

Testing av halvbrent dolomittmjøl til innsjøkalking med særleg vekt på alumini-ums- og jernkjemi

Av Karl-Jan Erstad*, Hans-Christian Teien**, Frode Kroglund***
Jarle Håvardstun****, Lene Sørliie** og Brit Salbu*****

- * Forskar/rådgivar Rådgivande Agronomar AS
- ** Stipendiatar Inst. for kjemi og bioteknologi, NLH
- *** Forskar NIVA-Sørlandsavd.
- **** Forskingsassistent NIVA-Sørlandsavd.
- ***** Professor Inst. for kjemi og bioteknologi, NLH

Innlegg på Svensk-Norsk Kalkingsseminar i Stavanger 2001

Samandrag

Halvbrent dolomittmjøl, samansett av kalsium/magnesium-karbonat og ein -oksiddel, er undersøkt for effektar på vasskjemi og fiskefysiologi ved pH>9. Eksperimenta omfatta eit karforsøk og båtkalking av innsjøen Rauberen i Siljan, og varte i nesten to døgn.

Tilførsel av halvbrent dolomittmjøl ga jamn auke i Ca og Mg i vatn ved aukande dosar inntil 100 mg/l, og samtidig gjekk konsentrasjonen av lågmolekylært DOC ned. Når pH steig over 9 (ved 30 mg/l), kunne anionereaktivt Al stige til over 100 µg/l i karforsøket. Kalkinga påverka Fe i svært liten grad, men det vart målt ein døgnvariasjon, med stigande oppløysing nattetid ved lågare temperaturar og auka CO₂-innhald i vatnet.

Resultat frå innsjøen stemte godt overeins med både kjemiske og fysiologiske data frå karforsøket. Ingen fiskedød vart påvist ved innsjøkalkinga, og i karforsøket først ved tilførsler over 100 mg/l kalk. Hematokritt- og glukosenivå auka litt hos fisken, men Al_{an} førte ikkje til klogging på gjellene.

Innleiing

Vassdragskalkmarknaden i Noreg – og for den del også i Sverige – har vore dominert av reint karbonatiske avsyringsmiddel, i hovudsak kalsiumkarbonat (kalkstein, kritt, korallkalk og skjellsand) og noko kalsium/magnesiumkarbonat (dolomitt, korallsand). Dei seinare åra er det sett i gong forsøk med bruk av silikat-lut for avgifting av vassdrag. Hydroksidgivande middel har elles ikkje vore vurdert sidan svenskane på byrjinga av 1980-talet prøvd

ut injisering av natriumhydroksid i botnsediment (ContrAcid-metoden).

Ved auka produksjon av halvbrent dolomittmjøl som sekundærprodukt ved Hydro Magnesium Porsgrunn, kombinert med ein svak, men jamn nedgang i landbrukskalkinga over fleire år, har ønsket om å nytte dette konsentrerte kalkingsmidlet også til vassdragskalking meldt seg. Utifrå omsyn til arbeidsmiljø, tryggleik under spreiling og fare for sterk alkalin reaksjon ved høge konsestrasjonar av oksid/hydroksid lokalt i vatn vart det vurdert som uaktuelt til bruk ved helikopterkalking eller til dosering i rennande vatn. Det var ved båtkalking av innsjøar ein har sett eit bruksområde, men verknadene på vasskjemi og fisk måtte dokumenterast.

Halvbrent dolomittmjøl er samansett av 98 % dolomitt og 2 prosent andre stoff, i hovudsak silikatrestar. I dolomittdelen utgjer karbonata (magnesium og kalsium) 70-90% og oksid (kalsium- og magnesiumoksid) 10-30%.

Vasskjemi i alkalint område

Ei lang rekke forskingsarbeid dei siste 25 åra har vist at Al i sure vatn er giftig for fisk. Stabilt surt vatn synest å vere mest giftig ved pH 5,0-5,5.

Ved bruk av halvbrent dolomittmjøl til kalking av sure vasskvalitetar vil det ei kort tid etter kalking oppstå ein svært høg pH i vatnet (pH >9) p.g.a. hydroksiddanning. Hindar (1990) rapporterte frå kalking av to tjern i Aust-Agder med dette produkten, og konkluderte at overdosering

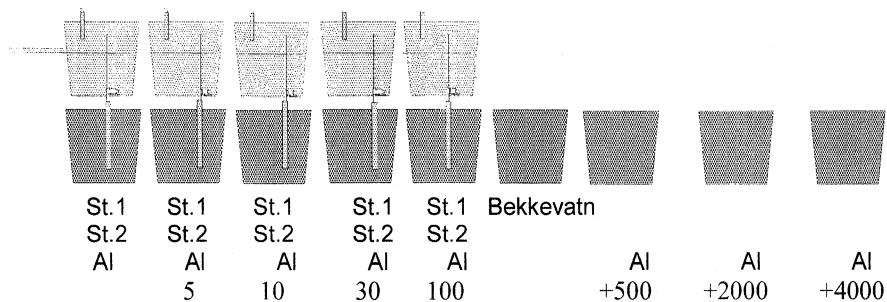
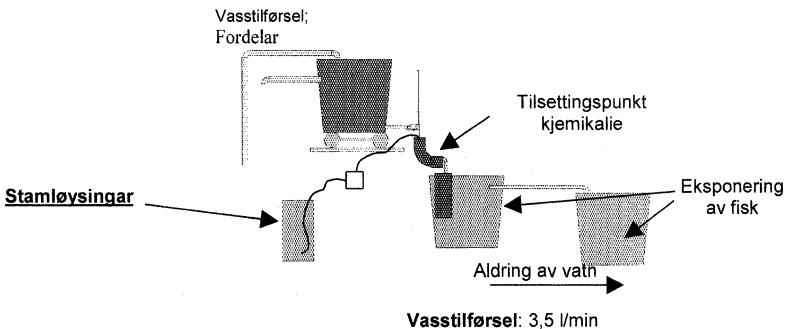
til innsjøar med svært kort opphaldstid ikkje var eigna, fordi pH steig til over 10. Derimot var det muleg at moderate dosar på 5-10 mg/l var akseptabelt, og då var også utnyttingsgraden truleg opp mot 100%.

Generelt aukar oppløysinga av negativt ladd aluminium ved aukande pH over 7. I stabile vasskvalitetar på dette pH-nivået vil Al derfor kunne ligge føre som aluminat, negativt ladd aluminium som er vist å vere giftig for fisk (Freeman & Everhart 1971, Burrows 1977, Skogheim et al. 1986, 1987). Det var likevel usikkert om transformasjonsfarta er rask nok til at Al kan opptre som aluminat den korte tida pH er høg etter kalking. Også ved bruk av tradisjonell kalk til vassdragskalking vil pH også vere høg rett etter kalking (Garrels & Christ 1965). Overdosering av kalk har vore undersøkt berre i nokre få studie (Skogheim et al. 1986, 1987), men røynsler gjennom 20 år viser at ein til no ikkje har funne vasskjemiske forhold som har vore kritiske for fisken. Ved varig høge pH-verdiar (pH >9) vil hydroksidtilstanden i seg sjølv vere uakseptabel for fisken (Rosseland 1956), men så høge pH-verdiar vil berre finnast i kort tid etter kalking og derfor truleg ikkje føre til merkbart negative effektar.

Karforsøk i felt

Det vart utført eit kontrollert karforsøk for med visse å påvise effektar grunna høg pH, med eit oppsett som vist i fig. 1.

Forsøksoppsett



Karnemning

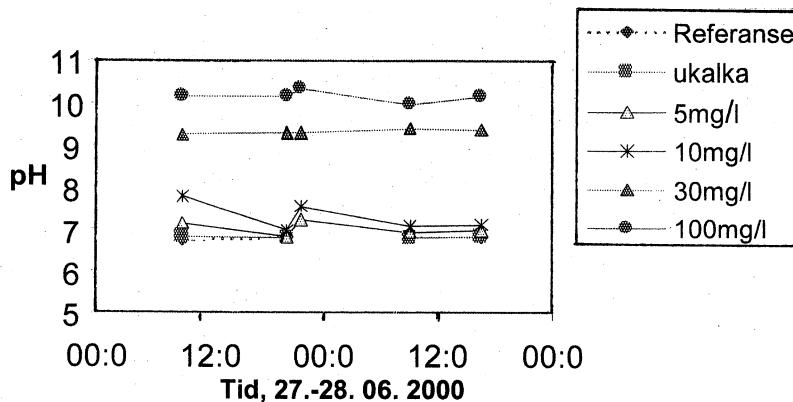
Ref:	Bekkevatn
Ukalket:	Bekkevatn + AI
5 mg/l:	Bekkevatn + AI + 5 mg/l halvbrent dolomitt
10 mg/l:	Bekkevatn + AI + 10 mg/l halvbrent dolomitt
30 mg/l:	Bekkevatn + AI + 30 mg/l halvbrent dolomitt
100 mg/l:	Bekkevatn + AI + 100 mg/l halvbrent dolomitt
500 mg/l:	Bekkevatn + AI + 500 mg/l halvbrent dolomitt
2000 mg/l:	Bekkevatn + AI + 2000 mg/l halvbrent dolomitt
4000 mg/l:	Bekkevatn + AI + 4000 mg/l halvbrent dolomitt

Figur 1. Prinsippskisse over forsøksoppsettet med kar over bekk i felt.

I forsøket vart fisken eksponert i råvatn (pH 6,8, TOC=7 mg/l) frå bekk ved Nerli, litt aust for Rauberen. For å sikre at vatnet inneholdt nok aluminium vart dette tilsett frå ei sur stamløysing ($\text{AlCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$) i 20 l vann justert til pH 3). Ved denne pH-verdien ville all aluminium ligge føre som Al^{3+} , og gi ein nominell auke på 40 µg/l totalt Al i bekkevatnet. Til dette Al-justerte bekkevatnet vart det dosert ulike mengder halvbrent dolomittmjøl. Bekkevatn utan Al-tilsetning vart nytta som kontroll på råvatnet, bekkevatn med berre Al-tilsetning som kontroll på effektar av Al-tilførselen åleine. Vatnet eldast med ein halv time frå St. 1 til St. 2, og i den perioden kunne ein rekne med endringar i tilstandsformer spesielt for aluminium.

Fisken vart eksponert i nesten 2 døgn, i 90 l svarte kar med 60 l vassvolum. P.g.a. praktiske forhold vart fisk i vasskvalitetar tilsett inntil 100 mg/l halvbrent dolomittmjøl eksponert i kontinuerleg gjennomstrøymande vann, mens fisk testa ved høgare dosar enn dette vart eksponert i stilleståande vatn.

Variasjonen i pH i dei ulike rennene utifrå kara som funksjon av tid er vist i figur 2. I kar tilsett meir enn 100 mg halvbrent dolomittmjøl/l, høvesvis 500, 2000 og 4000 mg/l, vart det målt pH-verdiar på respektive 11,6, 11,9 og 12,2. Det var generelt liten variasjon i pH-verdiane i dei ulike kara under forsøket, og leiingsevna var også stabil, som igjen indikerer at doseringssystemet var stabilt.

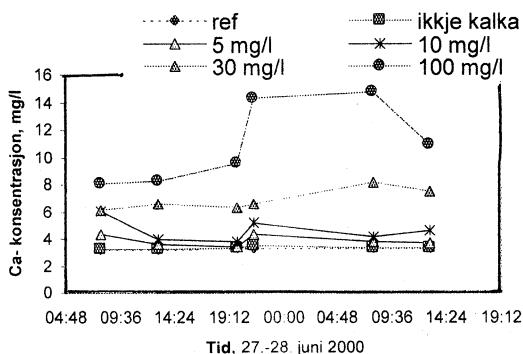


Figur 2. Variasjon i pH i dei ulike vasskvalitetane i karforsøk med gjennomstrøymande natn.

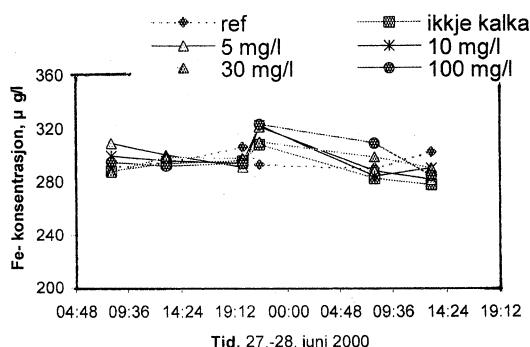
Figur 3A viser nær samanheng mellom auke i Ca i vatnet og aukande dosar halvbrent dolomittmjøl. Det var likeså ein lineær samanheng mellom auken i høvesvis kalsium og magnesium. Ein reduksjon i temperaturen (frå 11,6 til 9,1 °C) og auke i

CO_2 -innhald nattetid ga litt betre kalkoppløsing enn det var på ein varm sommardag med innstråling. Ein liknande døgnvariasjon kunne også observerast for Fe, spesielt ved høgste dosar av halvbrent dolomittmjøl (figur 3B).

A



B



Figur 3. Konsentrasjonen av Ca (A) og Fe (B) målt i dei ulike vasskvalitetane i kara gjennom forsøksperioden.

Ein reduksjon av LMM (lågmolekylær) Fe var også i samsvar med observert reduksjon i konsentrasjonar av LMM DOC. Auken i HMM Fe-tilstandsformer ved pH-stigning skulda dannaing av Fe-hydroksid og -oksid, følgd av flokkulering til store kompleks.

Konsentrasjonen av aluminium auka med $42 \pm 2 \mu\text{g/l}$ i forhold til referansevatnet. For øvrig var utviklinga med overordna effektar som vist i tabell 1 det mest sentrale for å forstå prosessane for Al-transformasjoner ved sterkt stigande pH.

	Total	Alc	Ala	partikulær	<0,45µm					
					Total	Alc	Ala	Al _{kat}	Al _{an}	Al _{nøy}
Ikkje kalk	0	++	0	+++	---	-	--	----	0	++
5 mg/l	0	+++	0	++++	-----	-	--	----	0	++
10 mg/l	0	++	-	++	---	-	--	----	0	++
30 mg/l	0	-----	++++	0	+	---	++++	-----	++++	++
100 mg/l	0	-----	++++	0	+	---	++++	-----	++++	++

Alc: Kolloidal partikulært Al

Ala: Reaktivt Al

Al_{kat}: Al ved retensjon i kationebyttar

Al_{an}: Al ved retensjon i anionebyttar

Al_{nøy}: Nøytralt reaktivt Al

Tabell 1. Endring av ulike Al-tilstandsformer i forhold til estimert konsentrasjon,

(-) = avtakande konsentrasjon, (+) = aukande konsentrasjon.

Innanfor området for usikker måling:

Inga endring definert dersom 0-5 (g/l (= 0)

Lita endring 5-10 (g/l (= +/-)

Moderat endring 10-20 (g/l (= + +--)

Monaleg endring 20-30 (g/l (= + + + /--)

Stor endring >30 (g/l (= + + + + /----)

Eksponeringane med fisk i karforsøket viste at bekkevatnet ikkje var giftig. Tilsetning av Al åleine til bekkevatnet hadde ikkje verknad på akkumuleringa av Al, men glukosekonsentrasjonane auka frå St. 1 til St. 2. Tilsetning av halvbrent dolomittmjøl 5 mg/l ga ikkje nokon auke i gjelle-Al, men medførte ein viss auke i glukose frå St. 1 til St. 2. Ein vidare auke i kalk-

dose opp til 100 mg/l ga auke for desse stressfaktorane, størst i det aldrande vatnet (St. 2), men det var ingen fiskedød.

Høge dosar med halvbrent dolomittmjøl (500-4000 mg/l) resulterte i akutt fiskedød, sannsynlegvis som direkte følge av høge pH-verdiar (pH 11,6-12,2), altså høge hydroksidkonsentrasjoner med direkte giftverknad på fisk.

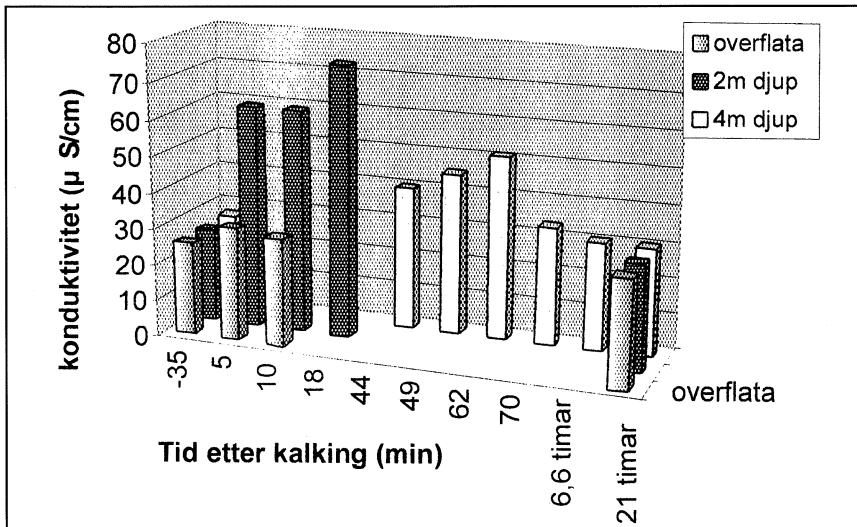
pH	Død (%)	N	Hematokritt %	Glukose mmol	Al μg/g gjelle	Fe μg/g gjelle	Ca mg/g gjelle
Ref. transport	0	6	36,1±6,2	6,5±1,0	43,6±11,1	154,2±85,2	21,9±2,8
Ref. bekk	0	6	37,2±3,8	7,2±2,9	35,8±5,8	173,0±54,7	23,6±1,5
Ikkje kalk St.1	0	6	39,4±1,3	5,9±2,0	36,1±7,4	155,2±35,3	23,3±1,2
Ikkje kalk St.2	6,8	0	40,6±4,0	10,8±3,2	38,5±11,0	170,0±31,6	22,5±1,0
5 mg/l St.1	0	6	36,3±3,5	6,7±2,1	44,8±11,0	277,9±78,1	21,1±1,7
5 mg/l St.2	7,0	0	45,0±2,7	12,9±6,1	45,5±9,8	187,9±44,2	23,7±0,7
10 mg/l St.1	0	6	40,3±1,9	5,3±0,8	267,4±35,4	193,2±33,8	21,9±1,4
10 mg/l St.2	7,2	0	40,2±3,2	8,3±1,3	138,5±28,0	169,6±26,8	24,2±1,6
30 mg/l St.1	0	6	43,8±1,3	9,4±4,5	210,4±73,3	202,5±39,1	22,5±1,9
30 mg/l St.2	9,3	0	50,2±7,2	8,5±2,8	217,3±64,8	176,2±24,5	24,7±1,9
100 mg/l St.1	0	6	34,7±5,2	11,4±0,9	59,3±14,7	270,8±44,6	21,8±1,1
100 mg/l St.2	10,1	0	38,0±6,0	13,8±4,2	51,1±9,7	202,9±37,2	24,6±1,2
Minutt før død							
500 mg/l	11,6	60	21	im	im	im	im
2000 mg/l	11,9	30	21	im	im	im	im
4000 mg/l	12,2	30	21	im	im	im	im

Tabell 2. Akkumulert død (%), blodkjemi (glukose og hematokritt) og gjellealuminium (Al), -jern (Fe) og -kalsium (Ca) målt på aure etter eksponering for ulike vasskvalitetar (ref. og kalknivå 0-100 mg/l halvbrent dolomittmjøl) eller aldre (nivå 1 og 2) i karforsøket. Data gitt med 1 standardavvik. "im" = ikkje målt.

Fullskala forsøk i innsjø

Ved båtkalking i Rauberen følgde vi leiringsevne som eit effektivt mål for

kalkfront og kalkkonsentrasjon, og figur 4 gir oversikt over tid og med djupne i innsjøen.



Figur 4. Variasjon i konduktivitet ved forskjellige djup etter kalkning i Rauberen.

I fullt samsvar med resultat frå karforsøket vart det også her målt ein auke i negativt ladd Al ved pH over 9, og ein reduksjon i positivt ladde Al-tilstandsformer, samtidig med ein nedgang i kolloidale Al-tilstandsformer. Transformasjonstrenden registrert i karforsøket ved doseringar på 30-100 mg/l halvbrent dolomittmjøl vart likeså registrert i Rauberen.

I Rauberen var aure utsett i bur på 0, 1 og 5 m djupne rett ved posisjonen der kalkspreibåten passerte, og det vart også fanga aure og abbor i garn. Fisken i bura viste ingen teikn til redusert vitalitet. Koncentrasjonen av Al på gjellene auka monaleg, til ca. 200 µg Al/g gjelle-TS, men utan direkte klogging vart dette ikkje følgd av død eller spesiell høg auke i glukose.

Konklusjon

Både høge og til dels ekstreme dosar av halvbrent dolomittmjøl vart testa i desse forsøka. Moderate dosar har ikkje gitt openberre skadar på fisk. Akkumuleringa av Al innanfor 48 timer påverka ikkje fisken i nemneverdig grad. Al som vart avsett på gjellene, førte ikkje til kloggingseffektar slik som vert observert ved gjelle-Al i sure vasskvalitetar (pH 5-6).

Båtkalking på innsjø med dose inntil 10 mg/l ser ut til å vere akseptabelt.

NOTE Full rapport er å finne i Erstad et al. (2000).

English summary

Testing half-burnt dolomite dust for lake liming particularly concerning aluminium and iron chemistry
Half-burnt dolomite dust consists of

about 70% carbonates and 30% oxides of calcium and magnesium. Its effects on water chemistry and fish responses were investigated in field experiments, including both a strictly controlled vessel experiment and a full-scale lake liming by a lime spreading boat.

By dosing this liming material pH rapidly exceeded 9 and for shorter periods it could reach 10-11, Ca and Mg levels increased, DOC in water dropped, Fe was less affected, but Al was transformed and negatively charged aluminium (aluminate) was measured to reach slightly above 100 µg/l. When pH increased to a range of 7.2-9.3, the Al concentration on the gills of the fish increased with about 200 µg/g on dry matter basis, and an increase in hematocrit and glucose levels in its blood was observed, but simultaneously the vitality of the fish was not reduced.

Referansar

Burrows, W.D. 1977. Aquatic aluminium: Chemistry, toxicology and environmental prevalence. CRC Crit. Rev. Environ. Control 7, 167-216.

Erstad, K.-J., H.-C. Teien, F. Kroglund, J. Håvardstun, L. Sørli & B. Salbu. 2000. Testing av halvbrent dolomittmjøl til innsjøkalking med særleg vekt på aluminiums- og jernkjemi. Rådgivande Agronomar Rapport 2/2000. 45 s.

Freeman, R.A. & W.H. Everhart. 1971. Toxicity of Aluminum complexes in nature. Trans. Am. Fish. Soc. 4, 644-658.

- Garrels, R.M. & C.L. Christ. 1965. Solutions, minerals and equilibria. Freeman, Cooper & Company, San Francisco, pp. 74-92.
- Hindar, A. 1990. Innsjøkalkning med halvbrent dolomitt. Internt notat 0-89259. NIVA-Sørlandsavdelingen, Grimstad. 24 s.
- Rosseland, L. 1956. Orienterende undersøkelse av vassdragsforurensninger fra halmlutningsanlegg. NIVA-rapport 0-9.
- Skogheim, O.K., Rosseland, B.O., Hoell, E. & F. Krogland. 1986. Base addition to flowing acidic water: Effects on smolts of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). Water, Air, and Soil Pollution 30, 587-592.
- Skogheim, O.K., Rosseland, B.O., Krogland, F. & G. Hagenlund. 1987. Addition of NaOH, limestone slurry and finegrained limestone to acidic lake water and the effects on smolts of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). Water Research 21, 435-443.



Norconsult, tidl. Berdal Strømme, leverer tverrfaglige ingeniør- og konsulenttjenester nasjonalt og internasjonalt og har ca. 800 ansatte hjemme og ute. Vi har betydelig kompetanse i miljø og kommunaltekniske fag og er i dag en ledende aktør med over 85 medarbeidere innenfor fagfeltet.

Norconsult dekker bl.a. følgende fagområder og tjenester:

Vannforsyning og avløp

- Kilder og nedbørfelt
- Hoved- og beredskapsplaner
- Avgiftssystemer
- Prosessvurderinger

Avfall og renosjon

- Avfallsplaner
- Innsamling og transport
- Behandling og deponering
- Sortering og gjenvinning
- Slamhåndtering
- Spesialavfall

Transportsystemer

- Saneringsplaner
- Nettanalyser
- Ledningsanlegg
- Kabelføringsanlegg

Miljø

- Konsekvensutredninger
- Risikoanalyser
- Miljøoppfølgingsprogram
- Miljøsaneringsplaner
- Hydrogeologi
- Forurenset grunn

Norconsult

Vestfjordgaten 4, 1338 Sandvika • Tel 67 57 10 00 • www.norconsult.com

Bodø, Elverum, Hamar, Harstad, Haugesund, Hønefoss, Larvik, Lillehammer, Molde, Narvik, Stathelle, Stavanger, Tromsø, Årdal