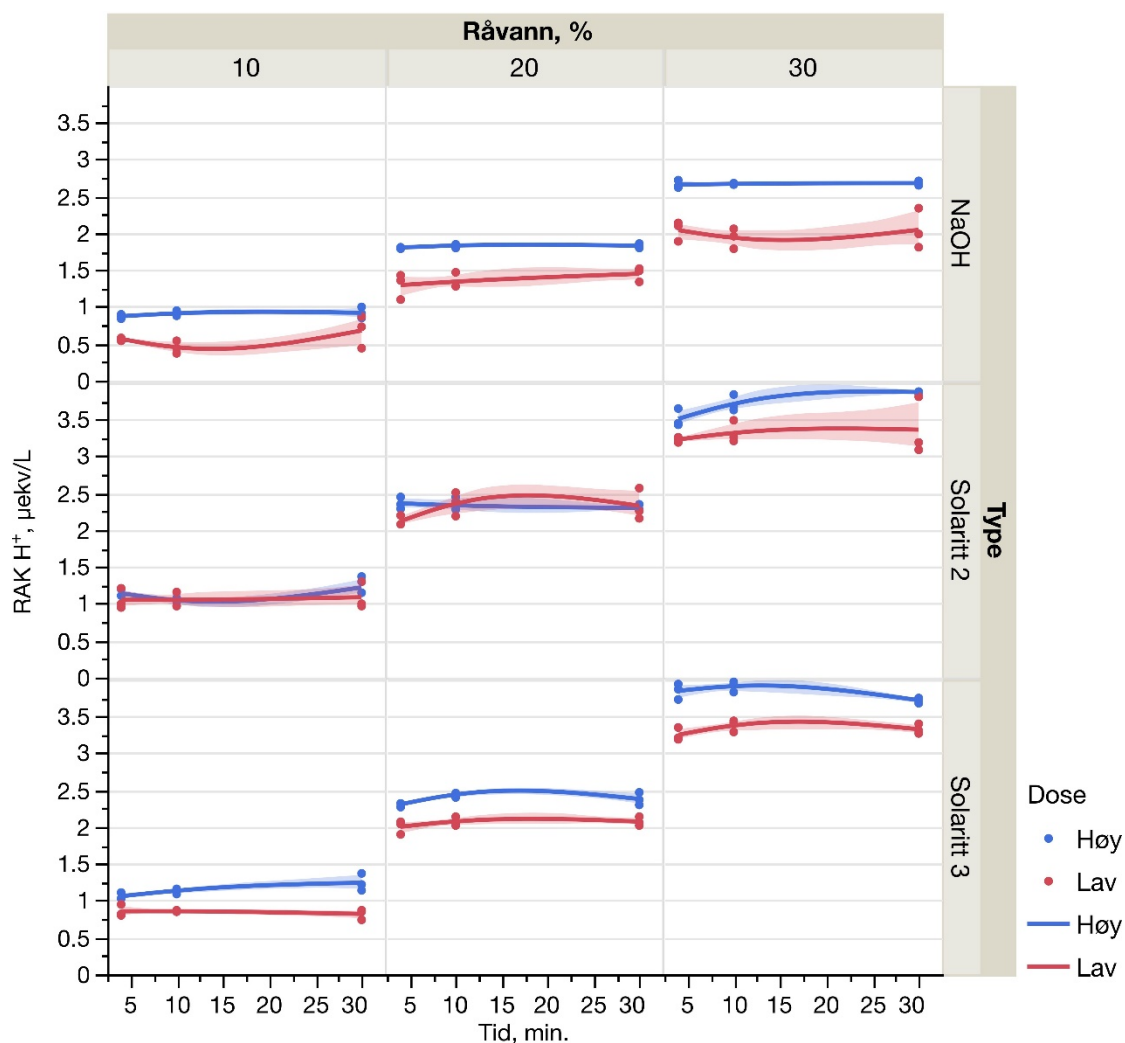
Q timer	Solaritt 2	Solaritt 2	Solaritt 2	Solaritt 3	Solaritt 3	Solaritt 3	NaOH	NaOH	NaOH
	Råvann	Råvann	Råvann	Råvann	Råvann	Råvann	Råvann	Råvann	Råvann
	pH	$Al_{tot}$ $\mu\text{g L}^{-1}$	$Al_i$ $\mu\text{g L}^{-1}$	pH	$Al_{tot}$ $\mu\text{g L}^{-1}$	$Al_i$ $\mu\text{g L}^{-1}$	pH	$Al_{tot}$ $\mu\text{g L}^{-1}$	$Al_i$ $\mu\text{g L}^{-1}$
1	4,80	181	49	4,79	175	42	4,98	170	50
2	4,83	186	50	4,80	184	43	4,96	185	53
4	4,83	197	47	4,83	182	41	4,97	177	42
middel	4,82	188	49	4,81	180	42	4,97	177	49
median	4,83	186	49	4,80	182	42	4,97	177	50

Statistisk oversikt over målt restavsyingskapasitet for Sol.2, Sol.3 og NaOH ved ulike innblandinger av surt Al-rikt vann er presentert i **Tabell 11**. Som det framgår av **Figur 17**, er det en betydelig restavsyingskapasitet RAK- $H^+$  i alle løsningene, og RAK- $H^+$  øker også signifikant med mengde surt råvann tilsatt, hhv. 10, 20 og 30%. Selv for NaOH er denne økte restavsyingskapasiteten med økende råvannsinblanding signifikant. Dette viser at summen av organiske anioner som er tilstede i vannet sammen med bikarbonat ( $HCO_3^-$ ) som bygges opp som følge av likevekt med luftens  $CO_2$  i forbindelse med kontinuerlig lufting av prøvene, har gitt alle prøvene tilstrekkelig pH-bufferkapasitet slik at pH ikke faller dramatisk i noen av prøvene etter ulike tilsetninger (10, 20 og 30%) av surt Al rikt vann (**Tabell 10**). Dette betyr at vi har to svaksyre pH-buffer systemer (organiske anioner og bikarbonat) med pK-verdier som bufrer godt i dette pH-området. For  $HCO_3^-$  er  $pK_1 = 6.4$ , som betyr maksimal pH-bufring ved pH 6,4 og pH-bufring ± 1 pH enhet fra dette pK-punktet. Tilsvarende vil en forvente at det også er noen svake organiske syrer i vannet med pK-verdier som også bufrer pH i det samme området (noe også mengden målt organisk Al også dokumenterer).

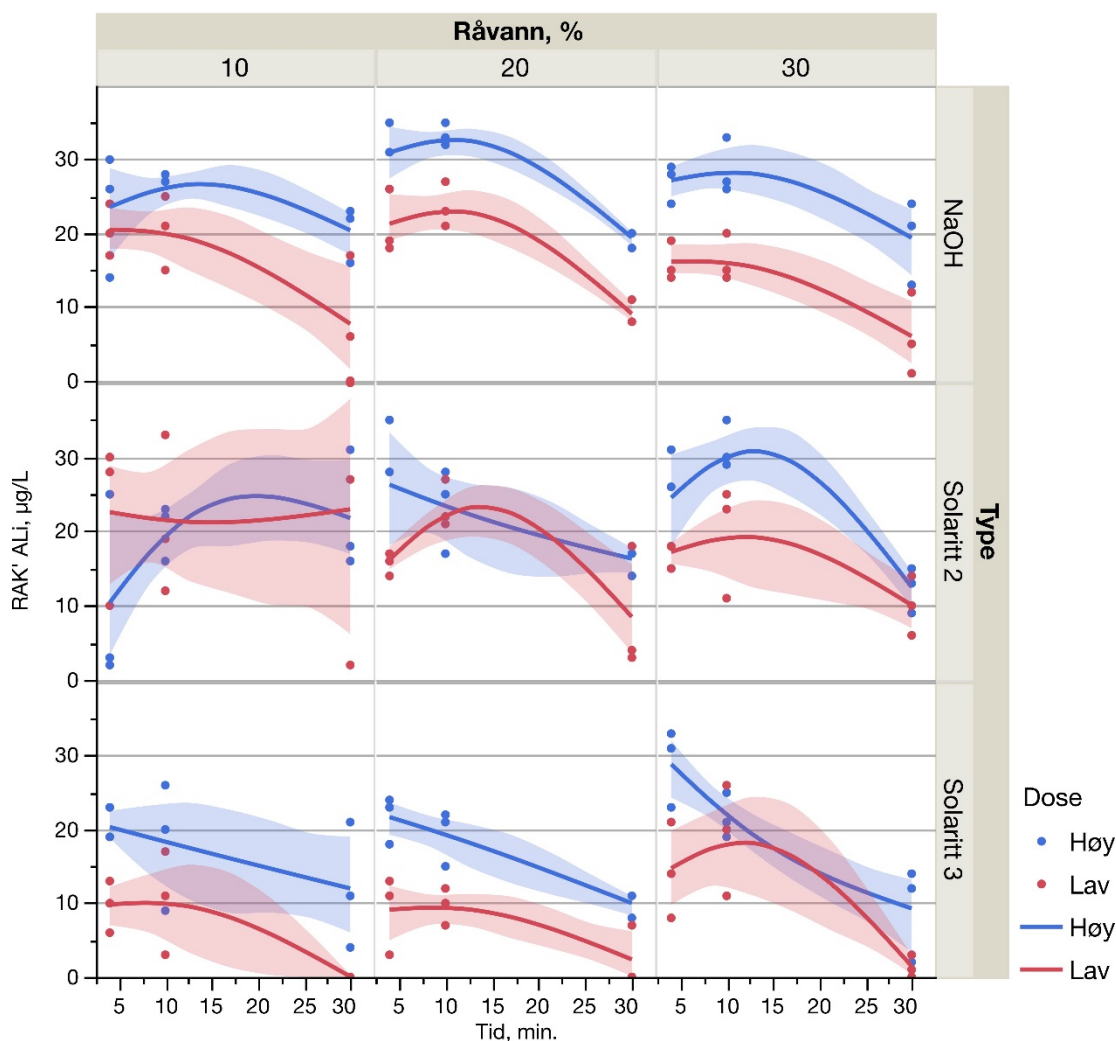
For RAK mht. avgiftning av uorganisk Al, er bildet langt mer stokastisk. Ved tilsetninger av ulike mengder råvann til de ulike løsningene av Sol.2, Sol.3 og NaOH må en være klar over at løsningene ikke er i likevekt med råvannet de blandes med. Samtidig vil en innenfor det pH-området løsningene befinner seg i (pH 5,4 – 6,40, jfr. **Tabell 11**) ha kontinuerlige endringer i hydrolyse og polymerisering av Al, som også bidrar til tilførsel av protoner ( $H^+$ ) ut i løsningene. Dette er vi ikke i stand til å dokumentere analytisk ved å måle  $Al_i$  eller RAK- $Al_i$ . Men pH (eller  $H^+$ ) konsentrasjonen i løsningene endrer seg svært lite, også til tross for at disse Al-prosessene foregår i løsningene. At en får mindre RAK- $Al_i$  verdier med økt lagringstid, fra 4 min til 30 min, indiker trolig bare en redusert deprotonering av Al-komplekser over tid, noe en vil forvente i et system som over tid vil nå en form for likevekt med en fast fase av en eller annen Al-form.

**Tabell 11.** Statistisk oversikt over restavsyreningskapasitet (RAK i  $\mu\text{ekv L}^{-1}$  og %) i løsninger tilsatt 2 ulike konsentrasjoner av Sol.2, Sol.3 og NaOH og blandet med hhv 10, 20 og 30% råvann. Verdiene baserer seg på 3 paralleller med hhv. 10, 20 og 30% råvanns-innblanding ( $n = 9$ ). pH er målt i hver eneste prøve, både i utgangsløsningene og i de ulike utgangsløsningene tilsatt ulike mengder råvann. Teoretisk målte verdier er de konsentrasjoner av  $\text{H}^+$  en skulle forvente å ha i løsning under konservative betingelser, dvs. ingen endringer som følge av kjemiske reaksjoner, kun fortykning.

Solaritt/NaOH Råvann			Teoretisk målt $\text{H}^+$ etter råvann tilsatt					RAK					RAK				
tilsatt		tilsatt	$[\text{H}^+]$					$[\text{H}^+]$					$[\text{H}^+]$				
$\mu\text{ekv L}^{-1}$		%	$\mu\text{ekv L}^{-1}$					$\mu\text{ekv L}^{-1}$					%				
			middel	stdev	median	maks	min	middel	stdev	median	maks	min	middel	stdev	median	maks	min
Solaritt 2	79	10	2,29	0,06	2,28	2,41	2,23	1,07	0,13	1,00	1,30	0,95	47	6	44	57	41
Solaritt 2	79	20	3,69	0,03	3,66	3,74	3,65	2,27	0,18	2,20	2,57	2,08	62	5	60	70	57
Solaritt 2	79	30	5,09	0,06	5,10	5,17	4,98	3,31	0,22	3,24	3,81	3,09	65	5	63	76	61
Solaritt 3	79	10	2,93	0,14	2,99	3,09	2,64	0,84	0,06	0,85	0,95	0,74	29	1	28	31	27
Solaritt 3	79	20	4,01	0,07	4,00	4,09	3,89	2,05	0,07	2,06	2,14	1,90	51	2	52	53	46
Solaritt 3	79	30	5,26	0,03	5,27	5,31	5,22	3,32	0,09	3,31	3,44	3,19	63	2	62	66	60
NaOH	25	10	2,05	0,04	2,06	2,11	1,99	0,57	0,16	0,54	0,87	0,37	28	7	26	42	19
NaOH	25	20	2,99	0,02	2,98	3,00	2,94	1,36	0,13	1,36	1,52	1,10	46	4	46	51	36
NaOH	25	30	3,99	0,01	3,98	4,00	3,97	2,01	0,17	1,99	2,34	1,79	50	4	50	59	45
Solaritt 2	137	10	2,11	0,07	2,11	2,20	1,99	1,14	0,11	1,12	1,37	0,97	54	5	54	63	44
Solaritt 2	137	20	3,37	0,04	3,35	3,45	3,35	2,34	0,07	2,29	2,45	2,28	69	1	68	72	68
Solaritt 2	137	30	4,82	0,02	4,82	4,86	4,80	3,70	0,18	3,68	3,89	3,43	77	4	76	81	71
Solaritt 3	137	10	2,15	0,10	2,16	2,31	2,00	1,15	0,10	1,14	1,37	1,03	53	6	53	68	47
Solaritt 3	137	20	3,51	0,02	3,51	3,56	3,48	2,38	0,08	2,37	2,47	2,27	71	4	71	75	64
Solaritt 3	137	30	4,98	0,02	4,97	5,01	4,95	3,83	0,11	3,83	3,97	3,68	77	2	77	80	74
NaOH	50	10	1,44	0,01	1,45	1,46	1,43	0,90	0,05	0,90	1,00	0,84	63	3	62	69	58
NaOH	50	20	2,47	0,01	2,48	2,48	2,45	1,82	0,02	1,82	1,86	1,79	74	1	74	75	72
NaOH	50	30	3,50	0,01	3,50	3,51	3,49	2,67	0,03	2,67	2,72	2,62	76	1	76	78	75



**Figur 17.** Restavsyrekapasitets (RAK- $H^+$ ) endringer ( $\mu\text{ekv L}^{-1}$ ) over tid for ulike Solaritt/NaOH-løsninger etter ulike innblandinger (10, 20 og 30%) av surt, Al holdig råvann (se **Tabell 10**), beregnet i forhold til [Likning 1](#). Kurvene er tilpasset «cubic splines» og 95 % konfidensintervaller (bootstrapped) er angitt for dem. En mer inngående statistisk analyse av forsøkene (linear mixed model) er gitt i [Appendiks 3](#). Figuren viser nedgangen i  $H^+$  konsentrasjon (i  $\mu\text{ekv L}^{-1}$ ) i forhold til hvilken  $H^+$  konsentrasjon som ville vært til stede i løsningene uten noen pH-bufrende stoffer, altså mengden syre nøytralisert av pH-buffere i vannet. En mer inngående statistisk analyse av forsøkene med Solaritt (linear mixed model) er gitt i [Appendiks 3a](#).



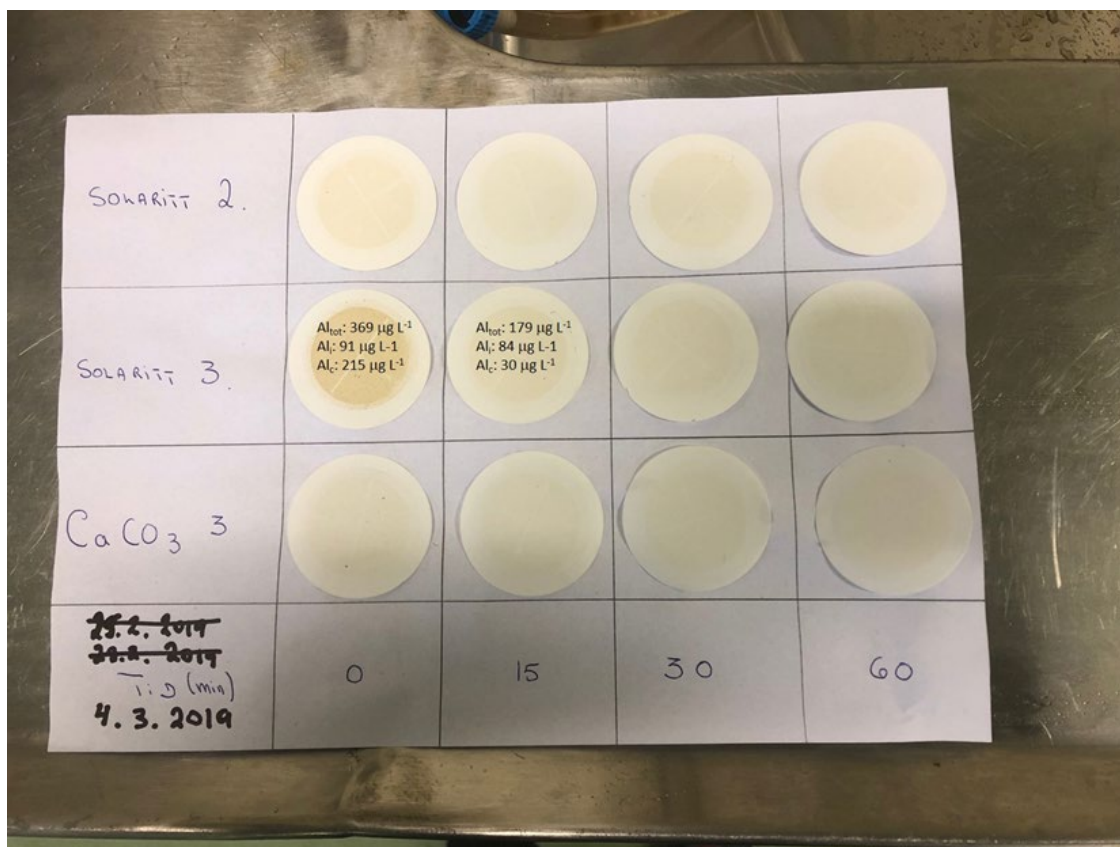
**Figur 18.** Restavsyreningskapasitet (RAK-Al) endringer ( $\mu\text{g Al L}^{-1}$ ) over tid for ulike Solaritt/NaOH-løsninger etter ulike innblandinger (10, 20 og 30%) av surt, Al-holdig råvann (se **Tabell 10**), beregnet i forhold til **Likning 2**. Kurvene er tilpasset med «qubic splines» og 95 % konfidensintervaller (bootstrapped) er angitt for dem. En mer inngående statistisk analyse av forsøkene (linear mixed model) er gitt i **Appendiks 4**. Figuren viser nedgangen i  $\text{Al}_i$  konsentrasjon (i  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) i forhold til hvilken  $\text{Al}_i$  konsentrasjon som ville vært til stede i løsningene uten noen form for deprotonering/polymerisering av Al-forbindelsene, dvs. uendret konsentrasjon av  $\text{Al}_i$  etter innblanding av surt vann til de ulike løsningene av hhv. Sol.2, Sol.3 og NaOH. En mer inngående statistisk analyse av forsøkene med Solaritt (linear mixed model) er gitt i **Appendiks 3b**.

### 3.5 Delprosjekt 3: Tidsavhengige endringer i Al-giftighet for fisk ved ulike tilsetninger av Sol.2, Sol.3 og $\text{CaCO}_3$

Vannkjemi: All Al-fraksjonering og analyser av ulike Al-former ble utført i felt ved Syrtveit settefiskanlegg, mens prøver for analyser av Ca og Si ble filtrert (0,45 mm) og surgjort (1 mL kons.  $\text{HNO}_3$  i 100 ml polyetylen flaske) i felt og analysert samlet etter at alle fiskeforsøkene var avsluttet.

Før prøvetaking av vannprøver, måtte slangen gjennom bøtteløkket og selve bøtteløkket tas av. Fordi det mellom hver prøvetakingsdag hadde funnet sted utfellinger i rørene fra tilsetningsstampene

hvor surt Al-anriket råvann ble tilsatt ulike mengder og typer syrenøytraliseringsmiddel, ble enkelte av prøvene kontaminert med dette bunnfallet som hadde samlet seg i rørene. I de fleste tilfeller var dette i bøttene med 0 og 15 minutters eksponeringstid, da disse hadde de korteste slangelengdene, og dermed størst sjans for å bli kontaminert under prøvetakingen. For å kunne kontrollere dette ble det tatt bilde av alle filterene som ble benyttet for opparbeidelse av prøver for analyse av Ca og Si (**Figur 19**). Siden denne kontamineringen primært bidro til unormalt høye verdier av  $Al_{tot}$ , som en direkte følge av høye konsentrasjoner av kolloidalt Al ( $Al_c$ ), valgte vi å utelukke  $Al_{tot}$  og  $Al_c$  verdiene i disse prøvene. De andre Al-fraksjonene synes ikke å være påvirket av dette, slik at disse analyseverdiene ikke ble utelatt.



**Figur 19.** Bilde av filtre tatt under en av prøvetakingsdagene (4.3.2019). Som det fremgår av bildet har prøven for Sol.3, oppholdstid = 0, betydelig høyere konsentrasjon av partikler > 0,45 mm enn de andre filterne, pga. løsrivelse av utfelt stoff i forbindelse med prøvetakingen. Som det fremgår av bildet bidrar dette til unormalt høye konsentrasjoner av total-Al ( $Al_{tot}$ ), hovedsakelig som en følge av økning i kolloidalt Al ( $Al_c$ ). I tilfeller med unormalt mye materiale på filterne, valgte vi derfor å ekskludere  $Al_{tot}$  og  $Al_c$  verdiene i disse prøvene.

pH i råvannet, før tilsetninger av ulike mengder  $CaCO_3$ , Sol.2 og Sol.3, lå på  $pH \approx 5,5$  gjennom hele forsøksperioden (21.januar – 12. mars 2019). Gjennomsnittskonsentrasjon av uorganisk Al ( $Al_i$ ) var  $82 \pm 18 \text{ mg L}^{-1}$ , mens gjennomsnittskonsentrasjonene av Si og Ca var hhv.  $0,77 \pm 0,10 \text{ mg L}^{-1}$  og  $0,71 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$  (**Tabell 12**).

I prøvene tilsatt ulike mengder  $CaCO_3$  og Solaritt ( $Ca_2SiO_4$ ) var det til sammen hele 36 prøver av 292 prøver (12,3%) hvor Si konsentrasjonen var under deteksjonsgrensen og satt til 0 som rapportert konsentrasjon. Dette var tilfelle for 11 prøver tilsatt  $CaCO_3$  (alle pH-klasser, 5,8, 6,0, 6,2 og 6,4), og primært for de laveste tilsetningene av Sol.2 og Sol.3 (pH=5,8 og 6,0). Totalt var det til sammen 11 prøver med Sol.2 som var under deteksjonsgrensen og 14 prøver tilsatt Sol.3. Metoden for bestemmelse

av Si direkte iht. NEN EN ISO 17294-2, er opplyst av Eurofins å være 0,04 mg L<sup>-1</sup>, (LOQ: Lowest Observed Quantity). Laveste verdi rapportert i vårt materiale (utenom 0) var 0,55 mg Si L<sup>-1</sup> (1,2 mg SiO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>).

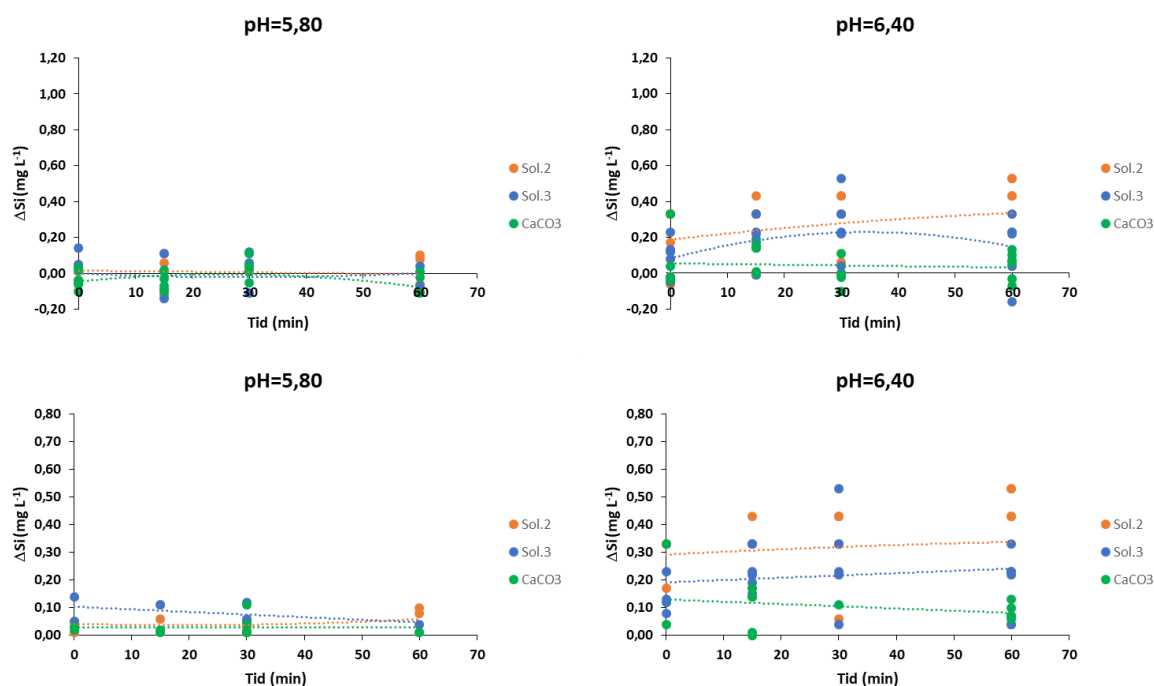
Når en har beregnet endringer i Si ( $\Delta$ Si) i de ulike løsningene tilsatt hhv. CaCO<sub>3</sub>, Sol. 2 og Sol.3 i forhold til målte konsentrasjoner i råvannet (gj.snitt: 0,77 mg ± 0,10 mg L<sup>-1</sup>, minimum: 0,63 mg L<sup>-1</sup>), ble det observert flere tilfeller hvor  $\Delta$ Si var negativ, dvs. lavere konsentrasjon av Si i løsningene tilsatt hhv CaCO<sub>3</sub>, Sol.2 og Sol.3 enn i råvannet (**Figur 20**). For de høyeste doseringene av CaCO<sub>3</sub>, Sol.2 og Sol.3 (pH: 6,4 løsningene) viste gjennomgående Sol.2 det høyeste  $\Delta$ Si verdiene, mens CaCO<sub>3</sub> naturlig nok viste de laveste  $\Delta$ Si verdiene, da CaCO<sub>3</sub> ikke forventes å inneholde Si i nevneverdig grad. En skal likevel være forsiktig med å gjøre sammenlikninger av  $\Delta$ Si-verdier mellom de ulike syrenøytraliseringsmidlene i fiskeforsøkene, da mål-pH var et viktigere kriterium enn lik mengde tilsatt syrenøytraliseringsmiddel i fiskeforsøkene.

For estimering av Ca var det ingen deteksjonsproblemer, og ingen negative  $\Delta$ Ca verdier ble observert. Som for Si er det signifikant høyere konsentrasjoner av Ca<sup>2+</sup> i løsningene med høyest pH, pH=6,4, sammenliknet med konsentrasjonene av Ca<sup>2+</sup> i løsningene ved lavest pH, pH:5,8 (**Figur 21**). Dette er en direkte konsekvens av høyere tilsetninger av syrenøytraliseringsmidler ved høyest pH. Men også for  $\Delta$ Ca bør en ikke gjøre direkte sammenlikner mellom de ulike syrenøytraliseringsmidlene, da mål-pH (5,8 og 6,4) var viktigere kriterium enn lik mengde tilsatt syrenøytraliseringsmiddel i fiskeforsøkene.

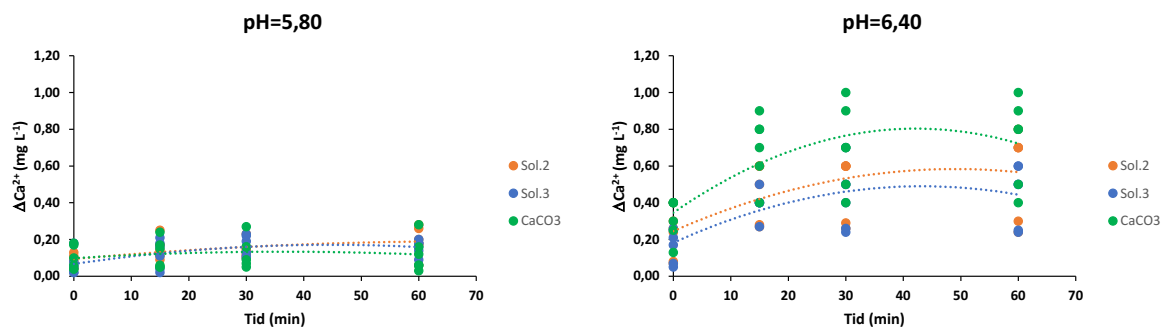
Usikkerheten i målingene, spesielt for Si, gjør at også de molare forholdene mellom Ca og Si i løsningene blir vanskelige å tolke (**Figur 22**).

**Tabell 12.** Konsentrasjoner av ulike Al-fraksjoner ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Si og Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ ) og farge ( $\text{mg Pt L}^{-1}$ ) i forsuret, Al anriket råvann ved Syrtveit settefisk anlegg. Dette råvannet ble deretter tilsatt ulike typer og mengder av CaCO<sub>3</sub>, Sol. 2 og Sol.3, til ulike mål-pH verdier, 5,8, 6,0, 6,2 og 6,4.

n=11 statistikk	Al <sub>tot</sub> $\mu\text{g L}^{-1}$	Al <sub>a</sub> $\mu\text{g L}^{-1}$	Al <sub>o</sub> $\mu\text{g L}^{-1}$	Al <sub>i</sub> $\mu\text{g L}^{-1}$	Al <sub>c</sub> $\mu\text{g L}^{-1}$	Si $\text{mg L}^{-1}$	SiO <sub>2</sub> $\text{mg L}^{-1}$	Ca $\text{mg L}^{-1}$	Farge $\text{mg Pt L}^{-1}$
average	167	135	53	82	32	0,77	1,61	0,71	17,6
stdev	19	18	7	18	16	0,10	0,19	0,02	1,0
median	159	137	53	83	31	0,77	1,60	0,70	18,0
maks min	206	158	66	103	54	0,91	1,90	0,73	18,7
min	145	98	44	52	11	0,63	1,30	0,68	16,0

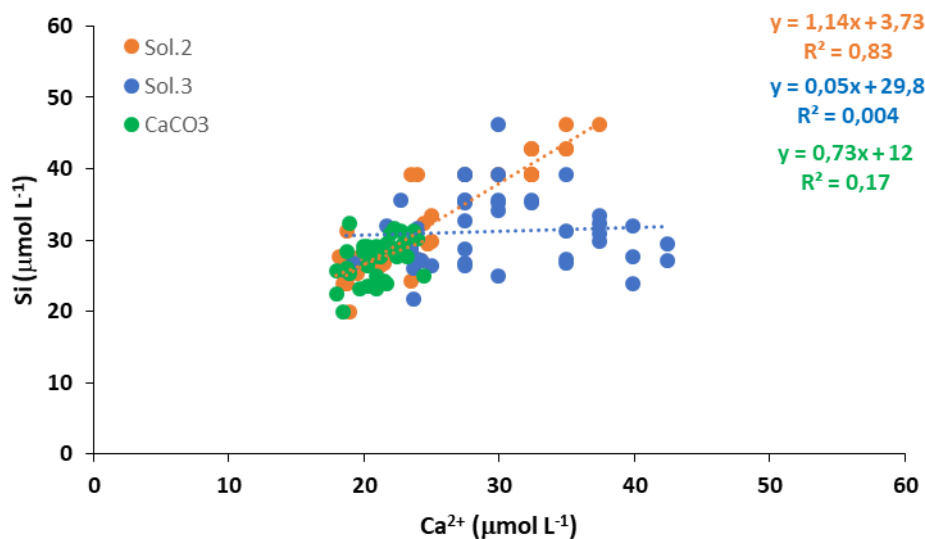


**Figur 20.** Konsentrasjonsendring av Si ( $\Delta Si$ , i  $\text{mg L}^{-1}$ ) for 3 parallelle forsøk med tilsetninger av hhv.  $\text{CaCO}_3$ , Sol.2 og Sol.3 (begge  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) til pH 5,8 og 6,4. De øverste to figurene inkluderer negative verdier, dvs. høyere konsentrasjoner i råvann i forhold til råvann tilsatt  $\text{CaCO}_3$ , Sol.2 og Sol.3. I de to nederste figurene er negative  $\Delta Si$  utelatt. Stiplede linjer viser de ulike stoffenes polynomiale funksjoner, som er angitt for lettere å kunne tolke figurene.



**Figur 21.** Konsentrasjonsendring av Ca ( $\Delta Ca$ , i  $\text{mg L}^{-1}$ ) for 3 parallelle forsøk med tilsetninger av hhv.  $\text{CaCO}_3$ , Sol.2 og Sol.3 (begge  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) til pH 5,8 og 6,4. Øverste to figurer inkluderer negative verdier, dvs. høyere konsentrasjoner i råvann i forhold til råvann tilsatt  $\text{CaCO}_3$ , Sol.2 og Sol.3. I de to nederste figurene er negative  $\Delta Si$  utelatt. Stiplede linjer viser de ulike stoffenes polynomiale funksjoner, som er angitt for lettere å kunne tolke figurene.



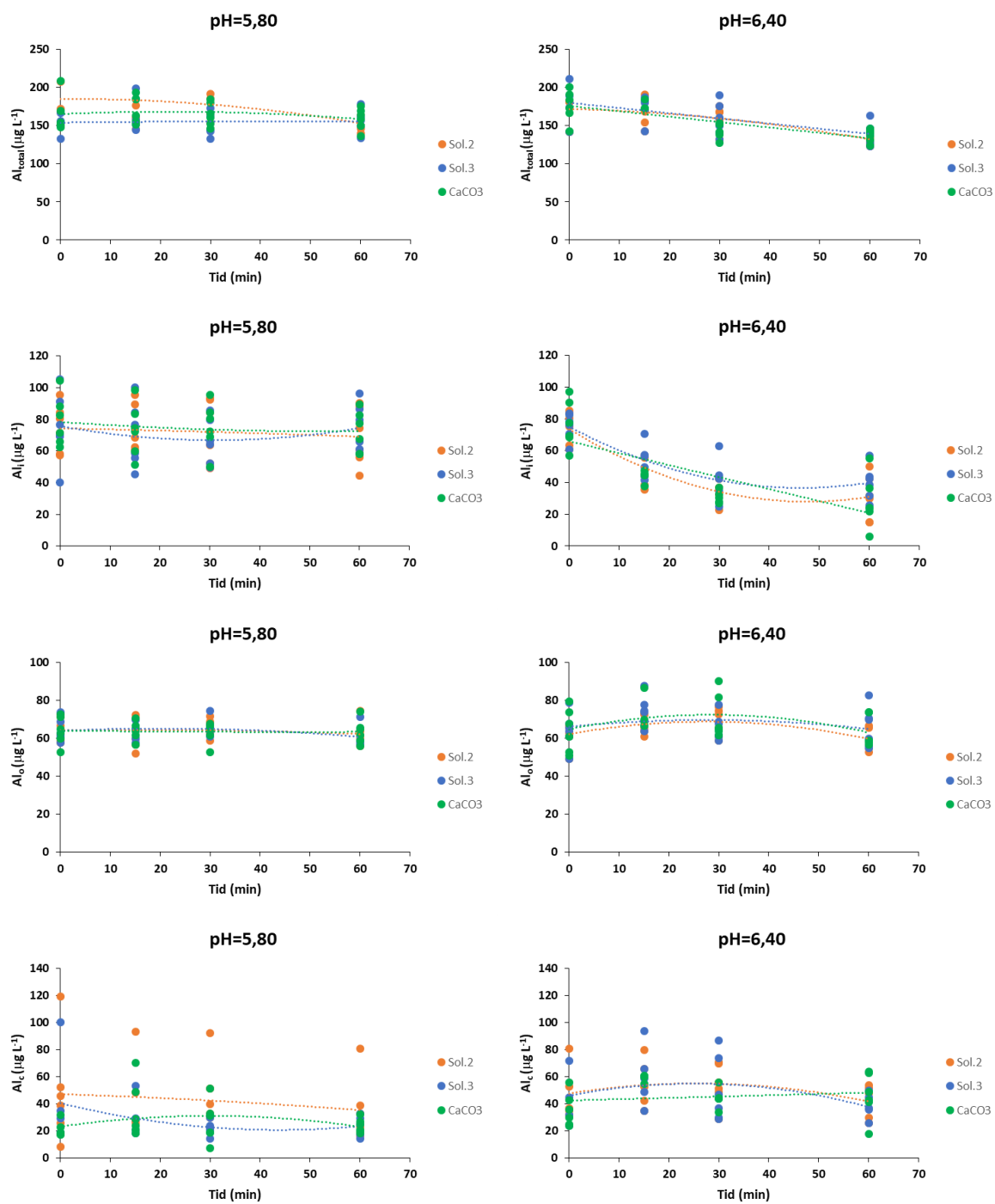


**Figur 22** Molare ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) forhold mellom Ca og Si i de ulike vanntypene etter tilsetninger av hhv. Sol.2, Sol.3 og CaCO<sub>3</sub>. Målingene er utført på filtrerte prøver (0,45  $\mu\text{m}$ ).

En statistisk oversikt over konsentrasjonene av total Al (Al<sub>tot</sub>) og uorganisk løst (Al<sub>i</sub>) under de 3 parallelle forsøkene med ulike tilsetninger av Sol.2, Sol.3 og CaCO<sub>3</sub> til pH 5,8 og 6,4 er presentert i **Tabell 13**, mens alle observerte konsentrasjoner av alle Al-fraksjoner er vist i **Figur 23**.

Basert på Al-fraksjoneringer som ble utført, ble det ikke dokumentert noen signifikante kjemiske forskjeller mellom Al-kjemien i råvannet (pH 5,5, **Tabell 12**) og de prøvene som ble tilsatt ulike mengder Sol.2, Sol.3 og CaCO<sub>3</sub> til mål-pH 5,8 (**Tabell 13**). Dette betyr at de reduksjonene i kationisk karakter som teoretisk skal ha funnet sted som en følge av pH-økningen fra 5,5 til pH 5,8, ikke lot seg dokumentere analytisk. Mye skyldes det svært kalde vannet som bidrar til å holde langt høyere konsentrasjoner av uorganisk Al (Al<sub>i</sub>) i løsning og med betydelig høyere kationisk ladning en hva som ville vært tilfelle ved høyere temperaturer, som eksempelvis 20°C som laboratorieforsøkene ble gjennomført under. Se også **Figur 3 og 4**, som viser effekter av temperatur på uorganisk Al-kjemi i vann.

Det ble derimot dokumentert betydelige reduksjoner i Al<sub>i</sub> i alle løsningene tilsatt Sol.2, Sol.3 og CaCO<sub>3</sub> til mål-pH 6,4. Med unntak av løsningene, definert som løsninger med ingen lagringstid etter tilsetninger av syrenøytraliseringsmidler (t = 0), er alle konsentrasjonen av Al<sub>i</sub> signifikant lavere enn i råvannet. De laveste Al<sub>i</sub>-konsentrasjonene ble målt i prøvene med lengst oppholdstid (60 min). Vi ser ingen signifikante forskjeller i Al-kjemien mellom de ulike kalkingsmidlene, noe som ikke er så overraskende da vi kun har fokusert på å dosere riktige mengder for å oppnå mål-pH på 6,4 i alle løsningene, og derfor kompensert for eventuelle ulikheter i løselighet mellom stoffene med dosejusteringer. At vi etter kalking til 6,4 ikke har lavere middelkonsentrasjoner av Al<sub>i</sub> enn 28-40  $\mu\text{g L}^{-1}$  (**Tabell 13**) skyldes primært den svært lave temperaturen (2,5-3,0 °C) som innebærer betydelig mer Al<sub>i</sub> i løsning enn ved høyere temperaturer. Ved høyere temperaturer (10-20°C) vil konsentrasjonen av Al<sub>i</sub> etter kalking til 6,4 normalt ligge på 10-15  $\mu\text{g Al L}^{-1}$  eller lavere.

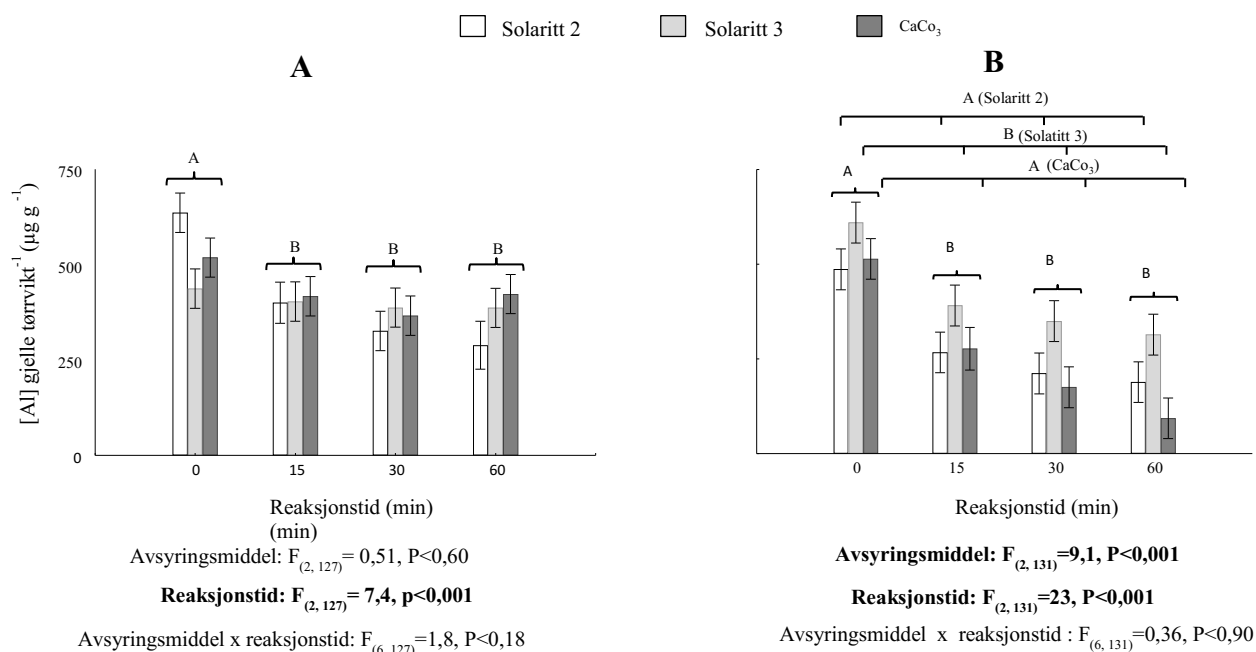


**Figur 23** Konsentrasjonsvariasjoner ( $\mu g L^{-1}$ ) over tid (0, 15, 30 og 60 min) av løst, uorganisk Al ( $Al_l$ ), løst organisk Al ( $Al_o$ ), og kolloidalt Al ( $Al_c$ ) etter ulike tilsetninger av CaCO<sub>3</sub>, Sol.2 og Sol.3, til hhv. pH=5,8 og pH=6,4. Dataene er basert på 3 parallelle forsøk. Polynomiale regresjonslinjer er lagt inn for bedre å visualisere trendene.

**Tabell 13.** Uorganisk løst Al ( $Al_i$ ) og total Al ( $Al_{tot}$ ) i 3 parallelle fiskforsøk hvor råvann er tilsatt ulike typer og mengder av Sol.2, Sol.3 og  $CaCO_3$  til hhv pH 5,8 og 6,4, ved 4 ulike oppholdstider, 0, 15, 20 og 60 min etter de ulike tilksetningene.

Type	Sol.2	Sol.2	Sol.2	Sol.2	Sol.3	Sol.3	Sol.3	Sol.3	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$
Parameter	$Al_i$	$Al_i$	$Al_i$	$Al_i$	$Al_i$	$Al_i$	$Al_i$	$Al_i$	$Al_i$	$Al_i$	$Al_i$	$Al_i$
kons.	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$
pH Q (min)	0	15	30	60	0	15	30	60	0	15	30	60
5,80 gj.snitt	74	73	72	69	75	70	66	75	79	73	75	72
5,80 stdev	15	16	20	18	22	21	14	15	16	17	15	13
5,80 median	76	65	74	67	73	67	65	73	77	73	76	72
5,80 max	95	95	93	90	105	100	85	96	104	98	95	89
5,80 min	57	60	49	44	40	45	50	59	62	51	50	58
6,40 gj.snitt	75	46	37	31	75	53	42	40	77	44	31	28
6,40 stdev	10	9	8	14	8	11	13	11	15	4	4	17
6,40 median	78	44	40	31	77	53	42	41	73	45	31	24
6,40 max	85	57	44	50	83	71	63	57	97	48	37	55
6,40 min	61	36	23	15	61	42	25	26	57	38	27	6
Type	Sol.2	Sol.2	Sol.2	Sol.2	Sol.3	Sol.3	Sol.3	Sol.3	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$
Parameter	$Al_{tot}$	$Al_{tot}$	$Al_{tot}$	$Al_{tot}$	$Al_{tot}$	$Al_{tot}$	$Al_{tot}$	$Al_{tot}$	$Al_{tot}$	$Al_{tot}$	$Al_{tot}$	$Al_{tot}$
kons.	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$
pH Q (min)	0	15	30	60	0	15	30	60	0	15	30	60
5,80 gj.snitt	188	177	183	153	151	164	152	157	164	172	165	159
5,80 stdev	46	41	39	10	14	20	15	15	23	18	15	14
5,80 median	170	161	176	150	153	156	151	159	153	174	164	162
5,80 max	272	259	254	163	167	199	173	179	209	194	185	176
5,80 min	151	145	145	140	133	144	133	134	148	151	146	137
6,40 gj.snitt	172	169	159	132	179	173	158	140	176	175	143	137
6,40 stdev	20	18	16	8	29	21	22	16	21	6	11	8
6,40 median	181	170	163	132	181	181	155	139	178	172	142	139
6,40 max	183	191	176	145	212	188	190	163	201	185	153	146
6,40 min	142	142	132	123	142	142	132	123	142	172	127	124

Det ble ikke observert noen dødelighet eller unormal atferd hos den eksponerte fisken i noen av fiskeforsøkene. En viktig årsak til dette er trolig svært lav aktivitet og metabolisme i fisken pga. de svært lave vanntemperaturene (2,5-3,0°C). Når pH ble satt til 5,8 ved 60 minutters reaksjonstid for avsyringsmidlet, var gjelle-aluminium høyere ved 0 minutters enn ved 25, 30 og 60 minutters reaksjonstid, mens det var ingen forskjell mellom type avsyringsmiddel (**Figur 24**). Det var heller ingen effekt av avsyringsmiddel eller reaksjonstid på blod-glykose (**Figur 25**) og plasma-klorid (**Figur 26**). Gjelle-aluminium og blod-glykose var imidlertid generelt høyere enn basalnivåene i fisk som gikk i driftsvann (pH 6.5); gjelle-aluminium  $129 \pm 4,6$  og blod-glykose  $3.5 \pm 0.36$  (middelverdi  $\pm$  standardfeil).



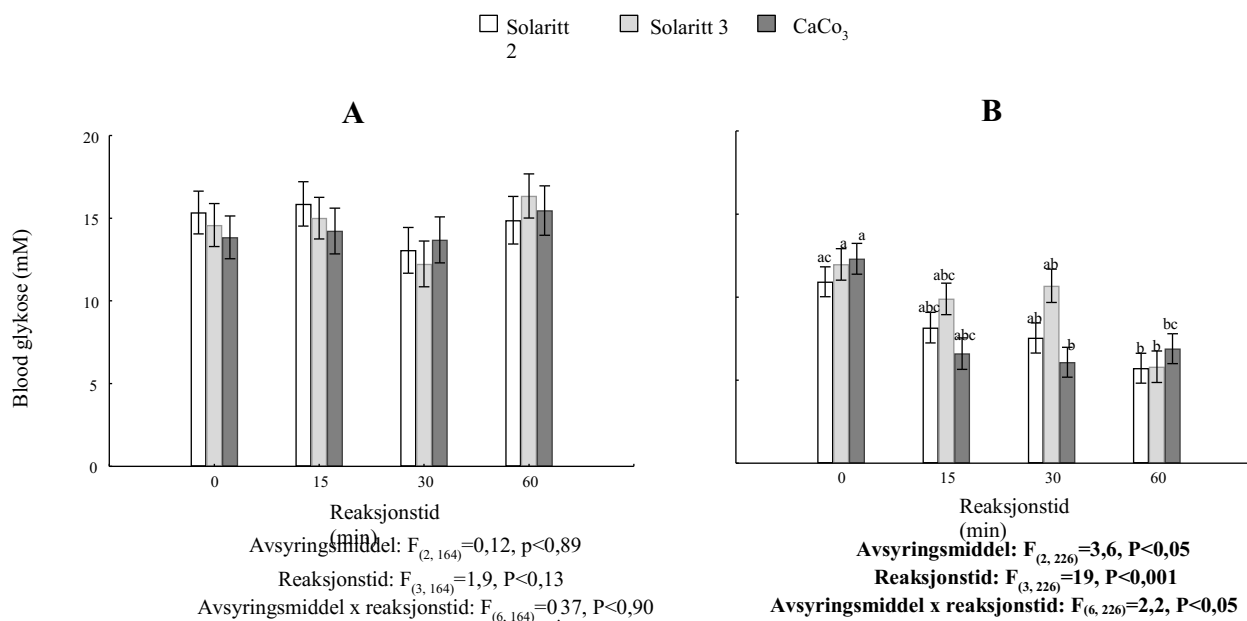
**Figur 24.** Gjelle-aluminium i fisk etter 3 døgns eksponering til surgjort råvann med tilsatt Al som hadde reagert 0, 15, 30 eller 60 min med avsyringsmidlene Sol. 2, Sol. 3 og CaCO<sub>3</sub>. Råvannet ved Syrtveit ble surgjort til pH 5.5 og tilsatt  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  uorganisk Al, før de ulike avsyringsmidlene ble tilsatt til hhv. pH 5,8 (A) og 6,4 (B) ved 60 min reaksjonstid. Under grafen presenteres resultat fra toveis ANOVA med avsyringsmiddel og reaksjonstid som uavhengige variabler. Verdiene presenteres som middelverdi  $\pm$  standardfeil. Verdier med ulike bokstaver ved klammer markerer signifikante forskjeller ( $P < 0.05$ ) i reaksjonstid og ulike bokstaver ved horisontale linjer markerer signifikante forskjeller mellom avsyringsmidlene.

Når pH ble satt til 6,4 ved 60 minutters reaksjonstid, hadde fiskene som var blitt eksponert til Sol.3 høyere gjelle-aluminium og lavere plasma-klorid enn fisk eksponert til Sol.2 og CaCO<sub>3</sub>. Effektene var uavhengige av avsyringsmiddelets reaksjonstid (**Figur 24 og 26**). Blod-glykose returnerte til basalnivå etter 30 minutters reaksjonstid i fisk som var eksponert til CaCO<sub>3</sub>, mens i fisk eksponert til Sol.3 returnerte blod-glykose til basalnivå etter 60 minutters reaksjonstid. Ved eksponering til Sol.2 tenderte avsyringsmiddelets reaksjonstid for å nå basalnivået av blod-glykose til å ligge mellom det som ble observert for CaCO<sub>3</sub> og Sol.3 (**Figur 25**). Gjelle-aluminium, plasma-klorid og blod-glykose for pH 6.0 og 6.2 ved 60 minutters reaksjonstid i første eksponeringsrunde er presentert i Appendix 4. Gjelle-Si og gjelle-Ca for de tre repeterte eksponeringene ved pH 5.8 og 6.4 er presentert in Appendix 5.

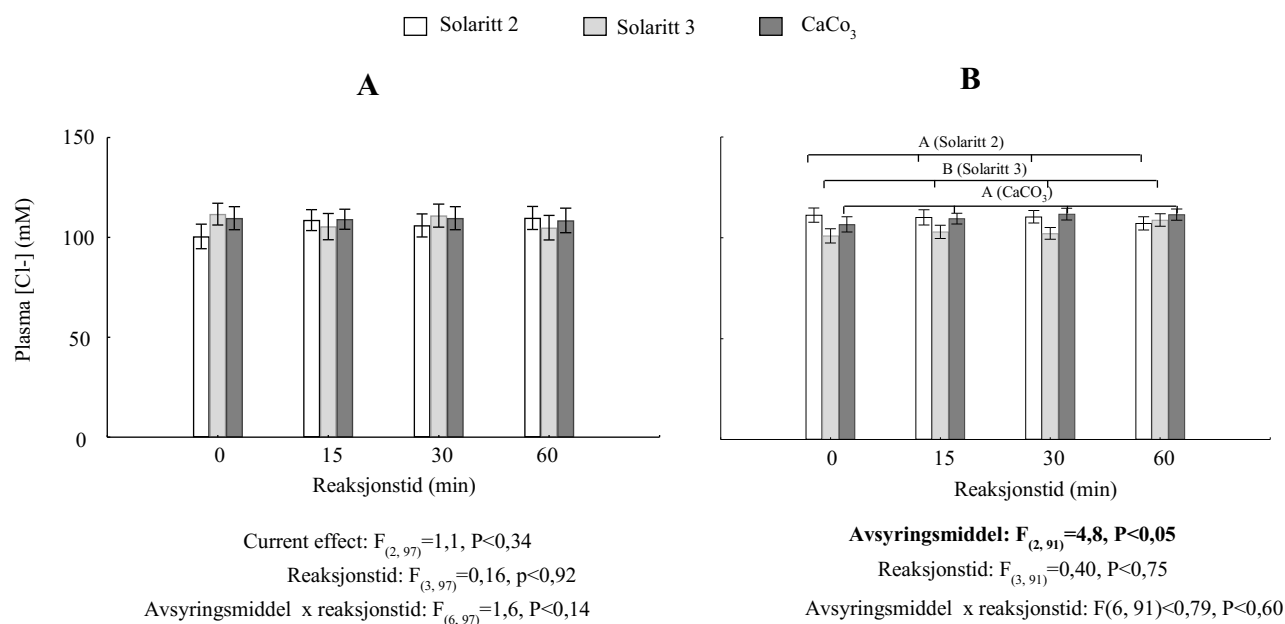
De generelt forhøyde konsentrasjonene av gjelle-aluminium og plasma-glykose ved pH = 5,8, selv etter 60 minutters reaksjonstid, viser at dette pH-nivået er utilstrekkelig for å oppnå ønsket

avgiftning av Al, i alle fall ved så lave vanntemperaturer som under disse fiskeforsøkene (2,5-3,0°C). Dette styrkes også av at vi heller ikke kunne dokumentere noen vannkjemiske endringer i Al<sub>i</sub> konsentrasjoner i eksponeringsvannet over tid ved dette pH-nivået.

At det trengs en lengre reaksjonstid for Sol.3 for å nå basale blod-glykose verdier og et gjelle-aluminium-nivå tilsvarende det en finner for Sol.2 og CaCO<sub>3</sub>, under eksponeringsforsøkene til pH 6,4, er sannsynligvis relatert til dårligere løselighet av Sol.3. Dette reflekteres også i forskjellene i Al<sub>i</sub> konsentrasjoner målt i eksponeringsvannet for tilsatt hhv. Sol.2, Sol.3 og CaCO<sub>3</sub>, etter hhv 30 og 60 minutters reaksjonstid (**Tabell 13**).



**Figur 25.** Blod-glukose i fisk etter 3 døgns eksponering til surgjort råvann med tilsatt Al som hadde reagert 0, 15, 30 eller 60 min med avsyringsmidlene Sol.2, Sol.3 og CaCO<sub>3</sub>. Råvannet ved Syrtveit ble surgjort til pH 5.5 og tilsatt 100 µg L<sup>-1</sup> uorganisk Al, før de ulike avsyringsmidlene ble tilsatt til hhv. pH 5,8 (A) og pH 6,4 (B) ved 60 min reaksjonstid. Under grafen presenteres resultat fra toveis ANOVA med avsyringsmiddel og reaksjonstid som uavhengige variabler. Verdiene presenteres som middelerdi ± standardfeil. Verdier med ulike bokstaver markerer signifikante forskjeller (P<0.05) mellom avsyringsmiddel og reaksjonstider.



**Figur 26**, Plasma Klorid i fisk etter 3 døgns eksponering til surgjort råvann med tilsatt Al som reagent 0, 15, 30 eller 60 min med avsyrimidlene Sol. 2, Sol. 3 og  $\text{CaCO}_3$ . Råvannet ved Syrtveit ble surgjort til pH 5,5 og tilsatt  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  uorganisk Al, for de ulike avsyrimidler ble tilsatt til hhv. pH 5,8 (A) og pH 6,4 (B) ved 60 min reaksjonstid. Under grafen presenteres resultat fra toveis ANOVA med avsyrimiddel og reaksjonstid som uavhengige variabler. Verdiene presenteres som middelerdi  $\pm$  standardfeil. Ulike bokstaver ved horisontale linjer markerer signifikante forskjeller ( $P<0,05$ ) mellom avsyrimiddel.

I tidligere studier av avsyrimidler har det blitt vist at natriumsilikat har en høyere avsyrimkapasitet enn kalk (Rosseland et al., 1996; Åtland et al., 1997). De underliggende mekanismene for den høyere avgiftingskapasiteten hos natriumsilikat er dannelse hydrokxy-aluminium-silikater som følge av silikattilsetningen, i tillegg til polymerisering av Al som følge av pH-økningen som alle avsyrimiddel har. Dannelse av hydrokxy-Al-Si forbindelser er en rask prosess, mens Al polymerisering er en tregere prosess (Kroglund m.fl., 1998b). At vi ikke kunne detektere et lavere gjelle-aluminium ved en kortere reaksjonstid med solaritt jamført med  $\text{CaCO}_3$ , er antakelig relatert til en tregere løselighet av silikat i mikronisert solaritt, enn i den amorfe natriumsilikaten som har blitt benyttet i tidligere forsøk, bla ved Syrtveit (Rosseland et al., 1996; Åtland et al., 1997).

## 4 Konklusjon

Basert på løselighetsberegningene og molare sammenligninger, vil  $\text{CaCO}_3$  og Sol.2 få løst ut hhv. 12,2 og 11,4 mekv Ca  $\text{g}^{-1}$ . Dette innebærer at Sol.2 økonomisk vil kunne konkurrere med  $\text{CaCO}_3$ , forutsatt tilnærmet lik kilopris.

Sol.2 hadde en signifikant høyere løselighet/løselighetskinetikk enn Sol.3 og er derfor mer egnet for vassdragskalking enn Sol.3. Hovedgrunnen til den høyere løseligheten er at Sol.2 er mye mer mikronisert enn Sol.3. Pga. den klart lavere løseligheten av Sol.3, kan det godt tenkes at denne solaritt-typen egner seg bedre som kalkningsmiddel i jord, da lavere løselighetskinetikk trolig er mer ønsket/egnet i slike systemer. Når det gjelder forskjeller med hensyn til avgiftning av uorganisk Al ( $\text{Al}_i$ ), har laboratorieforsøkene ikke vært i stand til å avdekke signifikante forskjeller mellom de ulike kalkingstypene, annet enn det som direkte skyldes ulik grad av løselighet og derfor ulike pH-nivåer ved ulik lagringstid, som igjen har direkte innvirkning på pH og konsentrasjonsendringer av  $\text{Al}_i$ .

Den generelle økningen i gjelle-aluminium og blod-glykose når pH settes til 5,8, selv etter 60 minutters reaksjonstid, tyder på at alle avsyrningsmidlene har en dårlig avgiftningskapasitet ved dette pH-nivået og ved den aktuelle vanntemperaturen (2,5-3,0°C). At det trengs en lengre reaksjonstid for Sol.3 for å nå basale blod-glykose verdier og et nivå av gjelle-aluminium tilsvarende det en finner for Sol.2 og  $\text{CaCO}_3$  under eksponeringsforsøkene til pH 6,4 er sannsynligvis relatert til den dårligere løseligheten av Sol.3.

## 5 Referanser

- Barnes, R.B. (1975). The determination of specific forms of aluminium in natural water. *Chem. Geol.*, 15:177-191.
- Driscoll, C.T. (1984). A procedure for the fractionation of aqueous aluminium in dilute acidic waters. *Int. J. Environm. Anal. Chem.*, 16:267-283.
- Exley, C., J.K. Pinnegar and H. Taylor. 1997. Hydroxyaluminiumsilicates and acute aluminium toxicity in fish. *J. Theor. Biol.* 189: 133-139.
- Kroglund, F., Teien, H. C. , Håvardstun, J. , Rosseland, B. O. , Salbu, B. and Kvellestad, A. (1998a). Varighet av ustabil og skadelig aluminiumskjemi på giftighet overfor lakseparr; renneforsøk utført i Suldalslågen, høst 1996. - Norsk institutt for vannforskning. NIVA rapport 3815-98
- Kroglund, F., H.C. Teien, B.O. Rosseland, E. Lucassen, B. Salbu, and Åtland, Å. (1998 b). Endring i aluminiumsgiftighet i en humus-fattig elv ved bruk av kjemiske tiltak. Forsøk med laksesmolt i Suldalslågen. NIVA rapport 3970-98.
- Lydersen, E., Larssen, T., Fjeld E. (2004). The influence of total organic carbon (TOC) on the relationship between acid neutralizing capacity (ANC) and fish status in Norwegian lakes. *The Sci. Tot. Environm.*, 362, 63-69.
- Lydersen, E., Salbu, B., Polèo, A.B.S., and Muniz, I.P. (1991). Formation and dissolution kinetics of  $Al(OH)_3(s)$  in synthetic freshwater solutions. *Water Resour. Res.*, 27, 351-357.
- Lydersen, E. (1990). The solubility and hydrolysis of aqueous aluminium hydroxides in dilute fresh waters at different temperatures. *Nordic Hydrology*, 21, 195-204.
- Lydersen, E., Salbu, B., Polèo, A.B.S. and Muniz, I.P. (1990). The influence of temperature on aqueous aluminium chemistry. *Water, Air, Soil Pollut.*, 51, 203-215.
- Lydersen, E., A.B.S. Poleo, M. Nandrup Pettersen, G. Riise, B. Salbu, F. Kroglund, and B.O. Rosseland. 1994. The importance of 'in situ' measurements to relate toxicity and chemistry in dynamic aluminium freshwater systems. *J. Ecol. Chem.* 3, 357-365.
- Lydersen, E. (1998). Humus and acidification. In: D.O. Hessen and L. Tranvik (eds.) *Aquatic Humic Substances, Ecology and Biogeochemistry*, Ecological Studies 133. Springer-Verlag, 63-92.
- Neville, C.M. (1985). Physiological responses of juvenile rainbow trout, *Salmo gairdneri*, to acid and aluminum - Prediction of field responses from laboratory data. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 42, 2004-2019.
- Neville, C.M., and Campbell, P.G.C. (1988). Possible mechanisms of aluminum toxicity in a dilute, acidic environment to fingerlings and other life stages of salmonids. *Water Air Soil Pollut.*, 42, 311-327.
- Reuss J.O.; Johnson D.W. (1986). Acid deposition and the acidification of soils and waters. *Ecological studies*, vol. 59 Springer, 62 –65.



Rosseland, B. O., E. Lydersen, and F. Kroglund (1996). Overvåking av vannkvaliteten ved Syrtveit Fiskeanlegg og forsøk med dosering av lut og kisel. NIVA-rapport;3446

Rudberg, B. (1995). Aluminium, jern og silisium i jordvæske fra HUMEX-feltet. Fraksjonering av aluminium og jern. Hovedoppgave ved Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo

Schecher, W.D., and Driscoll, C.T. (1987). An evaluation of uncertainty associated with aluminum equilibrium calculations. *Water Resour.Res.*, 23, pp. 525-534.

Schecher, W.D., and Driscoll, C.T. (1988). An evaluation of the equilibrium calculations within acidification models: The effects of uncertainty in measured chemical compounds. *Water Resour.Res.*, 24, pp. 533-540.

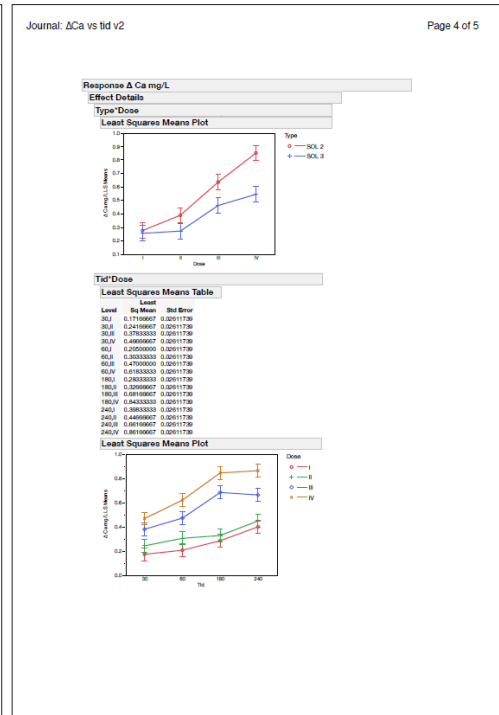
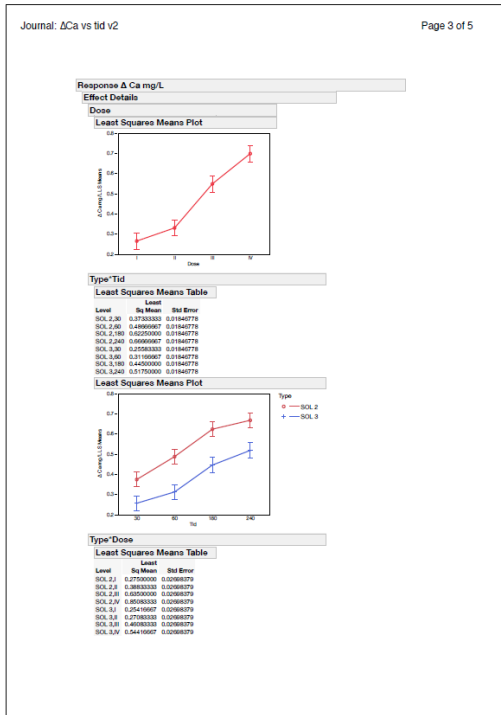
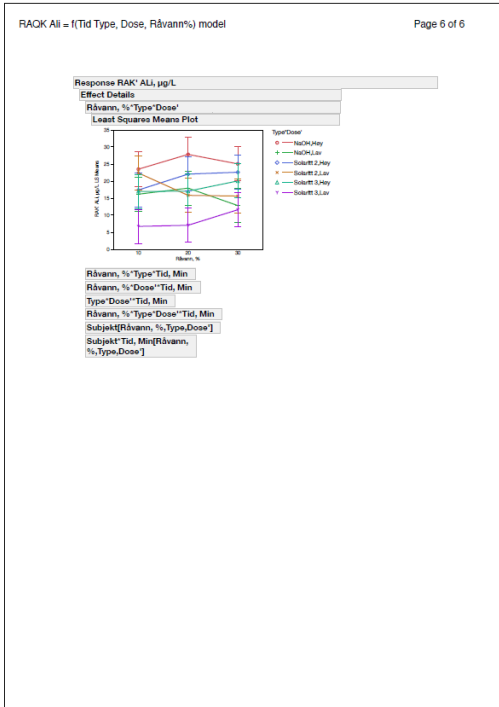
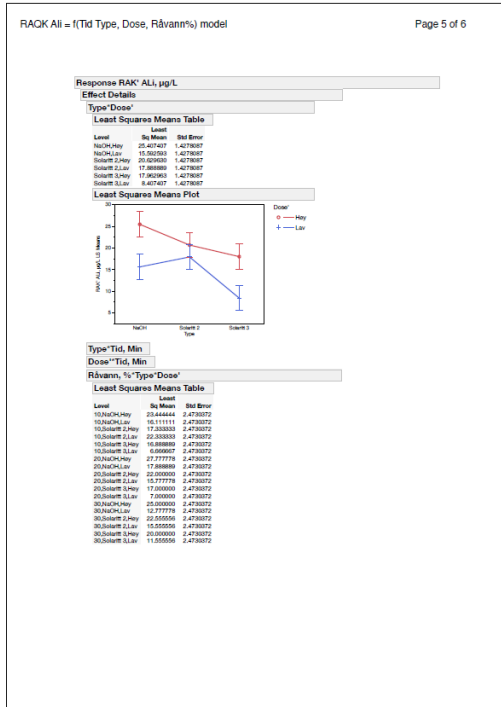
Sullivan, T.J.; Seip, H.M.; Muniz, I.P. (1986). A comparison of frequently used methods for the determination of aqueous aluminum. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 26:61-75.

Hu et al. 2016. An effective method for improving electrocoagulation process: Optimization of  $Al_{13}$  polymer formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 489 (2016) 234–240.

Vogt, R.D.; Ranneklev, S.B.; Mykkelbost, T.C. (1994). The impact of acid treatment on soilwater chemistry at the HUMEX site. *Environment International*, 20:277-286.

Åtland, Å., Hektoen, H., Håvardstun, J., Kroglund, F., Lydersen, E., and Rosseland, B. O. (1997). Forsøk med dosering av silikat-lut ved Syrtveit Fiskeanlegg. NIVA rapport 3625-97

Appendiks 1 a.  $\Delta Ca$  vs tid for Sol. 2 og 3.



Response Δ Ca mg/L

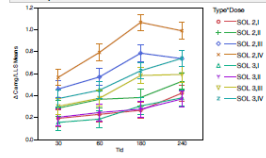
Effect Details

Type\* Ttd\*Dose

Least Squares Means Table

Level	Sq Mean	Std Error
SOL_2,30,I	0.1900000	0.03600507
SOL_2,30,II	0.2503333	0.03600507
SOL_2,30,III	0.4590007	0.03600507
SOL_2,30,IV	0.5053333	0.03600507
SOL_2,60,I	0.2390007	0.03600507
SOL_2,60,II	0.2653333	0.03600507
SOL_2,60,III	0.5990007	0.03600507
SOL_2,60,IV	0.7900000	0.03600507
SOL_2,180,I	0.2403333	0.03600507
SOL_2,180,II	0.3800000	0.03600507
SOL_2,180,III	0.7303333	0.03600507
SOL_2,180,IV	1.0633333	0.03600507
SOL_2,240,I	0.4200000	0.03600507
SOL_2,240,II	0.5200007	0.03600507
SOL_2,240,III	0.7333333	0.03600507
SOL_2,240,IV	0.9800007	0.03600507
SOL_3,30,I	0.1533333	0.03600507
SOL_3,30,II	0.2000000	0.03600507
SOL_3,30,III	0.3000000	0.03600507
SOL_3,30,IV	0.3700000	0.03600507
SOL_3,60,I	0.1833333	0.03600507
SOL_3,60,II	0.2433333	0.03600507
SOL_3,60,III	0.3733333	0.03600507
SOL_3,60,IV	0.4400007	0.03600507
SOL_3,180,I	0.3033333	0.03600507
SOL_3,180,II	0.2733333	0.03600507
SOL_3,180,III	0.5800000	0.03600507
SOL_3,180,IV	0.6233333	0.03600507
SOL_3,240,I	0.3700007	0.03600507
SOL_3,240,II	0.3600007	0.03600507
SOL_3,240,III	0.5900000	0.03600507
SOL_3,240,IV	0.7300007	0.03600507

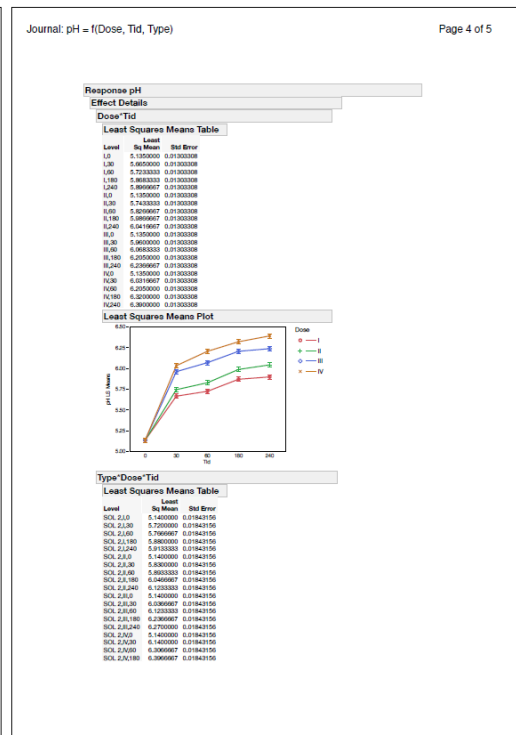
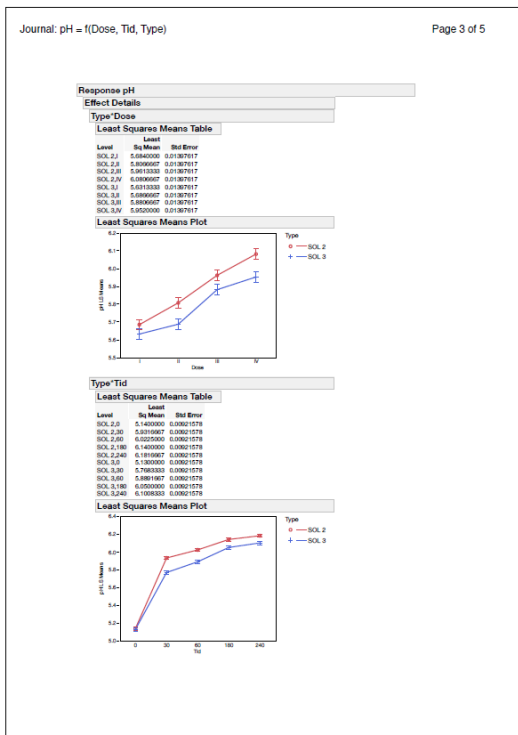
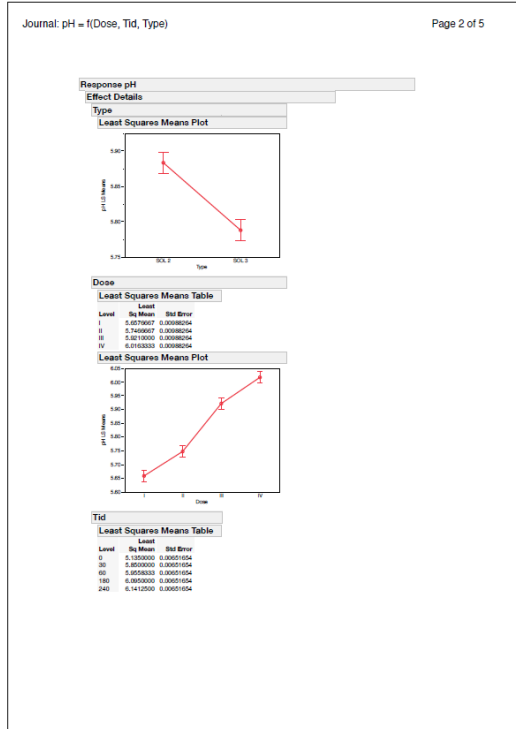
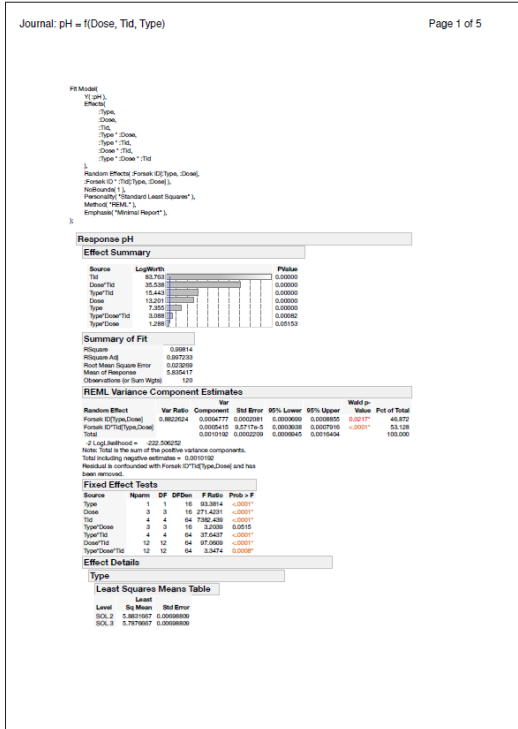
Least Squares Means Plot



Forsoek ID[Type]  
Forsoek ID\*Tid[Type]  
Forsoek ID\*Dose[Type]  
Forsoek ID\*Tid\*Dose[Type]

# Appendiks 1 b.

## pH vs tid for Sol. 2 og 3.



Response pH

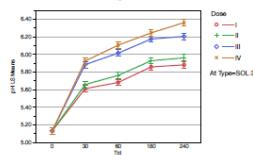
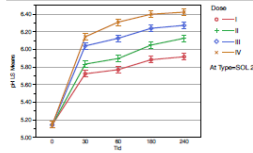
Effect Details

Type\*Dose\*Tid

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error
SOL_2,1,240	0.4200000	0.01842156
SOL_3,1,0	0.1000000	0.01842156
SOL_3,1,30	0.6100000	0.01842156
SOL_3,1,60	0.6900000	0.01842156
SOL_3,1,90	0.6900000	0.01842156
SOL_3,1,180	0.8500000	0.01842156
SOL_3,1,240	0.8800000	0.01842156
SOL_3,1,0	0.1000000	0.01842156
SOL_3,1,30	0.6900000	0.01842156
SOL_3,1,60	0.7500000	0.01842156
SOL_3,1,90	0.8000000	0.01842156
SOL_3,1,180	0.9600000	0.01842156
SOL_3,1,240	0.9600000	0.01842156
SOL_3,1,0	0.1000000	0.01842156
SOL_3,1,30	0.8600000	0.01842156
SOL_3,1,60	0.9133333	0.01842156
SOL_3,1,90	0.1733333	0.01842156
SOL_3,1,180	0.2000000	0.01842156
SOL_3,1,240	0.2000000	0.01842156
SOL_3,1,0	0.1000000	0.01842156
SOL_3,2,30	0.3033333	0.01842156
SOL_3,2,60	0.1033333	0.01842156
SOL_3,2,180	0.2433333	0.01842156
SOL_3,2,240	0.3000000	0.01842156

Least Squares Means Plot



Forsk ID[Type,Dose]

Forsk ID[Tid,Type,Dose]

## Appendiks 2.

NaOH, Sol.2, Sol.3. Ali vs pH over tid.

Appendix 2: Ali =(Substance, pH, Time) Page 1 of 3

Model  
Y: Ali  
Effect  
Substance,  
Time,  
pH,  
Substance \* Time,  
Substance \* pH,  
Time \* pH,  
Substance \* Time \* pH

Random Effects  
Subject(Substance),  
Subject \* Time(Substance),  
Subject \* pH(Substance)

Personality: "Standard Least Squares",  
Emphasis: "Minimal Report",  
Method: "REML"

Response Ali

Effect Summary

Source	LogWorth	PValue
Time	2.976	0.0006
Substance*Time	2.720	0.00187
pH	1.261	0.04711
Substance*pH	0.700	0.19975
Substance*Time	0.384	0.41076
Substance	0.271	0.60817
Time*pH	0.124	0.79190

Summary of Fit

Statistic	Value
RSquare	0.74111
RSquare Adj	0.69458
Root Mean Square Error	0.62366
Mean of Response	15
Observations Excl. Sum Vegt	72

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	DF Den	t Ratio	Prob >  t
Intercept	113.2719	40.49397	13.62	2.81	0.0177
Substance[S2]	1.116444	1.772878	19.52	0.63	0.5362
Time[10]	-1.76264	1.74179	50.89	-1.01	0.3199
Time[S3]	-4.777189	1.285278	36.49	-3.72	0.0007
pH	16.65711	7.60209	13.53	2.18	0.0471
Substance[S2]*Time[10]	2.086105	1.574173	50.89	1.33	0.1906
Substance[S2]*Time[S3]	-4.28762	1.491878	36.49	-2.87	0.0042
Substance[S2]*pH(4.01625)	10.249187	7.602059	13.53	1.35	0.1968
Time[10]*pH(4.01625)	1.742743	2.00894	25.43	0.87	0.391
Time[S3]*pH(4.01625)	-3.717883	4.915426	23.48	-0.76	0.4569
Substance[S2]*Time[10]*pH(4.01625)	12.45524	8.09894	25.43	1.54	0.028
Substance[S2]*Time[S3]*pH(4.01625)	10.36507	4.915426	23.48	2.11	0.0452

REML Variance Component Estimates

Random Effect	Var Ratio	Component	Estimate	Std Error	95% Lower	95% Upper	Wald p	Ratio	Pct of Total
Subject(Substance)	0.878174	42.89363	23.71188	2.321029	83.6669	0.0387	42.250		
Subject*Time(Substance)	0.336314	14.89113	2.011019	-0.91268	656.84024	0.0487	14.633		
Subject*Time*pH(Substance)	1.095286	46.34856	91.259319	-225.1893	130.50319	0.0115	0.000		
Subject*Time(Substance)	43.87826	10.84615	78.40287	76.95565	-20011	43.117			
Total			101.7619	222.72711	13.71112	1.54e+9		100.000	

Note: Total is the sum of the positive variance components.  
Total including negative estimates = 35.41638  
Residual is confounded with Subject\*Time(Substance) and has been removed.

Appendix 2: Ali =(Substance, pH, Time) Page 2 of 3

Response Ali

Fixed Effect Tests

Source	Num DF	Den DF	F Ratio	Prob > F
Substance	1	19.52	0.3961	0.5362
Time	2	46.47	9.8989	0.0007
pH	1	13.53	4.7369	0.0471
Substance*Time	2	46.47	0.9219	0.4128
Substance*pH	1	13.53	1.8174	0.1998
Time*pH	2	26.12	0.2863	0.7519
Substance*Time*pH	2	26.12	8.0704	0.0017

Effect Details

Substance

Least Squares Means Table

Level	Sq Mean	Std Error
S2	14.794394	2.0248121
S3	12.691504	2.4892094

Least Squares Means Plot

Time

Least Squares Means Table

Level	Sq Mean	Std Error
10	11.547626	2.4397303
30	8.903761	2.0846661
240	20.154533	2.4677066

Least Squares Means Plot

pH

Response All

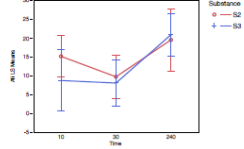
Effect Details

Substance\*Time

Least Squares Means Table

Level	LS Mean	Std Error
S2_10	15.152911	2.7279052
S2_30	9.729805	2.2017527
S2_240	19.521187	4.0818787
S3_10	8.742011	4.2012289
S3_30	8.171837	3.0481583
S3_240	20.899079	2.7745052

Least Squares Means Plot



Substance\*pH

Time\*pH

Substance\*Time\*pH

Subject[Substance]

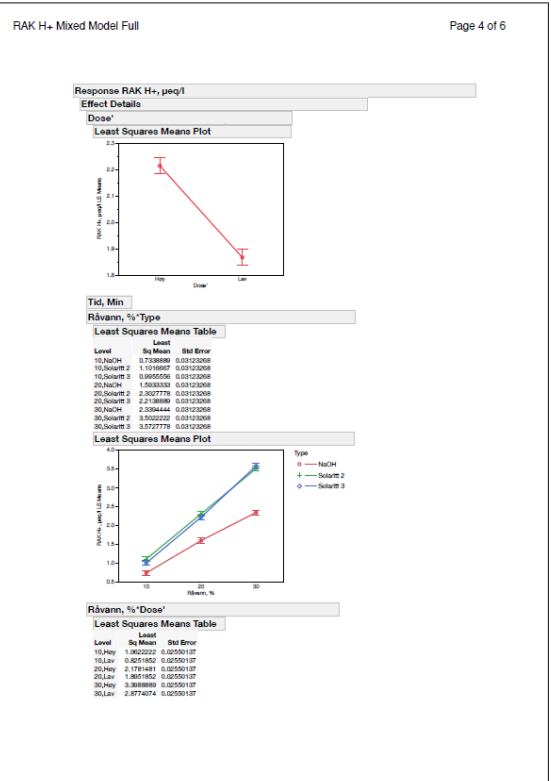
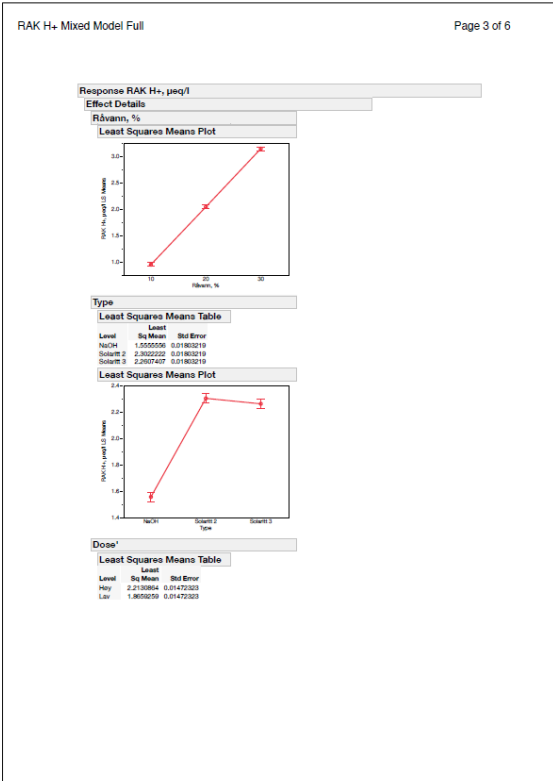
Subject\*Time[Substance]

Subject\*pH[Substance]

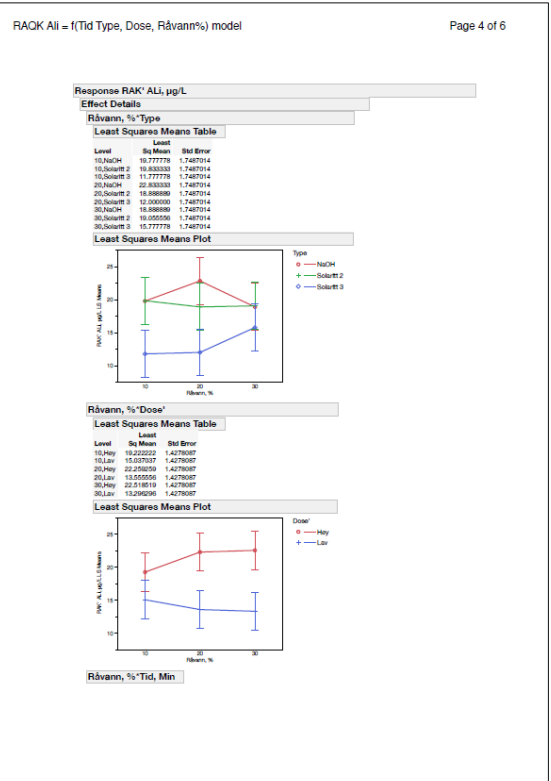
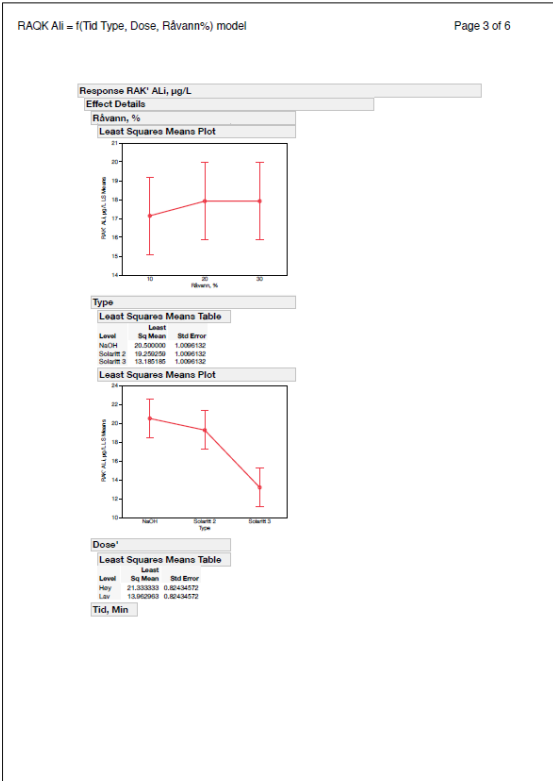
Subject\*Time\*pH[Substance]

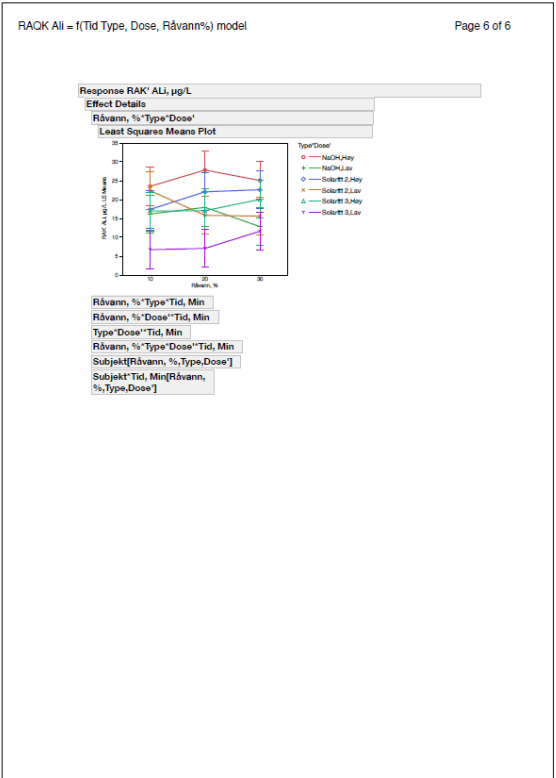
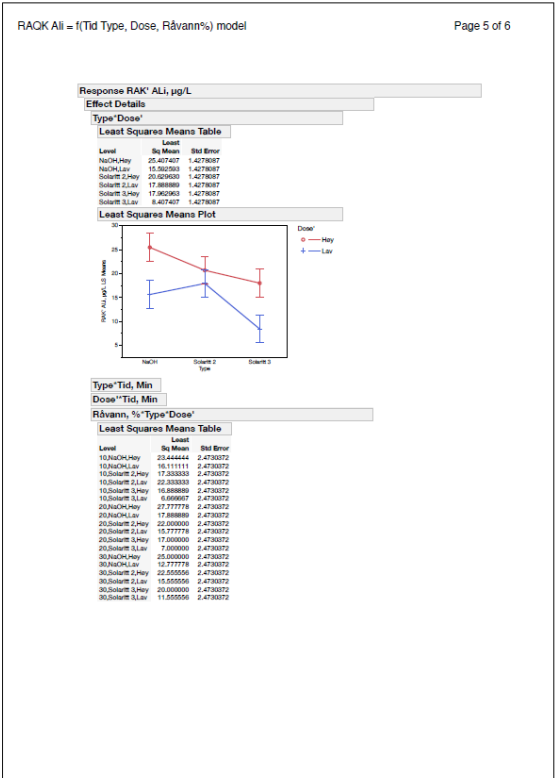










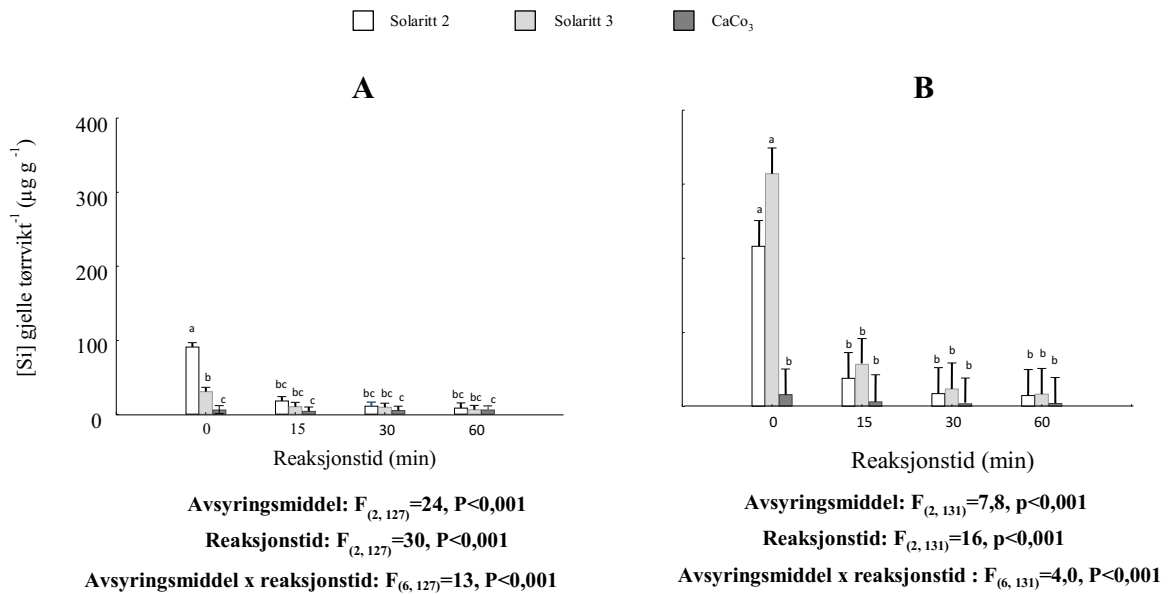


## Appendiks 4

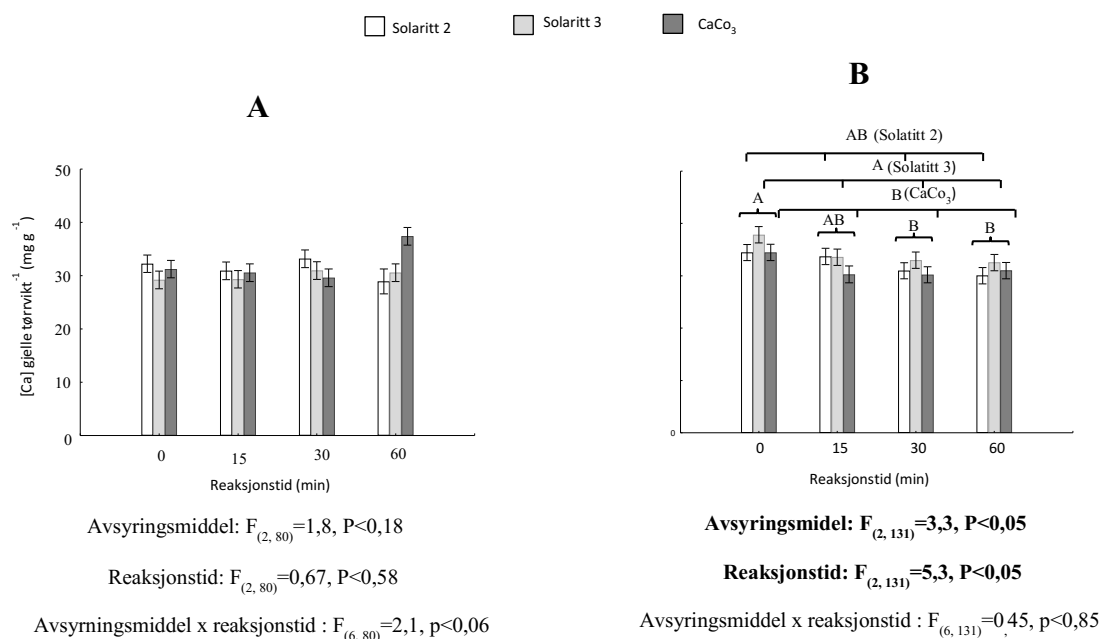
Blod-glykose, plasma-klorid og gjelle-aluminium i fisk som ble holdt i 3 døgn i vann med ulike reaksjonstid med avsyrimidlene Sol.2, Sol.3 og CaCO<sub>3</sub> i et oversiktsforsøk uten gjentak. Vannet ble surgjort til pH 5.5 og tilsatt 100 µg/l uorganisk Al. Deretter ble pH økt til 6,0 (A) eller 6,2 (B) etter 60 minutters reaksjonstid med avsyrimidlet. Middelerdi ± standardavvik, N=4-7 for glykose og N=2-4 i gjelle-aluminium og plasma-klorid.

Avsyrimiddel	Reaksjonstid (min)	pH 6.0			pH 6.2		
		Glykose (mM)	Klorid (mM)	Gjelle Al (µg g <sup>-1</sup> )	Glykose (mM)	Klorid (mM)	Gjelle Al (µg g <sup>-1</sup> )
<i>solaritt 2</i>	0	9,8 ± 5,5	107 ± 15	179 ± 29	14 ± 6,2	108 ± 11	260 ± 140
	15	8,9 ± 3,8	114 ± 8,9	263 ± 130	6,4 ± 2,1	110 ± 4,0	176 ± 35
	30	8,2 ± 4,6	112 ± 2,3	264 ± 170	11 ± 4,9	108 ± 8,1	550 ± 280
	60	9,7 ± 5,6	102 ± 4,3	220 ± 29	7,0 ± 3,0	105 ± 16	380 ± 96
<i>Soalritt 3</i>	0	6,0 ± 5,6	115 ± 4,3		11 ± 3,0	115 ± 16	396 ± 141
	15	10 ± 4,2	107 ± 2,5	217 ± 69	8 ± 3,6	107 ± 10	311 ± 84
	30	7,9 ± 4,2	113 ± 2,5	143 ± 130	7,5 ± 5,7	114 ± 3,5	422 ± 221
	60	9,7 ± 2,5	114 ± 9,3	217 ± 83	7,2 ± 4,0	111 ± 7,4	338 ± 80
<i>CaCo3</i>	0	10 ± 3,2	112 ± 6,2	210 ± 59	12 ± 3,9	109 ± 9,4	529 ± 140
	15	9 ± 3,7	120 ± 8,9	209 ± 80	9,6 ± 4,4		280 ± 47
	30	7,9 ± 2,8		143 ± 76	7,6 ± 2,2		422 ± 42
	60	6,2 ± 2,8	113 ± 7,2	223 ± 110	7 ± 4,5	98 ± 19	494 ± 312

## Appendiks 5



Gjelle-Si i fisk etter 3 døgns eksponering til surgjort råvann med tilsatt Al som hadde reagert 0, 15, 30 eller 60 min med avsyringsmidlene Sol.2, Sol.3 og  $\text{CaCO}_3$ . Råvannet ved Syrtveit ble surgjort til pH 5.5 og tilsatt  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  uorganisk Al, før de ulike avsyringsmidlene ble tilsatt til hhv. pH 5,8 (A) og 6,4 (B) ved 60 min reaksjonstid. Under grafen presenteres resultat fra toveis ANOVA med avsyringsmiddel og reaksjonstid som uavhengige variabler. Verdiene presenteres som middelerdi  $\pm$  standardfeil. Ulike bokstaver ved horisontale linjer markerer signifikante skilnader ( $P<0.05$ ) mellom avsyringsmiddel og reaksjonstider.



Gjelle-Ca i fisk etter 3 døgns eksponering til surgjort råvann med tilsatt Al som hadde reagert 0, 15, 30 eller 60 min med avsyrningsmidlene Sol.2, Sol.3 og CaCO<sub>3</sub>. Råvannet ved Syrtveit ble surgjort til pH 5.5 og tilsatt 100 µg L-1 uorganisk Al, før de ulike avsyrningsmidlene ble tilsatt til hhv. pH 5,8 (A) og 6,4 (B) ved 60 min reaksjonstid. Under grafen presenteres resultat fra toveis ANOVA med avsyrningsmiddel og reaksjonstid som uavhengige variabler. Verdiene presenteres som middelerdi ± standardfeil. Verdier med ulike bokstaver ved klammer markerer signifikante forskjeller ( $P<0.05$ ) i reaksjonstid og ulike bokstaver ved horisontale linjer markerer signifikante forskjeller mellom avsyrningsmidlene.

## NIVA: Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

NIVA gir offentlig vannforvaltning, næringsliv og allmennheten grunnlag for god vannforvaltning gjennom oppdragsbasert forsknings-, utrednings- og utviklingsarbeid. NIVA kjennetegnes ved stor faglig bredde og godt kontaktnett til fagmiljøer i inn- og utland. Faglig tyngde, tverrfaglig arbeidsform og en helhetlig tilnæringsmåte er vårt grunnlag for å være en god rådgiver for forvaltning og samfunnsniv.



Norsk institutt for vannforskning

Gaustadalléen 21 • 0349 Oslo  
Telefon: 02348 • Faks: 22 18 52 00  
[www.niva.no](http://www.niva.no) • [post@niva.no](mailto:post@niva.no)