

Testing av jordforbedringsmidler for stabilisering av tungmetaller i jord

Arnljot Einride Strømseng, Marita Ljønes og Espen Mariussen

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

01. februar 2011

FFI-rapport 2010/00696

Prosjekt 108901

P: ISBN 978-82-464-1860-5

E: ISBN 978-82-464-1861-2

Emneord

Jordtilsetting

Tungmetaller

Skytebaner

Forurensing

Opprydding

Godkjent av

Kjetil Sager Longva

Prosjektleder

Fullt navn

Forskningssjef

Jan Ivar Botnan

Avdelingsjef

Sammendrag

Flere tonn metaller og metalloider som kobber (Cu), bly (Pb) og antimon (Sb) fra ammunisjon deponeres årlig i norske skytefelt. Metallene som deponeres vil, i tillegg til mekanisk slitasje, korrodere når de utsettes for vær og vind, og overvåkningsstudier har vist at metallene kan lekke ut i avrenningsbekker og andre resipienter. For å redusere utlekking av metaller fra for eksempel skytevoller kan man tilsette stabiliseringsmidler til jorda. Stabiliseringsmidlene vil bidra til at metallene blir mindre mobile gjennom utfellingsreaksjoner, økt sorpsjon eller blir innkapslet i mikroporer. I dette studiet har vi testet ut fire forskjellige jordstabiliseringsmidler som er blandet inn i fire forskjellige jordtyper hentet fra skytevoller fra Rena, Evjemoen, Ulven og Sessvollmoen. Stabiliseringsmidlene som ble benyttet var hydroksyapatitt (HA), finmalt olivin, elementært jern(Fe)-pulver og et jernoksidprodukt med navn Merox. Midlene ble blandet inn i en mengde av 3% på vektbasis. Jorda ble satt på kolonner (~75 liter) og regelmessig tilført, på forhånd innsamlet, filtrert regnvann (~3l/gang) gjennom en dyseanordning. Vannet som gikk gjennom kolonnene ble samlet opp i flasker ved hjelp av en vakuumpumpe og analysert for Cu, Sb og Pb. Konsentrasjonene av Cu og Pb i utlekkingsvannet fra referansekolonnen var relativt lave noe som viser at disse elementene er relativt lite mobile i jord. Utlekkingen av Sb derimot var svært høy og viser at dette elementet er svært mobilt og løser seg lett ut under disse forholdene. Av stabiliseringsmidlene var HA effektivt til å stabilisere Pb og Cu, men bidro til en ytterligere mobilisering av Sb. Finmalt olivin viste ingen stabiliserende effekt. Tvert imot bidro olivinet til å øke utlekkingen av Sb og i noen tilfeller også Pb og Cu. Jernproduktene viste seg mest effektive til å redusere utlekkingen av Sb og elementært Fe-pulver var mest effektiv med over 90 % reduksjon i utlekkingen i forhold til referansejorda. Med noen unntak, reduserte jern også utlekkingen av de andre elementene. Kort oppsummert viste forsøket at HA kan være effektive i å redusere Cu og Pb-utlekking, men vil kunne mobilisere utlekking av Sb. Det anbefales derfor ikke brukt som stabiliseringsmiddel. Hydroksyapatitt og fosfertilsetning kan bidra til gjødseleffekter. Jernprodukter kan være effektive i å redusere utlekking av Sb og det anbefales å teste ut storskala innblanding av elementært jernpulver. Finmalt olivin viste seg lite effektivt i dette studiet. Med bakgrunn i at det finnes andre stabiliseringsmidler som viste seg mye mer effektive anbefales det ikke å prøve ut produktet i storskala.

English summary

Each year large amount of metals and metalloids, such as copper (Cu), lead (Pb) and antimony (Sb), is deposited in shooting ranges. The ammunition residues may leach into the soil and surrounding watercourses and may pose a threat to exposed wildlife and humans. Most of the metals are deposited in the berms, which can be regarded as the main sources for environmental spread. To inhibit leakage from the berms one can add agents to the polluted soil that can stabilize the metals. Here, we have mixed four different soil stabilizing agents into four different ammunition polluted soils from different shooting ranges. The soil was put into large columns and exposed regularly for simulated precipitation. Beforehand, rain water was collected and filtered through 0.45 µm filter. The four different soil stabilizing agents were hydroxyapatite, fine grained olivine, elemental iron (Fe) - powder and Merox iron oxide. The agents were mixed with an amount of 3% on a weight basis. Water, percolating the columns was collected with a vacuum pump. The results showed high concentrations of Sb in the leachate from the reference columns, whereas the concentrations of Cu and Pb were moderate indicating that these metals are relatively immobile. The addition of stabilizing agents gave different results. According to previous studies, hydroxyapatite reduced leakage of Cu and Pb, whereas leakage of Sb was increased. Fine grained olivine did not reduce leakage of neither of the elements. On the contrary, increased leakage was often observed, especially leakage of Sb. The iron based agents generally reduced leakage of all the elements, but elemental Fe performed best, especially on Sb with more than 90% reduction in the percolating water compared to the reference columns. In conclusion, hydroxyapatite may be suitable to reduce leakage of Cu and Pb, but is not suited for Sb. HA may also contribute to eutrophication. Iron based products can be effective and we recommend testing elemental Fe on a larger scale.

Innhold

	Innledning	6
1.1	Bakgrunn	6
1.2	Formål	6
2	Metoder	7
2.1	Feltlaboratorium	7
2.2	Jordforbedringsmidler	9
2.2.1	Hydroxyapatitt	9
2.2.2	Finmalt olivin	9
2.2.3	Jernpulver	9
2.2.4	Jernoksid (Merox)	10
2.3	Innsamling og bearbeiding av jord	10
2.4	Preparering av kolonner	10
2.5	Opparbeidelse av prøver og kjemisk analyse	11
2.6	Nedbørstilførsel og prøvetaking	11
3	Resultater og diskusjon	12
3.1	Karakterisering av jord	12
3.2	Nedbørstilførsel og prøvetaking	13
3.3	Utlekking fra referansejord	14
3.4	Renseeffekt av jordforbedringsmidler	15
3.4.1	Kalsiumhydrokxyapatitt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)	15
3.4.2	Olivin	16
3.4.3	Jernpulver (Fe^0)	17
3.4.4	Jernoksid (Merox)	19
4	Oppsummering og konklusjon	20
5	Referanser	21

Innledning

1.1 Bakgrunn

Det blir hvert år deponert store mengder metaller på forsvarets skytebaner på grunn av bruk av håndvåpenammunisjon for øvelsesskyting. Vanlige prosjektiler bestod opprinnelig hovedsakelig av bly, kobber, sink og antimon. For årene 2005 til 2008 ble det i gjennomsnitt benyttet om lag 119 tonn bly, 74 tonn kobber, 14 tonn antimon årlig i Forsvarets skyte- og øvingsfelter (Christiansen et al., 2006, 2007; Reistad et al., 2008; Ringnes et al., 2009). I prosjektilene er bly i legering med antimon i kjernen, mens kobber er i legering med sink i mantelen. Disse metallene kan være helse- og miljøfarlig når konsentrasjonene blir høye. Blyholdig håndvåpenammunisjon er for enkelte kalibre erstattet med stålbasert ammunisjon men blyholdig ammunisjon benyttes fortsatt i relativt stort omfang i Forsvaret. Til tross for at Forsvaret benytter mer og mer blyfrie prosjektiler vil det fortsatt være deponert store mengder blyholdige ammunisjonsrester på militære skytebaner. Deponeringen av helse- og miljøfarlige stoffer i skyte- og øvingsfeltene er blant de største miljøutfordringene i Forsvaret (Forsvardepartementet, 2002). Effekten på miljøet på grunn av forurensingen fra skytebaner er som regel størst innenfor og i nærheten av innslagsområdet for prosjektilene, som i all hovedsak vil være innenfor banens skuddsektor. Mesteparten av ammunisjonen som deponeres konsentreres i skytevollene som kan være en vesentlig punktkilde for avrenning av metaller. Ved etablering av nye skytevoller, eller vedlikehold av eldre skytevoller er det ønskelig å gjøre tiltak som kan begrense risikoen for tungmetallavrenning. Et tiltak innebærer å blande inn, eller spre stoffer i jorda som binder opp og hindrer, eller bremser utlekking og biotilgjengelighet av tungmetaller.

Metaller kan opptre i forskjellig former i vann avhengig av parametre som for eksempel pH, ledningsevne, innhold av organisk materiale og oksidative forhold. Dette vil ha betydning for metallenes mobilitet og ikke minst biotilgjengelighet. Metallene kan forekomme som frie ioner i løsning, de kan være bundet til enkle uorganiske komplekser eller organiske makromolekyler, eller de kan være i forskjellig oksidasjonstrinn. Som frie ioner opptre normalt Pb og Cu som kationer mens antimon opptre som et oksyanion (antimonat-ion $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$) (Cao et al., 2003; Filella et al., 2002; Lydersen, 2002; Cornelis et al., 2008). Dette har betydning for deres adsorpsjonsegenskaper og det er derfor vært viktig å gjennomføre forskning og utvikling på ulike filter- og barriereløsninger som vil kunne benyttes i tilrettelagte fysiske systemenheter. Disse har som oppgave å redusere konsentrasjonene av tungmetaller i avrenning fra skytebaner.

1.2 Formål

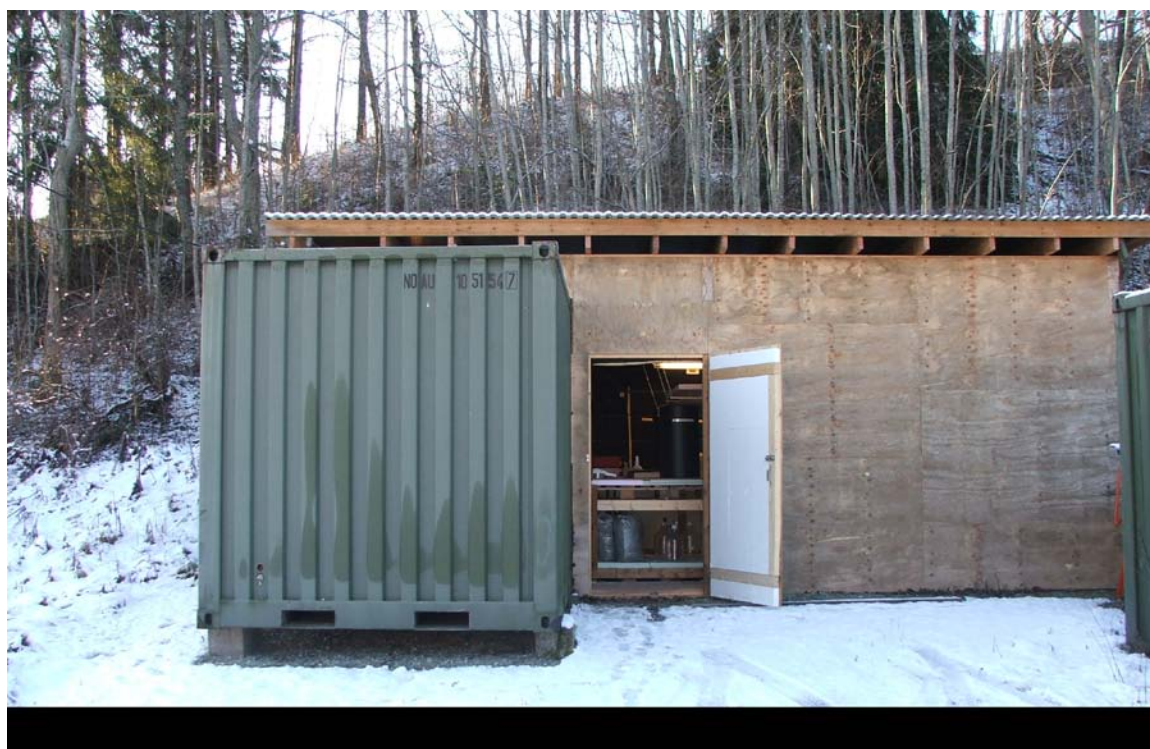
I dette studiet har vi gjennomført en storskala uttesting av forskjellige jordforbedringsmidler tilsatt jord hentet fra skytevoller fra fire forskjellige skytebaner. Dette er tildels sterkt forurenset jord og hensikten med å tilsette jordforbedringsmidler er å binde opp og hindre, eller bremse utlekking og biotilgjengelighet av tungmetaller. Et mål med studien har vært å gjøre den så realistisk som mulig. Det har blitt benyttet store egendesignede kolonner (~75 l). Regnvann ble

samlet opp og filtrert, før kolonnene med jorda ble eksponert for simulert regnskyll via dyser som spredde vannet jevnt utover overflaten. Vannet ble deretter samlet opp og analysert for tungmetaller. Fire forskjellige jordforbedringsmidler ble testet, hydroxyapatitt, metallisk jernpulver, finmalt olivin og et jernoksidbasert restprodukt (Merox) fra metallurgisk industri.

2 Metoder

2.1 Feltlaboratorium

Et feltlaboratorium ble bygget i 2008, isolert for helårsbruk. Laboratoriet er laget for å kunne utstyres med 24 storskalakolonner plassert på et bord med oppsamlingsflasker i underkant (Fig 2.1 og 2.2) tilknyttet vakuüm. Tilknyttet laboratoriet var en container (Fig 2.1) utstyrt med tank for filtrert regnvann og pumpe koblet til et overrislingsanlegg for levering av vann til kolonnene (Fig 2.3). Hver kolonne var tilknyttet en dyse som spredde vannet i en tåkesky jevnt utover overflaten. Hver dyse leverte i gjennomsnitt $53 (\pm 4,6)$ ml vann/min. Kolonnene med jord tilsatt jordforbedringsmidlene ble designet og produsert ved FFIs prototypverksted vinteren 2008 (Fig. 2.2). Kolonnene har en høyde på 70 cm og en diameter på 38 cm og er laget i PVC (volum ca 75l). I bunnen av kolonnene ble det lagt inn en porøs porselensplate (fra Soilmoisture equipment corp, USA) med en diameter på 27 cm som ble vakuumsatt. Hvert jordforbedringsmiddel ble testet i fire ulike jordtyper og sammenlignet med tilsvarende jordtyper uten tilsetning. I bunnen av hver kolonne ble det installert oppsamlingsflasker i glass (5 L) som var tilkoblet vakuumpumpe av typen TRIVAC B.



Figur 2.1 Feltlaboratoriet som ble bygget for uttesting av jordforbedringsmidler. I forkant til venstre, container der beholder med filtrert regnvann var plassert.



Figur 2.2 Kolonnene plassert på benkeplater inne i feltlaboratoriet. Hver kolonne var tilknyttet en dyse som spredde vannet i en tåkesky jevnt utover overflaten. I bunnen av hver kolonne ble det installert oppsamlingsflasker i glass (5 l) som var tilkoblet vakuumpumpe.



Figur 2.3 Tilknyttet laboratoriet var en container utstyrt med tank for filtrert regnvann og pumpe koblet til et overrinslingsanlegg for levering av vann til kolonnene. Vannet ble filtrert på nytt før det ble levert til kolonnene.

2.2 Jordforbedringsmidler

2.2.1 Hydroxyapatitt

Hydrokxyapatitt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), eller kalsiumfosfathydroksid, har vært testet ut som jordstabiliseringsmiddel og har gitt gode reduksjoner i utlekking av Pb og Cu fra forurenset jord. (Tardy et al., 2003, Larson et al., 2005). Hydrokxyapatittforbindelser er også en av bestanddelene i beinmel og vil kunne fungere som et adsorpsjonsmiddel. Det som ønskes oppnådd med denne typen innblanding er blant annet å danne lite løselige fosfatforbindelser slik som $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. I dette forsøket blandet vi inn 3% hydrokxyapatitt pulver (Fluka katnr 04238, ca 300 kr/kg per 2008) i olivinsand (Vanguard 250-500 μm , North Cape Mineral). Hydrokxyapatitt har en tetthet på ca 0,45kg/l.

2.2.2 Finmalt olivin

Olivin er et blandingsmineral ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$). Ren olivin (Vanguard 250-500 μm , North Cape Mineral) er tidligere testet av FFI som filtermedium og som fyllmedium for aktive tilsetningsstoffer i filtermedium (Strømseng et al., 2007). Som filtermedium har olivin moderate renssegenskaper for bly og kobber. Dette skyldes sannsynligvis at det må benyttes en relativt grov kornstørrelse for å få ønsket hydraulisk ledningsevne. Det er grunn til å tro at et finmalt olivinmateriale har bedre adsorpsjonsegenskaper på grunn av økt overflateareal på olivinpartiklene og at det innblandet i jord som jordforbedringsmiddel vil fungere som et egnet og billig jordforbedringsmiddel. I dette forsøket ble det benyttet et finmalt produkt som kalles olivin 11 (Vanguard 10-63 μm , North Cape Mineral). Det ble blandet inn 3 % (vektprosent) av dette produktet.

2.2.3 Jernpulver

Jernbaserte remedieringsteknikker er mye brukt for å stabilisere og rense kontaminert vann og jord (Cundy et al., 2008). Jern kan også være effektivt for å stabilisere antimon. I Johnson et al (2005) refereres det til en rekke arbeider som viser at en høy andel av antimon er adsorbent til jernhydroksider og manganoksider. FFI har tidligere testet jernbaserte produkter som filtermedium for rensing av sigevann. Det har vært såkalt IOCO (Iron oxide coated olivine) fra North Cape Mineral (Strømseng et al., 2007) som er olivin belagt med jernoksid under en form for granuleringsprosess. Vi har også testet elementært jernpulver blandet inn i olivinsand i en konsentrasjon på 5 % (vektprosent) med lovende resultater (Mariussen et al., 2010). I dette forsøket har vi benyttet jernpulver med partikkelstørrelse mindre enn 200 μm . Jernpartiklene har stor overflate og oksiderer raskt i nærvær av oksygen. I dette forsøket testet vi et fint jernpulver (≥ 99 % partikkelstørrelse < 150 μm , Fluka katnr 12310) i en konsentrasjon av 3 % (vektprosent). Forsøk med jernpulver i olivin som filtermedium i en konsentrasjon av 5 %, viste at det kanskje var i meste laget ettersom det ble dannet relativt kompakte rustklumper av olivin og jern. Jernet kan enkelt blandes inn i et bæremateriale og det er kommersielt tilgjengelig til en fornuftig pris. I små kvantum med høy kvalitet lå prisen på ca 250 kr/kg per 2008. I større kvantum vil prisen ligge på ca 10 kr/kg avhengig av kvalitet og partikkelstørrelse.

2.2.4 Jernoksid (Merox)

Det ble også gjennomført uttesting av et jernoksidpulver (Fe_2O_3) fra SSAB Merox AB fra Sverige. Dette produktet produseres syntetisk fra en jernkloridløsning og er et gjenvinningsprodukt fra metallurgisk industri i produksjonen og behandling av stålplater. Produktet benyttes blant annet som pigment i betong, plast, glass og fyrstikker (se www.merox.se). Fordelen med å benytte et jernoksid er at det ikke trenger å aktiveres med oksygen i jorda for å oppnå fulle adsorpsjonsegenskaper. Ettersom det er et restprodukt er det også sannsynligvis rimelig i innkjøp, men pris foreligger per dags dato ikke. I dette forsøket testet vi jernoksidpulveret i en konsentrasjon av 3 % (vektprosent).

2.3 Innsamling og bearbeiding av jord

Jord fra skytevoller fra fire forskjellige skytebaner ble hentet inn sommeren 2007. Det ble hentet inn totalt ca 400 L jord fra hver bane. Jorda ble hentet fra Evjemoen (bane L2), Sessvollmoen (bane 6), Rena (bane 4) og Ulven (bane 9). I jorda fra Ulven var det mye blyfri stålammunisjon. Jorda ble karakterisert med hensyn på partikkelstørrelse og jordtype. I tillegg ble vanninnhold, glødetap og pH i jordvæskvannet målt. Vanninnhold og glødetap ble målt ved å veie opp en mengde jord (5g). Jorda ble tørket ved 110 grader i ett døgn for måling av vanninnhold. Deretter ble jorda brent ved 550 grader for måling av glødetap. Glødetap er et mål på organisk innhold. pH ble målt ved å veie inn en mengde jord som ble tilsatt overskudd av ionebyttet vann. Prøven ble ristet i 15 minutter før den ble satt til sedimentering i 15 minutter. pH ble deretter målt i jordvæske.

2.4 Preparering av kolonner

Den innsamlede jorda ble blandet godt sammen i en stor traktordrevet blandemaskin (Eckart 800 l, betongblander, 2008 modell kjøpt av Bryne Maskin A/S(Fig 2.4) i ca 10 minutter og fordelt i sekker av 20 liter. Porselensplaten i bunnen av kolonnene ble først dekket av et lag med 5 kg kvartssand (0,4 - 0,8 mm North Cape Mineral). Dette ble gjort for å unngå at porselensplaten ble tett på grunn av kjemiske utfellinger og finpartikler fra jorda. Deretter ble kolonnene fylt på med jord (60-80 kg). Jordforbedringsmidler ble tilsatt i en mengde av 3% på vektbasis (våtvekt, slik jorda var levert) med en sementblander (LESCHA Euro-Mix 125). Jorda ble ikke pakket sammen eller komprimert i kolonnene. Kolonnene med jordforbedringsmidler ble sammenlignet med referansekolonner med jord uten forbedringsmidler.



Figur 2.4 Traktordrevet blandemaskin fra Bryne Maskin A/S.

2.5 Opparbeidelse av prøver og kjemisk analyse

Det ble foretatt analyser av Cu, Sb og Pb på ICP-MS (Thermo X-series II). Deteksjonsgrensene for disse metallene med dette instrumentet er lave og ligger på $< 0,05 \mu\text{g/l}$. Til alle vannprøver ble det benyttet 100 ml flasker i HDPE og prøvene ble tilsatt ultraren salpetersyre (0,5 %) som konserveringsmiddel og analysert uten videre behandling. Jordprøvene ble tørket på 110 grader i ca ett døgn for deretter å siktes på et 2 mm sikt for å få en jordprøve med partikler $< 2 \text{ mm}$. Syreoppsutningen foregikk ved å veie ut en mengde jord (ca 0,5 g) som ble overført til teflonbelagte ekstraksjonsbeholdere for mikrobølgeoppslutning. Deretter ble det tilsatt kongevann (3ml ultraren salpetersyre og 9 ml 25% HCl) før prøvene ble ekstrahert i mikrobølgeovn.

2.6 Nedbørstilførsel og prøvetaking

De ferdigstilte kolonnene med ferdig behandlet jord ble klargjort for første tilføring av nedbør den 30. mars 2009. Deretter ble det tilført nedbør i ca 60 minutter ved hver tilførsel, ca en gang i måneden frem til 17. juni 2010 da prøvetakingen, til sammen 13 prøvetakinger, ble avsluttet. Teoretisk ble hver kolonne i gjennomsnitt tilført 3600 ml ($\pm 360 \text{ ml}$) vann ved hver tilførsel. Dette tilsvarer en nedbørsepisode på 30 mm/t som igjen tilsvarer en gjennomsnittlig nedbør på 240 mm for perioden. Til kolonnene ble det koblet en vakuumpumpe for å få øke utbytte av vann. Maksimalt vannutbytte var nådd etter ca 4 dager med vakuum.

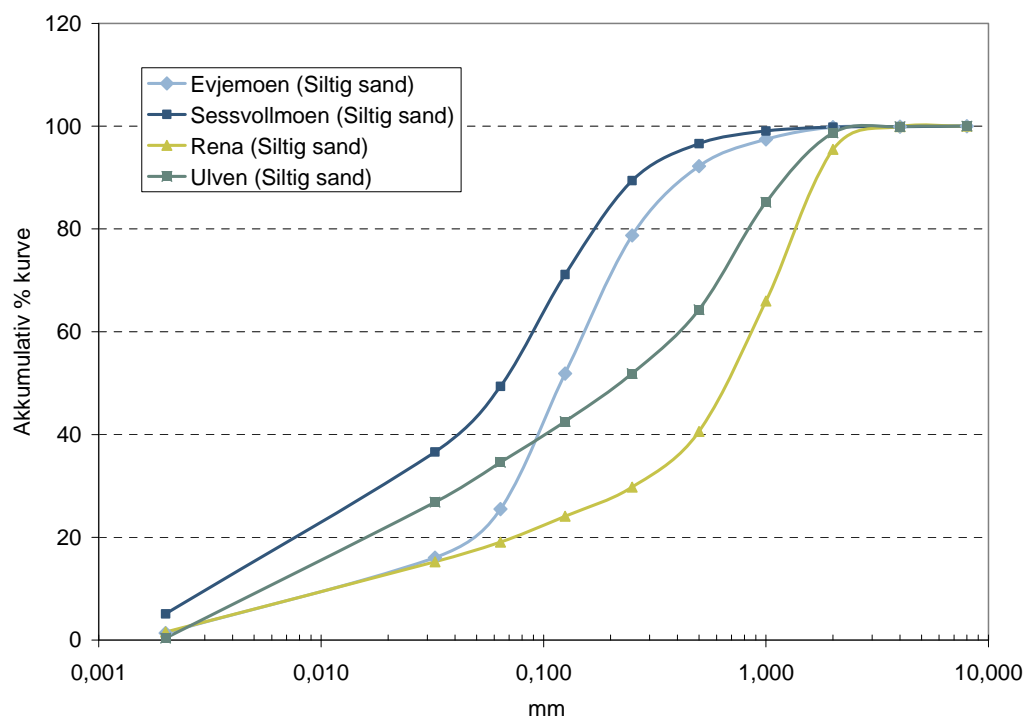
3 Resultater og diskusjon

3.1 Karakterisering av jord

Innhold av bly kobber og antimon i jordprøvene, samt tørrstoffinnhold og glødetap er presentert i Tabell 3.1. Innholdet av tungmetaller varierte mellom jordtypene og verdt å merke seg er den høye blykonsentrasjonen i Rena-jorda. Jorda fra Ulven hadde mye blyfri ammunisjon. Jordtypene hadde varierende kornfordeling, men kunne alle karakteriseres som siltig sand. Rangert etter økende kornstørrelse var Rena > Ulven > Evjemoen > Sessvollmoen. Jorda fra Rena hadde altså en mer sandig karakter enn jorda fra Sessvollmoen. Kornfordelingskurven for de fire jordtypene er presentert i Fig 3.1.

Tabell 3.1 Innhold av bly, kobber og antimon i jordprøvene, samt tørrstoffinnhold og glødetap. Resultatet er gjennomsnittet av 3 målinger (250)

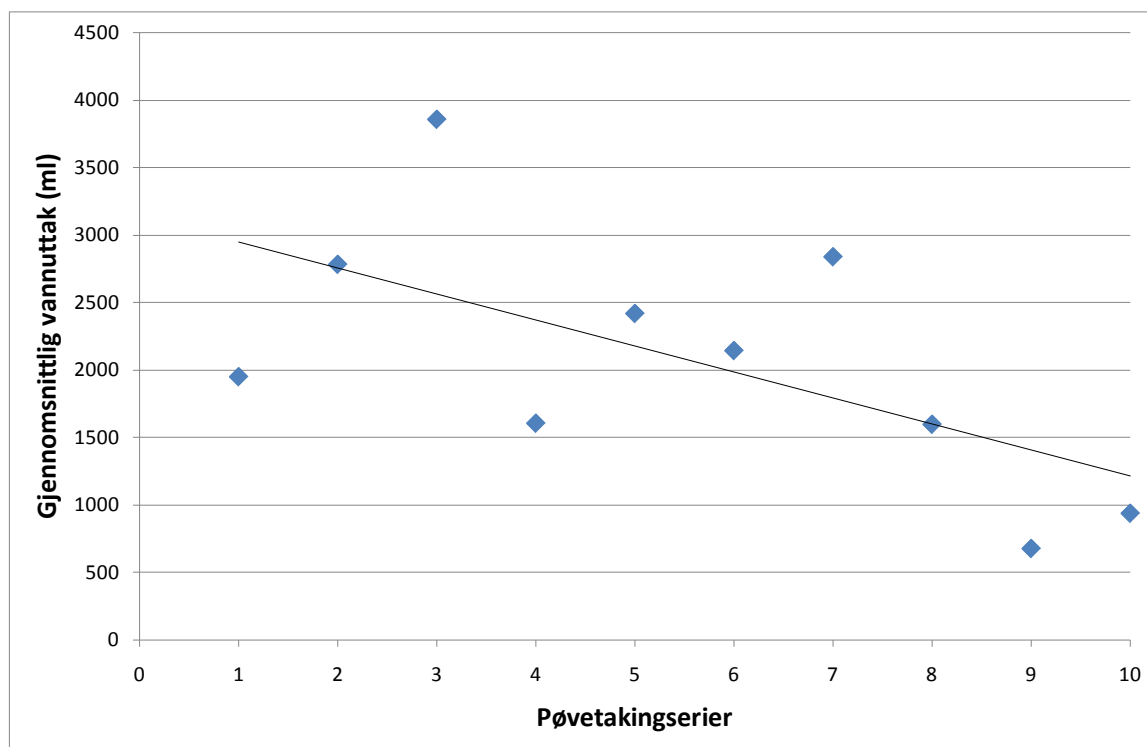
Sted	Skytebane nr	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Sb (mg/kg)	% tørrstoff	% glødetap
Evjemoen	L 2	8700 ± 1200	1350 ± 180	1050 ± 170	90,23	1,6
Sessvollmoen	6	2200 ± 530	350 ± 15	240 ± 60	91,08	1,66
Rena	4	30000 ± 6700	2300 ± 1750	2900 ± 660	95,92	0,45
Ulven	9 (mye blyfri)	2000 ± 790	148 ± 16	260 ± 100	92,31	0,12



Figur 3.1 Kornfordelingskurve for de fire jordtypene i undersøkelsen

3.2 Nedbørstilførsel og prøvetaking

Det ble tatt ut av kolonnene i gjennomsnitt 2600 ml (± 410 ml) for hver prøvetaking. Teoretisk ble hver kolonne tilsatt 3700 ml (± 230 ml) vann ved hver prøvetaking. Vannprøvene ble behandlet som beskrevet i kapittel 2.5. Totalt ble det gjennomsnittelig tatt ut 34 l (± 5 l) vann fra kolonnene under prøveperioden, mens det teoretisk ble tilført 48 l (± 3 l). Det var relativ stor fordampning fra kolonnene mellom prøvetakingsperiodene og volumet som vi fikk hentet ut av kolonnene gikk gradvis nedover (Fig 3.2). Ved en vanntilførsel (4/5-2010) ble derfor mengden vann tilført kolonnene mer enn fordoblet for å justere væskebalansen i kolonnene. Hvis man ser på differansen mellom tilsatt vann og vann tatt ut av kolonnen som fordampning så var det var ingen åpenbar sammenheng mellom teoretisk fordampning fra kolonnene og jordtypenes kornfordelingskurve. Jorda fra Sessvoll og Ulven hadde en gjennomsnittelig teoretisk fordampning på 40%, mens de to andre jordtypene hadde en teoretisk fordampning på 31%. Referansejorda hadde størst teoretisk fordampning med 42%, mens gjennomsnittlig fordampning var 29%, 33%, 34% og 37% for hhv Fe, HA, OL og FeOks. Disse tallene er sannsynligvis noe overestimert ettersom det var et tap av vann ved påførsel. Dysene som leverte vann til kolonnene sprer vannet i en tåkesky og noe av vannet ble derfor spredt utenfor kolonnene ut i rommet. Det er ikke kjent hvor stor andel dette utgjør.



Figur 3.2 Gjennomsnittlig vannuttak (ml) fra hver av de 20 kolonnene ved de 10 første prøvetakingene.

3.3 Utlekking fra referansejord

Det ble tatt utlekkingsprøver ca en gang i måneden fra mars 2009 til juni 2010. pH ble målt i utvannet fra alle kolonnene etter den første prøveserien og varierte mellom 6,9 og 7,6. Vannet som ble tilført kolonnene hadde en pH på 6,8. Tabell 3.2 viser gjennomsnittlig metallkonsentrasjon i utlekkingsvannet fra referansekolonnene. Utlekkingen av Cu og Pb fra referansekolonnene var moderat. Det er tidligere vist at disse elementene har relativt liten mobilitet i jord (Lin et al., 1995; Strømseng og Ljønes, 2000). Det er kjent at metaller i jord over tid såkalt eldes, det vil si at mobiliteten og ikke minst biotilgjengeligheten til metaller tilført jord vil avta over tid (for eksempel Ma et al., 2006; Donner et al., 2010). Mekanismene for dette er avhengig av jordtype, pH, temperatur og foreslått å være at metallene diffunderer inn i mikroporer i jordmineralene eller i det organiske materialet; metallene kompleksdanner med overflatepartikler; metallene danner utfellingsprodukter med jordmineraler eller organisk materiale (Zhou et al., 2008). Pb fra ammunisjon kan bli omdannet til tungt løselige blymineraler som cerussitt (PbCO_3), hydrocerussitt [$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$], og anglesitt (PbSO_4) (Lin et al., 1995, 1996; Cao et al., 2003; Hettiarachchi and Pierzynski, 2004). Hydrocerussitt er den dominerende. I humusrik jord skjer denne omdannelsen raskere enn i jord med liten andel organisk materiale (Lin et al., 1995). I tillegg vil Pb^{2+} ha høy affinitet og lett adsorberes til organisk materiale og leirmateriale (Hettiarachchi and Pierzynski, 2004). For Cu er kjemien i jord mindre kjent, men man vet at stabiliteten er sterkt pH-avhengig og at mobiliteten øker med synkende pH. Cu kan også danne stabile komplekser med organisk materiale i tillegg til å danne syreløselige karbonater og Fe-Mn-oksider (Kumpiene et al., 2007, 2008). Gjennom elding er det vist at løselig Cu ved $\text{pH} > 5.5$ kan danne utfellingsprodukter som malakitt $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ og kobberhydroksid (CuOH_2) og kobberoksid CuO (Ma et al., 2006; Liu and Zhao 2007; Zhou et al., 2008).

Det mest slående var mobiliseringen av Sb. Konsentrasjonen av Sb var nesten en faktor 1000 høyere enn for de andre metallene. Dette er et forholdstall som er mye høyere enn det vi finner i avrenningsbekker fra skytebaner. Det er vanskelig å spekulere rundt årsakene til den voldsomme Sb-mobiliseringen og hvorfor vi ikke ser et høyere nivå av Sb i sigevann og bekker. Det er tidligere vist, i laboratoriestudier, at Sb i jord forurenset med prosjektiler fra håndvåpen er et element som lett lar seg mobilisere (Strømseng, og Ljønes, 2000, 2002; Spuller et al., 2007; Johnson et al., 2005). Mobiliteten av Sb fra naturlige Sb-kilder synes å være mye mindre (Ettler et al., 2007; Casiot et al., 2007; Gal et al., 2007). I naturen finnes Sb primært bundet til mineraler som cervantitt (Sb_2O_4), valentinitt (Sb_2O_3), livingstonitt ($\text{Hg}[\text{Sb}_2\text{S}_4]_2$), jamesonitt ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$) og kermesitt ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) (Elindal og Friberg, 1986). Det kan derfor tyde på at elementært Sb i blylegeringer mobiliseres lett. Det kan tenkes at når prosjektilfragmenter i jorda befinner seg i et miljø mettet med vann så vil Sb bli løst ut. Arsens (As) har fysisk-kjemiske egenskaper tilfelles med Sb. I en studie av Kumpiene et al (2009) ble det vist at løseligheten av As i vannmettet miljø økte. Vannmettingen førte til mer anaerobe, reduktive forhold og Fe fungerte som et reduksjonsmiddel. Det er grunn til å tro at deler av kolonnene i periode er mettet med vann ettersom den nominelle mengden vann tilført kolonnene var større enn det vi hentet ut. Avdamping fra kolonnene var imidlertid ganske stor og flere kolonner gikk tørre. Det er derfor lite sannsynlig at det har vært anaerobe forhold i kolonnene. I en studie av Johnson et al, (2005) ble det også vist at høy pH ~ 8 kunne øke Sb-mobiliseringen. I vår studie lå pH i utvannet på mellom 7 og 7,5 og kan ha bidratt til økt Sb-mobilisering.

Tabell 3.2 Tabellen viser konsentrasjonen av Cu, Sb og Pb i utlekkingsvannet fra skytebanejord uten tilsetning av jordstabiliseringsmidler. Resultatet er gjennomsnittet av 12-13 separate målinger (\pm SD (median)).

Ref-kolonne	Cu (ug/l)	Sb (ug/l)	Pb (ug/l)
Sessvollmoen	41 \pm 39 (27)	1200 \pm 310 (1100)	87 \pm 120 (29)
Evjemoen	9,2 \pm 5,3 (8,7)	2600 \pm 1800 (1600)	16 \pm 15 (13)
Rena	5,7 \pm 4,5 (4,5)	6600 \pm 2100 (6200)	9,0 \pm 17 (3,6)
Ulven	2,9 \pm 2,1 (2,1)	1200 \pm 400 (1200)	0,5 \pm 0,9 (0,1)

3.4 Renseeffekt av jordforbedringsmidler

Utlekkingen fra kolonnen med jord tilsatt jordforbedringsmidler ble sammenlignet med utlekkingen fra referansekolonnene. Forutsetningen er da at utlekkingen fra kolonner av samme jordtype vil være identisk hvis ingen stabiliseringsmiddel er blandet inn. Jordforbedringsmidler ble blandet inn i skytebanejorda med en sementblander. Skytebanejorda ble først blandet sammen i en traktorblander til en batch. Det var snakk om relativt store volum. Selv om vi tilstrebet å blande jordmassene så homogent som mulig så har man ikke noen garantier mot at forurensingene i jorda fordelte seg ulikt når den ble satt til kolonnene. Fra noen av jordtypene, særlig jorda fra Ulven, var utlekkingen av Cu og Pb relativt liten fra referansekolonnene. Små forandringer i utlekkingen kan derfor gi store prosentvise utslag. Resultatene fra undersøkelsen er derfor presentert både som prosentvis nedgang i utlekking og som absolutte tall.

3.4.1 Kalsiumhydroksoapatitt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)

Hydroksoapatitt (HA) er tidligere vist å stabilisere tungmetaller i jord, særlig bly (e.g. Larsson et al., 2005). Tabell 3.3 viser prosent reduksjon av Cu, Sb og Pb i utlekkingsvannet i forhold til referansekolonnene. Det vi så var at HA reduserte utlekking av Cu og Pb i de fleste jordtypene med unntak av Ulvenjorda. Imidlertid bidro HA til en ytterligere mobilisering av Sb. Med unntak av Ulvenjorda der mengden Sb var uendret, var det ca en dobling og tredobling av Sb-konsentrasjonen i utlekkingsvannet (Tabell 3.3 og 3.4). Det er tidligere vist at fosfertilsetning kan øke mobilisering av Sb (Larson et al., 2005; Spuller et al., 2007; Ettler et al., 2007; Kilgour et al., 2008). Spuller et al (2007) foreslo at dette skyldes anionbytte av det negativt ladete antimonat (SbOH_6^-) som er adsorbent på jordoverflaten med fosfationer (PO_4^{2-}). For å vurdere biotilgjengeligheten av Sb testet Ettler et al (2007) ut forskjellige vandige ekstraksjonsmidler og viste at natriumfosfat var et effektivt middel til å ekstrahere ut Sb. I tillegg kan pH ha betydning for mobiliteten til Sb. Johnson et al., (2005) viste at pH rundt 8 og høyere ville øke mobiliteten til Sb. I vårt forsøk lå pH i utvannet fra kolonnene på mellom 7 og 7.5. I motsetning til Sb, ble både Pb og Cu stabilisert i jorda. Mange studier har vist at hydroksoapatitt og fosfertilsetning stabiliserer Pb. Mekanismene for dette er sannsynligvis i all hovedsak dannelse av tungt løselig pyromorfitter ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ (X = OH⁻, Cl⁻, F⁻) (Hettiarachchi og Pierzynski, 2004). Også Cu er tidligere vist å bli stabilisert med hydroksoapatitt (Larson et al., 2005), men mekanismene for dette er mindre kjent. Cu kan danne stabile komplekser med organisk materiale i tillegg til å

danne syreløselige karbonater samt adsorberes til Fe-Mn-oksider (Kumpiene et al., 2007, 2008). Liu and Zhao (2007) benyttet et jernfosfatprodukt (mineralet vivanitt, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$) for å immobilisere Cu i tre forskjellige jordtyper. De viste at en stor andel var organisk bundet, og bundet til karbonater og Fe-Mn-oksider. Modellberegninger antydte at det blant annet ble felt ut kobberfosfater som $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ og $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. De viste at løseligheten til Cu^{2+} i form av $\text{Cu}(\text{OH})_2$ var sterkt pH-avhengig. Uten tilsetning av vivanitt ved pH 5 og lavere var $\text{Cu}(\text{OH})_2$ fullstendig løselig, men løseligheten avtok fra 100% til 12.7% ved pH 5.5. Ved pH >6 viste de at 99% var felt ut som CuO. Ved tilsetning av vivanitt ble Cu mindre mobilt selv ved lavere pH og det ble i tillegg felt ut kobberfosfater. Til tross for at hydroksoapatitt synes å være effektivt stabiliseringsmiddel for Pb og Cu vil effekten på Sb gjøre middelet lite egnet. I tillegg er det reist spørsmål ved om tilsetning av fosfatprodukter til jorda kan få utilsiktede effekter på eutrofiering.

Tabell 3.3 Tabellen viser prosent nedgang i utlekking av Cu, Sb og Pb fra skytebanejord tilsatt hydroksoapatitt i forhold til referansekolonnie. Resultatet er gjennomsnittet av 12-13 separate målinger (\pm SD (median)).

HA	Cu (% retensjon)	Sb (% retensjon)	Pb (% retensjon)
Sessvollmoen	73 \pm 13 (72)	-113 \pm 54 (-98)	82 \pm 14 (81)
Evjemoen	85 \pm 9,1 (86)	-230 \pm 37 (-220)	95 \pm 7,8 (97)
Rena	69 \pm 9,8 (66)	-107 \pm 33 (-117)	84 \pm 18 (91)
Ulven	64 \pm 16 (65)	-20 \pm 52 (-6,3)	76 \pm 38 (88)

Tabell 3.4 Tabellen viser konsentrasjonen av Cu, Sb og Pb i utlekkingsvannet fra skytebanejord tilsatt hydroksoapatitt. Resultatet er gjennomsnittet av 12-13 separate målinger (\pm SD (median)).

HA	Cu ($\mu\text{g/l}$)	Sb ($\mu\text{g/l}$)	Pb ($\mu\text{g/l}$)
Sessvollmoen	7,4 \pm 4,0 (5,5)	2400 \pm 610 (2400)	14 \pm 230 (1,8)
Evjemoen	2,0 \pm 0,8 (1,5)	3500 \pm 710 (3400)	1,6 \pm 2,1 (0,4)
Rena	1,6 \pm 0,5 (1,4)	13000 \pm 2200 (13000)	0,8 \pm 1,3 (0,4)
Ulven	1,1 \pm 1,1 (0,6)	1300 \pm 280 (1400)	0,1 \pm 0,1 (0,03)

3.4.2 Olivin

Finmalt olivin viste ingen evne til å stabilisere Cu, Sb eller Pb i noen av jordtypene som ble testet ut med unntak for Pb i Renajorda (Tabell 3.5 og 3.6). Tvert i mot fikk man en mobilisering av Sb spesielt, men også av Cu og Pb. Olivin ($\text{Mg, Fe}_2\text{SiO}_4$) er et blandingsmineral mellom (Mg_2SiO_4) og (Fe_2SiO_4) (Prestevik, 1990). Finmalt olivin har vist seg effektivt som filtermedium på Renas skytefelt og det er postulert at tungmetaller går inn i krystallgitteret (Forsvarsbygg, 2009). Ved å finmale olivinen øker man dens spesifikke overflate og eksponering av bindingsplasser i krystallgitteret (Forsvarsbygg, 2009). Det er vanskelig å spekulere rundt årsakene til den

manglende effekten, men det kan skyldes at mineralet er for inert. Ettersom resultatene i dette studiet var så entydige vil ikke vi anbefale å gjøre nærmere detaljerte studier på dette produktet som jordstabiliseringsmiddel, men heller fokusere på andre mer lovende produkter.

Tabell 3.5 Tabellen viser prosent nedgang i utlekking av Cu, Sb og Pb fra skytebanejord tilsatt finmalt olivin i forhold til referansekolonner. Resultatet er gjennomsnittet av 11-13 separate målinger (\pm SD (median)).

Olivin	Cu (% retensjon)	Sb (% retensjon)	Pb (% retensjon)
Sessvollmoen	-140 \pm 150 (-56)	-84 \pm 35 (-80)	31 \pm 54 (50)
Evjemoen	-1200 \pm 1200 (-1000)	-174 \pm 57 (-177)	-3100 \pm 4100 (-3000)
Rena	16 \pm 35 (20)	-106 \pm 31 (-101)	67 \pm 25 (73)
Ulven	3,4 \pm 42 (16)	-12 \pm 25 (-12)	30 \pm 63 (62)

Tabell 3.6 Tabellen viser konsentrasjonen av Cu, Sb og Pb i utlekkingsvannet fra skytebanejord tilsatt finmalt olivin. Resultatet er gjennomsnittet av 12-13 separate målinger (\pm SD (median)).

Olivin	Cu (μ g/l)	Sb (μ g/l)	Pb (μ g/l)
Sessvollmoen	61 \pm 28 (53)	2100 \pm 520 (2200)	43 \pm 66 (21)
Evjemoen	250 \pm 309 (103)	2900 \pm 820 (2700)	1400 \pm 2400 (350)
Rena	3,9 \pm 1,2 (3,6)	13000 \pm 3600 (15000)	1,1 \pm 0,7 (0,8)
Ulven	2,5 \pm 1,3 (1,9)	1300 \pm 360 (1500)	0,2 \pm 0,4 (0,1)

3.4.3 Jernpulver (Fe⁰)

Elementært Fe⁰-pulver viste seg å være effektivt i å stabilisere Sb med jevnt over 90% mindre utlekking enn i referansekolonnene (Tabell 3.7 og 3.8). Ting kan tyde på at jernet også stabiliserer Cu og Pb, men her var resultatene mer sammensatt. I Rena-jorda fikk man en mobilisering av Cu og Pb. I Ulvenjorda hadde man en tilsynelatende mobilisering av Pb. I Ulvenjorda var utlekkingen av Cu og Pb fra referansejorda lave og små forandringer i utlekkingen kan gi store prosentvise utslag. For eksempel var utlekkingen av Pb fra Ulvenjorda 0,1 μ g/l fra referansekolonna, mens i kolonna med jern var utlekkingen 0,3 μ g/l Pb. Man kan da knapt si at tilsetning av jern førte til mobilisering av Pb fra denne jordtypen. Renajorda inneholdt svært mye blyprosjektiler og det kan tenkes, til tross for at vi tilstrebet en mest mulig homogen blanding av jorda, at blyet fordelte seg litt forskjellig mellom kolonnene. Det var imidlertid en gradvis, men signifikant reduksjon av utlekkingen av både Pb (Pearson rank korrelasjon, $r_p = -0.7218$, $p < 0.01$) og Cu ($r_p = -0.6984$, $p < 0.01$) fra Renajorda utover i forsøket hvilket kan tyde på at jernet, over tid, kan forbedre sin immobiliserende effekt. Det er imidlertid tidligere vist at Fe ikke er mest effektivt til å stabilisere kobber (Kumpiene et al., 2006) og at tilstandsformen for Fe har betydning for evne til adsorpsjon (Hartley, et al 2004). Jern vil, i kontakt med vann og oksygen, oksidere til forskjellige jernoksider. Under aerobe forhold vil jernet bli oksidert av oksygen til

dannelse av først toverdig jern og deretter treverdig jern. Under anaerobe forhold vil jernet bli oksidert av vann til dannelse av toverdig jern og hydrogengass. Anaerobe forhold dannes gjerne der jern er benyttet som en permeabel reaktiv barriere for rensing av forurenset grunnvann der tilgangen på oksygen er lav (e.g. Henderson og Demond, 2007). I vårt system var det sannsynligvis primært aerobe forhold og det er grunn til å tro at jernet ble oksidert til jernhydrater ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) og jernoksidhydroksider ($\text{FeO}(\text{OH})$) (e.g. Cundy et al., 2008, Kumpiene et al., 2008). Disse jernoksidene vil innledningsvis være av amorf karakter med stort overflateareal. Over tid vil en større andel av jernoksidene omdannes til krystallinske former som goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) og hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Stipp et al., 2002; Phillips et al., 2003). Det er foreslått noen mekanismer for hvordan Fe stabiliserer Pb og Cu. Fe- og Mn-oksider har adsorpsjonssteder for metallioner der man antar at kationer som Pb og Cu adsorberes til overflaten og i tillegg til at de kan gå inn som en del av krystallstrukturen (Stipp et al., 2002; Hettiarachchi og Pierzynski, 2004; Spuller et al., 2007, Kumpiene et al., 2007, 2008). I et arbeid av McKenzie (1980) hvor binding av metaller til tre Fe-oksider og ni Mn-oksider ble testet, ble det vist at Pb adsorberer sterkest fulgt av Co, Cu, Mn, Ni og Zn. Adsorpsjonen for Pb øker ved økende pH og økende overflateareal på adsorbenten. pH er avgjørende for om ladningsforholdet på sorbentoverflaten i overveiende grad er positivt eller negativt ladet. Det isoelektrisk punkt, det vil si der nettoladningen er lik null, ligger for mange jernhydroksider mellom pH 7 og 10 (Hartley et al., 2004; Wang og Mulligan, 2006). Et negativt ladningsforhold vil øke med økende pH. Dette kan få konsekvenser for bindingskapasiteten til både kationer og anioner. Det er videre foreslått en at oksidasjonen av Fe bidrar til reduksjon av både Pb^{2+} og Cu^{2+} til $\text{Pb}(\text{s})$ og $\text{Cu}(\text{s})$ som felles ut (Ponder et al., 2000 Komnitsas et al., 2007). Årsakene til at Sb holdes tilbake av Fe er sannsynligvis adsorpsjon til jernoksidhydroksid (FeOOH), eller andre jernoksider (Johnson et al., 2005). Det er vist at Sb binder seg sterkest til jernoksidhydroksid (Johnson et al., 2005). Andre forbindelser som er foreslått dannet er sekundære mineraler som $\text{Ca}(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2$ og $\text{Pb}(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2$, samt adsorpsjon til aluminium(III)oksidhydroksider (Johnson et al., 2005; Spuller et al., 2007). Som beskrevet ovenfor viste en studie av Kumpiene et al (2009) at elementært Fe kan redusere mobiliteten til As i jord. Det ble imidlertid vist at andelen treverdig As i forhold til femverdig økte med økende Fe-mengde på grunn av redoksreaksjonen med Fe. Fe vil under anaerobe, reductive forhold fungere som et reduksjonsmiddel og det vil være interessant å gjøre en måling om tilsvarende kan skje med Sb.

Tabell 3.7 Tabellen viser prosent nedgang i utlekking av Cu, Sb og Pb fra skytebanejord tilsatt Fe^0 -pulver i forhold til referansekolonnie. Resultatet er gjennomsnittet av 12-13 separate målinger (\pm SD (median)).

Fe^0	Cu (% retensjon)	Sb (% retensjon)	Pb (% retensjon)
Sessvollmoen	95 \pm 3,6 (96)	98 \pm 1,8 (99)	93 \pm 8,6 (97)
Evjemoen	82 \pm 8,4 (80)	91 \pm 3,7 (92)	87 \pm 9,3 (88)
Rena	-27 \pm 67 (-37)	72 \pm 9,4 (69)	-332 \pm 373 (-142)
Ulven	73 \pm 14 (75)	97 \pm 1,3 (98)	-59 \pm 281 (55)

Tabell 3.8 Tabellen viser konsentrasjonen av Cu, Sb og Pb i utlekkingsvannet fra skytebanejord tilsatt elementært Fe⁰-pulver. Resultatet er gjennomsnittet av 12-13 separate målinger (\pm SD (median)).

Fe ⁰	Cu ($\mu\text{g/l}$)	Sb ($\mu\text{g/l}$)	Pb ($\mu\text{g/l}$)
Sessvollmoen	1,1 \pm 1,2 (0,6)	17 \pm 15 (13)	0,6 \pm 0,6 (0,5)
Evjemoen	2,3 \pm 0,6 (2,3)	96 \pm 33 (92)	2,7 \pm 1,8 (2,8)
Rena	7,2 \pm 7,2 (4,6)	1700 \pm 546 (1700)	24 \pm 28 (18)
Ulven	0,9 \pm 1,1 (0,4)	29 \pm 7,0 (28)	0,2 \pm 0,3 (0,1)

3.4.4 Jernoksid (Merox)

Jernoksidproduktet Merox hadde noe evne til å holde tilbake metallene, men på langt nær så godt som elementært Fe (Tabell 3.9 og 3.10). Merox var noe bedre enn Fe⁰-pulver på Cu og Pb, men ikke så bra til å holde tilbake Sb. Dette produktet var likevel jevnt over bedre enn HA og olivin. Mekanismene for hvordan merox holder tilbake metallene er sannsynligvis tilsvarende som for elementært Fe. Det er vist at Sb binder seg forskjellig til forskjellige jernoksider og at Sb binder seg best til jernhydroksidoksid (FeOOH) (Johnson et al., 2005). Ved valg av jernpreparater bør man derfor vite noe om dets kjemi.

Tabell 3.9 Tabellen viser prosent nedgang i utlekking av Cu, Sb og Pb fra skytebanejord tilsatt Merox jernoksid i forhold til referansekolonne. Resultatet er gjennomsnittet av 12-13 separate målinger (\pm SD (median)).

FeOks	Cu (% retensjon)	Sb (% retensjon)	Pb (% retensjon)
Sessvollmoen	67 \pm 20 (74)	63 \pm 15 (64)	83 \pm 18 (93)
Evjemoen	55 \pm 27 (53)	50 \pm 31 (62)	68 \pm 30 (67)
Rena	63 \pm 13 (67)	26 \pm 16 (19)	72 \pm 19 (71)
Ulven	10 \pm 26 (11)	36 \pm 19 (40)	-33 \pm 129 (29)

Tabell 3.10 Tabellen viser konsentrasjonen av Cu, Sb og Pb i utlekkingsvannet fra skytebanejord tilsatt Merox jernoksid. Resultatet er gjennomsnittet av 12-13 separate målinger (\pm SD (median)).

FeOks	Cu ($\mu\text{g/l}$)	Sb ($\mu\text{g/l}$)	Pb ($\mu\text{g/l}$)
Sessvollmoen	8,0 \pm 5,4 (6,7)	418 \pm 173 (431)	5,3 \pm 153 (8,8)
Evjemoen	11 \pm 6,7 (14)	523 \pm 261 (450)	21 \pm 47 (1,5)
Rena	1,8 \pm 0,6 (1,5)	4700 \pm 1100 (4800)	1,1 \pm 1,0 (0,8)
Ulven	2,4 \pm 1,4 (2,0)	730 \pm 173 (765)	0,2 \pm 0,2 (0,2)

4 Oppsummering og konklusjon

Fire forskjellige jordstabiliseringsmidler ble tilsatt fire forskjellige metallforurensete jordtyper hentet fra skytevoller og satt på kolonner. Kolonnen ble tilført filtrert regnvann for å simulere regn. Vannet som gikk igjennom kolonnen ble samlet opp og analysert for Cu, Sb og Pb. Relativt lave mengder av Cu og Pb ble mobilisert hvilket gir en bekreftelse på at disse metallene er relativt lite mobile i jord. Høye Sb-konsentrasjoner ble målt i vannet, noe som tyder på at Sb er svært mobilt under de aktuelle forholdene. Av jordstabiliseringsmidlene var hydroksyapatitt effektivt i å redusere utlekking av Cu og Pb, men bidro til økt utlekking av Sb. Finmalt olivin viste ingen jordstabiliserende effekt, mens elementært jernpulver effektivt reduserte utlekking av Sb, og gav en redusert utlekking av Cu og Pb i to av jordtypene. Merox, som også er et jernprodukt, reduserte Sb-utlekkingen, men i mindre grad enn elementært Fe. Den sterke mobiliseringen av Sb er vist tidligere, men dette gjenspeiles ikke ute i felt i sigevannsbekker fra skytebaner. Dette kan skyldes at mobilisert antimon fra en skytevoll ganske raskt blir immobilisert, men mekanismene for dette er ukjent. Nedenfor presenteres punktvis noen konklusjoner og forslag til fremtidige studier.

- Hydroksyapatitt og andre fosfatbaserte stabiliseringsmidler kan være effektive i å redusere Cu og Pb-utlekking, men vil kunne mobilisere utlekking av Sb. Det anbefales derfor ikke brukt som stabiliseringsmiddel.
- Hydroksyapatitt og fosfertilsetning kan bidra til gjødseffekter
- Jernprodukter kan være effektive i å redusere utlekking av Sb og det anbefales å teste ut storskala innblanding av elementært jernpulver.
 - Elementært Fe-pulver bør foretrekkes framfor Merox jernoksid ettersom dette produktet var mindre effektivt.
- Det bør gjøres analyser av Sb-spesier for å se om Fe kan fremme økt andel av treverdige Sb i jordvæsken.
- Finmalt olivin viste seg lite effektivt i dette studiet. Ettersom det finnes andre kostnadseffektive og mer lovende produkter anbefales det ikke å gjøre videre tester av dette produktet i storskala.
- Det bør gjøres forsøk som gir en pekepinn på effekten av stålammunisjon på utlekking av metaller.
- Ettersom en stor andel Cu og til dels også Pb er bundet til organisk materiale bør man også vurdere om tilsetningen av jordforbedringsmiddel kan bidra til øke mobilisering av metallbundet organisk materiale.

5 Referanser

- Cao XD, Ma LQ, Chen M, Hardison DW, Harris WG (2003). Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. *J. Environ. Qual.* 32, 526-534
- Casiot C, Ujevic M, Munoz M, Seidel JL, Elbaz-Poulichet F (2007). Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France) *Appl. Geochem.* 22, 788-798
- Christiansen M, Reistad T, Ringnes H, Longva KS (2006). Forsvarets miljøregnskap for 2005. FFI-rapport 2006/01808, ISBN: 82-464-1007-5
- Christiansen M, Reistad T, Isdahl Torgeir, Longva KS (2007). Forsvarets miljøregnskap for 2006. FFI-rapport 2007/01349, ISBN: 978-82-464-1162-0
- Cornelis G, Johnson CA, van Gerven T and Vandecasteele C (2008). Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Appl. Geochem.* 23, 955-976.
- Cundy AB, Hopkinson L, Whitby RL. (2008). Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. *Sci Total Environ.* 400, 42-51.
- Donner E, Broos K, Heemsbergen D, Warne MS, McLaughlin MJ, Hodson ME, Nortcliff S (2010). Biological and chemical assessments of zinc ageing in field soils. *Environ Pollut.* 158, 339-345.
- Elindal CG, Friberg L (1986). Antimony In: Handbook on the toxicology of metals 2nd edition (Eds Elindal CG, Friberg L, Vouk V), Elsevier Science Publishers, BV.
- Ettler V, Mihaljevic M, Sebek O, Nechutný Z (2007). Antimony availability in highly polluted soils and sediments - a comparison of single extractions. *Chemosphere.* 68, 455-463.
- Filella M, Belzile N, and Chen YW, Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry, *Earth-Sci. Rev.*, 2002b, 59, 265-285.
- Forsvarsbygg (2009). Forsøk med Bluegard olivingranulat som rensemedium for tungmetallholdig avrenning fra Tverrfjellet gruver. Rapport Forsvarsbygg Utvikling, Rena 2009.
- Forsvarsdepartementet (2002): Handlingsplan, Forsvarets miljøvernarbeid, ISBN 82-7924-040-3, 30 s.
- Gal J, Hursthouse AS, Cuthbert SJ (2006). Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils *Environ. Chem. Let.* 3, 149-153.
- Hartley W, Edwards R, Lepp NW (2004). Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environ Pollut.* 131, 495-504.
- Henderson AD, Demond AH (2007). Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: A critical review. *Environ. Eng. Sci.* 24, 401-423.
- Hettiarachchi GM, Pierzynski GM (2004). Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: A review. *Environ. Prog.* 23, 78-93
- Johnson CA, Moench H, Wersin P, Kugler P and Wenger C (2005). Solubility of Antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *J. Environ. Qual.* 34, 248-254.
- Kilgour DW, Moseley RB, Barnett MO, Savage KS, Jardine PM (2008). Potential negative consequences of adding phosphorus-based fertilizers to immobilize lead in soil. *J Environ Qual.* 37, 1733-1740.

- Komnitsas K, Bartzas G, Fytas K, Paspaliaris I. (2007). Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions. *Miner. Eng.* 20, 1200-1209.
- Kumpiene J, Ore S, Renella G, Mench M, Lagerkvist A, Maurice C. (2006). Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environ Pollut.* 144, 62-69.
- Kumpiene J, Ore S, Lagerkvist A, Maurice C. (2007). Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. *Environ Pollut.* 145, 365-373.
- Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review. *Waste Manag.* 28, 215-225
- Kumpiene J, Ragnvaldsson D, Lövgren L, Tesfalidet S, Gustavsson B, Lättström A, Leffler P, Maurice C. (2009). Impact of water saturation level on arsenic and metal mobility in the Fe-amended soil. *Chemosphere*, 74, 206-215.
- Larson SL, Tardy B, Rainwater K, Tingle JS (2005). Rainfall lysimeter evaluation of leachability and surface transport of heavy metals from six soils with and without phosphate amendment. ERDC TR-03-20. U.S. Army Engineer and Development Center, Vicksburg, MS.
- Lin Z, Comet B, Qvarfort U, Herbert R. (1995). The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden. *Environ Pollut.* 89, 303-309.
- Lin ZX (1996). Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Orebro county, Sweden. *Environ. Geol.* 27, 370-375.
- Liu R, Zhao D (2007). In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Chemosphere.* 68, 1867-1876.
- Lydersen E, Lofgren S, Arnesen RT (2002). Metals in Scandinavian surface waters: Effects of acidification, liming, and potential reacidification. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 32, 73-295.
- Ma YB, Lombi E, Oliver IW, Nolan AL, McLaughlin MJ (2006). Long-term ageing of copper in soil. *Env. Sci. Technol.* 40, 6310-6317.
- Mariussen E, Ljønes M, Strømseng AE (2010). Testing av filtermedier for rensing av tungmetaller i avrenningsvann fra skytebaner - feltforsøk ved Steinsjøen skytefelt. FFI-rapport 2010/00470.
- McKenzie RM (1980). Adsorption of lead and other heavy-metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil. Res.* 18, 61-73.
- Phillips DH, Watson DB, Roh Y, Gu B (2003). Mineralogical characteristics and transformations during long-term operation of a zerovalent iron reactive barrier. *J. Environ. Qual.* 32, 2033-2045.
- Ponder SM, Darab JG, Mallouk TE (2000). Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2564-2569.
- Prestvik T (1990). Mineralogi. En innføring i krystallografi og mineralogi. Institutt for geologi og bergteknikk, NTH.
- Reistad T, Ringnes H, Myhre O, Longva KS (2008). Forsvarssektorens miljøregnskap for 2007. FFI-rapport 2008/00860, ISBN: 978-82-464-1392-1

- Ringnes H, Myhre O, Reistad T, Longva KS (2009) Forsvarssektorens miljøregnskap for 2008. FFI-rapport 2009/00847, ISBN: 978-82-464-1591-8
- Spuller C, Weigand H, Marb C. (2007). Trace metal stabilisation in a shooting range soil: mobility and phytotoxicity. *J Hazard Mater.* 141, 378-387.
- Stipp SLS, Hansen M, Kristensen R, Hochella MF, Bennedsen L, Dideriksen K, Balic-Zunic T, Leonard D, Mathieu HJ (2002). Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment. *Chem. Geol.* 190, 321-337.
- Strømseng AE, Ljønes M (2000). Vertikal transport av tungmetaller i sandjord - mobilitet, transport og fordeling av bly, kobber, antimon og sink i jordsmonn tilknyttet en 30 m utendørs skytebane på Sessvollmoen FFI-rapport 2000/06191, ISBN: 82-464-0480-6
- Strømseng AE, Ljønes M (2002). Miljømessige vurderinger av blyfri ammunisjon - utvaskingsforsøk med forurenset jord. FFI-rapport 2002/00818, ISBN: 82-464-0619-1
- Strømseng AE, Ljønes M, Bakka L, Longva KS (2007). Filtermedier for rensing av tungmetaller i avrenningsvann fra skytebaner - feltforsøk ved Steinsjøen skytefelt. FFI/Rapport 2007/01321. ISBN: 978-82-464-1325-9
- Tardy BA, Bricka M, Larson SL (2003). Chemical stabilization of lead in small arms firing range soils. ERDC/EL TR-03-20. U.S. Army Engineer and Development Center, Vicksburg, MS
- Wang SL, Mulligan CN (2006). Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *J. Haz. Mat.* 138 459-470
- Zhou SW, Xu MG, Ma YB, Chen SB, Wei DP (2008). Aging mechanism of copper added to bentonite. *Geoderma*, 147, 86-92