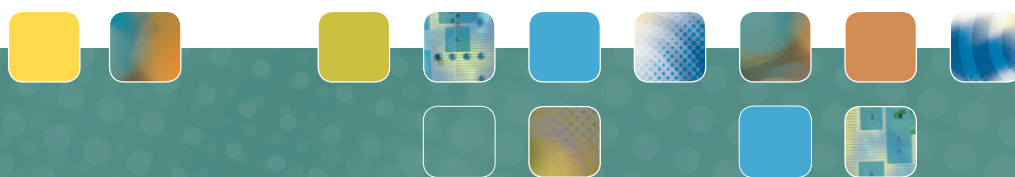




FFI-rapport 2014/01169

# Utlekking av kobber fra jord tilsatt rester fra frangibleammunisjon



Ida Vaa Johnsen, Espen Mariussen og Arnljot Strømseng



## **Utlekking av kobber fra jord tilsatt rester fra frangibleammunisjon**

Ida Vaa Johnsen, Espen Mariussen og Arnljot Strømseng

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

16. oktober 2014

FFI-rapport 2014/01169

500508

P: ISBN 978-82-464-2442-2

E: ISBN 978-82-464-2443-9

## **Emneord**

Frangible

Kobber

Kolonnetest

Ristetest

Jord

## **Godkjent av**

Kjetil S Longva

Prosjektleder

Janet M Blatny

Avdelingssjef

## Sammendrag

Frangible er en type kortholdsammunisjon som for det meste består av kobber og benyttes til trening på både innendørs og utendørs skytebaner. Frangible er en sintret ammunisjon som pulveriseres når den treffer målplate. Deponering av frangiblerester på skytebaner kan medføre utlekking av blant annet kobber til grunnvann, bekker og sigevann. Kobber er et essensielt metall, men er giftig i større mengder. Formålet med dette studiet var å finne ut mer om utlekking av kobber fra jord blandet med frangiblerester (10 og 50 g til 600 g jord). Dette ble testet ved hjelp av en kolonnetest og en ristetest. Det ble benyttet kvartssand og jord fra to skytebaner; Evjemoen og Vatne, samt vann med pH 5,5, 2,9 og 2,0 for å undersøke om utlekkingen var jordtype- og pH-avhengig. Forsøket ble utført ved å analysere vann eluert gjennom kolonner pakket med jord og frangible ved L/S (liquid (w)/solid (w)) forhold 0,1, 0,2, 0,5, 1, 5 og 10. Det viste seg at den største innvirkningen på kobberutlekking var pH i elueringsvannet. Ved å senke pH fra 5,5 til 2,0 ved hjelp av salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ) ble det observert en 33 ganger høyere utlekking av kobber ved L/S 0,1 og 5000 ganger høyere utlekking ved L/S 10. Ved synkende pH på skytebanen, vil utlekkingen av kobber fra frangibleammunisjonsrester øke. Det viste seg også at utlekkingen var avhengig av mengde frangible tilsatt til jorden. Denne sammenhengen var ikke lineær; en fem ganger økning i frangible til stede i kolonnen økte ikke kobberutlekkingen tilsvarende. Det kunne likevel konkluderes med at en økning av frangiblekonsentrasjon i jorda, ville øke kobberutlekkingen noe. Jordtype hadde også en stor betydning for utlekkingen av kobber fra kolonnene. I kolonner der det var tilsatt like mye frangible ble det observert signifikant forskjell i kobberutlekking fra forskjellige jordtyper. Tiltak som kan vurderes for å unngå utlekking fra kobber fra skytebaner der frangibleammunisjon benyttes kan være fangdammer, jordforbedringsmidler og tildekking.

## English summary

Frangible is a short range type of ammunition mostly used for training purposes on both in- and outdoor shooting ranges. Frangible is sintered ammunition which will pulverize when hitting target plate. Deposition of frangible residues on shooting range might lead to leaching of, amongst others, copper to groundwater, streams and seepage water. Copper is an essential metal which is poisonous in large amounts. The objective of this study was to find out more about the leaching of copper from soil mixed with frangible residues (10 and 50 g to 600 g soil). This was tested using a column test and a leaching test. Quartz sand and soil from Evjemoen and Vatne shooting ranges, as well as water with pH 5.5, 2.9 and 2.0 was used to determine whether leaching was soil type and pH dependent. The experiment was performed by analyzing the water eluted through columns packed with soil and frangible at L/S (liquid (w)/solid (w)) ratio 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5 and 10. It was found that the greatest impact on copper leaching was the pH of the eluent water. By lowering the pH from 5.5 to 2.0 using nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ), a 33 times higher leakage of copper at L/S 0.1 and a 5000 times higher leakage at L/S 10 was observed. The more acidic conditions on a shooting range, the more copper will leach from the frangible ammunition. It turned out that the leaching was dependent on the amount of frangible added to the soil. This relationship was not linear; a five-fold increase in frangible present in the column did not increase the copper leaching correspondingly. It could still be concluded that an increase in frangible concentration in the soil would increase the copper leaching from the soil. Soil type also had a major impact on the leaching of copper from the columns. From columns added the same amount of frangible, a significant difference in the copper leaching from columns with different soils was observed. Measures that may be considered to avoid leaching of copper from shooting ranges where frangible ammunition is used may be sedimentation ponds, soil improvers and covering.

## Innhold

<b>1</b>	<b>Innledning</b>	<b>7</b>
1.1	Formål	7
<b>2</b>	<b>Metoder</b>	<b>7</b>
2.1	Forbehandling av jord	7
2.2	Utlekking	8
2.2.1	Kolonnetest	8
2.2.2	Ristetest	10
2.3	Analyse	10
2.3.1	Vann	10
2.3.2	Jord og frangible	10
2.4	Statistikk	11
<b>3</b>	<b>Resultater og diskusjon</b>	<b>11</b>
3.1	Karakterisering av jord og frangible rester	11
3.2	Ristetest	12
3.3	Kolonneforsøk	12
3.3.1	Analyse av pH i jordvæsken	12
3.3.2	Utlekking av kobber fra kvartssand	13
3.3.3	Utlekking av kobber fra skytebanejord	15
3.3.4	Oppsummering av kobberutlekking	17
3.4	Andre metaller	19
3.4.1	En oversikt over konsentrasjonen av andre metaller analysert i eluenten fra kolonnene finnes i	19
3.5	Miljø	19
3.6	Tiltak	21
<b>4</b>	<b>Konklusjon</b>	<b>21</b>
	<b>Referanser</b>	<b>22</b>
	<b>Vedlegg A</b>	<b>23</b>
	<b>Vedlegg B</b>	<b>28</b>





# 1 Innledning

Frangible er en kortholdsammunisjon som finnes i en rekke kalibere, blant annet: 9 mm, 7,62 mm, 5,56 mm og 4,5 mm. Dette er en type sintret ammunisjon som for det meste består av kobber og som brukes til trening på skytebaner. Når frangible ammunisjon benyttes, blir prosjektilene pulverisert når disse treffer en målplate (Johnsen A and Ljønes M 2012). Over tid vil støvet fra ammunisjonen deponeres i store mengder på skytebaner. Dette kan medføre en utlekking av metaller fra ammunisjonen til grunnvann, bekker og sigevann. Fordi de deponerte partiklene er små, har de også stor overflate i forhold til vekt, noe som vil gi en større korrosjons/oksidasjonsrate sammenlignet med hele prosjektiler. Dette kan medføre økt mobilitet ut i miljøet.

Kobber er et essensielt metall for mennesker, dyr og planter, men inntak av store mengder kobber kan være giftig og kan føre til oppkast og diaré (Ottesen R T et al. 2007). Ved lav pH og oksiderende forhold løses kobber, men danner ellers lett komplekser. Kobber binder seg ofte til både løst og bundet organisk materiale, noe som både kan gjøre kobberet mer og mindre mobilt (vanLoon G W and Duffy S J 2005). En studie utført av LU Anxiang et. al. viste at som en effekt av aldring vil kobber binde seg sterkere til jorda. Selv om bindingstypen mellom kobber og jorden var endret, endret ikke biotilgjengeligheten seg betydelig (LU Anxiang et al. 2009).

## 1.1 Formål

Hensikten med dette arbeidet var å vurdere potensialet for utlekking av metallrester fra frangible i jord. Konsekvenser av den potensielle utlekkingen og eventuelle tiltak ble også vurdert. Hvor sensitivt utlekkingspotensialet er i forhold til endring i ulike kjemiske faktorer i både vann og jord, som pH, ble også utredet. Forsvarets forskningsinstitutt (FFI) har foretatt utlekkings tester av metaller fra frangible ammunisjon i jord for å finne ut mer om utlekkingspotensialet til frangible. Studiet ble utført ved hjelp av jordkolonner og ristetester på laboratoriet. Jorden som ble testet var en inert kvartssand, samt jord fra to ulike feltskytebaner (Evjemoen og Vatne). Kwartssanden ble valgt fordi det skal være en inert sand uten forurensing, slik at man kan se hvordan ammunisjonsrestene oppfører seg i ren og inert jord. Jorden fra Evjemoen og Vatne ble valgt fordi dette er skytebaner der det kan være aktuelt å benytte frangibleammunisjon.

# 2 Metoder

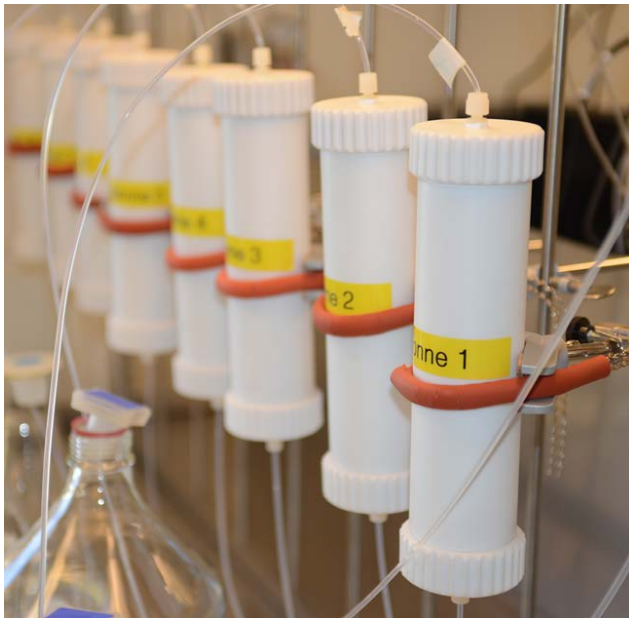
## 2.1 Forbehandling av jord

Jorden som ble benyttet i dette forsøket ble ved ankomst til FFI tørket ved 100 °C i 24 timer. Den tørkede jorda ble deretter siktet med en 2 mm sikt. Jordfraksjonen mindre enn 2 mm ble benyttet videre i forsøket.

## 2.2 Utlekking

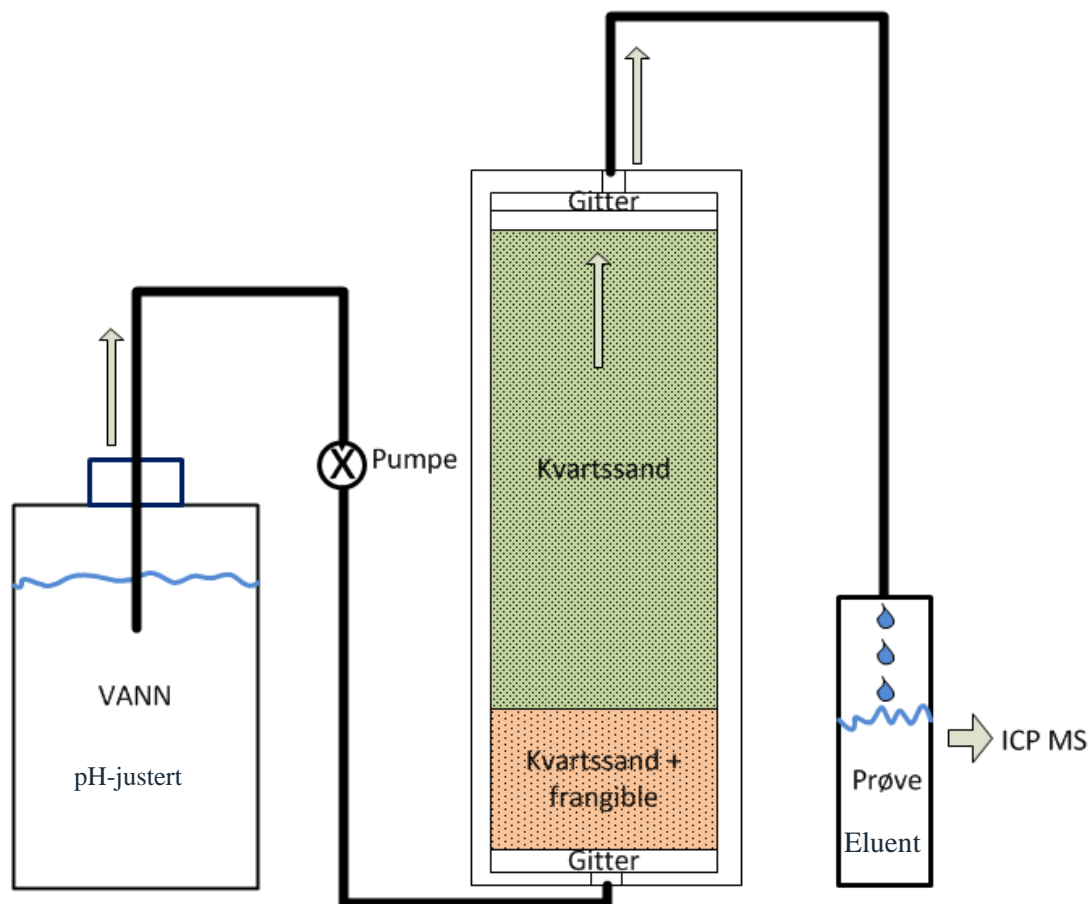
### 2.2.1 Kolonnetest

For å simulere utlekking av metaller fra frangiblerester i jord ble det gjort et kolonneforsøk (Figur 2.1). Utlekkingsforsøket ble utført i henhold til standardisert metode av den europeiske komite for standardisering CEN/TS 14405 (CEN 2004). Det ble gjort noen endringer fra CEN/TS 14405 i forsøket. Kolonnene ble laget i teflon etter spesifikasjoner gitt i metoden.



*Figur 2.1 Kolonneoppsettet benyttet i forsøket.*

Det ble benyttet prosjektilrester av frangibleammunisjon fra en innendørs skytebane (Rena). Disse restene (10 og 50 g) ble blandet med 100 g jord og deretter pakket i et lag på bunnen av en kolonne. Over laget med jord og frangibleammunisjon ble det pakket ytterligere 500 g med jord i henhold til Figur 2.2 og Tabell 2.1. Mengden frangiblerester pakket i kolonnen tilsvarer et område hvor det er skutt 1,5 (1019 skudd/m<sup>2</sup>) og 7,5 (5095 skudd/m<sup>2</sup>) millioner skudd med frangibleammunisjon. Denne beregningen er basert på et målområde på 1500 m<sup>2</sup> og prosjektilvekt på 5 g. Fordi frangiblerestene benyttet i dette forsøket er sopet opp fra gulvet på en innendørs skytebane, inneholdt den også noe blyholdig ammunisjons- og kruttrester. I hvert utlekkingsforsøk ble det benyttet åtte kolonner samtidig. Kolonnene ble plassert i et stativ og det ble koblet slanger fra en peristaltisk pumpe med 8 kanaler. Gjennom kolonnene ble det pumpet ultrarent ionebyttet vann, fra bunn til topp, (Figur 2.2). For pakking og oppsett av kolonnene, se Tabell 2.1.



Figur 2.2 Skjematisk tegning av kolonnepakking og gjennomstrømming av eluent.

Tabell 2.1 Jord- og frangibleinnhold i pakkede kolonner i hvert forsøk.

Kolonne	Jord (topp av kolonne)	Jord + Frangible (blandet og lagt i bunn av kolonne)
1	500 g	100 g + 50 g
2	500 g	100 g + 50 g
3	500 g	100 g + 50 g
4	500 g	100 g + 10 g
5	500 g	100 g + 10 g
6	500 g	100 g + 10 g
7	600 g	0 g
8	0 g	0 g

Vannet som ble pumpet ut av kolonnene ble samlet i glassbeholdere i ulike fraksjoner. Fraksjonene ble samlet i forskjellige L/S-forhold (liquid (w)/solid (w)). Det vil si at en prøve ble tatt når det hadde rent igjennom en gitt mengde vann i forhold til den mengden jord som var pakket på kolonnen (på vektbasis). Fraksjonene som ble samlet i forsøket var L/S 0,1, 0,2, 0,5, 1, 5, og 10. Fraksjonene ble deretter analysert for ulike elementer.

Forsøket med utlekking fra frangibleammunisjon ble utført med forskjellige typer jord og med forskjellig pH i eluent (nøytral og lav pH). Vannet ble surgjort med salpetersyre (65 % ultra pure HNO<sub>3</sub>) (Tabell 2.2).

Tabell 2.2 Oversikt over de fem forskjellige forsøkene utført.

Test	Jordtype	pH i ultrarent ionebyttet vann
1	Kvarts sand	Ikke justert, pH= 5,5
2	Kvarts sand	Tilsatt 2 ml HNO <sub>3</sub> , pH=2,9
3	Kvarts sand	Tilsatt 20 ml HNO <sub>3</sub> , pH=2,0
4	Evjemoen bane Y	Ikke justert, pH= 5,5
5	Vatne bane D	Ikke justert, pH= 5,5

### 2.2.2 Ristetest

Ristetesten er basert på metoden CEN/TS 14429:2005 (CEN 2005). Ristetest ble utført på frangiblestøv og frangiblestøv blandet sammen med kvartssand. 50 ml ionebyttet vann ble blandet sammen med 5 g frangible, eller 4,5 g kvartssand og 0,5 g frangible til et L/S 10-forhold. Blandingen ble satt på kontinuerlig omrøring med en hastighet på ca. 10 runder per minutt i 48 timer. Etter 48 timer ble en andel av vannet tatt ut og filtrert gjennom et 0,45 µm filter. Det filtrerte vannet ble deretter konservert med HNO<sub>3</sub> (sluttkonsentrasjon 0,65 %) og analysert for metaller. I tillegg ble det målt pH i ristevannet. Effekten av syre ble testet med ionebyttet vann tilsatt salpetersyre til en sluttkonsentrasjon på hhv 0,5 mM og 1,5 mM HNO<sub>3</sub> (hhv 5 µl og 15 µl 5M HNO<sub>3</sub> i 50 ml vann).

## 2.3 Analyse

### 2.3.1 Vann

Vannprøvene fra kolonnene ble delt i to fraksjoner; en fraksjon gikk til metallanalyse og en fraksjon til pH måling. Fraksjonen som ble tatt ut til metallanalyse ble konservert ved å tilsette salpetersyre (65 % ultraren HNO<sub>3</sub>) til en sluttkonsentrasjon på 0,65 %. Den kjemiske analysen av metaller og andre elementer ble utført ved hjelp av en ICP-MS (Thermo, Xseries 2). For å kontrollere metodens nøyaktighet, ble fire sertifiserte referansematerialer analysert samtidig (Rain-97, Battle-2, TM-23.4 og TMDA-61.2).

### 2.3.2 Jord og frangible

Jorda og ammunisjonen benyttet i forsøket, ble også analysert for metaller. Disse ble ekstrahert ved hjelp av mikrobølgeopplutning (190 °C) i 9 ml 30 % ultraren HCl og 3 ml 65 % ultraren HNO<sub>3</sub> (kongevann). Innholdet av metaller ble deretter analysert med ICP-MS (Thermo, Xseries 2). For å kontrollere at opplutningen var fullstendig, ble en sertifisert referansejord (GBW 07406) oppluttet og analysert sammen med jordprøvene.

For å vite mer om kjemien i jorda benyttet i forsøket, ble det også målt pH i denne. Dette ble gjort ved at 10 ml jord ble godt blandet med 25 ml ultrarent ionebyttet vann. Dette fikk stå over natten

(~15-24 timer) før vann og jordblandingen igjen ble ristet. Blandingen sto deretter i 15 min, før det ble målt pH i vannet. Denne metoden for pH måling i jord er fra (Krogstad T 1992).

## 2.4 Statistikk

Alle statistiske beregninger diskutert i dette kapitlet er utført ved hjelp av programmet SPSS. Analysene som er utført er uparede T-Tester og ANOVA-analyser. Alle analysene er utført på den totale kumulative kobberkonsentrasjonen ved L/S 10 og i kolonner med 50 g frangible om ikke annet er nevnt.

## 3 Resultater og diskusjon

### 3.1 Karakterisering av jord og frangiblerester

Jorden og frangiblerestene benyttet i forsøket ble analysert for en rekke metaller (Tabell 3.1). Sammenlignet med jorda fra Vatne og Evjemoen inneholdt kvartssanden mindre av alle de analyserte metallene, bortsett fra kalium, vanadium og nikkel. Jorden fra Vatne hadde høyere konsentrasjon av både aluminium, kalium, kobber, antimon og bly enn jorden fra Evjemoen. Konsentrasjonen av de andre metallene var derimot relativt lik i de to jordtypene.

Frangiblerestene som ble benyttet i utlekkingsstestene inneholdt for det meste kobber (66,8 %). Støvet inneholdt også en del bly (8,9 %), jern (1,3 %) og kalium (2,6 %) (Tabell 3.1).

Frangibleammunisjonen som er brukt er en blyfri ammunisjon. Det antas derfor at blyet som ble funnet i dette støvet stammer fra tidligere fyring med blyholdig ammunisjon på skytebanen.

Tabell 3.1 Metallinnhold i jord og frangible analysert ved hjelp av ICP-MS.

mg/kg	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Sb	Pb
<b>Kvartssand</b>	190	30	730	4360	110	50	80	4	480	10	3	10	0,7	3
<b>Evjemoen y</b>	340	2150	3480	4280	3140	1060	70	10	9490	8	120	110	10	280
<b>Vatne d</b>	330	2170	6540	7570	2860	1020	40	8	10'3	2	470	120	1040	2150
<b>Frangible</b>	3390	141	690	-	7860	510	-	-	10'8	640	663'	510	1860	88'6

Det ble også målt pH i jorda benyttet i forsøket, dette er fremstilt i Tabell 3.2. Jorda fra Vatne og Evjemoen var relativt nøytral, mot sur, mens kvartssanden var basisk.

Tabell 3.2 pH i jorden benyttet i forsøket

Jordtype	Evjemoen	Vatne	Kvartssand
<b>pH</b>	5,8	6,3	10,2

### 3.2 Ristetest

Ristetest ble utført på frangibleammunisjonen og kvartssand før kolonneforsøket. Det lakk lite Cu, Sb, Pb og Zn fra kvartssanden i seg selv, både ristet med vann, og med vann og syre (Tabell 3.3). Dette skyldes sannsynligvis det lave innholdet av metaller i sanden. Det lakk også lite tungmetaller fra frangible ristet i ultrarent ionebyttet vann, selv om frangible inneholder store mengder av blant annet kobber. Når frangiblerestene ble ristet i vann tilsatt syre, lakk det derimot betydelige mengder av både kobber og bly (Tabell 3.3). Utlekkingen av Cu, Pb og Zn fra frangibleammunisjonen økte med økende mengde tilsatt syre, noe som viser at utlekkingen er sterkt pH-avhengig. Dette gjaldt både frangible ristet sammen med sand og alene. Det kunne se ut som om utlekkingen av Cu og i særdeleshet Pb var høy når ammunisjonen ble ristet med vann og syre uten innblanding av sand. Dette skyldes sannsynligvis blant annet at mengden frangible benyttet i forsøket var 10 ganger høyere (5 g), enn i forsøket der ammunisjonen ble ristet sammen med kvartssand (0,5 g). Man skal heller ikke utelukke at jorda i seg selv har en effekt på utlekkingen, for eksempel ved at den har en buffringseffekt på syren.

Tabell 3.3 Konsentrasjonen av metaller i vann fra ristetest, fremstilt som mg metall per kilogram jord, samt pH målinger av blandingene.

			pH	Cu	Zn	Sb	Pb
				mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Sand	Kun Vann		9,63	0,006	0,027	0,0012	0,005
				0,001	0,004	0,0004	0,001
sand	Vann + syre	5µl 5M HNO3	5,58	0,007	0,04	0,0005	0,0005
				0,002	0,02	0,0002	0,0004
Sand	Vann + syre	15µl 5M HNO3	3,33	1,3	0,19	0,01	2,0
				0,78	0,02	0,01	0,81
Fr + Sand	Kun vann		9,81	21	0,36	2,7	9
				2,3	0,08	0,19	1,4
Fr + Sand	Vann + syre	5µl 5M HNO3	6,68	11	1,8	1,01	3,5
				1,6	0,17	0,07	0,12
Fr + Sand	Vann + syre	15µl 5M HNO3	5,78	200	3,7	0,11	130
				44	0,88	0,07	72
Frangible	Vann		9,14	0,7	0,07	1,4	2,0
				0,11	0,01	0,41	0,54
Frangible	Vann + syre	5µl 5M HNO3	9,90	22	0,5	1,6	3200
				4,2	0,42	0,20	720

### 3.3 Kolonneforsøk

#### 3.3.1 Analyse av pH i jordvæsken

pH ble målt i eluentene fra kolonnene (Tabell 3.4). Vannet som ble ført gjennom kolonnene med kvartssand ble surgjort med to forskjellige syrekonsentrasjoner, til henholdsvis pH 2,0 og 2,9. Vannet ut av kolonnene med kvartssand hadde jevnt over en høyere pH enn kolonnene med jord fra skytebanene. Selv i kolonnene der eluenten var justert til pH 2,0 og 2,9, var pH i utvannet

høyere enn fra skytebanejord, helt frem til L/S 0,5. Dette tyder på at kvartssanden hadde en viss buffereffekt.

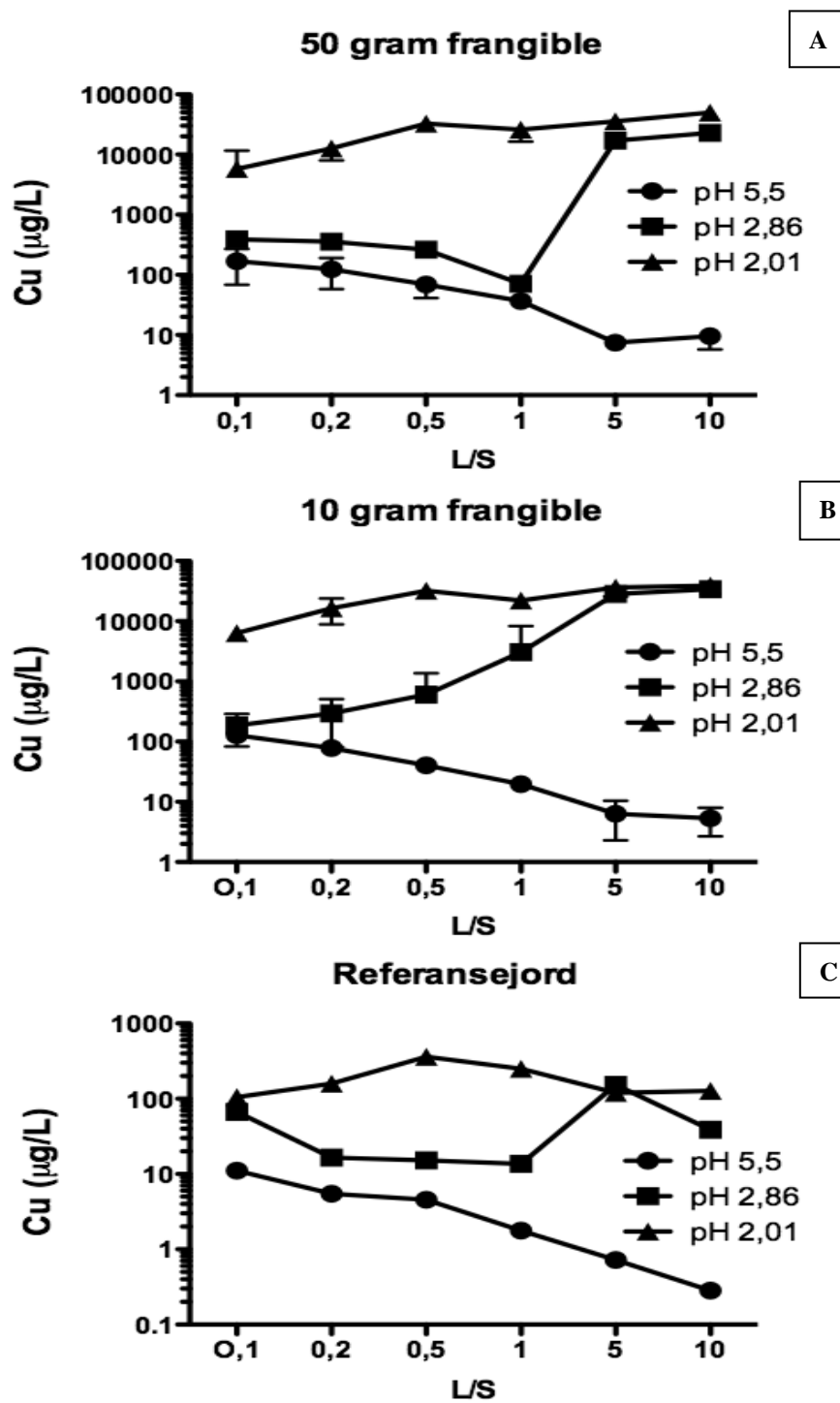
Tabell 3.4 pH i utvannet fra kolonnene.

L/S	pH														
	Kvartssand			kvartssand, pH 2,86			Kvartssand, pH 2,01			Evjemoen			Vatne		
	50 g	10 g	ref	50 g	10 g	ref	50 g	10 g	ref	50 g	10 g	ref	50 g	10 g	ref
<b>0,1</b>	10,5	10,5	10,5	10,4	10,4	10,5	9,4	9,5	9,1	5,8	5,9	5,8	4,9	5,4	3,9
<b>0,2</b>	10,5	10,5	10,6	10,2	10,3	10,4	8,3	8,1	6,8	5,8	5,9	5,8	6,1	6,2	6,4
<b>0,5</b>	10,4	10,5	10,6	9,8	9,7	9,9	6,1	5,3	2,6	6,0	5,9	6,1	6,0	6,4	5,9
<b>1</b>	10,0	10,0	10,0	7,7	8,3	9,3	3,0	2,5	2,1	6,1	6,2	6,2	6,6	6,4	6,6
<b>5</b>	7,1	7,2	7,3	4,3	4,3	3,2	2,2	2,1	1,9	6,1	6,2	6,3	6,2	6,4	6,4
<b>10</b>	6,9	6,8	6,3	4,1	4,2	2,9	2,2	2,2	2,0	6,5	6,5	6,8	6,5	6,5	6,4

### 3.3.2 Utlekking av kobber fra kvartssand

Fordi kobber er hovedbestanddelen i frangibleammunisjon, er det i rapporten lagt størst vekt på utlekkingen av kobber. I Figur 3.1 vises utlekkingen av kobber fra kvartssand med og uten innblanding av frangibleammunisjon i de forskjellige L/S-fraksjonene som ble tatt ut av kolonnen. Utlekkingen av Cu fra kvartssand alene var generelt lavt, noe som var forventet ut fra sandens lave Cu innhold (Tabell 3.1). Konsentrasjonen av kobber i eluente var høyest ved L/S 0,1 og sank deretter raskt med en utflating på L/S 5 fraksjonen. De mest løselige og mobile formene av metallene i jorda vil gjerne følge med de første fraksjonene. Som forventet var det høyest utlekking av Cu fra kolonnen tilsatt mest frangibleammunisjonsrester (50 g). Økningen i utlekkingen av Cu var imidlertid ikke proporsjonal med mengden frangible som ble tilsatt. Det var ingen statistisk signifikante forskjeller ( $p < 0,05$ , Vedlegg B) i utlekkingen av Cu mellom kolonnene pakket med henholdsvis 50 og 10 g frangiblerester. Årsakene til dette er uklart, men kan ha noe å gjøre med metningsforholdene til Cu i vannet som funksjon av pH og jordtype.

Ristetesten viste at utlekkingen av Cu var avhengig av pH. Et tilsvarende kolonneforsøk ble utført med kvartssand blandet med økende mengde frangibleammunisjon og økende syrekonsentrasjon i vannet. Tilsetning av syre gav en signifikant økning i kobberutlekkingen, utlekkingen økte også med økende syrekonsentrasjon ( $p < 0,05$ , Appendix B). Økningen i utlekkingen var særlig framtrædende ved L/S 10, der denne var en faktor på godt over 1000 uavhengig av mengde syre som ble tilsatt. Ved lavere L/S-fraksjoner var økningen i utlekkingen av Cu tydelig avhengig av mengden syre tilsatt i vannet (Figur 3.1). Dette skyldes sannsynligvis at det er litt bufferkapasitet i kvartssanda som opprettholder en høy pH (Tabell 3.4) slik at metallene ikke løses så lett ut fra ammunisjonsrestene. Etter hvert som bufferkapasiteten i jorda brukes opp av det sure vannet vil pH i jordvæsken reduseres og fremme økt oppløsning av metaller fra ammunisjonen.

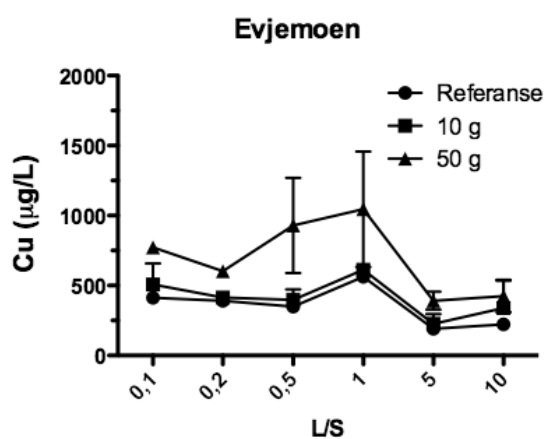


Figur 3.1 Utlekking av kobber fra kolonner pakket med kvartssand som en funksjon av L/S-fraksjon. Figuren viser sammenhengen mellom utlekking og pH i eluent. A: Fra kolonner med 50 g frangible. B: Fra kolonner med 10 g frangible. C: Fra kolonner med 0 g frangible. (Konsentrasjonene er ikke kumulative)

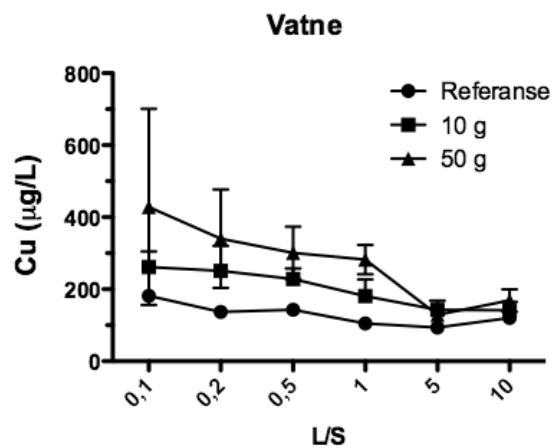


### 3.3.3 Utlekking av kobber fra skytebanejord

I Figur 3.2 og Figur 3.3 er resultater fra forsøket utført med kolonner pakket med jord fra Evjemoen og Vatne skytebane fremstilt. Det ble observert utlekking av kobber fra både Evjemoen- og Vatnejorda. Denne jorda er hentet fra skytefelt og inneholder relativt mye kobber fra skyteaktiviteten (Tabell 3.1). Ved å tilsette frangiblestøv økte utlekkingen av kobber. Fra Evjemoenjorda økte utlekkingen med økende mengde frangible. Fra Vatne ble ikke en slik økning observert. Økningen var imidlertid ikke proporsjonal med mengden frangible tilsatt fra noen av jordtypene; en fem ganger økning i frangible tilsatt, økte ikke utlekkingen av kobber fem ganger. Det var ingen signifikant forskjell mellom kolonnene pakket med 10 og 50 g frangible ( $p < 0,05$ , Appendix B). Den største differansen mellom kolonner pakket med 10 og 50 g frangible var i kolonner pakket med jord fra Evjemoen. Ved L/S 0,5 eluerte kolonnene med 50 g frangiblerester ca. 2,3 ganger mer kobber enn kolonnene med 10 g frangible. Den minste differansen mellom kolonner pakket med 10 og 50 g frangible var i kolonner med jord fra Vatne. Ved L/S 5 så det til og med ut til at det lakk noe mer kobber fra kolonnene med 10 enn fra kolonnene med 50 g frangible.



Figur 3.3 Kobberutlekking fra kolonner pakket med jord fra Evjemoen og forskjellig mengde frangible, som en funksjon av L/S-fraksjon. (konsentrasjonene er ikke kumulative)

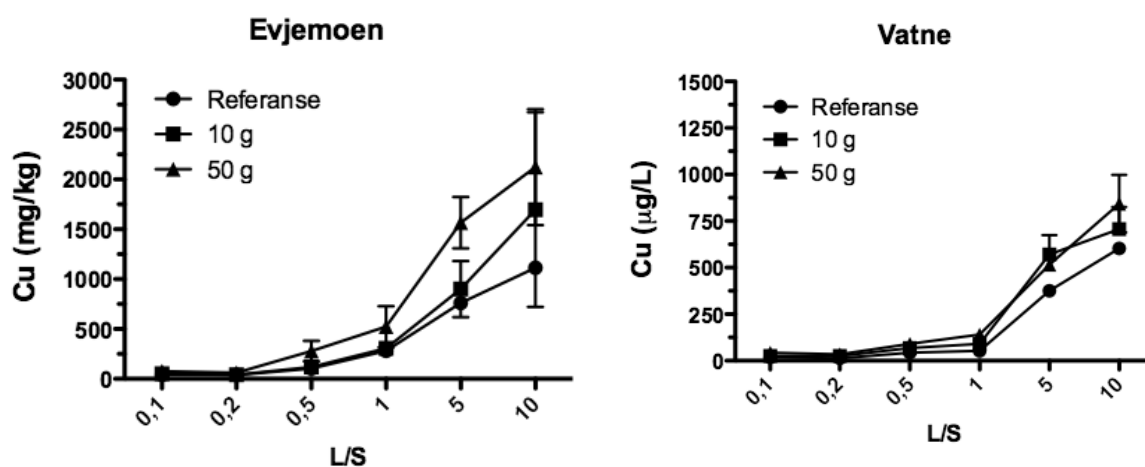


Figur 3.2 Kobberutlekking fra kolonner pakket med jord fra Vatne og forskjellig mengde frangible, som en funksjon av L/S-fraksjon. (Konsentrasjonene er ikke kumulative)

Kobberinnholdet i referansekolonnen var 1 % (Evjemoen) og 4 % (Vatne) av kobberinnholdet i kolonnen med 10 g frangible. Til tross for dette var utlekkingen av kobber fra referansejorden ved L/S 0,1 på 82 % (Evjemoen) og 70 % (Vatne) i forhold til kolonnene tilsatt 10 g frangible. Den lille forskjellen i utlekkingen mellom referansekolonnen og kolonnene tilsatt frangible kan skyldes at kobberet i ammunisjonen har vært lagret tørt siden firing. Det vil derfor ikke ha skjedd noen form for oksidering av metallet, og kobber på denne formen vil være lite løselig i vann. Dette vil resultere i en høy utlekking av kobber fra jorden, kontra utlekking av kobber fra

frangible. Denne antakelsen får støtte fra ristetest beskrevet i kapittel 3.2, der det lakk mer kobber fra frangible og sand ristet sammen, enn fra frangible ristet alene.

For å vurdere utlekkingspotensialet av metaller fra jord er det vanlig å fremstille utlekkingen i mg utlekket metall per kg jord i de forskjellige L/S-fraksjonene. Dette kan si noe om hvordan utlekkingspotensialet av metaller fra jorda vil utvikle seg over tid. Ofte vil det gå mange år før mengden av regnvann har sivet gjennom et jordlag tilsvarende et L/S-10 forhold. Mg kobber lekket ut fra kolonner per kg jord fra Evjemoen og Vatne kan observeres i Figur 3.4 og Figur 3.5. Den totale mengden kobber eluert fra Evjemoen- og Vatnejord med tilsatt frangible (mg/kg) økte med økende L/S-fraksjon. Dette gir en indikasjon på at den iblandete ammunisjonen vil være en vedvarende kilde for kobberutlekking.



Figur 3.5 Kobbermengde fra Evjemoen kolonner pakket med forskjellige mengder frangible, fremstilles som kobber per kg jord (mg/kg) som en funksjon av L/S-fraksjon. (Konsentrasjonene er ikke kumulative)

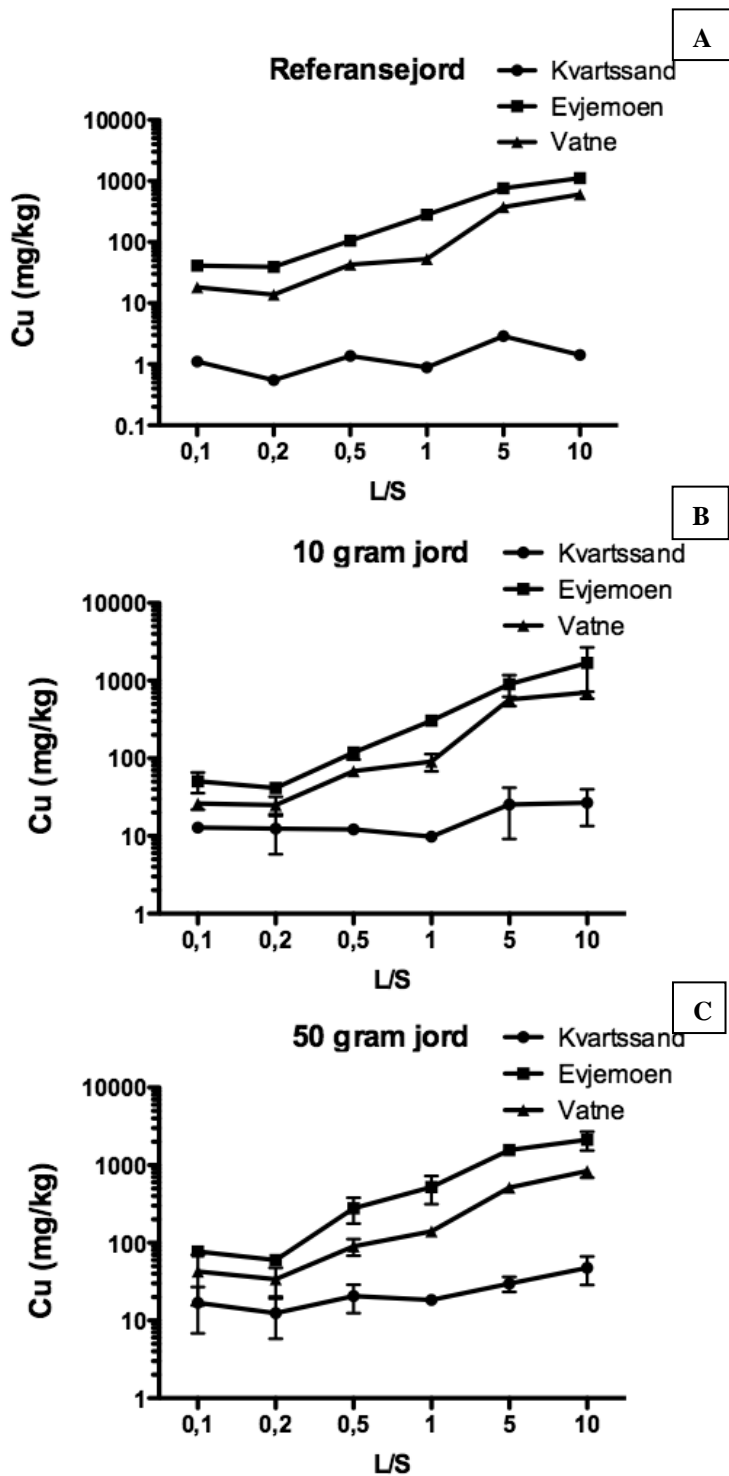
Figur 3.4 Kobbermengde fra Vatne kolonner pakket med forskjellige mengder frangible, fremstilles som kobber per kg jord (mg/kg) som en funksjon av L/S-fraksjon. (Konsentrasjonene er ikke kumulative)

Den totale utlekkingen av kobber fra Evjemoen og Vatne, ved L/S 10 og 50 g frangible, var signifikant forskjellige fra hverandre. Vatne var jordtypen som inneholdt mest kobber (Tabell 3.1). Det var allikevel ikke fra denne jordtypen det lakk ut mest kobber, verken med eller uten tilsetning av frangible. Denne forskjellen kan skyldes en rekke kjemiske og fysiske forhold som kan være med på å binde eller mobilisere kobber. Kobber løses lettere ut i vann, og er dermed mer mobilt, med lav pH og oksiderende forhold. Kobberutlekkingen er avhengig av kobberets binding i jorda og i frangibleammunisjonen (tungt- eller lett-løselig). I jord med høyt innhold av organisk materiale vil kobber danne komplekser med disse. Dette kan enten gjøre kobberet mer mobilt, om det organiske materialet er løst. Det kan også føre til en demobilisering av kobber om det organiske materialet er bundet. Bindingsegenskapene til metaller i jord (og frangible) kan utforskes ved å utføre en såkalt sekvensiell ekstraksjon av jorda og frangiblerestene. Her ristes prøvene i stadig sterkere løsemiddel/syre, og det analyseres hva som løses ut ved hvert trinn. Det kan også skyldes andre årsaker, som ionebytte i jorda, altså at kobber løst fra ammunisjonsrestene finner nye bindingssteder i jorda før det elueres ut.

### 3.3.4 Oppsummering av kobberutlekking

Utlekkingen av kobber fra de tre jordtypene var signifikant forskjellig fra hverandre ( $p < 0,05$ , Appendix B). Denne forskjellen mellom jordtypene er synlig for alle konsentrasjoner av frangible, også referansekolonnen (Figur 3.6). Kolonnene med Evjemoenjord lekker mest, deretter Vatnejord og minst lekker det fra kvartssand kolonnene. Det er naturlig at kvartssanden lekker minst da den er en inert sand med lav naturlig kobberkonsentrasjon (Tabell 3.1). pH i kvartssanden er også høyere enn pH i skytebanejorda (Tabell 3.4 og Tabell 3.2), dette vil minke løseligheten av kobber da det er mest løselig ved lav pH.

Mengde frangible tilsatt kolonnene hadde størst effekt på kobberutlekkingen fra kvartssanda. I kolonnene pakket med kvartssand var den største differansen mellom kolonner med 10 og 50 g frangible på 58 % (L/S 5). Den minste differansen var i jorden fra Vatne der det lakk 10 % mer fra kolonnen med 10 enn fra kolonnen med 50 g frangible (L/S 5).



Figur 3.6 Utlekking av kobber fra kolonner pakket med kvartssand, Vatne og Evjemoen som en funksjon av L/S-fraksjon. Figuren viser sammenhengen mellom utlekking og jordtype. A: Fra kolonner med 0 g frangible. B: Fra kolonner med 10 g frangible. C: Fra kolonner med 50 g frangible. (Konsentrasjonene er ikke kumulative)

### 3.4 Andre metaller

#### 3.4.1 En oversikt over konsentrasjonen av andre metaller analysert i eluenten fra kolonnene finnes i

Det ble ikke observert noen sammenheng mellom frangiblekonsentrasjon og utlekking av Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Co eller As fra kolonnene. Heller ikke utlekking av Mn kunne kobles til frangiblekonsentrasjon i jord fra Evjemoen. Det kunne derimot ses en lavere utlekking av Mn i referansekolonnene med Vatnejord og i Kvartssand eluert med syrejustert vann. Også jernutlekking kunne i kolonner med jord fra Vatne, til forskjell fra de andre kolonnene, kobles til tilstedeværelse av frangible. Utlekking av antimon fra kvartssand var høyere ved tilstedeværelse av frangible. Fra kolonner pakket med jord fra skytebaner var det ingen slik sammenheng. Dette var sannsynligvis fordi skytebanejorden inneholdt mye antimon fra før. Det kunne i alle tilfeller dokumenteres en sammenheng mellom frangible og utlekking av bly, der blykonsentrasjonen økte med tilsatt frangiblemengde.

### 3.5 Miljø

Kolonne- og ristetest er metoder som benyttes for å klassifisere jord som skal deponeres. Dette er for å finne ut om jorden er giftig, om den kan deponeres på vanlig deponi for forurenset jord, eller om den må deponeres på spesielle deponier for farlig avfall. Avfallet klassifiseres etter miljødirektoratets forskrift (KLIF 1999), som regulerer hvor mye som kan lekke fra både ristetest ved L/S 10 og kolonnetest ved L/S 0,1. Denne forskriften deler avfallet inn i tre klasser:

- Lett kontaminerte masser. Disse kan deponeres som inert avfall hvis de lekker mindre kobber enn 2 mg/kg ved ristetest og 0,6 mg/l ved kolonnetest.
- Stabilt giftig avfall der utlekkingen ikke vil endre seg over tid. Denne kan deponeres som ikke-giftig hvis utlekkingen av kobber ikke overstiger 50 mg/kg ved ristetest og 30 mg/l ved kolonnetest.
- Giftig avfall, utlekkingen av kobber fra dette avfallet kan ikke overstige 100 mg/kg ved ristetest og 60 mg/l ved kolonnetest.

Resultatene fra ristetesten viste at frangible og sand ristet med vann havnet innenfor kategori nummer to i forhold til utlekkingen av kobber. Dette betyr at avfallet inneholdt giftige komponenter, men disse lakk såpass lite at det kan deponeres på et deponi med ikke-giftig materiale. Dette krever at utlekkingen ikke vil endre seg over tid. Ut fra en enkelt ristetest kan man ikke si noe om dette.

Resultatene fra kolonneforsøket viste at både jorden fra Vatne, Evjemoen og kvartssanden, uten tilsatt frangible, havnet inn under gruppen; "lett kontaminert" for kobber. Dette var også tilfellet for kobberutlekkingen i kolonnene pakket med frangible og kvartssand. Kobberutlekkingen endret seg noe over tid, men den minket og nærmet seg derfor ikke grensen for farlig avfall. I kolonnene eluert med surgjort vann med pH 2,9, var utlekkingen på nivå med lett kontaminerte masser ved L/S 0,1, denne utlekkingen økte, og nådde grensen for hva som er tillatt i stabilt

giftige masser (i kolonne med 10 g frangible). I kolonnene eluert med surgjort vann med pH 2,0, var utlekkningen av kobber over 0,6 mg/l ved L/S 0,1, denne økte underveis, og var ved L/S 0,5 over 30 mg/l og er klassifisert som stabilt giftig avfall.

Fra kolonnene med jord fra Evjemoen lakk det noe mer kobber og tilsatt 50 g frangible havnet denne i tilstandsklassen for stabilt giftig materiale. Dette fordrer at utlekkningen ikke forandres over tid, i Figur 3.3 ser man at dette ikke er tilfellet. Selv om utlekkningen fra kolonnene med Evjemoen jord forandret seg over tid, nådde aldri utlekkningen grensen for det som karakteriseres som giftig avfall. Utlekkningen fra samme kolonne pakket med 10 g frangible var ved L/S 0,1 under 0,6 mg/l og kan i utgangspunktet deponeres som lett kontaminert masse. Utlekkningen økte derimot over tid, og ved L/S 1, hadde utlekkningen nådd grenseverdien for lett forurensede masser.

Jorden fra Vatne lakk noe mindre enn jorden fra Evjemoen og iblandet 50 g frangible var denne jorden i tilstandsklassen "lett kontaminert". Utlekkningen fra disse kolonnene forandret seg også over tid, men den minket fra L/S 0,1-10.

Selv om kolonneforsøket kunne si noe om utlekkningen fra jorden var stabil, var det ikke et aldringsforsøk. Forsøket sier ingen ting om hvordan kobberutlekkningen vil endre seg over lang tid, og ved miljøpåvirkning som temperatur, redoks forhold og liknende.

Til sammenlikning finnes det et annet klassifiseringssystem for kontaminert jord, som kun tar hensyn til det totale innholdet av de giftige stoffene i jorda (KLIF 2009)). Denne klassifiseringen har 5 tilstandsklasser:

- Meget god: <100 mg/kg kobber
- God: 100-200 mg/kg kobber
- Moderat: 200-1000 mg/kg kobber
- Dårlig: 1000-8500 mg/kg kobber
- Svært dårlig: 8500-25 000 mg/kg kobber

Ut fra denne klassifiseringen vil ingen av jordtypene være spesielt forurenset i seg selv, Evjemoen vil havne under tilstandsklassen "god", Vatne under tilstandsklassen "moderat" og kvartssanden under tilstandsklassen "svært god". Tilsatt 10 g frangible vil alle jordtypene havne i tilstandsklassen "svært dårlig" og tilsatt 50 g frangible vil alle jordtypene ligge over tilstandsklassen "svært dårlig" og dermed være så forurenset at det ligger utenfor klassifiseringssystemet. Dette kan tyde på at selv om utlekkningen av kobber fra jorden ikke er så stor at jorden blir klassifisert som giftig, er det såpass mye kobber i jorden at den har potensialet til å være det. Under ulike forhold som ved endret pH, endret redoks- og andre aldringseffekter kan mye kobber løses ut og utlekkningen kan bli en helt annen enn det som er observert i dette forsøket.

### 3.6 Tiltak

Tiltak som bør vurderes på skytebaner der det har vært benyttet eller planlegges å benytte frangible som ammunisjon kan være å etablere fangdammer, jordforbedringsmidler og tildekking. Jordforbedringsmidler kan for eksempel blandes inn i fangvoller og binde kobberet fra prosjektilene som treffer denne. Denne tiltaksmetoden egner seg for alle vanlige skytebaner med voll. Dette kan hindre kobber fra å lekke eller renne av ved rein. Noen slike jordforbedringsmidler har tidligere blitt testet ved FFI med lovende resultater, der den beste (Fe<sup>0</sup>-pulver) reduserte utlekkingen av kobber med 95 % fra jorda (Strømseng A E et al. 2011). Fangdammer har vært benyttet for kobberavrenning fra skytebaner tidligere. Denne tiltaksmetoden egner seg spesielt på utendørs skytebaner der det renner en bekk nær eller gjennom skytebanen. Kulefangere kan også redusere problemet betraktelig ved å fange opp kuler som treffer målplate, før de deponeres på bakken. Det kan også vurderes tildekking og revegetasjon av skadet mark for å hindre at erosjon og slagrein løser ut kobberet, dette er mest aktuelt ved baner som skal avhendes.

## 4 Konklusjon

Det ble observert en tydelig effekt i kobberutlekking ved varierende pH. Ved tilsetning av salpetersyre til vann ble pH senket fra 5,5 til 2,0, dette gav en 33 ganger så stor utlekking av kobber ved L/S 0,1 og en 5000 ganger så høy utlekking av kobber ved L/S 10. Det kan derfor konkluderes med at jo surere forhold det er på en skytebane med frangiblerester, jo mer kobber vil lekke fra denne banen.

Mengden frangible tilsatt jorden ser ut til å ha en effekt på utlekkingen av kobber. Denne effekten var allikevel ikke signifikant. Forskjellen i tilført mengde frangible mellom kolonner tilsatt 10 og 50 g er på 80 %. Forskjellen i kobberutlekkingen fra disse kolonnene hadde en maksverdi i dette forsøket på 58 %. Selv om sammenhengen mellom kobberutlekking og tilsatt frangible ikke var lineær, kan det konkluderes med at mer deponert frangible på en skytebane, fører til større utlekking av kobber fra skytebanen over tid.

Dette forsøket viser at jordtype har stor effekt på kobberutlekking ved frangible deponering. I kolonner tilsatt like mye frangible, men med forskjellig jord, kan det være så mye som 100 % forskjell i kobberutlekking.

Dette forsøket sa ingen ting om hva som vil skje med frangibleammunisjon deponert på en skytebane over tid. Det kan tenkes at utlekking av kobber vil endres over tid, og aldringsforsøk bør derfor utføres før man kan si noe om effekten frangible vil ha på miljøet og vassdragene rundt skytebanen over en lengre periode.

Tiltak for reduksjon av kobberavrenning som bør vurderes ved bruk av frangible på skytebaner er fangdammer, jordforbedringsmidler, kulefangere og tildekking.

## Referanser

- CEN 2004, *Characterization of waste-Leaching behaviour test-Up-flow percolation test (under specified conditions)*, European Committee for standardization, CEN/TS 14405:2004 (E).
- CEN 2005, *Characterization of waste-Leaching behaviour test-Influennce of pH on leaching with initial acid/base addition*, European committee for standardization, CEN/TS 14429:2005 (E).
- Johnsen A & Ljønes M 2012, *Vurdering av mulige helseeffekter ved skyting med 5,56 mm frangible ammunisjon på innendørs skytebane*, FFI, 2012/02383.
- KLIF. Forskrift om gjenvinning og behandling av avfall (avfallsforskriften). 1999/31/EF. 1999.  
Ref Type: Bill/Resolution
- KLIF 2009, *Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn*, Statens forurensningstilsyn, TA-2553/2009.
- Krogstad T 1992, *Metoder for jordanalyser*, Norges Landbrukshøgskole, 6/92.
- LU Anxiang, ZHANG Shuzhen, QIN Xiangyang, WU Wenyong, & LIU Honglu 2009, *Aging effect on the mobility and bioavailability of copper in soil*, Journal of Environmental Sciences.
- Ottesen R T, Alexander J, Joranger T, Rytter E, & Andersson M 2007, *Forslag til tilstandsklasser for jord*, Norges Geologiske institutt (NGU), 2007.019.
- Strømseng A E, Ljønes M, & Mariussen E 2011, *Testing av jordforbedringsmidler for stabilisering av tungmetaller i jord*, FFI, 2010/00696.
- vanLoon G W & Duffy S J 2005. *Environmental chemistry-a global perspective*, 2 ed. Oxford, Oxford University press.



## Vedlegg A

Bottom-top med kvartssand og ultrarent ionebyttet vann																
µg/l		Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Sb	Pb
LS 0,1	50 g	99	5'2	2'1	1'65	55	113	8,3	25	1'08	3,0	170	11	45	160	60
	std	6	476	146	29	4	4,6	0,12	1,5	71	0,05	101	4	1	30	22
	10 g	110	5'6	1'9	1'7	55	118	8	26	1'02	3,0	130	10	46	80	40
	std	21	284	386	280	8	5,7	1,2	3,8	92	0,47	13	3	2	20	12
	ref	100	5'6	2'3	1'7	50	110	7	25	960	3	11	7	45	1	2
LS 0,2	50 g	60	5'04	1'1	930	35	66	5	16	690	1,7	120	9	28	180	70
	std	4	87	102	38	3	2	0,15	0,82	24	0,061	66	5	1	27	18
	10 g	70	4'2	1'03	940	38	70	4,7	18	740	1,78	78	7	29	80	30
	std	8	461	64	69	4	3	0,17	0,99	40	0,05	4	1	1	12	13
	ref	80	4'4	1'2	1'	40	76	4,8	24	880	2,1	6	5	28	0	2
	blank	1,7	3	12	34	<lod	<lod	<lod	0,72	1,5	<lod	13	5	<lod	<lod	0
LS 0,5	50 g	31	2'15	460	369	24	34	2	8,6	460	0,72	40	3	15	160	30
	std	2	49	22	8	0,8	0,49	0,07	0,26	16	0,03	28	2	0	12	11
	10 g	38	2'4	450	390	24	38	2,33	11	490	0,86	41	3,7	15	65	20
	std	4	242	82	43	0,7	2,19	0,11	1,6	38	0,08	2	0,2	1	8	6
	ref	40	2'5	440	390	24	38	2,2	12	530	0,9	5	3	14	0,27	1
	blank	<lod	<lod	4	<lod	0,2	<lod	<lod	0,14	0,78	<lod	0	1	0	0,06	<lod
LS 1	50 g	19,5	1'1	190	120	17	17	1,14	4,9	330	0,32	37	3	7	140	19
	std	0,83	117	18	11	3,7	1,35	0,09	0,33	28	0,04	6	2	1	6	2
	10 g	21	1'2	200	140	19	20	1,2	5,7	320	0,37	19,6	2	8	51	9
	std	2	342	46	30	2	1,9	0,18	0,42	26	0,07	0,4	0	1	8	1,4
	ref	18	1'	150	110	18	19	1	5	300	0,34	2	1	7	0	0,5
LS 5	50 g	24	500	410	600	15	2,6	0,3	0,9	120	0,05	7	12	<lod	69	2,2
	std	2	145	7	134	7	0,26	0,10	0,22	58	0,02	2	3	-	9	0,1
	10 g	19	700	160	300	20	3,4	0,4	1,2	200	<lod	6	10	<lod	23	1,2
	std	3	258	60	121	21	0,92	0,24	0,23	142	-	4	4	-	3	0,4
	ref	5,6	530	75	33	5	3,2	0,26	0,57	75	0,039	1	<0,58	<lod	0	0,1
	blank	1,6	16	<lod	190	<lod	0,015	0,047	0,21	1,6	<lod	5	7	<lod	0	0,2
LS 10	50 g	86	200	250	1760	1,0	0,85	0,04	0,23	<lod	<lod	5	8	0,9	63	0,3
	std	9,6	12	20	70	1,1	0,08	0,02	0,04	-	-	4	4	0,2	10	0,1
	10 g	36	270	160	900	1,5	0,73	0,08	0,18	<lod	<lod	5	3	<lod	16	0,1
	std	2,0	36	20	156	0,7	0,1	0,05	0,03	-	-	3	2	-	2	0,1
	ref	30	210	140	650	0,6	0,51	0,042	0,059	<1,5	<lod	0	2	<lod	<lod	0,0
	blank	10	6	61	1000	<lod	<lod	0,058	0,52	<1,5	<lod	4	32	<lod	<lod	0,3

Bottom-top med kvartssand og ultrarent ionebyttet vann tilsatt 0,1 ml HNO3 per 1 L																
µg/l		Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Sb	Pb
LS 0,1	50 g	270	11'	2'2	920	700	80	15	23	8'	2,3	400	22	33	140	160
	<i>std</i>	90	3'9	270	74	240	10	4	7	2'6	0,63	13	5	3	18	37
	10 g	280	12'	2'4	1'	800	87	16	25	8'	2,5	190	16	33	70	60
	<i>std</i>	93	4'4	454	175	275	9	5	8	3'	0,65	102	6	2	28	9
	ref	200	8'9	2'2	940	590	87	13	22	6'1	2,30	67	18	33	<lod	5
LS 0,2	50 g	330	13'	3'1	1'5	900	90	18	27	9'	2,9	400	19	65	250	120
	<i>std</i>	97	3'4	448	406	213	23	3,5	5,8	2'2	0,62	103	4,7	9,4	65	50
	10 g	300	8'	2'1	1'6	600	60	11	23	6'	1,9	300	13	26	130	50
	<i>std</i>	113	2'9	335	988	230	29	4,5	2,8	2'3	0,39	214	3	11	41	13
	ref	230	9'7	2'1	980	680	78	13	21	6'9	2,2	17	11	31	<lod	3
	blank	6	60	130	50	4	3	0,23	0,39	28	0,05	21	13	0,3	<lod	4
LS 0,5	50 g	160	5'1	2'4	1'2	320	43	7,6	11,2	3'7	1,3	260	10	20,0	400	70
	<i>std</i>	20	290	214	178	31	3,7	0,27	0,57	158	0,09	32	1	1,3	99	9
	10 g	600	5'	1'9	4'	300	40	7	30	3'	1,6	600	20	20	200	30
	<i>std</i>	575	3'4	493	3872	230	29	5,1	24	2'5	0,22	757	20	14	122	21
	ref	200	7'2	1'8	1'5	450	60	10	15	4'9	1,50	15	12	25	0,96	2
	blank	1'7	650	2'4	10'3	36	9,2	1,0	20	340	0,41	66	14	4,3	63	10
LS 1	50 g	1'5	910	1'9	7'	63	11	1,5	2,9	570	0,21	70	<lod	5,0	90	11
	<i>std</i>	395	40	482	1'9	3	2,5	0,15	0,95	56	0,02	14	-	1,2	46	3
	10 g	1'1	1'	1'5	8'	90	12	2	100	800	4	3'	100	5,0	20	8
	<i>std</i>	945	1'	712	5'	71	8,9	1,5	148	700	5,5	5'3	159	3,7	23	7
	ref	5	26	70	161	1,7	1,4	0,10	0,29	14	<0,027	14	32	1,1	<lod	2
LS 5	50 g	1'7	46	820	6'8	6,3	1,2	0,12	300	3'	7,3	17'1	340	1,0	4,2	11'
	<i>std</i>	203	8	28	924	0,92	0,04	-	27	1'3	0,28	236	21	0,7	0,72	4'
	10 g	1'1	200	500	4'	6	<lod	0,12	170	1'7	6	28'	200	<lod	20	10'
	<i>std</i>	374	280	167	1'4	2,4	-	0,03	54	112	1,4	3'5	29	-	27	1418
	ref	218	4837	696	3'8	9,2	<1,07	3,6	143	780	7,2	153	28	1,1	<lod	4
	blank	2	18	29	19	1,4	<lod	<lod	0,08	7	<lod	7	2	<0,49	<lod	0,4
LS 10	50 g	1070	100	91	2'6	2,6	<lod	<lod	122	6'1	2,98	23'	220	1,0	8	16'
	<i>std</i>	68	21	4	239	0,64	-	-	14	637	0,05	599	15	0,3	5	295
	10 g	350	800	110	1'2	2,3	<lod	0,5	50	2'3	1,8	34'	49	1,0	3,0	7'
	<i>std</i>	58	650	21	27	0,35	-	0,57	10,0	474	0,14	1'9	6	0,6	0,66	1'8
	ref	29	563	201	184	5,8	<lod	1,0	16	493	0,89	39	2	0,9	<lod	3
	blank	3	8	46	91	1,0	<lod	<lod	0,12	6	<0,027	6	4	1,4	<lod	0,4

Bottom-top med kvartssand og ultrarent ionebyttet vann tilsatt 1 ml HNO3 per 1 L																
µg/l		Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Sb	Pb
LS 0,1	50 g	1'5	700	7'5	34'	28	19	2,0	500	2'	15	6'	400	9	21	1'1
	std	1'6	219	562	7'	6	7	0,78	282	1'2	9	5'8	333	4	12	950
	10 g	9'	1'5	8'4	35'	50	25	3,4	700	1'9	24	6'	290	10	15	1'3
	std	1'4	875	900	4'1	29	4	0,80	238	596	6	1'	31	1	3	533
	ref	2'3	5'1	7'8	30'8	35	32	7,00	600	1'8	22	100	47	14	1	4
LS 0,2	50 g	20'	400	10'	52'	18	10	1,0	1'1	5'	36	13'	1'1	4	25	3'
	std	2'5	164	2'8	5'2	7,8	6	0,38	264	2'5	9,04	4'7	276	3	24	1'1
	10 g	11'	1'4	8'	42'	25	10	2,2	1'2	4'	40	16'	700	4	10	2'
	std	2'5	986	1'6	4'3	8	6	0,66	217	2'2	12	7'4	226	3	7	1'8
	ref	1'96	14'	6'3	30'5	37	9	12	963	4'	40	160	135	2	0	10
	blank	6	28	107	<lod	<lod	0,15	0,24	0,88	18	<lod	148	13	<lod	0	5
LS 0,5	50 g	16'	5'	7'	52'	9	1,2	3,8	1'7	13'	50	33'	1'8	0,1	15	14'
	std	2'9	1'9	1'2	9'4	1,1	0,43	2,2	349	4'2	13	2'9	404	0,12	9	3'8
	10 g	10'	20'	5'1	42'	16	3	10	1'7	11'	70	32'	1'6	0,8	5	20'
	std	2'8	15'	263	9'6	7,2	3,0	13	474	7'4	24	4'7	531	-	2	21'9
	ref	1'2	30'7	3'7	20'4	34	6,9	23,5	774	8'1	35	360	142	0,6	<lod	40
	blank	4	15	62	6	<lod	0,05	0,10	0,19	12	<lod	51	7	<lod	<lod	2
LS 1	50 g	14'	30'	2'4	40'	17	11	40	1'7	30'	50	26'	1'9	<lod	4	70'
	std	5'	10'	440	11'	2	3,7	13	344	15'	16	9'5	561	-	2	56'
	10 g	5'2	26'	1'2	18'	24	25	31	840	21'	35	22'	700	1,4	<lod	30'
	std	930	2'4	103	2'9	1	8	1,9	12	1'6	2	3'2	236	0,0	-	4'3
	ref	539	16'	1'3	7'5	31	11	16	359	7'3	17	250	65	<lod	<lod	42
LS 5	50 g	4'3	3'9	470	8'	12	25	18	500	31'	11,2	36'	380	2,1	-	27'
	std	761	305	64	1'5	2	2	2,5	195	3'5	0,49	2'7	48	0,3	-	1'
	10 g	900	2'	370	1'7	14	24	9	240	13'	6	40'	110	1,6	-	5'
	std	207	798	71	560	3	7,7	1,3	65	2'	2	10'7	40	-	-	783
	ref	82	1'2	472	87	11	5,7	3,0	32	1'7	2	120	11	<lod	<lod	10
	blank	2	13	57	<lod	<lod	<lod	<lod	0,25	11	<lod	75	1	<lod	<lod	3
LS 10	50 g	2'	1'7	400	3'4	7	9	15	200	13'	5	50'	240	2,1	-	11'
	std	135	339	33	129	2	2,0	4,3	151	1'3	0,48	11'9	32	0,7	-	2'8
	10 g	180	1'1	440	180	9,5	8,1	6,2	70	6'3	1,7	39'	70	0,5	-	1'7
	std	22	111	38	44	0,31	0,84	0,51	17	950	0,31	7'6	18	-	-	589
	ref	87	1'2	755	6	14	4,5	2,4	23	1'6	1	127	5	<lod	<lod	4
	blank	4	8	41	1	<lod	<lod	0,04	<lod	6	<lod	55	9	<lod	<lod	1

Bottom-top med Evjemoen bane Y og ultrarent ionebyttet vann																
µg/l		Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Sb	Pb
LS 0,1	50 g	2'8	900	5'5	17'7	20	2,3	1,59	500	700	5,5	770	730	0,7	190	210
	std	109	102	225	779	5	0,4	0,02	43	127	0,40	17	49	0,3	2	54
	10 g	2'6	900	5'2	16'	21	1,9	1,6	430	800	4,7	500	700	0,4	168	190
	std	548	157	589	3'4	5	0,39	0,26	97	126	0,73	150	128	0,3	3	46
	ref	2'5	1'1	5'	1'5	26	1,9	1,5	407	900	4,6	412	903	0,01	155	275
	blank	9	12	<lod	40	<lod	0,19	<lod	0,21	3	<lod	9	12	<lod	0	0
LS 0,2	50 g	1'9	780	4'2	12'	19	1,40	1,26	350	640	4,1	600	520	0,6	190	190
	std	157	78	245	1'	2	0,030	0,06	47	71	0,40	29	43	0,3	13	37
	10 g	1'9	900	4'3	11'	22	1,7	1,4	340	700	3,8	410	600	0,7	163	190
	std	396	193	555	1'8	7	0,52	0,38	66	121	0,55	45	102	0,6	5	54
	ref	1'8	1'1	4'1	1'	28	2,1	1,6	325	850	3,9	392	620	0,8	147	259
	blank	9	19	8	61	0,67	<lod	<lod	0,83	10	<lod	71	10	<0,19	0,44	16
LS 0,5	50 g	1'39	590	3'8	8'4	9,2	1,2	1,1	300	500	4	900	420	0,9	159	160
	std	85	86	160	483	0,37	0,12	0,10	122	120	1,3	341	25	0,6	6	44
	10 g	1'1	600	3'	7'	10	1,2	1,0	280	500	3,3	400	360	1,1	136	150
	std	221	85	446	1'4	4	0,11	0,10	87	7	0,91	76	71	0,3	9	28
	ref	1'2	639	3'1	7'4	9	<lod	1,1	70	440	1,0	350	440	0,8	144	100
	blank	9	19	8	61	0,67	<lod	<lod	0,83	10	<lod	71	10	<0,19	0,44	16
LS 1	50 g	1'44	920	3'7	8'9	20,8	1,3	1,59	900	1'3	9,9	1'	460	1,9	24	290
	std	62	79	178	379	0,41	0,19	0,09	36	446	0,54	413	29	0,4	3	32
	10 g	1'4	1'	3'3	8'6	22	1,4	1,7	800	1'5	10	610	470	2	27	280
	std	197	130	311	1'1	4,3	0,18	0,27	159	330	1,6	45	75	1	7	56
	ref	1'4	1'1	3'1	8'5	28	1,18	1,7	844	1'3	9,7	562	544	2	26	327
	blank	9	19	8	61	0,67	<lod	<lod	0,83	10	<lod	71	10	<0,19	0,44	16
LS 5	50 g	550	300	1'3	3'5	7,8	<lod	0,7	90	600	1,1	390	160	1,7	20	60
	std	48	22	92	351	0,19	-	0,16	11	134	0,16	64	15	0,3	2	8
	10 g	500	330	1'2	3'	8	<lod	0,6	120	600	1,5	230	170	0,7	18	60
	std	162	69	300	1'	1,7	-	0,24	55	186	0,72	70	47	0,4	5	17
	ref	512	379	1'2	3'2	8,8	<0,21	0,71	68	557	0,74	190	179	1	21	49
	blank	2	9	<lod	14	0,03	<lod	<lod	0,13	9	<lod	66	3	<lod	<lod	7
LS 10	50 g	370	150	590	2'2	5	<lod	0,38	80	570	0,8	420	100	1,5	15	45
	std	48	22	92	351	0,19	-	0,16	11	134	0,16	64	15	0,3	2	8
	10 g	370	190	580	2'3	6	<lod	0,45	100	600	2	300	110	1,5	15	50
	std	92	81	114	580	3,4	-	0,18	143	309	1,6	195	53	0,3	6	44
	ref	342	150	517	2'1	3,1	<lod	0,43	25	494	0,24	223	91	1,4	12	25
	blank	1	6	<4,8	24	<lod	<lod	<lod	0,07	5	<lod	27	2	<lod	<lod	2

Bottom-top med Vatne bane D og ultrarent ionebyttet vann																
µg/l		Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Sb	Pb
<b>LS 0,1</b>	<b>50 g</b>	3'	100	6'	12'	9	0,8	0,7	140	300	1,3	400	1000	0,61	400	700
	<i>std</i>	1'	14	2'4	4'5	4	0,77	0,77	30	110	0,20	270	420	0,08	130	210
	<b>10 g</b>	1'9	90	4'	8'	7	0,2	1	100	130	1,0	260	740	0,7	400	520
	<i>std</i>	492	58	1'6	2'	3	0,14	1,1	25	49	0,31	43	61	0,17	170	92
	<b>ref</b>	560	55	1'4	2'6	4	<0,09	0,10	71	52	0,79	180	350	0,21	260	400
	<b>blank</b>	4	15	20	79	<0,3	<lod	<0,045	4	4	<lod	55	36	<lod	<lod	8
<b>LS 0,2</b>	<b>50 g</b>	2'1	100	5'	9'	12	0,12	0,12	120	130	0,9	300	800	0,8	400	800
	<i>std</i>	611	39	2'	2'6	5	0,04	0,02	24	43	0,21	140	240	0,21	150	560
	<b>10 g</b>	1'6	100	4'	7'	10	0,13	0,08	90	120	0,8	250	700	0,5	400	700
	<i>std</i>	510	49	1'6	2'1	5	0,05	0,05	25	43	0,25	69	130	0,23	170	130
	<b>ref</b>	520	35	1'4	2'5	4	<0,09	0,14	42	30	0,37	140	330	0,39	260	530
	<b>blank</b>	4	<10,3	37	47	0,9	<0,09	<0,045	5	6	0,04	67	38	<0,13	<lod	8
<b>LS 1</b>	<b>50 g</b>	1'5	50	5'	7'	11	<lod	0,10	140	70	0,9	300	700	0,9	500	900
	<i>std</i>	460	14	2'1	2'	5	-	0,06	34	28	0,19	73	230	0,51	190	320
	<b>10 g</b>	1'2	40	3'2	5'5	9	0,10	0,11	90	50	0,7	230	590	0,6	500	770
	<i>std</i>	190	19	820	709	3	0,01	0,04	8	21	0,10	30	1	0,30	160	73
	<b>ref</b>	400	19	1'1	2'	4	<0,09	0,07	38	20	0,32	140	290	0,14	230	540
	<b>blank</b>	4	7	40	52	0,88	<lod	0,10	15	5	0,08	77	37	<lod	<lod	8
<b>LS 2</b>	<b>50 g</b>	900	400	2'9	4'1	14	0,19	0,15	150	200	0,7	280	400	0,64	500	800
	<i>std</i>	200	350	870	740	7,7	0,09	0,08	34	100	0,16	41	104	0,06	230	110
	<b>10 g</b>	700	40	2'0	3'3	8	<lod	0,15	70	50	0,52	180	420	<lod	500	670
	<i>std</i>	41	31	420	200	3,7	-	0,09	2	35	0,02	46	41	-	180	98
	<b>ref</b>	330	17	950	1'7	3,5	<lod	0,07	35	17	0,34	100	270	<0,13	240	600
	<b>blank</b>	6	20	37	94	1,8	<0,06	0,10	4	16	0,06	39	1	<lod	<lod	4
<b>LS 5</b>	<b>50 g</b>	300	40	848	1'7	5	<lod	0,11	130	60	0,42	129	170	<lod	400	470
	<i>std</i>	58	22	2	350	1,5	-	0,06	28	24	0,07	0	39	-	160	65
	<b>10 g</b>	260	200	830	1'4	10	<lod	0,12	51	200	0,29	140	215	<lod	400	620
	<i>std</i>	21	150	62	130	5,8	-	0,04	0,30	130	0,01	26	4	-	100	11
	<b>ref</b>	116	37	400	640	3,1	<lod	0,08	20	37	0,16	94	130	<lod	180	710
	<b>blank</b>	3	<10,3	39	30	1,1	<lod	0,10	11	10	0,07	59	8	<lod	<lod	5
<b>LS 10</b>	<b>50 g</b>	150	80	450	1'2	4	<lod	0,11	140	50	0,39	170	150	<lod	300	580
	<i>std</i>	15	32	61	350	1,5	-	0,05	58	21	0,09	31	37	-	140	42
	<b>10 g</b>	120	63	470	850	6	<lod	0,1005	52	63	0,25	140	199	<lod	260	800
	<i>std</i>	8	3	18	61	1,8	-	0,00	4	4	0,01	24	4	-	29	110
	<b>ref</b>	58	34	290	430	3,2	<0,09	0,12	17	39	0,32	120	122	<lod	150	950
	<b>blank</b>	<2,2	127	24	22	0,95	<lod	0,26	6	12	0,07	54	4	<lod	<lod	3

## Vedlegg B

Statistikk, t-tester og anova analyser utført ved hjelp av SPSS. Alle analysene er utført med totalt kumulativt kobber ved L/S 10.

### T-test av akkumulert kobberkonsentrasjon fra kvartssandkolonner med 10 og 50 g frangible:

**Group Statistics**

Kvartssand		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean
Frangible	50 g	3	87,6	31,3	18,1
	10 g	3	56,9	17,5	10,1

**Independent Samples Test**

		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Frangible	Equal variances assumed	1,06	,36	1,48	4	,212	30,7	20,7	-26,8	88,3
	Equal variances not assumed			1,48	3,1	,230	30,7	20,7	-33,5	95,0

### T-test av akkumulert kobberkonsentrasjon fra Evjemoenkolonner med 10 og 50 g frangible:

**Group Statistics**

Evjemoen		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean
Frangible	50 g	3	2777	644,9	372,4
	10 g	3	1869	776,2	448,1

**Independent Samples Test**

		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Evjemoen	Equal variances assumed	,285	,622	1,6	4	,194	908	582,7	-709,7	2525,7
	Equal variances not assumed			1,6	3,9	,197	908	582,7	-731,3	2547,3

**T-test av akkumulert kobberkonsentrasjon fra Vatnekolonner med 10 og 50 g frangible:**

**Group Statistics**

Vatne	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean
Frangible 50 g	3	2453,5	2516,3	1452,8
10 g	3	3260,9	4101,5	2368

**Independent Samples Test**

	Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
	F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
								Lower	Upper
Vatne Equal variances assumed	1,7	,258	-,291	4	,786	-807,4	2778,1	-8520,8	6905,9
Equal variances not assumed			-,291	3,3	,789	-807,4	2778,1	-9187,2	7572,4

**ANOVA analyse av sammenheng mellom jordtype og utlekking**

**ANOVA**

VAR00003

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	11128328	2	5564164	33,3	,001
Within Groups	835823	5	167165		
Total	11964151	7			

### T-test mellom kvartssand og Evjemoen:

#### Group Statistics

VAR00016		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean
Jordtype	Kvartssand	3	87,6034	31,31533	18,07992
	Evjemoen	3	2776,9760	644,96937	372,37324

#### Independent Samples Test

		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Jordtype	Equal variances assumed	7,4	,053	-7,21	4	,002	-2689,4	372,8	-3724,5	-1654,3
	Equal variances not assumed			-7,21	2,0	,018	-2689,4	372,8	-4286,3	-1092,5

### T-test mellom kvartssand og Vatne:

#### Group Statistics

VAR00007		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean
Jordtype	Vatne	2	1000,8	43,5	30,7
	Kvartssand	3	87,6	31,3	18,1

#### Independent Samples Test

		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Jordtyper	Equal variances assumed	,55	,51	27,9	3	,000	913,2	32,7	809,1	1017,3
	Equal variances not assumed			25,6	1,7	,003	913,2	35,7	731,8	1094,7



**T-test mellom Evjemoen og Vatne:**

**Group Statistics**

		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean
Jordtyper	Vatne	2	1000,8	43,5	30,7
	Evjemoen	3	2777	645	372,4

**Independent Samples Test**

		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Jordtype	Equal variances assumed	4,31	,129	-3,69	3	,035	-1776,1	481,3	-3308	244,5
	Equal variances not assumed			-4,75	2,03	,040	-1776,1	373,6	-3363	-189

**ANOVA analyse av sammenhengen mellom kobberutlekking og syrekonsentrasjon:**

**ANOVA**

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	82064808299	2	41032404150	87,7	,000
Within Groups	2339312914	5	467862583		
Total	84404121213	7			

**Multiple Comparisons**

Dependent

Variable: pH

Tukey HSD

		Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
pH 5,5	pH 2,9	-109926	17661	,004	-167393	-52458,5491
	pH 2	-261424	19745	,000	-325674	-197173,8417
pH 2,9	pH 5,5	109926	17661	,004	52458	167392,7561
	pH 2	-151498	19745	,001	-215748	-87248,1891
pH 2	pH 5,5	261424	19745	,000	197174	325674,1915
	pH 2,9	151498	19745	,001	87248	215748,5389