

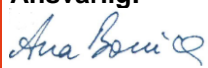
GEOLOGI FOR SAMFUNNET

SIDEN 1858



**NORGES
GEOLOGISKE
UNDERSØKELSE**
· NGU ·



Rapport nr.: 2020.008	ISSN: 0800-3416 (trykt) ISSN: 2387-3515 (online)	Gradering: Åpen	
Tittel: Karakterisering av partikler fra mineral- og bergartsprøver for bruk i studier av betennelsesreaksjoner i celleprøver.			
Forfatter: Erichsen, E., Grytting, V.S, Røhr, T.R., Halle, M.S., Ulvik, A., Pettersen, E., Schönenberger, J. og Van der Lelij, R.		Oppdragsgiver: Folkehelseinstituttet, Statens vegvesen og NGU.	
Fylke:		Kommune:	
Kartblad (M=1:250.000)		Kartbladnr. og -navn (M=1:50.000)	
Forekomstens navn og koordinater:		Sidetall: 50 Kartbilag:	Pris: 175,-
Feltarbeid utført:	Rapportdato: 10. juli 2020	Prosjektnr.: 376500	Ansvarlig: 
Sammendrag: NGU har i prosjektet «Preventive measures to reduce the adverse health impact of traffic-related air pollution (PrevenTAP)» utført analyser for karakterisering av mineral partikler fra et utvalg med mineral- og bergartsprøver. Mineral- og bergartsprøvene induserer varierende grad av betennelsesrespons fra epitelceller og makrofager, målt som frigjøring av pro-inflammatoriske cytokiner. Det at en del dominerende bergartsmineral gir ulik respons i de forskjellige celleforsøkene gjør det vanskelig å fastslå hva som er årsaken til cellereaksjonene ut fra mineralinnholdet til bergartene. Mineralet kvarts og bergarter dominert med kvarts, gir mer klare og entydige resultater som forklarer årsaken til betennelsesreaksjonen. I rapporten påpekes en del faktorer som muligens kan forklare problemet med å forstå bergarters varierende betennelsesreaksjoner ut fra mineralinnhold. Resultater fra tidligere undersøkelser er i tillegg forsøkt sammenholdt med de nye resultatene. Abstract: NGU contribution in the project «Preventive measures to reduce the adverse health impact of traffic-related air pollution (PrevenTAP)» has been mineral particle characterization of mineral and rock samples. Both mineral and rock samples induce inflammatory responses with release for cytokines (signalling mediators) from epithelial cells and macrophages. Some of the dominating rock-forming minerals show various responses in the different cell models. Consequently, it is difficult to the explain the reaction in the cells due to the mineral content in the rocks. The mineral quartz and rocks dominated by quartz, show clearer results that can explain the reason for the inflammation. The report points out some factors that describe the problems to understand the rocks' variously inflammatory responses due to the mineral content. Results from the present study is compared with the results of previous projects.			
Emneord:	Mineraler	Bergarter	
Mineralsk støv	Helseeffekt		

INNHOOLD

1. VALG AV PRØVEMATERIALE	5
2. PREANALYSE	7
2.1 Bergartsprøver	7
2.1 Mineralprøver	8
2.2 Separering av prøvemateriale til mindre enn 10µm	8
3. COULTER ANALYSE	9
4. RESULTATER AV XRF- OG XRD-ANALYSENE	12
4.1 Effekten ved synkemethoden	14
4.2 XRD-analyser av bergartsprøver fra ulike undersøkelser	15
4.3 Kjemisk sammensetning og løselighet til mineraler	16
5. MINERALINNHOOLD I BERGARTSPRØVENE BASERT PÅ TYNNSLIPANALYSE SAMMENHOLDT MED XRD ANALYSENE	19
6. MINERALPARTIKLERS BETENNELSESREAKJON I CELLEPRØVER	22
6.1 Mineralprøver	22
6.2 Bergartsprøver	24
6.3 Bergartsprøvenes betennelsesreaksjon sett i forhold til mineral- sammensetningen	29
7. RESULTATER SAMMENHOLDT MED TIDLIGERE UNDERSØKELSER	32
7.1 Hetlands avhandling	32
7.2 Rapporten – Veidekker: Svevestøv og helse	33
7.3 Sammenligning mellom tidligere analyser og den nye undersøkelsen	35
8. OPPSUMMERING	36
9. REFERANSER	37

VEDLEGG

Vedlegg 1. Teoretisk grunnlag og nøyaktighet til synkemethoden.

Vedlegg 2. Beskrivelse av Coulter analysemetoden.

Vedlegg 3. Beskrivelse av analysemetodene XRF og XRD.

Vedlegg 4. Beskrivelse av slipanalysene.

Vedlegg 5. Resultat av celleforsøkene med inndeling etter respons.

Vedlegg 6. Resultat av celleforsøkene (Grytting, V. et al. "Stone particles differ in their ability to induce cytotoxic and pro-inflammatory responses in cell models of the human airways, foreløpig upubliserte resultater).

FORORD / INNLEDNING

NGUs bidrag i prosjektet «Preventive measures to reduce the adverse health impact of traffic-related air pollution (PrevenTAP, 2017-2021)» har primært vært karakterisering av mineral partikler fra et utvalg med mineral- og bergartsprøver. NGU har også i samråd med Statens vegvesen stått for utvelgelse av prøvemateriale. Folkehelseinstituttet (FHI) er prosjekteier/-leder i prosjektet som er finansiert gjennom Forskningsråd innenfor programområde «BEDRE HELSE». Flere av deltagerne bidrar i tillegg med egenfinansiering.

Resultatene fra denne undersøkelsen er i tillegg forsøkt sammenholdt med resultatene fra tidligere utførte prosjekter innenfor tema helseeffekt ved eksponering av mineralisk svevestøv.

Med unntak av Vegard Sæter Grytting, Folkehelseinstituttet og Arnhild Ulvik, Statens vegvesen-Region midt, er de øvrige forfatterne fra NGU.

1. VALG AV PRØVEMATERIALE.

To kriterier lå til grunn for valg av bergartsmateriale, Statens vegvesens krav til dekketilslag for veger med høy trafikkbelastning samt materiale som har vært benyttet i tidligere undersøkelser (Tabell 1).

Tabell 1. Bergartsprøver som er blitt benyttet i denne og tidligere undersøkelser [Referanse].

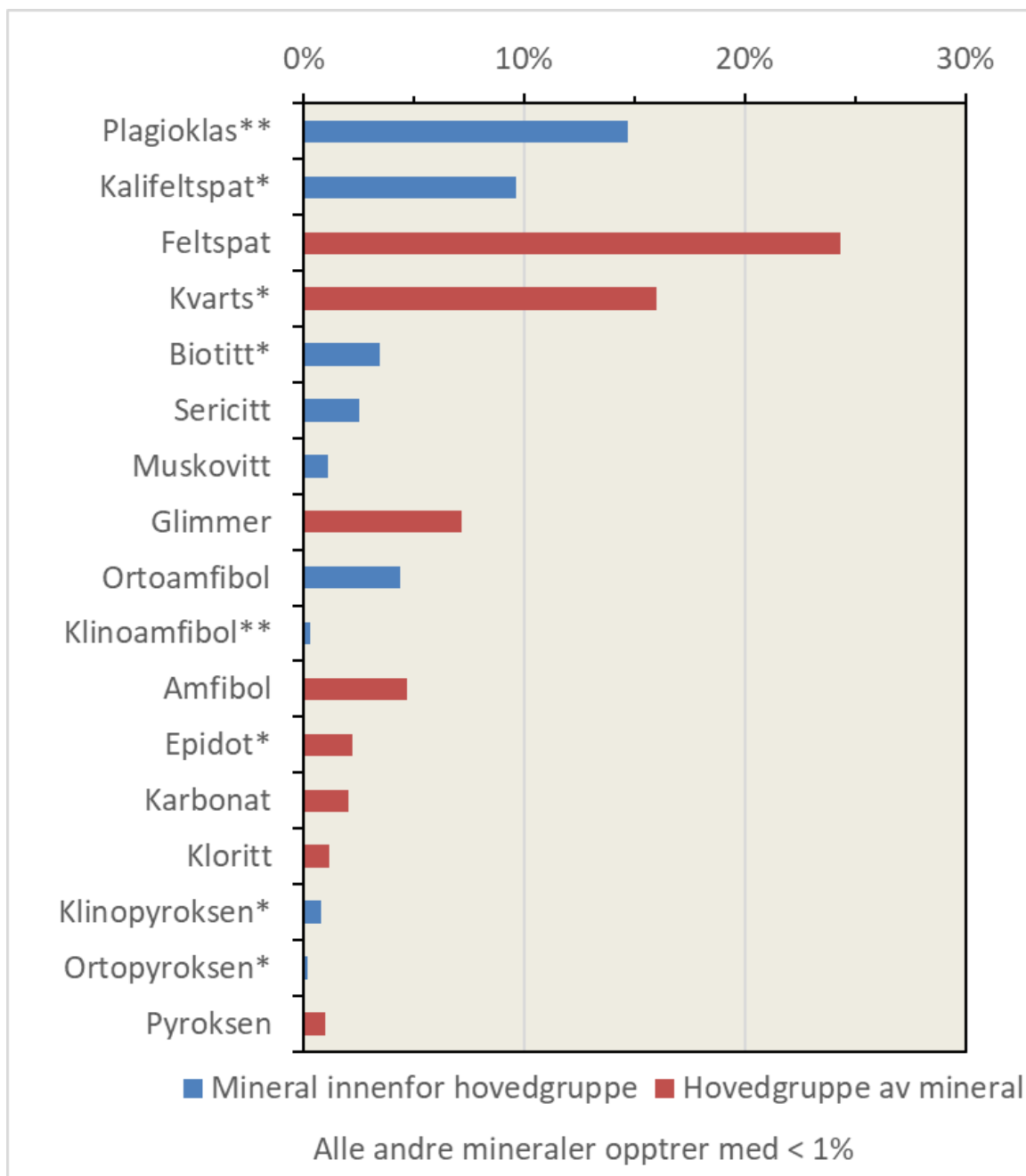
Bergart	PrevenTAP	Hetland [1]	Veidekker: Svevestøv og helse [2]
Kvartsdioritt	X	X	X
Gabbro		X	
Rombeporfy	X		X
Basalt			X
«Kvartsitt»			X
Porfy			X
Basalt-grov/fin		X	X
Hornfels	X		X
Jaspis			X
Dacitt	X		
Anortositt	X		
Kvartsitt	X		

Kvartsitt er fra to forskjellige forekomster.

I og med at bergarter som ofte består av en flere ulike mineralske, vil det alltid være knyttet en viss usikkerhet i å vurdere hvilke av mineralene som kan ha innvirkning for eventuell helseeffekt ved eksponering av mineralsk støv. En må anta at ulike mineraler kan gi forskjellig respons i forhold til betennelsesreaksjoner i cellevev. Det ble derfor i tillegg valgt ut 10 mineralprøver (Tabell 2), som sammen med de 6 bergartsprøvene, inngår i prosjektet. De valgte mineralprøvene er blant noen av de mest vanlige som opptrer i bergarter som benyttes som byggeråstoff i Norge (Figur 1).

Tabell 2. Utvalgte mineral benyttet i prosjektet.

Mineral
Albitt
Kalifeltspat
Anortitt
Biotitt
Epidot
Klinoamfibol (Hornblende)
Klinoamfibol (Aktinolit)
Klinopyroksen (Augitt)
Ortopyroksen
Kvarts



Figur 1 Opptreden av ulike mineraler i 612 pukkprøver. Verdiene er estimater volum % basert på tynnslipsanalyse. * Utvalgte mineraler som inngår i prosjektet (** To varianter av plagioklas; rik på henholdsvis kalsium og natrium. To varianter av klinoamfibol; hornblende og aktinolitt).

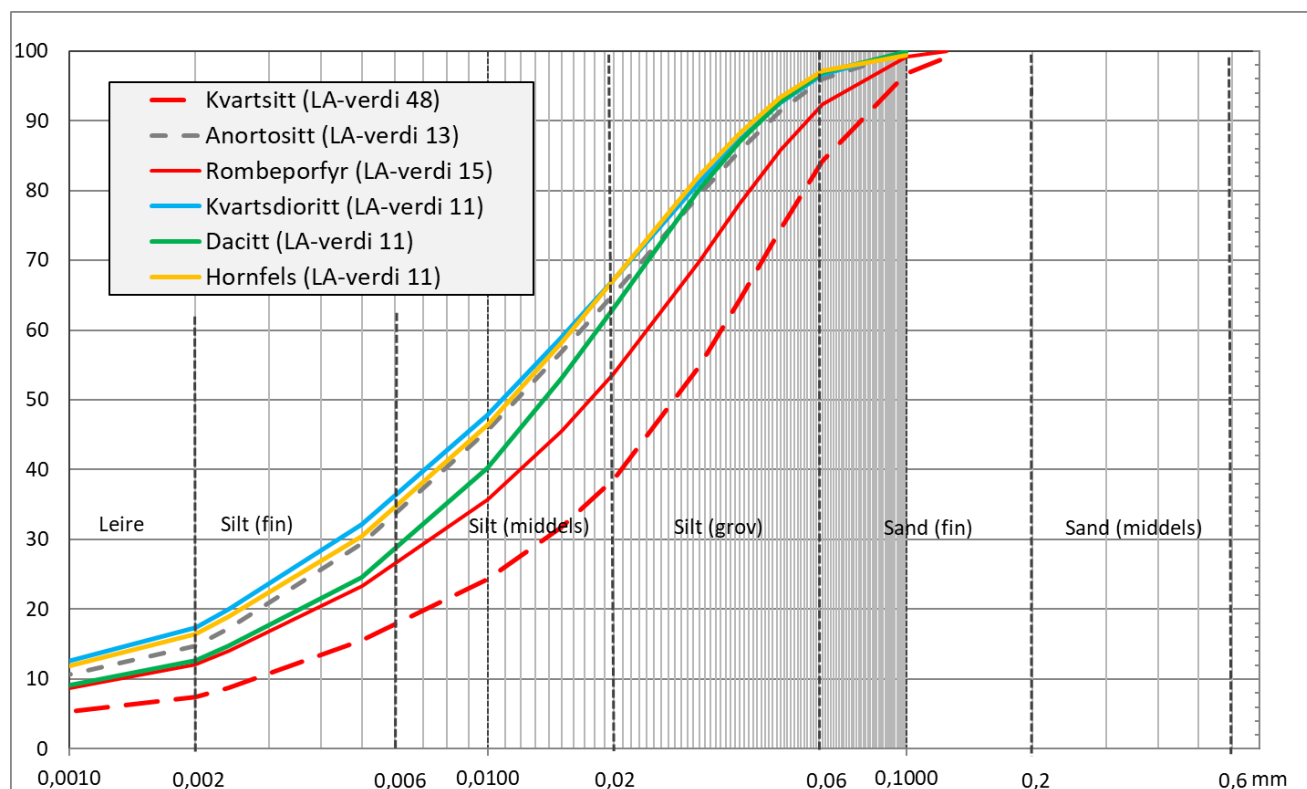
2. PREANALYSE

Bergarts- og mineralprøvene ble både knust, siktet og malt ned med ulike metoder før videre separering for å oppnå en kornstørrelse $< 10\mu\text{m}$.

2.1 Bergartsprøver

Alle 6 bergartsprøvene ble skaffet til veie av Statens vegvesen. Prøvene var tilsendt fra pukkprodusenter og bestod av produksjonsknust materiale i størrelsen 8-16mm, med unntak for prøven med kvartsitt som var innenfor fraksjonen 0-20mm. Statens vegvesen utførte videre nedknusing av materiale med en Los Angeles-maskin med to kjøringer for hver prøve. Det ble siktet ut materiale $< 63\mu\text{m}$ (Figur 2) som ble benyttet for videre separering med synkemetoden (kap. 2.2). Tidligere undersøkelser har vist at støv produsert med Los Angeles-maskin har en kornfordeling som er sammenlignbar med fordelingen for støv produsert ved vegslitasje i tunnel [3].

Som en kontroll på hva knusing i Los Angeles maskin og etterfølgende separasjon med synkemetoden har å si for mineralinnhold, ble det utført totalanalyser av materiale levert fra produsentene. Disse er betegnet «pukk» videre i prosjektet, og var kun gjenstand for nedknusing med kjøftknuser og videre møllemaling, tilsvarende prosedyre som benyttes for XRF- og XRD-analyser som utføres ved NGU.



Figur 2. Utsiktet materiale $< 63\mu\text{m}$ etter nedknusing med Los Angeles-maskin.

2.1 Mineralprøver

Prøvene av epidot, kvarts, amfibol og pyroksen ble kjøpt eller samlet av NGU i form av håndstykker. Disse ble visuelt inspisert, og synlige urenheter ble saget bort ved hjelp av diamantsag. Prøvene ble deretter knust ved bruk av kjeftknuser med knuseplater i lav-krom stål.

Prøvene av feltspat og biotitt ankom som ferdig knust preparat. Feltspat består kjemisk av tre varianter, kalifeltspat (KAlSi_3O_8), albitt ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) og anortitt ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). I naturlig tilstand er det vanlig med en blandet sammensetning mellom kalifeltspat og albitt (alkalifeltspat) og tilsvarende mellom albitt og anortitt (plagioklas). For å kunne få tilgang til mest mulige «rene» feltspatvarianter ble det benyttet et råstoffmateriale som var konsentrert gjennom en oppredningsprosess. For å skille mellom kalifeltspat og albitt ble materialet gjort aerofilt for flotasjon med et aminacetat og hydrogenfluorid. Etter flotasjon ble de behandlet med natronlut for å få mineraloverflatene mest mulig hydrofile. Anortositten ble kun høyintensitets magnetbehandlet for delvis fjerning av bergartens jernholdige silikatminerale.

Siste trinn i nedmalingsprosessen besto av mølling, og for de fleste prøver, inkludert feltspatene, ble dette foretatt i skiveslyngmølle med kammer av agat. Da ren glimmer vil smøre skiveslyngkammeret og gi utilstrekkelig resultat, ble prøven av biotitt derimot møllet i agatkulemølle.

2.2 Separering av prøvemateriale til mindre enn 10µm

For alle 16 prøver er det benyttet en metode der en skiller ut ulike partikkelstørrelser ved en senkemetode. Teoretisk grunnlag og nøyaktighet til metoden er gitt i vedlegg 1.

Metoden utføres ved at de pulveriserte prøvene (bergartsprøver < 63µm og mineralprøvene) ble suspendert i 2 liter glassylinder med høykvalitets destillert vann (15 MΩ resistivitet) med temperatur 20°C og ristet for å få en homogen distribusjon i en 35cm vannsøyle. Etter 55 minutter og 40 sekunder beregnes at alle partikler > 10µm har falt mer enn 30cm. Den øverste delen av den 30cm høye vannsøyle med < 10µm suspensjon ble tatt ut med en hevertslange og samlet i en 5 liter beholder av plast. Denne operasjon ble gjentatt 2 ganger for hver prøve.

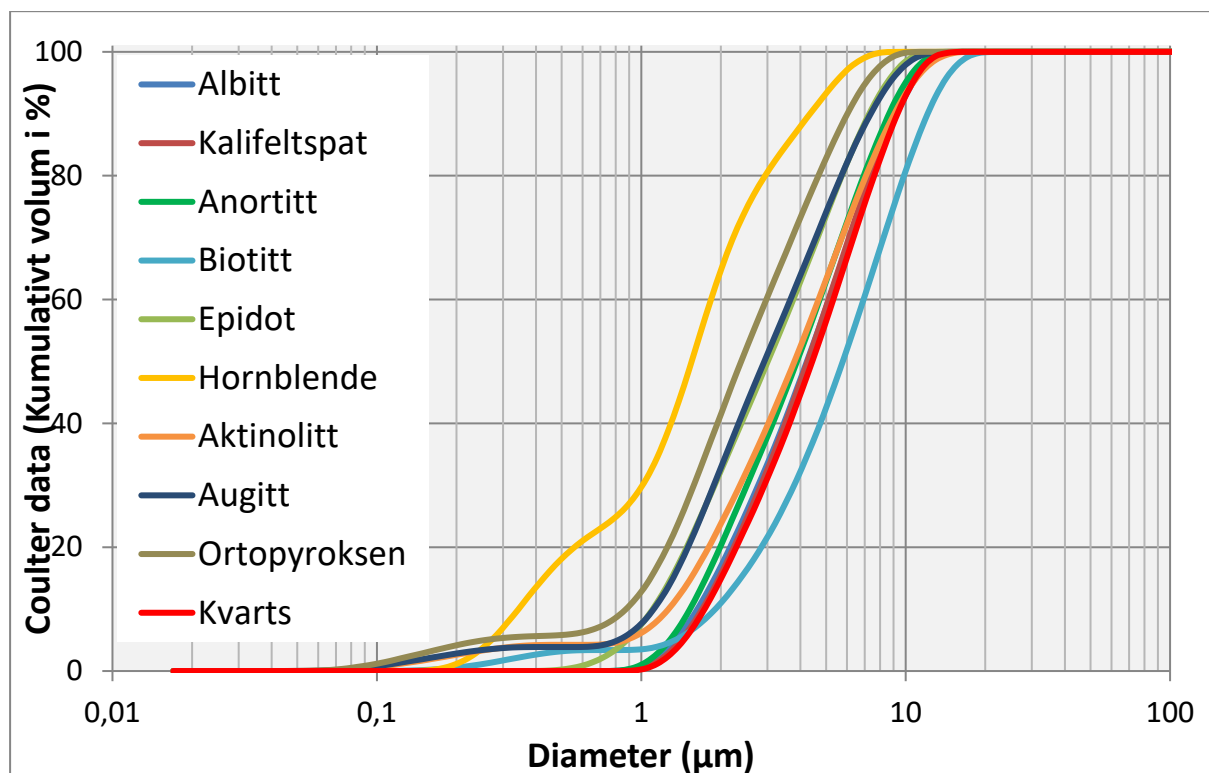
Etterpå ble væske sentrifugert i 1 time på 9500 o/min med en sentrifuge (Beckman Coulter Avanti J26XP) med en rotor (JA10, 500ml flasker) for å fange alle partikler større enn 0,04 µm. Materiale < 10µm ble tørket ved frysetørring.

Det skal bemerkes at metodens nøyaktighet er spesielt påvirket av partiklenes kornform. Glimmer mineral (biotitt, muskovitt, sericitt) har utpregete flate korn som synker saktere enn sfæriske korn i glassylindren. Det betyr at et gitt prøvevolum kan bestå av en god del glimmerpartikler større enn 10µm.

3. COULTER ANALYSE

Kornfordeling til alle prøvene som ble separert til < 10µm ble utført med Coulter analyse. Analysemetoden er mer utførlig beskrevet i vedlegg 2.

Kornfordelingskurver vist henholdsvis kumulativt- og differential volum for mineral- (Figur 3 og 4) og bergartsprøvene (Figur 5 og 6).

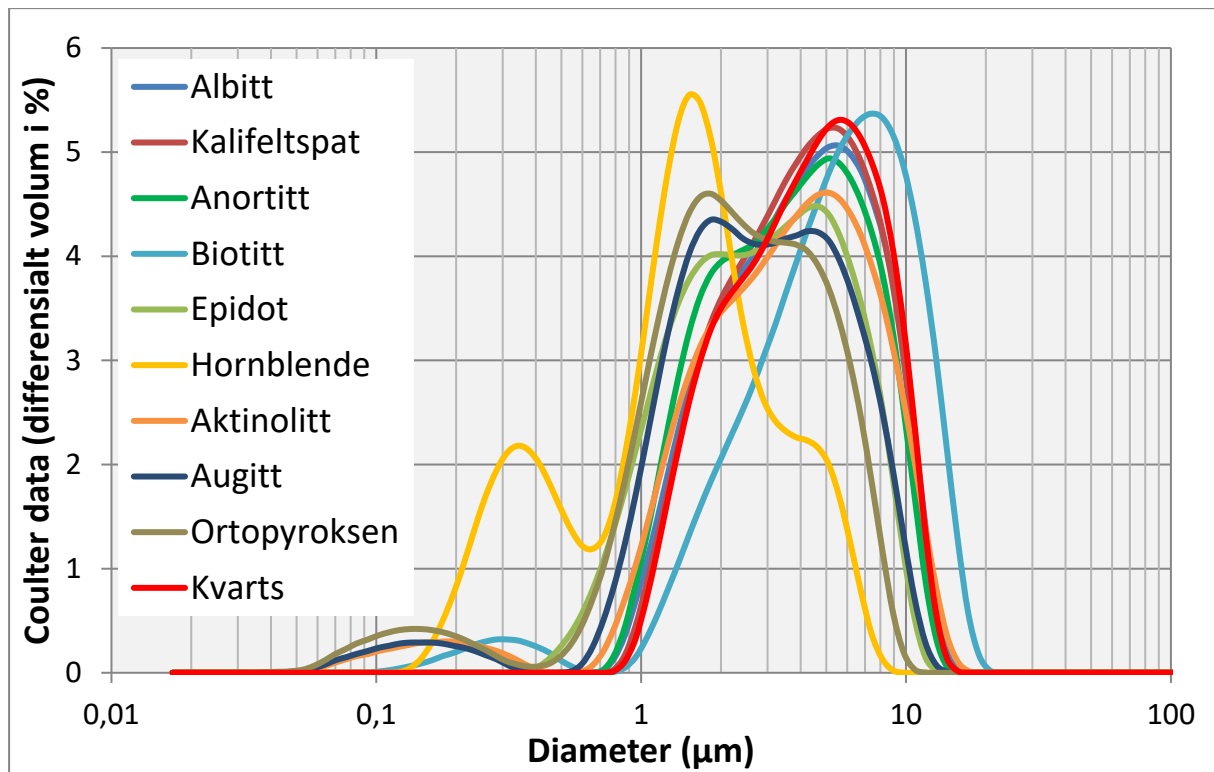


Figur 3. Mineralprøver, kumulativ kornfordeling.

Tabell 3. Fordeling av mineralprøvene (volum%).

Mineral	Diameter(µm) ved 50% kum. gjennomgang	% > 10µm	% 10-2,5µm	% < 2,5µm
Albitt	4,2	7,7	67,9	24,4
Kalifeltspat	4,2	7,0	69,8	23,2
Anortitt	3,9	5,5	66,0	28,5
Biotitt	5,6	20,2	64,3	15,4
Epidot	2,9	1,8	57,5	40,6
Hornblende	1,5	0,002	26,5	73,5
Aktinolit	3,9	7,3	61,7	31,0
Augitt	2,9	2,4	55,9	41,7
Kvarts	4,2	7,8	70,0	22,2
Ortopyrosen	2,4	0,2	49,1	50,7

Prøven med biotitt og hornblende markerer yttergrensene for kornfordelingen for mineralprøvene. Hele 20vol% av biotittprøven har kornstørrelse > 10 μ m (Tabell 3) som er et resultat av effekt ved bruk av synkemetoden for flakmineral (se kap. 2.2 over). Enkelte av mineralene viser stor spredning og inhomogen sammensetning i kornfordelingen, som tydeligst framkommer for hornblende (Figur 4).

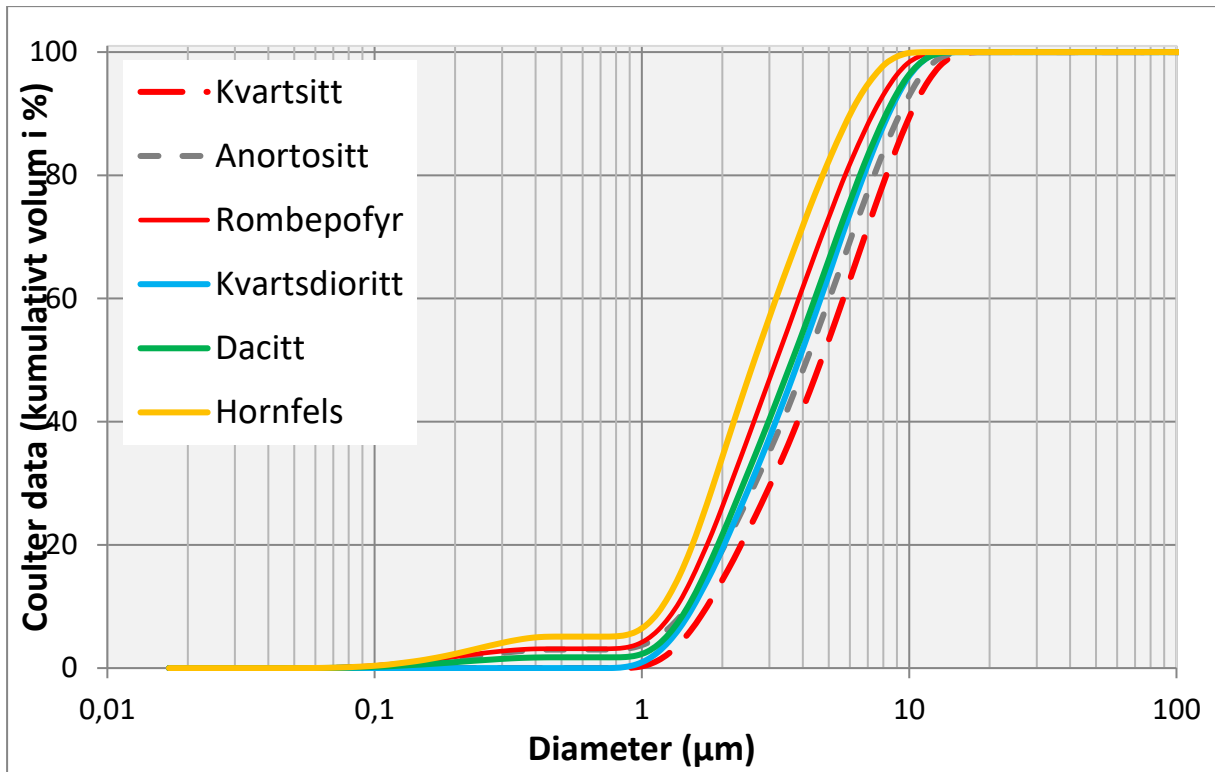


Figur 4. Mineralprøver, differential kornfordeling.

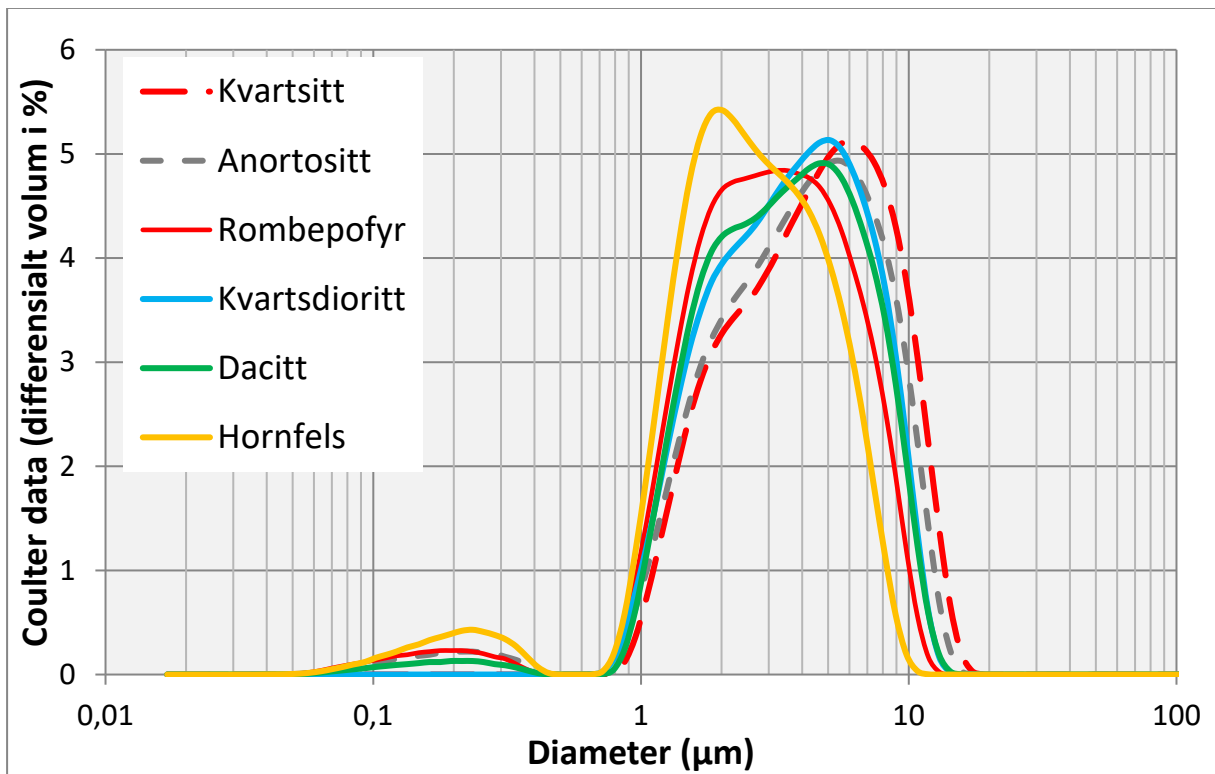
Bergartsprøvene viser jevnere kornfordeling, men med en viss andel med mer finere materiale for prøven med hornfels (Tabell 4).

Tabell 4. Fordeling av bergartsprøvene (volum%).

Bergart	Diameter(μ m) ved 50% kum. gjennomgang	% > 10 μ m	% 10-2,5 μ m	% < 2,5 μ m
Kvartsitt	4,7	11,4	67,5	21,2
Anortositt	4,2	7,7	66,0	26,3
Rombepofyr	3,2	1,9	62,1	35,9
Dacitt	3,5	4,1	65,5	30,4
Kvartsdioritt	3,9	4,4	67,9	27,6
Hornfels	2,7	0,2	54,5	45,3



Figur 5. Bergartsprøver, kumulativ kornfordeling.



Figur 6. Bergartsprøver, differential kornfordeling.

4. RESULTATER AV XRF- OG XRD-ANALYSENE

XRF-analyse (røntgenfluorescens) benyttes for å bestemme prøvematerialets kjemiske innhold, mens XRD-analyse (røntgendiffraksjon) brukes for identifikasjon av mineraler. Nærmere beskrivelse av de to metodene er gitt i vedlegg 3. XRF-analysene ble primært utført som en støtte for sikrere å kunne verifisere tolkningen av mineral sammensetningen basert på XRD-analysene. I tillegg gir XRF-analysen innhold av en del hovedelementer (Tabell 5) og tungmetaller (Tabell 6).

Tabell 5. Hovedelementer omregnet til vekt%.

Element	%Si	%Al	%Fe	%Ti	%Mg	%Ca	%Na	%K	%Mn	%P
Albitt	31,0	10,3	0,1	0,01	-	1,2	5,2	3,3	-	0,01
Kalifeltspat	30,4	9,9	0,1	0,01	-	0,3	1,9	10,2	-	0,01
Anortitt	22,6	17,0	0,2	0,02	0,04	10,4	1,9	0,2	-	0,01
Biotitt	16,0	10,1	17,6	1,52	2,72	0,5	0,2	6,8	0,27	0,26
Epidot	17,5	12,0	9,7	0,06	0,06	16,1	-	0,02	0,15	0,00
Hornblende	21,0	4,8	10,2	0,06	7,32	7,7	1,3	1,1	0,06	0,01
Aktinolitt	26,0	0,3	5,8	0,02	12,00	9,0	0,1	0,03	0,08	0,01
Augitt	26,5	0,5	4,9	0,14	8,16	13,0	0,7	0,1	0,05	0,01
Kvarts	46,0	0,01	0,01	-	0,07	0,0	-	0,01	-	-
Ortopyrokseen	22,9	4,3	12,0	0,44	12,24	2,2	0,3	0,1	0,18	0,01
Kvartsitt-2	40,5	3,7	0,7	0,15	0,17	0,3	0,1	1,3	0,01	0,03
Anortositt	25,4	14,1	0,9	0,12	0,52	3,5	4,6	1,5	0,02	0,02
Rombeporfy	27,4	9,3	2,5	0,62	1,14	1,9	3,5	4,5	0,08	0,10
Dacitt	29,7	9,9	2,3	0,18	0,62	2,8	3,8	1,0	0,06	0,03
Kvartsdioritt	28,0	8,4	4,7	0,45	2,25	2,9	2,4	1,8	0,09	0,05
Hornfels	28,3	8,0	3,4	0,45	1,53	4,4	1,9	3,8	0,07	0,02

- under deteksjonsgrensen

Tabell 6. XRF hovedelementanalyse av tungmetaller (mg/kg).

Prøvemateriale	Bly	Sink	Krom (III)	Nikkel	Kobber
Normverdier	60	200	50 (tot)	60	100
Nedre bestemmelsesgrense	<50	<50	<50	<50	<50
Albitt	-	-	-	-	-
Kalifeltspat	79	-	-	-	-
Anortitt	-	-	-	-	-
Biotitt	-	1290	79	-	-
Epidot	-	-	128	-	-
Hornblende	-	-	-	-	-
Aktinolitt	-	-	-	-	-
Augitt	-	-	-	-	-
Ortopyrokseen	-	139	422	186	-
Kvarts	-	-	-	-	-
Kvartsitt	-	-	-	-	-
Anortositt	-	-	-	-	-
Rombeporfy	-	72	-	-	-
Dacitt	-	75	-	-	-
Kvartsdioritt	-	126	-	-	81
Hornfels	-	99	196	71	-

- under deteksjonsgrensen

Høyere verdi enn Miljødirektoratets helsebaserte normverdien

Resultatene av XRD-analysene er vist i tabell 7. Prøven av grovknust hornfels ble ikke analysert, da den ble vurdert som for heterogen til at XRD-analyser ville gi en nyttig sammenligning mot materialet knust i Los Angeles-maskin.

5 av mineralprøvene er så godt som «rene» med mer enn 90 vekt% (anortitt, biotitt, epidot, aktinolitt og kvarts). De øvrige er mer enn 70 vekt% «rene». Størst variasjon framkommer mellom albitt og kalifeltspat. Dette som følge av blandbarheten mellom kalium-, natrium- og kalsiuminnholdet innenfor feltspatgruppen. Omregnes innholdet til 100 vekt% mellom de tre variantene vil prøven med albitt kunne klassifiseres som anortoklas og kalifeltspat som sanidin (Figur 7). Gitt at sistnevnte har opphav i en pegmatitt er det allikevel trolig snakk om en pertittisk avblanding mellom mikroklin og anortoklas.

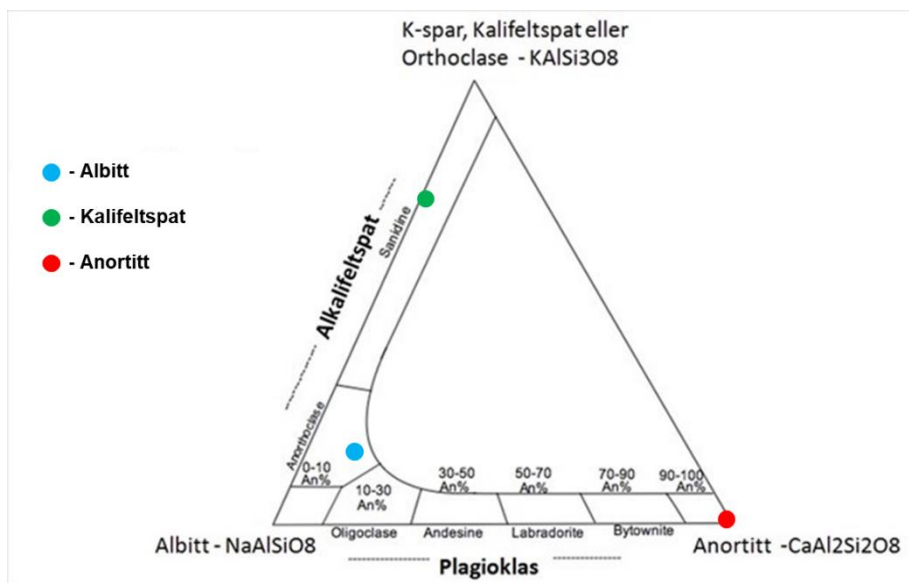
Tabell 7. XRD-analyser av mineral- og bergartsprøver. Mineralkonsentrasjonene er gitt i vekt%.

Prøve	Analysert	Kv	K-fsp	Ab	An	Plag	Bio	Ser	Klo	Epi	Hbl	Act	Aug	Opx	Kal	Tal	Kao	andre	Sum
Albitt	< 10µm	7	15	69	9														100
Kalifeltspat	< 10µm	3	71	26															100
Anortitt	< 10µm	1			99														100
Biotitt	< 10µm						100												100
Epidot	< 10µm									100									100
Hornblende	< 10µm	1		9			9		5		71				5				100
Aktinolitt	< 10µm											95			2	3			100
Augitt	< 10µm	10								14			73		3				100
Ortopyroksten	< 10µm	1			15				9					71	4				100
Kvarts	< 10µm	100																	100
Kvartsitt	< 10µm	87	1			1		9									2		100
Anortositt	< 10µm					61		23	3	13								rt, zrn	100
Rombeporfyrr	< 10µm	4	33			46		2	6		7				2				100
Dacitt	< 10µm	24				50		11	4	9			2						100
Kvartsdioritt	< 10µm	25	12			30		4	15	14								tit ?	100
Hornfels	< 10µm	19	34			33	4		8						2				100
Kvartsitt	pukk	100																	100
Anortositt	pukk					73		13	1	13								rt, zrn	100
Rombeporfyrr	pukk	4	30			50		4	3		6				3				100
Dacitt	pukk	34				42		6	4	12			2						100
Kvartsdioritt	pukk	28	9			36		2	9	16								tit ?	100

Kv-kvarts, K-fsp-kalifeltspat, Ab-albitt, An-anortitt, Plag-plagioklas, Bio-biotitt, Ser-sericitt, Klo-kloritt, Epi-epidot, Hbl-hornblende, Act-aktinolitt, Aug-augitt, Opx-ortopyroksten, Kal-kalsitt, Tal-talk, Kao-kaolinitt, andre (rt-rutil, zrn-zirkon og tit-titanitt). Det som er oppgitt som sericitt er ved XRD-analysen kvantifisert som illitt-muskovitt (lys glimmer). Sericitt er allikevel blitt benyttet basert navnsetting gitt ved tynnslipsanalysen (Kap. 5).

< 10µm - Nedknust materiale med Los Angeles-maskin og separert til < 10µm.

pukk - Grovknust materiale levert fra produsent.



Figur 7. Klassifisering av mineralprøvene med feltspat omregnet til 100 vekt% ut fra kalium-, natrium- og kalsiuminnholdet.

De fleste bergartsprøvene inneholder ut fra XRD-analysene illitt/muskovitt (lys glimmer). Dette er blitt endret til sericitt i tabell 7. Det er umulig å skille mellom muskovitt og sericitt ved XRD-analyse (se vedlegg 3). Navnsettingen er basert på informasjonen fra tynnsliplanalysene (Kap. 5) og en geologisk forståelse av prosessen for dannelse av sericitt som skjer ved omvandling av feltspat.

For fire av bergartsprøven separert til < 10µm er det gitt et anslag over fordelingen av albitt- og anortittinnholdet ut fra registrert innhold med plagioklas ut fra basert på XRD- og XRF-analysene (Tabell 8). Det må ansees som et omtrentlig estimat. Siden det ikke finnes XRF-data på pukkprøvene, er usikkerheten for stor for mer eksakt kvantifisering. Det er allikevel klart at andelen med albitt dominerer i alle prøver. Andelen albitt tilsier at plagioklas kan klassifiseres som oligoklas i alle prøvene.

Tabell 8. Anslag over albitt og anortitt innholdet i plagioklas.

Bergartsprøve	Albitt	Anortitt	Plagioklas
Anortositt	51	10	61
Rombeporfyr	38	8	46
Dacitt	43	7	50
Kvartsdioritt	25	5	30

4.1 Effekten ved synkemethoden


For bergartsprøvene ble det utført XRD-analyser både på grovkunst materiale levert fra produsenter (betegnet «pukk») og materiale benyttet i celleforsøkene (bearbeidet med Los Angeles-maskin og separert til < 10µm). Differansen mellom analysert materiale < 10µm og «pukk» (Tabell 9) viser muligens effekten ved behandling med og uten synkemethoden. Prøvemateriale separert til < 10µm får gjennomgående en høyere andel med mineraler som har lavere spesifikk vekt enn kvarts, dvs. kalifeltspat, og mineraler som har «flakformet» kornform, som sjiktmineralene sericitt og kloritt. Partikkelform og det at kalifeltspat har lav spesifikk vekt, resulterer i at


partiklene sannsynligvis får lavere fallhastighet ved synkemethoden. For disse mineralene medfører dette en «oppkonsentrasjon» i forhold til de øvrige mineralene. Dette medfører til at de får en prosentvis større andel enn det som prøven med «pukk» viser.

Prøven med «pukk» vil sannsynligvis bedre angi potensialet for mineralinnholdet som en kan forvente å få ved innsamling av støv langs vegen. Det separerte prøvemateriale benyttet i celleforsøkene antas dermed å ha et for høyt innhold med «lette» og «flakformete» mineral enn det bergartene reelt vil kunne gi ved bruk som tilslag i vegdekke.

Tabell 9. Differanse i mineralinnhold mellom bergartsprøver preparert med og uten synkemethoden.

Bergarter	Mineraler	Kvarts	K-feltsp.	Plagiokl.	Sericit	Kloritt	Epidot
	Spesifikk vekt	2,65	2,5-2,6	2,6-2,8	2,8-2,9	2,6-3,3	3,2-3,5
Kvartsitt	< 10µm	87	1	1	9		
	"pukk"	100					
	Differanse	-13					
Anortositt	< 10µm			61	23	3	13
	"pukk"			73	13	1	13
	Differanse			-12	10	2	0
Rombeporfyr	< 10µm	4	33	46	2	6	
	"pukk"	4	30	50	4	3	
	Differanse	0	3	-4	-2	3	
Dacitt	< 10µm	24		50	11	4	9
	"pukk"	34		42	6	4	12
	Differanse	-10		8	5	0	-3
Kvartsdioritt	< 10µm	25	12	30	4	15	14
	"pukk"	28	9	36	2	9	16
	Differanse	-3	3	-6	2	6	-2

 - Mineral der "< 10µm" er større enn "pukk"

 - Mineral der "pukk" er større enn "< 10µm"

4.2 XRD-analyser av bergartsprøver fra ulike undersøkelser

Fire av bergartsprøvene i Tabell 1 er fra forekomster som tidligere er blitt benyttet i andre undersøkelser [1 og 2]. For disse vil XRD-analysene kunne vise hvorvidt prøvemateriale benyttet i de ulike studiene er sammenlignbart (Figur 8). Prøvene Sintef < 2,5µm og NGU < 10µm er blitt preparert med synkemethoden, mens prøvene Hetland < 10µm og Sintef < 10µm ble nedknust med Los Angeles-maskin og våtsiktet gjennom et 10µm nylonsikt før XRD-analysering.

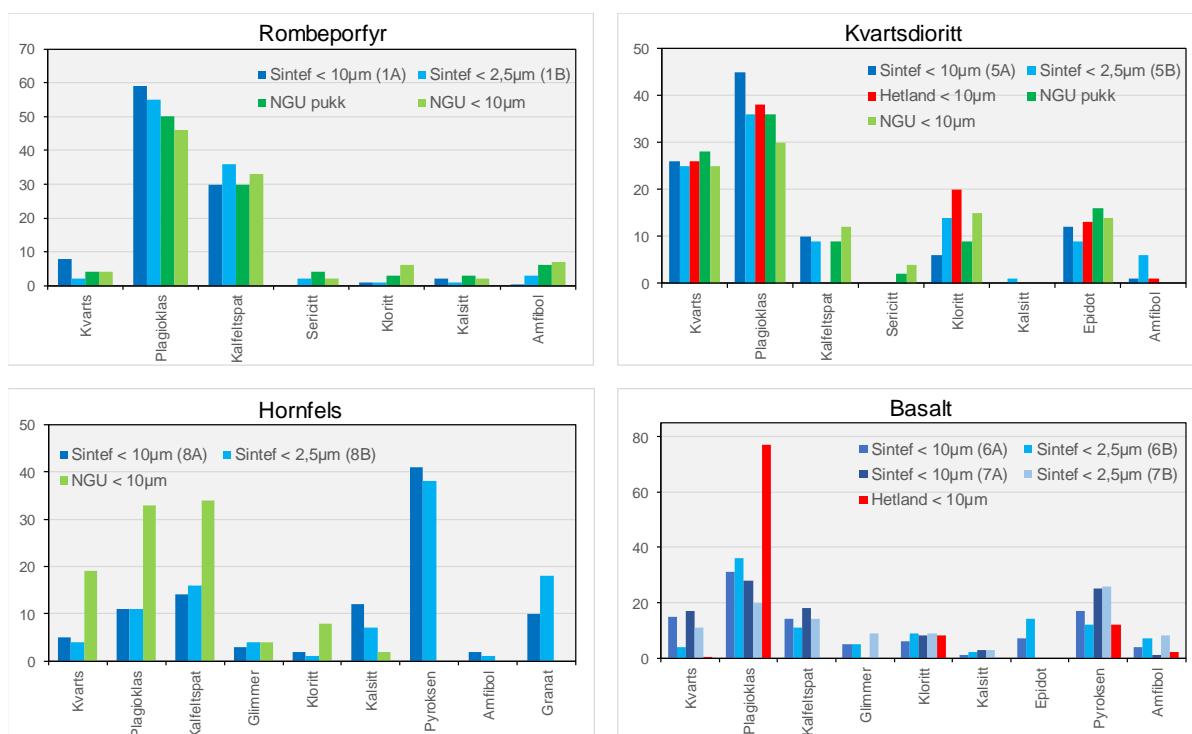
De fleste XRD-analysene viser små avvik i mineralinnhold, som kan forklares med at analysene er blitt utført og tolket av forskjellige personer.

Av de dominerende mineralene (> 10 vekt%) for bergartsprøven av rombeporfyr er det plagioklas som viser størst avvik mellom analyser utført av Sintef og NGU. Forskjellen kompenseres med et høyere innhold med amfibol, kloritt og sericitt i NGU-analysene.

Kvartsdioritt viser noe avvik mellom analysene. I Hetlands analyse mangler kalifeltspat og klorittinnholdet er bemerkelsesverdig høyt. I tillegg er det avvik som tidligere påpekt kan relateres til synkemetoden. En høyere andel plagioklas og lavere andel kloritt i prøvene Sintef < 10 og NGU «pukk» i forhold Sintef < 2,5 og NGU < 10mm kan forklares med at de to sistnevnte prøvene er forbehandlet med synkemetoden.

Det markerte avvik for hornfels kan forklares ved at den nye prøven har blitt «forurenset» med innslag fra en gangbergart bestående av syenitt som opptrer i bruddet. Syenitten medfører til et forhøyet innhold med kvarts og feltspat.

To basaltvarianter (A-grovkornet og B-finkornet) som viser noe variasjon som skyldes partier med og uten epidot innenfor forekomsten. Prøvemateriale som også er benyttet i Hetlands undersøkelser (pers. medl. Nils Uthus), viser et totalt avvikende resultat og som i tillegg ikke samsvarer med et naturlig mineralinnhold i en basalt.



Figur 8. Sammenholdte XRD-analyser fra tidligere [1, 2] og denne undersøkelsen.

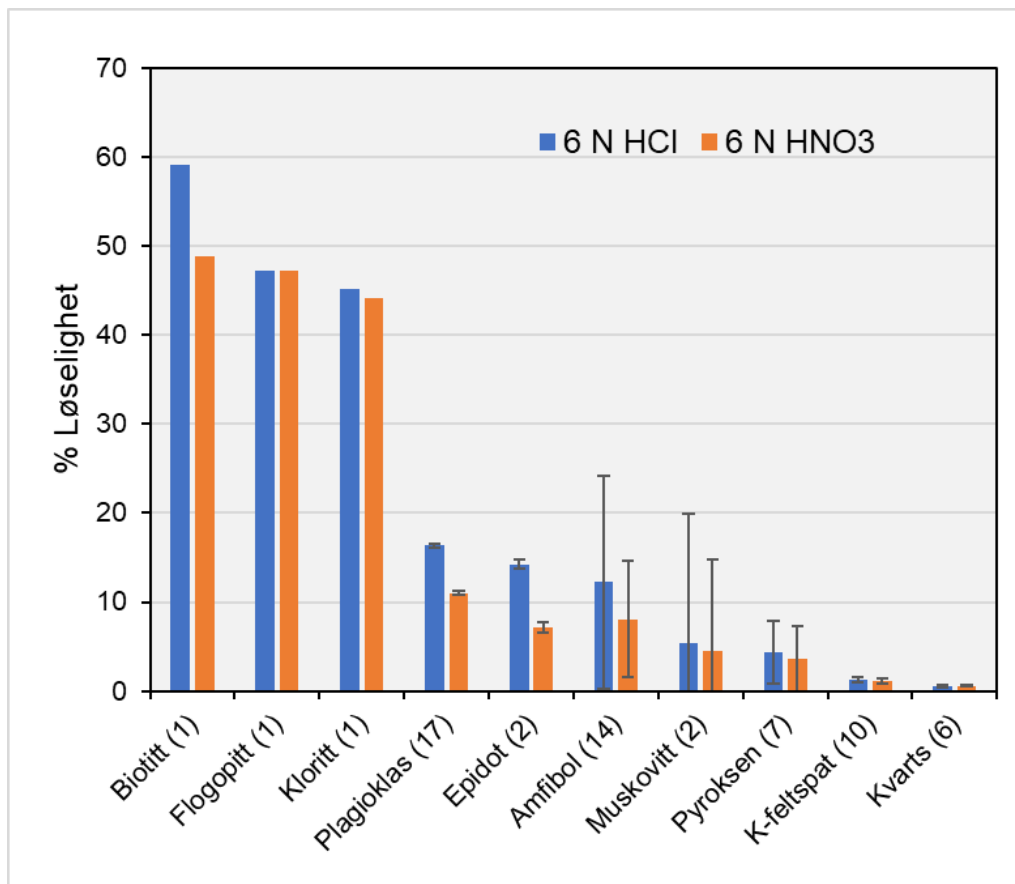
4.3 Kjemisk sammensetning og løselighet til mineraler

Mineralprøvene i prosjektet inneholder en rekke kjemiske elementer (Tabell 10) deriblant metaller som kan gi utslag i betennelsesreaksjoner i forsøk med celleprøver. Foruten kunnskap om helseeffekten av enkeltmineraler som kvarts og asbestiforme mineraler (tynne, lange og fibrige mineraler som ulike varianter med serpentin og asbest) er det også vist til at for eksempel jern (Fe) sammen med kvarts er mer potent enn ren kvarts [4] og at aluminium kan hemme effekten av kvarts (pers. medl. Vegard Grytting). Løseligheten av mineraler avgjør muligheten for frigivelse av metaller i mineralene. Silikatmineraler ansees for å være rimelig stabile og lite løselige i naturlig tilstand.

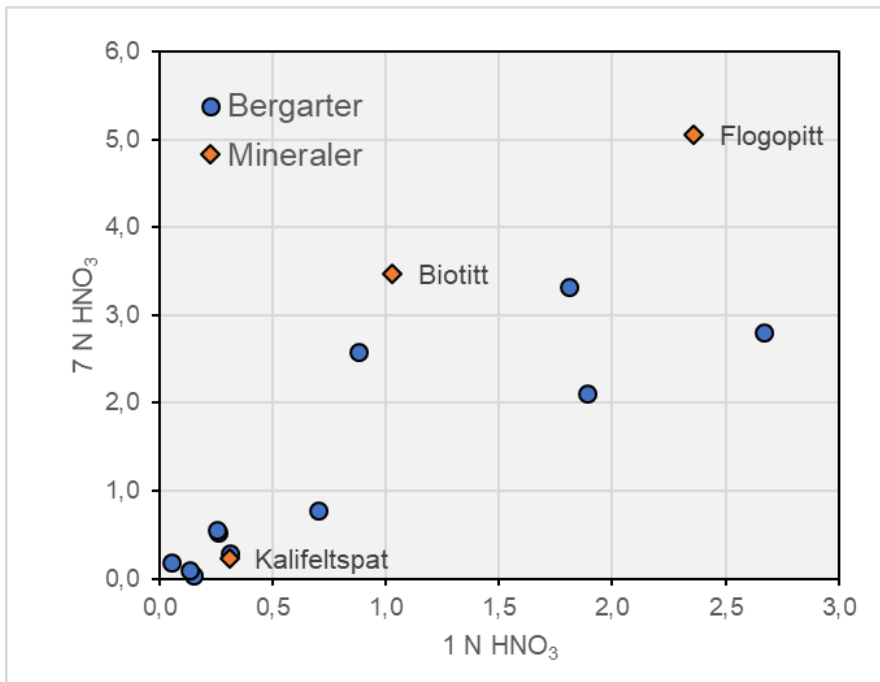
Tabell 10. Kjemisk formel for mineralene.

Prøvemateriale	Kjemisk formel
Albitt	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Kalifeltspat	KAlSi_3O_8
Anortitt	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Biotitt	$\text{K}(\text{Mg,Fe,Al})_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$
Epidot	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Fe}^{3+},\text{Al})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$
Hornblende	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe,Al})_5(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Aktinolit	$\text{Ca}_2(\text{Mg}_{4.5-2.5}\text{Fe}^{2+}_{0.5-2.5})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Augitt	$(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al,Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$
Ortopyrosken	$(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Kvarts	SiO_2

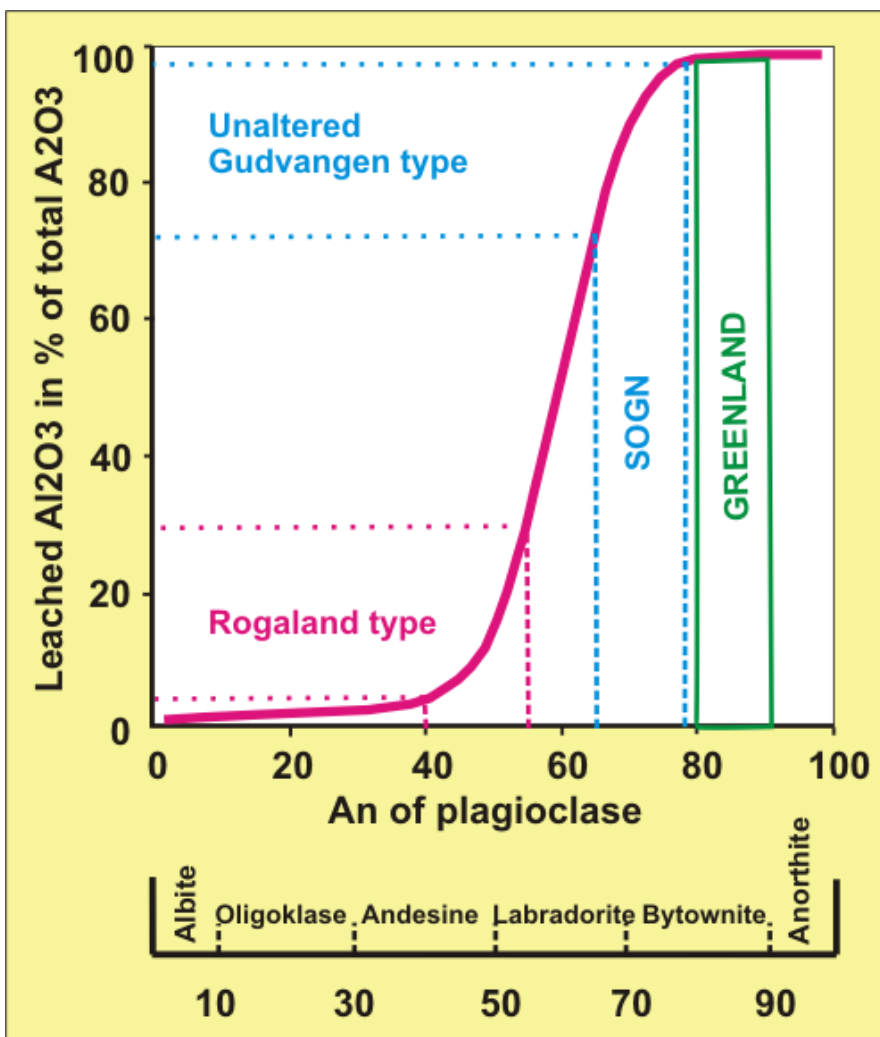
Ved forsøk utført ved NGU (Figur 9, [5]) framkommer at sjiktmineraler, unntatt muskovitt, har størst løselighet ved tilsetning av ulike syrevarianter. For enkelte prøver er det utført testing med ulik styrke på tilsatt syre (Figur 10) som viser en viss samvariasjon for løseligheten. Små forandringer i kjemisk sammensetning for ett og samme mineral kan gi stor innvirkning på løseligheten. Best eksempel i så måte er for plagioklas i forhold til fordelingen mellom natrium og kalsiuminnholdet i mineralet (Figur 11).



Figur 9. Løselighet for et utvalg mineraler [5].



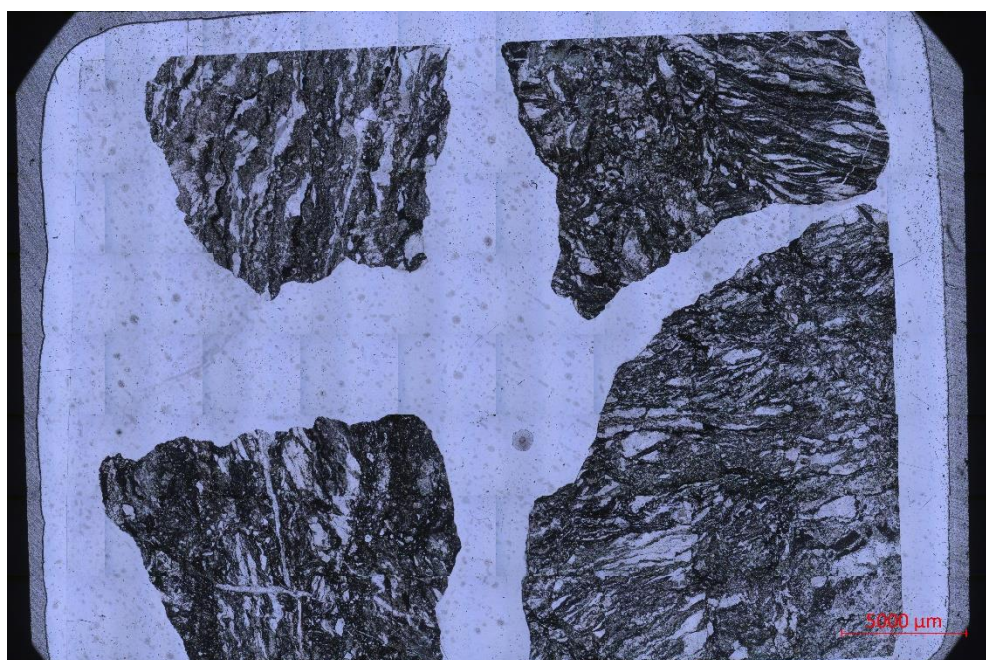
Figur 10. Bergarter og mineralers løselighet for 1 N og 7 N salpetersyre [6].



Figur 11. Løselighet av plagioklas med økende kalsium innhold [7].

5. MINERALINNHOLD I BERGARTSPRØVENE BASERT PÅ TYNNSLIPANALYSE SAMMENHOLDT MED XRD ANALYSENE

For å bestemme potensialet for mineralinnhold i bergartsprøvene som har mulighet for å bli frigjort ved slitasje av vegdekke er prøvene undersøkt med tynnslipanalyse. Slipanalysene er utført på det samme steinmateriale som Statens vegvesen fikk tilsendt fra produsentene. Prøveutvalget til slipanalysene utgjør en kvantitativ liten andel (Figur 12) sett i forhold til den prøvemengden som har blitt knust ned for videre analysering. Bergarten hornfels er svært finkornet, noe som vanskeliggjør mineralidentifikasjon. Slipanalysen av denne bergarten er derfor usikker og kan ikke vektlegges.



Figur 12. Eksempel på tynnslip av bergartskorn fra prøven med kvartsdioritt.

Resultatene av slipanalysene (Tabell 11) for bergartsprøvene er nærmere beskrevet i vedlegg 4 sammen med usikkerhet knyttet til metoden.

Tabell 11. Tynnslipanalyse.

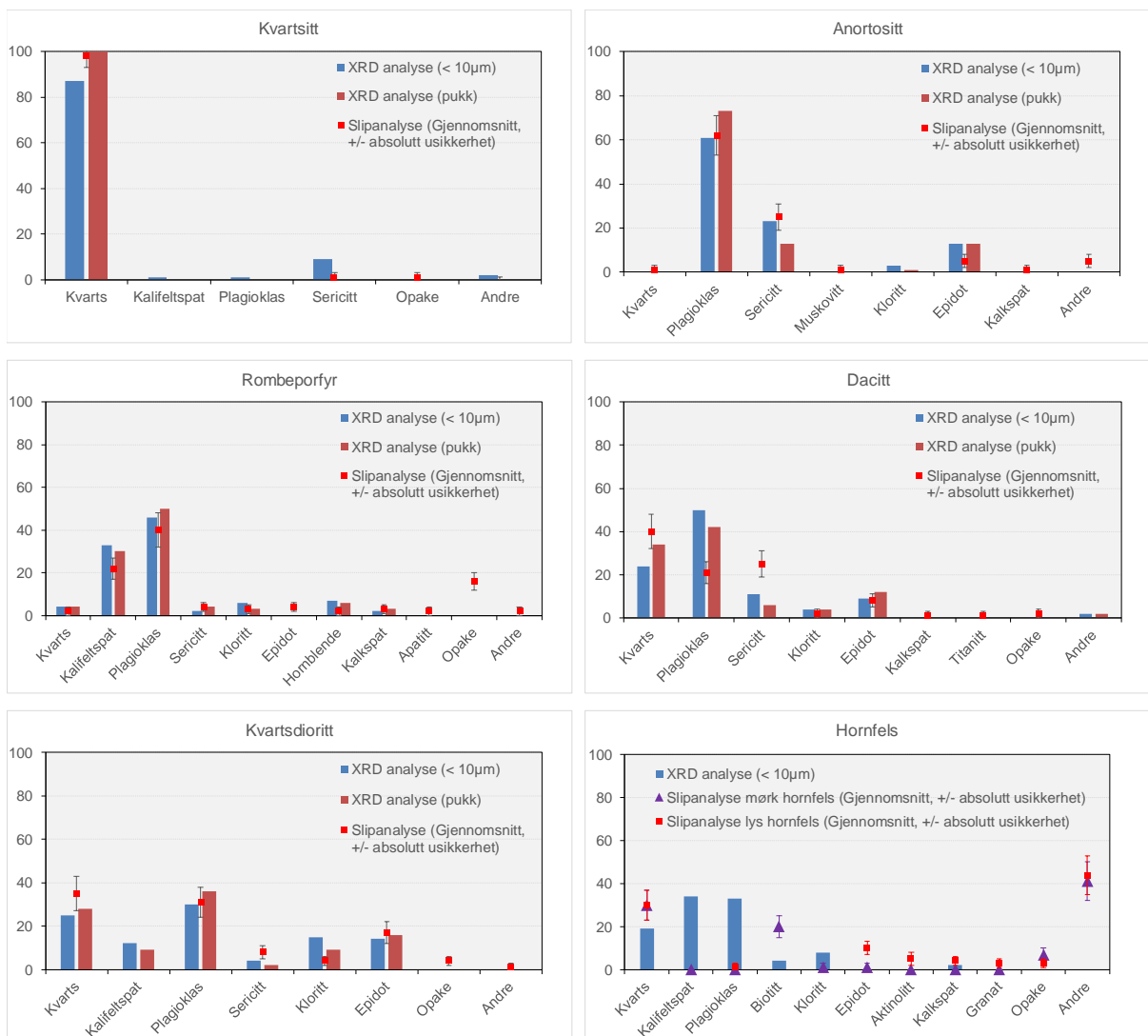
Bergartsprøve	Kv	K-fsp	Plag	Bio	Ser	Musk	Klo	Epi	K-amf	Kal	Gra	Apa	Tit	Opa	Andre	Sum
Kvartsitt	98				1										1	100
Anortositt	1		62		25	1		5		1					5	100
Rombeporfyr	2	22	40		4		3	4	2	3		2		16	2	100
Dacitt	40		21		25		2	8		1			1		2	100
Kvartsdioritt	35		31		8		4	17							5	100
Hornfels (Lys)	30		1					10	5	4	3			3	44	100
Hornfels (Mørk)	30			20			1	1						7	41	100

Kv-kvarts, K-fsp-kalifeltspat, Plag-plagioklas, Bio-biotitt, Ser-sericitt, Musk-muskovitt, Klo-kloritt, Epi-epidot, K-amf-klinoamfibol, Kal-kalsitt, Gra-granat, Apa-apatitt, Tit-titanitt, Opa-opake og Andre mineral.

Tynnslipanalysene sammenholdt med XRD-analysene utført på materiale < 10µm og prøver merket puk er gitt i Tabell 12 og Figur 13 for de 6 bergartsprøvene.

Tabell 12. Slipanalyser sammenholdt med XRD-analyser < 10µm og pukk.

Bergarter		Kvarts	K-feltp.	Plagiokl.	Biotitt	Sericitt	Muskovitt	Kloritt	Epidot	Hornblende	Augitt	Karbonat	Kaolin	Granat	Apatitt	Titanitt	Opake	Andre	Sum
Kvartsitt	Slip	98				1												1	100
	< 10µm	87	1	1		9							2						100
	pukk	100																	100
Anortositt	Slip	1		62		25	1		5			1						5	100
	< 10µm			61		23		3	13										100
	pukk			73		13		1	13										100
Rombeporfyr	Slip	2	22	40		4		3	4	2		3			2		16	2	100
	< 10µm	4	33	46		2		6	7			2							100
	pukk	4	30	50		4		3	6			3							100
Dacitt	Slip	40		21		25		2	8			1				1		2	100
	< 10µm	24		50		11		4	9										100
	pukk	34		42		6		4	12		2								100
Kvartsdioritt	Slip	35		31		8		4	17									5	100
	< 10µm	25	12	30		4		15	14										100
	pukk	28	9	36		2		9	16										100
Hornfels	Slip	30		1					10	5		4		3			3	44	100
	Slip	30			20			1	1								7	41	100
	< 10µm	19	34	33	4			8				2							100



Figur 13. Tynnslip- og XRD-analyser sammenholdt for bergartsprøver.

Med unntak av usikkerheten knyttet til slipanalysen av hornfels og andelen med opake mineral for rombeporfyr er de aller fleste av mineralene registrert med tynnslipanalyse også representert i XRD-analysene. Noen av XRD-analysene faller utenfor usikkerheten for slipanalysene, eksempelvis som med plagioklas og sericitt for dacitt. Usikkerheten og feilmarginen til slipanalysene kan like gjerne skyldes det

begrensete utvalget av prøvemateriale. XRD-analyser med andel > 10% er med unntak for kalifeltspat for bergartsprøven med kvartsdioritt også blitt registrert med tynnslipanalyse.

For å anslå potensialet av mineraler som kan finnes i svevestøv som følge av slitasje av tilslagsmaterialer som benyttes i et vegdekke vil bruk av tynnslipanalyse kunne gi et godt overslag over innholdet. Kvantitativt kan ikke metoden ansees som tilstrekkelig god ut fra disse analysene, men ved et større utvalg av prøvemateriale til slipanalyse vil dette sannsynligvis kunne forbedres.

6. MINERALPARTIKLERS BETENNELSESREAKJON I CELLEPRØVER

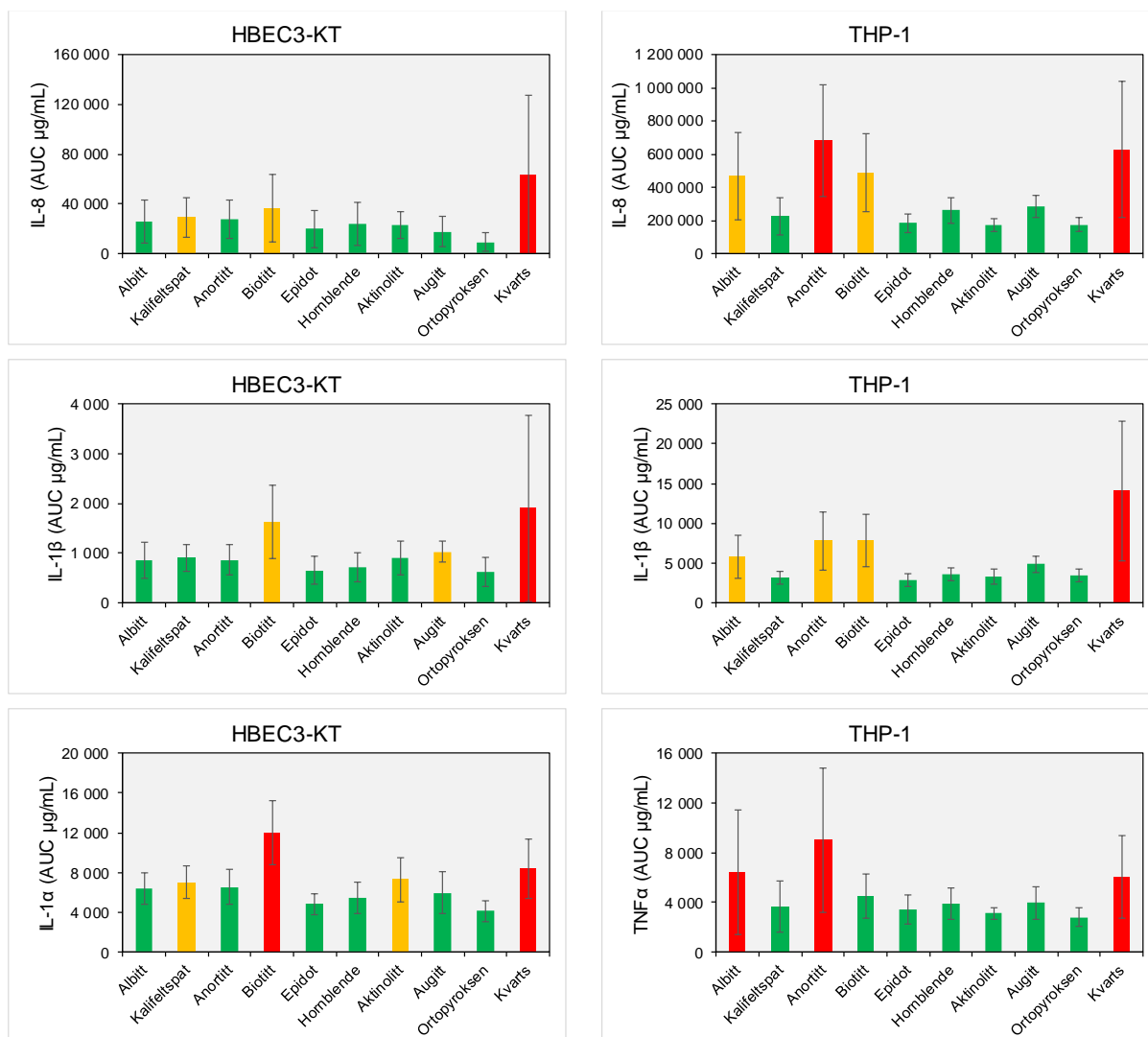
Mineral- og bergartsprøvene separert til $< 10\mu\text{m}$ er analysert av FHI med hensyn til betennelsesreaksjoner i cellekulturer. Ut fra et «geologisk/mineralogisk perspektiv» er det forsøkt å sammenholde resultatene fra celleforsøkene med XRD-analysene. NGUs vurderinger er ikke basert på statistiske signifikante forskjeller, kun på et gjennomsnittlig anslag over respons som celleforsøkene har gitt i forhold til betennelsesreaksjoner. Det vises til FHI artikler for nærmere detaljer knyttet til celleforsøkene og statistiske analyser (Grytting, V. et al. "Stone particles differ in their ability to induce cytotoxic and pro-inflammatory responses in cell models of the human airways, foreløpig upubliserte resultater).

Betennelsesrespons i celleforsøkene er delt inn etter høy, moderat eller lav respons. Resultater for celleforsøkene med inndeling etter respons er vist i vedlegg 5. Koden høy er benyttet for prøver med respons høyere enn for kvarts for mineralprøvene og høyere enn for «Minusil» som er brukt som standard referansemateriale for bergartsprøvene. «Minusil» (α -kvarts) er en naturlig forekommende krystallinsk kvarts med en oppgitt renhet på minst 98-99 vekt% SiO_2 . Lav respons gis tilsvarende, men da for prøver med lavere respons enn for kvarts og «Minusil». Moderat er benyttet der responsen er høyere enn for gjennomsnittet for det samlede verdiutslaget for henholdsvis mineralene og bergartene hver for seg. Moderat er benyttet som kode for å markere mineraler/bergarter som skiller seg noe ut fra de med helt lav respons, men lavere enn de med høy respons. For mange av prøvene er forskjellen i respons minimale spesielt sett i forhold til standardavviket til referansematerialet (Figur 14-16).

Ved celleforsøkene har FHI (Vedlegg 6) målt utskillelse av de pro-inflammatoriske cytokinene IL-8, IL-1 β , IL-1 α og TNF α . Cytokiner er signalstoff som skilles ut når cellene utsettes for sykdomsfremkallende organismer eller fremmedlegemer og kan aktivere en betennelsesrespons i omkringliggende celler eller rekruttere immunceller fra blodomløpet. Forsøkene gjennomføres ved at cellene påføres økende konsentrasjon med mineralpartikler. Resultatene sammenstilles som en summasjon for utslagene for de ulike konsentrasjonene (AUC-areal under kurven, summen av respons for partikkeldoser med økende konsentrasjon). Det er utført tester på tre ulike cellemodeller; bronkiale epitelceller (HBEC3-KT), makrofaglignede immunceller (THP-1) og de to cellekulturene i kombinasjon. Kun resultatene for de to første cellemodellene er behandlet nærmere i denne rapporten. Resultatene fra celleforsøkene med mineralprøvene er brukt for å kunne tolke resultatene til forsøkene for de seks bergartsprøvene. En må ta forbehold med at enkelte av mineralene har et varierende innhold av ulike elementer (Tabell 10) deriblant metaller, så de klassifiseres gjerne som en gruppe, eksempelvis epidot gruppen. Hvilken variant som er representert i de ulike bergartene er uvisst, og en må ta høyde for at ulik elementsammensetning i et og samme mineral vil kunne ha betydning for resultatene i celleforsøkene.

6.1 Mineralprøver

Resultatene av celleforsøkene er gitt i Figur 14. For mineralprøvene var det for lite materiale til å kunne utføre analyser av overflateareal. En korrigerende av overflateareal vil kunne gi store innbyrdes forskjeller mellom mineralene.



Figur 14. Betennelsesrespons (gjennomsnitt +/- standardavvik) målt i bronkiale epitelceller (HBEC3-KT) og makrofaglignede immunceller (THP-1) etter eksponering for ulike mineralprøver.

I motsetning til bergartsprøvene, ble det ikke benyttet standard referansemateriale («Minusil») ved celledforsøkene for mineralprøvene. Som et alternativ er kvarts blitt brukt som en innbyrdes referanse ved at den for de fleste av forsøkene viser høyest respons i betennelsesreaksjon.

I forhold til kvarts viser kun eksponering for biotitt markert respons for cytokinene for epitelcellene. I tillegg viser kalifeltspat, augitt og aktinolit moderat, men minimal respons for noen av de ulike cytokinene. De øvrige mineralene viser kun lav respons. Makrofagene viser større variasjon innbyrdes mellom mineralene. Spesielt anortitt, men også albitt viser høy til moderat respons sett i forhold til kvarts. Som for epitelcellene viser biotitt forhøyet respons. Biotitt sammen med kvarts er de to eneste mineralene som gir utslag, men med varierende respons, i begge cellekulturene. For

biotitt kan man stille spørsmål til om det høye jern- og sinkinnholdet (Tabell 5 og 6) eller om at prøvematerialet, som har en betydelig større andel med kornstørrelse > 10µm (Tabell 3) i forhold til de andre mineralprøvene, kan ha innvirkning på resultatene.

Resultatene for de tre feltspatvariantene viser at de gir avvikende og forskjellig respons for de to ulike cellekulturene. Det at prøven med albitt og kalifeltspat har vært behandlet med sterke syrer ved flotasjon og om dette har noen innflytelse på celleforsøkene er uvisst. I og med at begge mineralene har lav løselighet ved syrebehandling (Figur 9-11) og at de samtidig gir henholdsvis høy og lav respons i celleforsøkene kan dette tyde på at flotasjonsprosessen ikke har hatt noen negativ påvirkning.

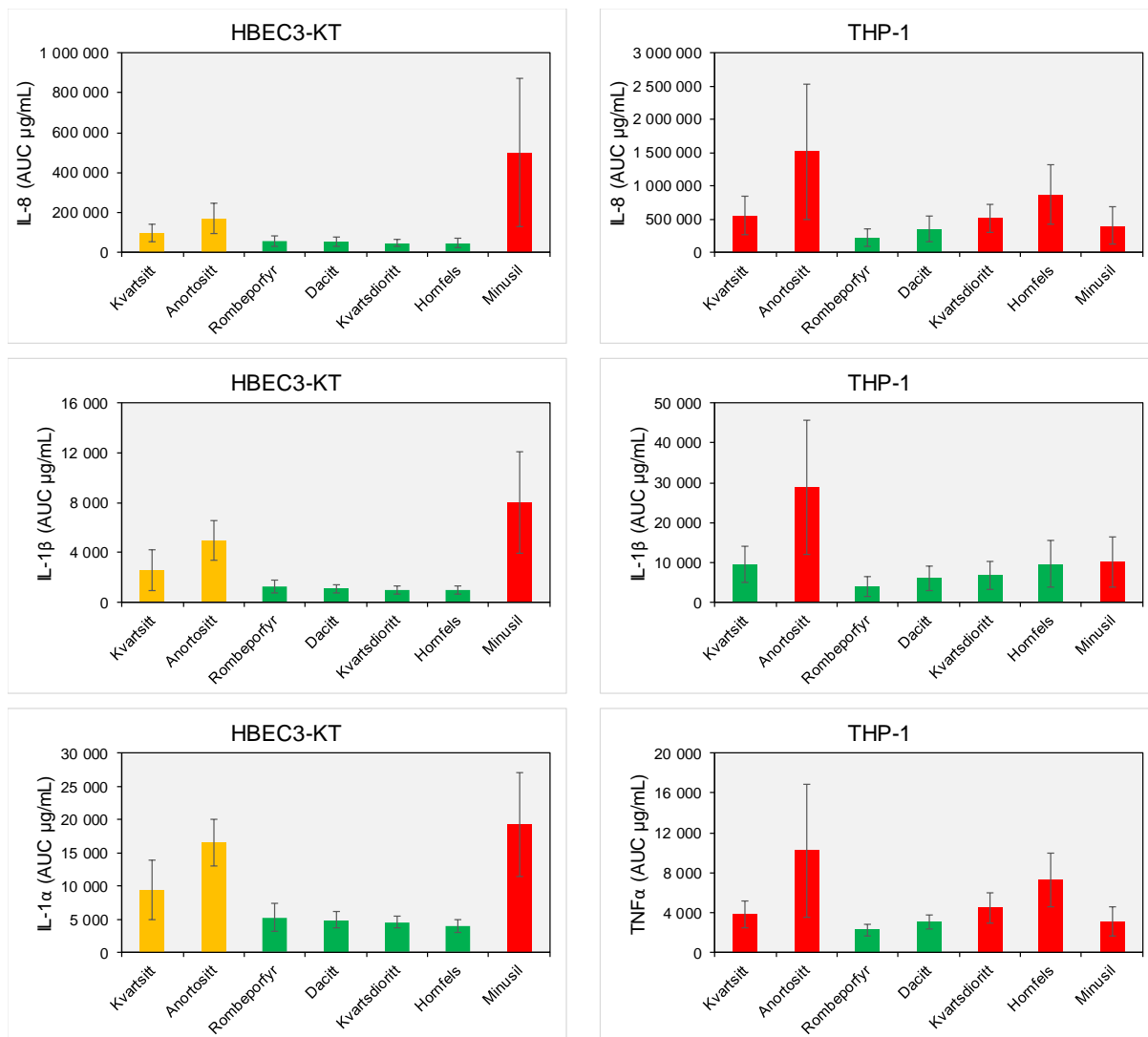
6.2 Bergartsprøver

For bergartsprøvene er analyseresultatene framstilt både ukorrigert (Figur 15) og korrigeret (Figur 16) i forhold til overflateareal. Analysene av overflateareal (BET-analyser) for bergartsprøvene er utført av Sintef (Tabell 13). Effekten ved korrigering for overflateareal er framstilt i Figur 17 for begge cellekulturene.

For epitelcellene framkommer et mønster der de polymineralske bergartene rombeporfyrr, dacitt, kvartsdioritt og hornfels viser liten innbyrdes variasjon og lav respons (Figur 17). Den monomineralske bergarten kvartsitt og anortositt (bergart anortositt klassifiseres som monomineralsk, men for denne prøven er det dominerende mineralet feltspat, omvandlet til sericitt og epidot), viser noe større spredning og moderat til høy respons både for ukorrigert og korrigeret tilstand

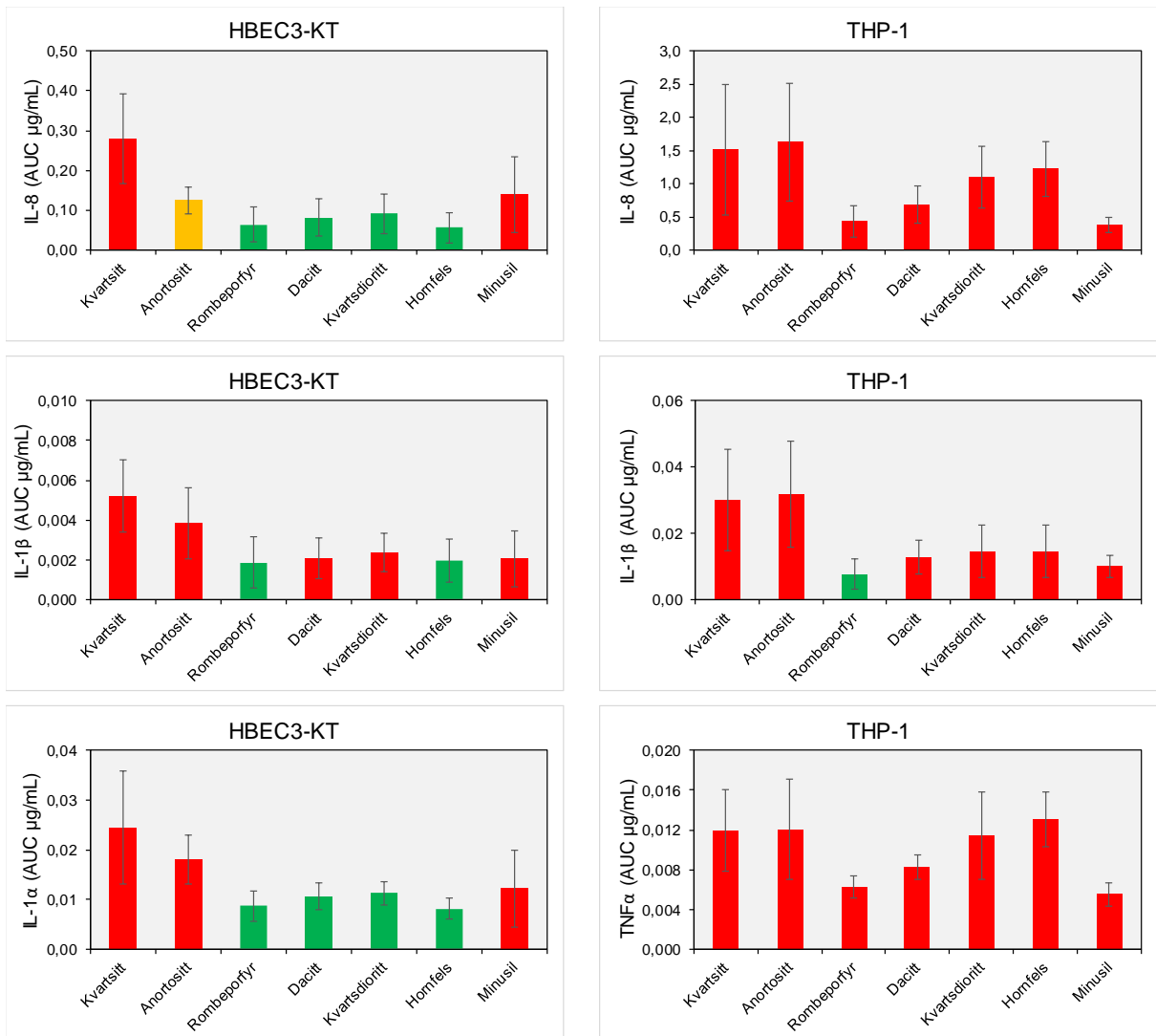
For makrofagene viser resultatene mer spredning og større variasjon innbyrdes mellom bergartene for de ulike cytokinene. Ved korrigering for overflateareal viser alle bergartene høy respons. Anortositt viser gjennomgående høyest respons i forhold til de andre bergartene, spesielt i ukorrigert tilstand.

Generelt viser resultatene at kvartsitt og anortositt gjennomgående gir høy respons i begge cellekulturene uavhengig om prøvene er korrigeret i forhold til overflateareal (Figur 18). Motsatt viser rombeporfyrr i forhold til de andre bergartene lavest respons for alle cytokinene. For de øvrige bergartene er resultatene med hensyn til respons noe mer variabel.



■ H Høy respons
■ M Moderat respons
■ L Lav respons

Figur 15. Betennelsesrespons (gjennomsnitt +/- standardavvik) målt i bronkiale epitelceller (HBEC3-KT) og makrofaglignede immunceller (THP-1) etter eksponering for ulike bergartsprøver.

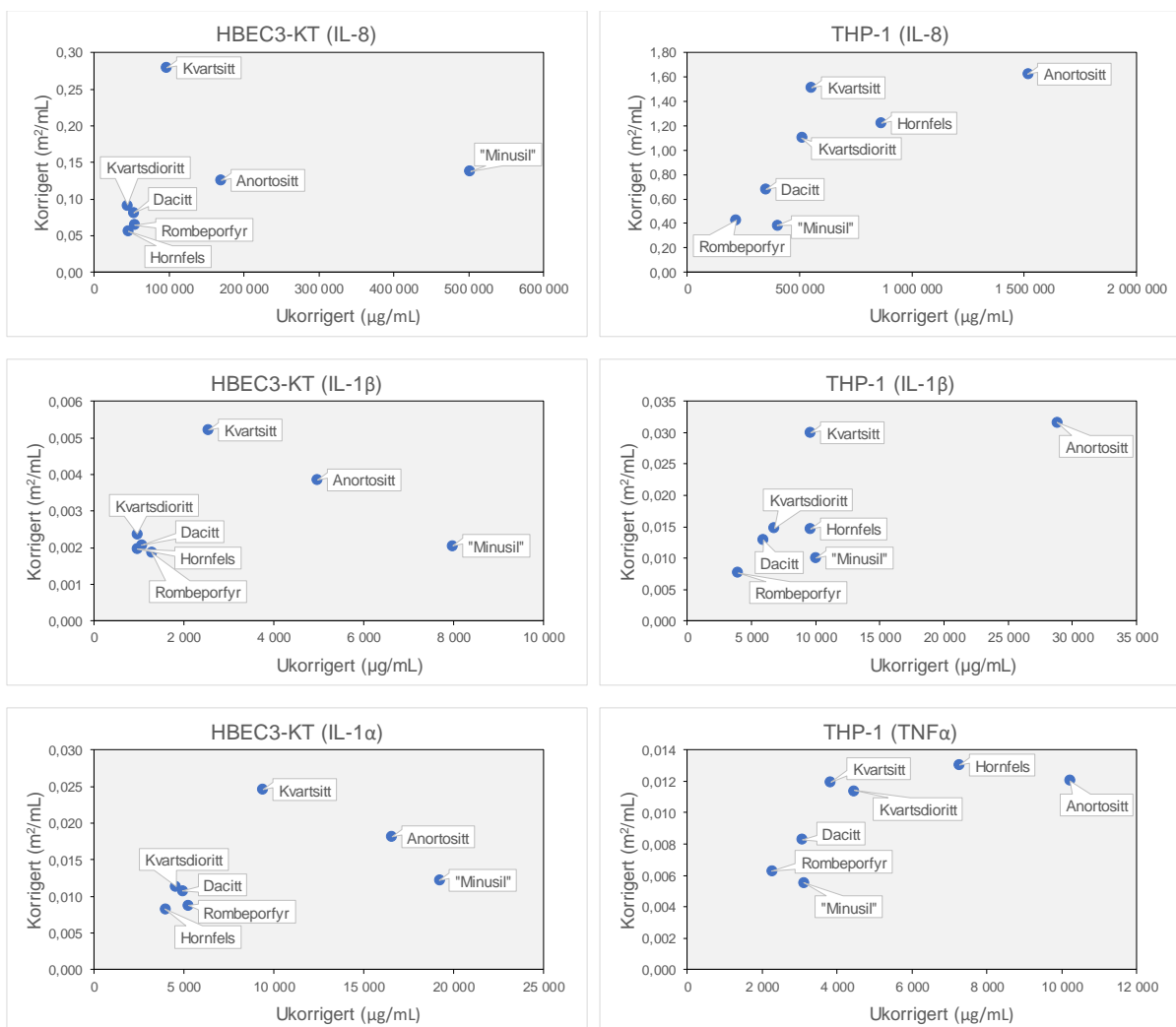


■ H Høy respons
■ M Moderat respons
■ L Lav respons

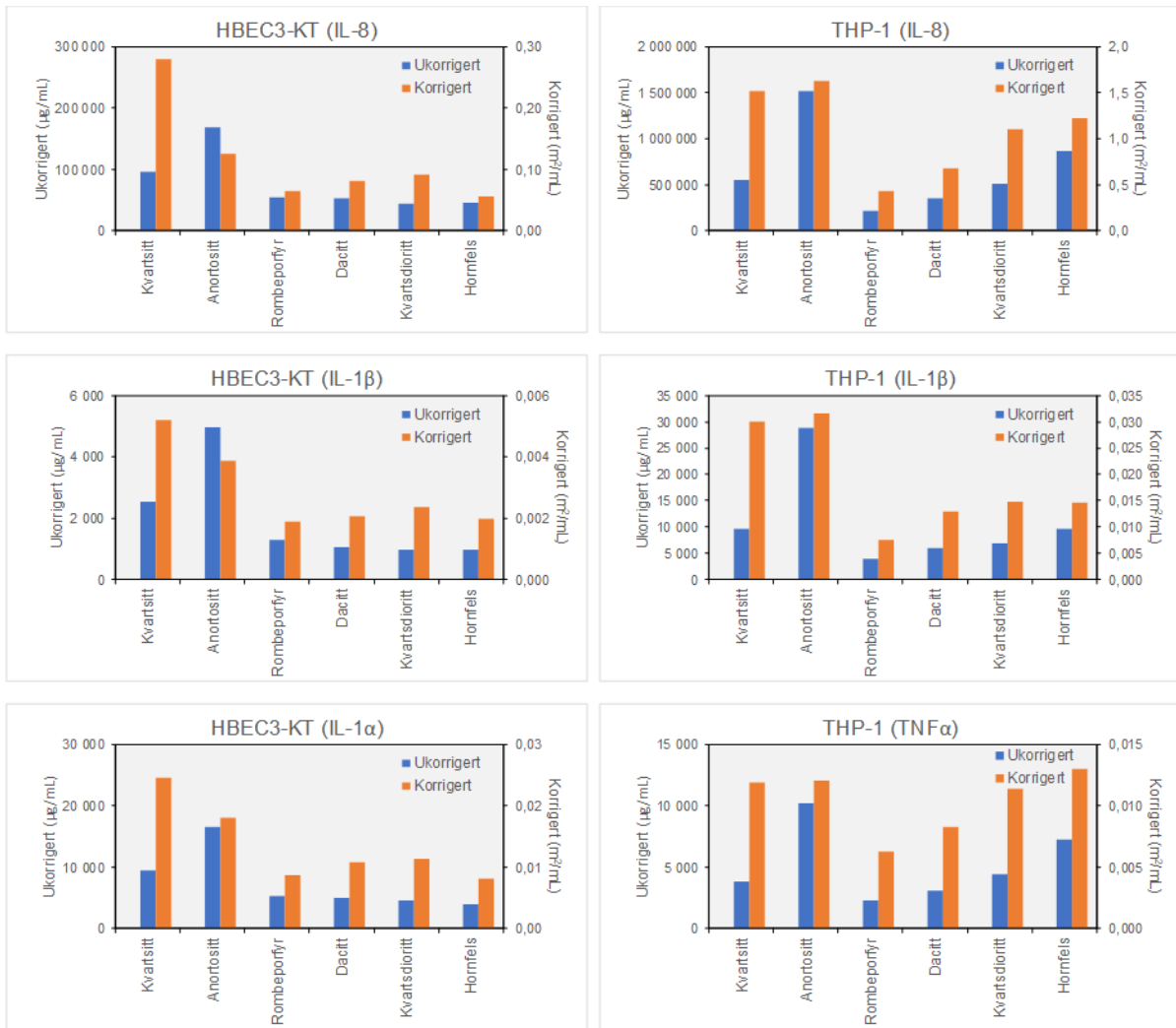
Figur 16. Betennelsesrespons (gjennomsnitt +/- standardavvik) målt i bronkiale epitelceller (HBEC3-KT) og makrofaglignede immunceller (THP-1) etter eksponering for ulike bergartsprøver korrigert for overflateareal.

Tabell 13. Overflateareal (BET-analyser, utført av Sintef).

Prøver	m ² /g
Kvartsitt	3,8
Anortositt	7,2
Rombeporfyr	7,2
Dacitt	5,2
Kvartsdioritt	5,1
Hornfels	6,0
Min-U-Sil 5	7,0



Figur 17. Samvariasjon mellom analyseresultat for celleforsøk ved korrigering for overflateareal.



Figur 18. Endring i betennelsesreaksjon ved korrigering for overflateareal.

6.3 Bergartsprøvenes betennelsesreaksjon sett i forhold til mineral-sammensetningen.

Resultatene for responsen for bergartsprøvene både med og uten korrigerende overflateareal er sammenholdt med tilsvarende resultater for mineralprøvene i ukorrigert tilstand (Tabell 14 og 15). Mineralsammensetningen for bergartene er bestemt med XRD-analyse for materiale < 10µm.

Tabell 14. Bergarters respons for ulike cytokiner for epitelceller sammenholdt med mineralinnholdet ut fra XRD-analyser og mineralenes respons.

Mineral XRD-analyse		Kv	K-fsp	Plag	Bio	Ser	Klo	Epi	Aug	Hbl	Kal	Kao	Sum
Bergart	Ukorrigert	Korr											
Kvartsitt			87	1	1		9					2	100
Anortositt					61		23	3	13				100
Rombeporfyr			4	33	46		2	6		7	2		100
Dacitt			24		50		11	4	9	2			100
Kvartsdioritt			25	12	30		4	15	14				100
Hornfels			19	34	33	4		8			2		100

Kv-kvarts, K-fsp-kalifeltspat, Plag-plagioklas, Bio-biotitt, Ser-sericitt, Klo-kloritt, Epi-epidot, Aug-augitt, Hbl-hornblende, Kal-kalsitt og Kao-kaolinitt.

H Høy respons
M Moderat respons
L Lav respons

Tabell 15. Bergarters respons for ulike cytokiner for makrofager sammenholdt med mineralinnholdet ut fra XRD-analyser og mineralenes respons.

Mineral XRD-analyse		Kv	K-fsp	Plag	Bio	Ser	Klo	Epi	Aug	Hbl	Kal	Kao	Sum
Bergart	Ukorrigert	Korr											
Kvartsitt			87	1	1		9					2	100
Anortositt					61		23	3	13				100
Rombeporfyr			4	33	46		2	6		7	2		100
Dacitt			24		50		11	4	9	2			100
Kvartsdioritt			25	12	30		4	15	14				100
Hornfels			19	34	33	4		8			2		100

Kv-kvarts, K-fsp-kalifeltspat, Plag-plagioklas, Bio-biotitt, Ser-sericitt, Klo-kloritt, Epi-epidot, Aug-augitt, Hbl-hornblende, Kal-kalsitt og Kao-kaolinitt.

H Høy respons
M Moderat respons
L Lav respons

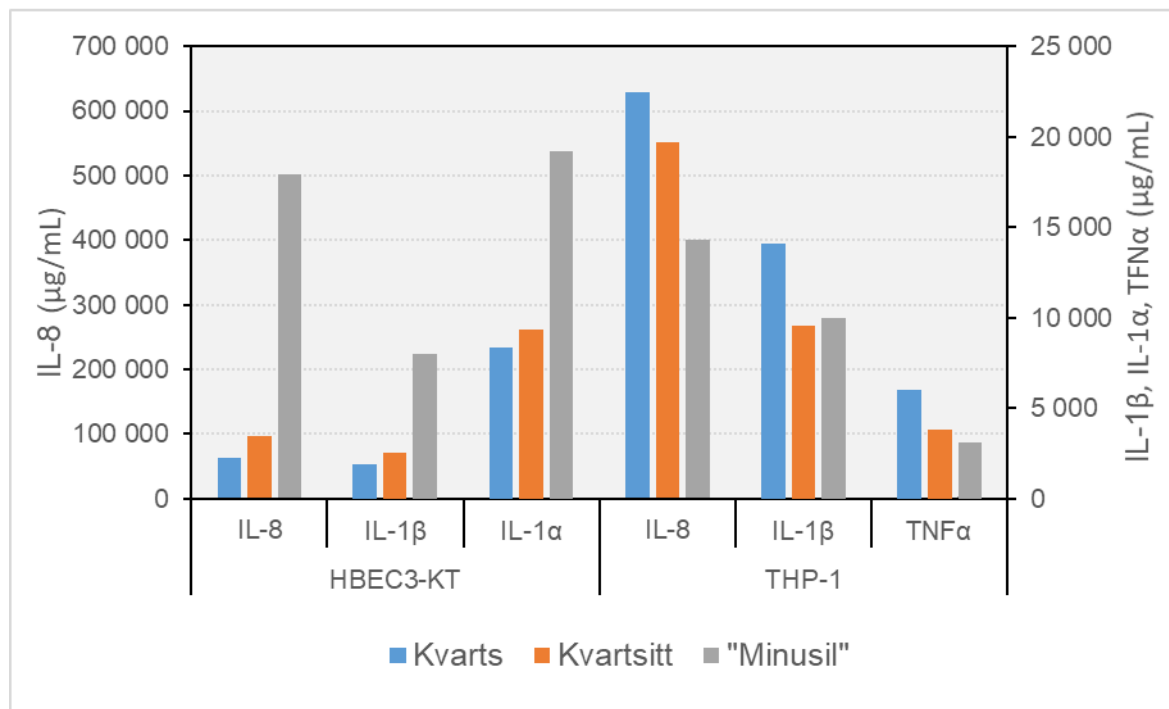
Det vanskelig å trekke noen klare entydige årsakssammenhenger mellom mineralinnhold i bergartene og celleforsøkene. Noe av årsaken kan blant annet være at de ulike feltspat variantene, som dominerer i de fleste av bergartene, viser til dels stor variasjon i respons både mellom de ulike cytokinene og de to cellekulturene. Tilsvarende er det usikkert hva slags betydning mengden av de ulike mineralene, men også mineralsammensetningen har å si. Vil kun de dominerende mineralene som kvarts og feltspat i bergartene ha størst og avgjørende betydning for utslaget på nivået for betennelsesreaksjon i celleforsøkene, eller vil for eksempel metallinnholdet i mer underordnede mineraler ha størst innflytelse.

I den påfølgende beskrivelsen for de seks bergartene må en påpeke at de relative forskjellene mellom bergartene ofte er liten og som vanskelig kan forklares ut fra små forskjeller i innhold av enkelt mineral og mineralsammensetning.

Kvartsitt

Som eneste mineral gir kvarts av de undersøkte mineralene et entydig utslag med høy respons for alle cytokinene til begge cellekulturene. Kvarts og kvartsitt viser god samvariasjon for epitelcellen, men med langt lavere utslag i forhold til «Minusil» (Figur 19). For makrofagene viser kvarts noe høyere respons enn kvartsitt og begge noe høyere enn «Minusil». Ved korrigering for overflateareal (Figur 18) viser kvartsitt største økning i forhold til ukorrigert av alle bergartene på grunn av lavt overflateareal (Tabell 13).

En kan rimelig anta at det høye kvartsinnholdet er årsaken til at kvartsitt gir moderat til høy respons i celleforsøkene.



Figur 19. Samvariasjon mellom kvarts, kvartsitt og «Minusil» for epitelceller og makrofager. Referanseprøven «Minusil» er kun benyttet i celleforsøk sammen med bergartsprøven med kvartsitt og ikke med mineralprøven med kvarts.

Anortositt

Bergarten viser moderat respons for epitelcellen og høyest respons for alle bergartene for makrofagene før korrigering for overflateareal. Ved korrigering er anortositt sammen med kvartsitt de to bergartene som gir størst respons for begge cellekulturene. Ved siden av plagioklas er sericitt og epidot de dominerende mineralene i bergarten. Både sericitt og epidot er dannet ved omvandling av plagioklas. I forhold til mineralprøvene vil plagioklas representere en blanding mellom albitt (natrium feltspat) og anortitt (kalsium feltspat) der begge gir lav respons for epitelcellen, men varierende moderat og høy respons for makrofagene. Med unntak for bergarten kvartsitt er plagioklas det dominerende mineralet for alle de øvrige bergartene som inngår i forsøket. Plagioklasens varierende respons for ulike cellekulturer gjør at det er vanskelig å angi hva slags innvirkning dette mineralet har for betennelsesreaksjoner. Det er mulig at det høye plagioklasinnholdet for anortositten kan være årsaken til bergartens høye respons for makrofagene, tolket ut

fra den høye responsen en sammenblanding av albitt og anortitt viser for mineralprøvene. Dette vil i tilfelle ikke stemme for epitelcellene, der responsen for albitt og anortitt er lav, mens bergarten viser moderat respons og moderat til høy ved korrigerings for overflateareal. Av mineralene viser sjiktmineralet biotitt moderat til høy respons spesielt for epitelcellene. Om det er den flakmessige formen til biotitt som er årsak til mineralets respons, vil muligens også andre sjiktmineral som sericitt og kloritt kunne være en årsak til den høye responsen til bergarten. En kan heller ikke se bort ifra at selve omvandlingsprosessen i seg selv, ved overgang fra plagioklas til sericitt og epidot, fører til en eller annen form for ustabilitet i mineralstrukturen, som også kan være en årsak til den høye responsen.

Rombeporfy

Bergarten viser lav respons for begge cellekulturene også ved korrigerings for overflateareal for epitelcellene. Mineralinnholdet er lavt for kvarts og sjiktmineral noe som kan være en forklaring til den lave responsen. I så måte vil det høye feltspatinnholdet, i første rekke med kalifeltspat, tyde på en gunstig mineralsammensetning. Men også for denne bergarten er det knyttet usikkerhet med hensyn til plagioklasens betydning for de to ulike cellekulturene.

Dacitt

Dacitt viser som for rombeporfyren før korrigerings for overflateareal lav respons for begge cellekulturene. Litt varierende for de ulike cytokinene viser bergarten også lav respons etter korrigerings, da sett i forhold til en del av de andre bergartene. Relativt i forhold til rombeporfy er det høyere innholdet med kvarts og sjiktmineral samt fraværet med kalifeltspat, noe som muligens kunne tilsi den noe høyere responsen. Plagioklas som er det dominerende mineralet i bergarten, vil kunne forklare den lave responsen for epitelcellene, men også den høye responsen for makrofagene ved korrigerings for overflateareal. Dette ut fra den varierende responsen som mineralprøvene med albitt og anortitt viser for de to cellekulturene, men da vel å merke uten at mineralprøvene er overflatekorrigert.

Kvartsdioritt

Bergarten viser varierende respons for de to cellekulturene og som for dacitten inneholder bergarten en god del kvarts og sjiktmineral. Igjen kan innholdet med plagioklas forklare den lave responsen for epitelcellene, men også for at makrofagene gir høyere respons. Innholdet med kalifeltspat skulle derimot tilsi det lavere respons for makrofagene. Innholdet med kvarts og sjiktmineral stemmer i tilfelle med høy respons for makrofagene. Epidotinnholdet skulle også tilsi lav respons for begge cellekulturene. Dette viser hvor komplisert en blanding av flere mineraler i en bergart vanskeliggjør en forklaringsmodell med hensyn til årsakssammenheng for betennelsesreaksjoner.

Hornfels

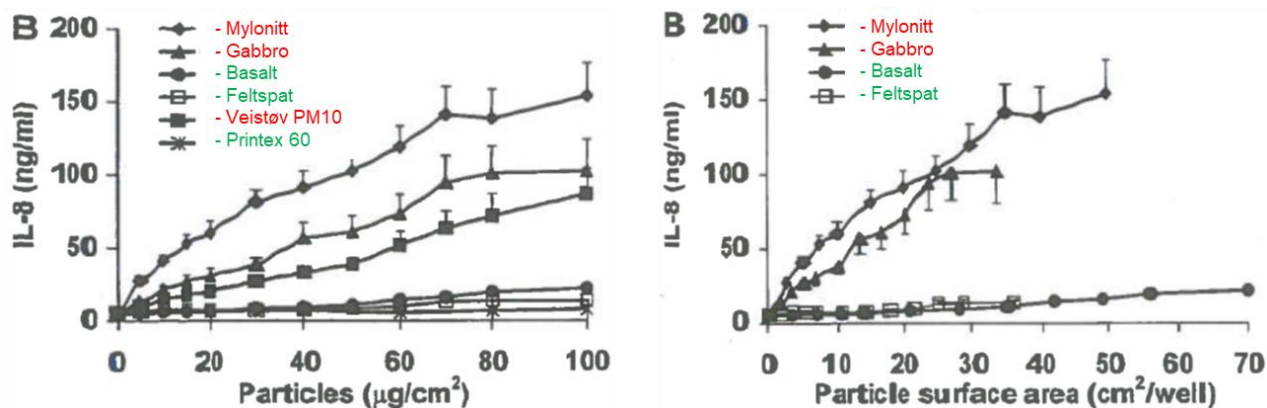
Det er som for dacitt og kvartsdioritt vanskelig for hornfels å se noen trekk som kan forklare den avvikende responsen mellom celleforsøkene. Som for rombeporfy er kalifeltspatinnholdet høyt, noe som kan antyde årsaken til responsen for epitelcellen. Bergarten er som tidligere påpekt «forurenset» med innslag fra en gangbergart bestående av syenitt, som kan forklare årsaken til det høye innholdet med kalifeltspat.

7. RESULTATER SAMMENHOLDT MED TIDLIGERE UNDERSØKELSER

I tidligere undersøkelser innenfor samme tema, celleforsøk ved eksponering av mineralpartikler, er det framskaffet en rekke resultater. Det er gjort vurderinger, ikke bare ut fra mineralinnhold, men blant annet også ut fra mineralenes partikkelstørrelse, metallinnhold og overflateareal som kan være årsak reaktivitet til mineralpartiklene. I forsøket med å sammenholde resultatene fra denne nye undersøkelsen med tidligere undersøkelser er det kun gjort betraktninger ut fra mineralinnholdet i bergartsprøvene. Det kan som nevnt stilles en del spørsmål og dermed knyttes en del usikkerhet til noen av de tidligere utførte XRD-analysene. I vurderingene tar en allikevel utgangspunkt i at de tidligere XRD-analysene viser en mineralsammensetning som samsvarer med det som er blitt benyttet i celleforsøkene, uten å gå videre inn på hva som kan være årsak til de mulige avvikene.

7.1 Hetlands avhandling

I Heltlands avhandling [1] ble det blant annet utført forsøk på lungeceller fra menneske (epitelceller - A549). Steinprøvene var nedknust med Los Angeles-maskin og videre separert med våtsikting på nylonsikt til $< 10\mu\text{m}$. Forsøk med bergarten beskrevet som mylonitt er fra samme forekomst som i den nye studien er angitt som kvartsdioritt. Resultatene (Figur 20) viser at mylonitt, gabbro og innsamlet veistøv fra en tunnel gir positiv respons i celleforsøkene.



Figur 20. Betennelsesreaksjon for epitelcelle (IL-8) ved økt partikkelkonsentrasjon korrigert i forhold til overflateareal ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) og forhold mellom overflateareal til partikkel prøvene (cm^2/well), [1]. Høy respons - Rød farge, Lav respons – Grønn farge. Printex 60 referansemateriale bestående av karbon.

Som tidligere påpekt kan det stilles spørsmål til kvaliteten på resultatene for noen av XRD-analysene (Kap. 4.2). Veistøvet viser bra mineralogisk samsvar med mylonitt prøven (Tabell 16), noe som stemmer bra med asfaltdekket der det dominerende tilslagsmaterialet er fra forekomsten med mylonitt.

Tabell 16. Mineralinnhold bestemt ved XRD-analyse av prøvematerialet.

Prøve < 10µm	Kv	Plag	Klo	Epi	Px	Amf	Sum	Lav	Høy	Diff
Mylonite	26	38	20	13		1	98	38	60	22
Gabbro	< 1	25	30	7		35	97	25	72	47
"Basalt"	< 2	77	8		12	2	99	77	22	-55
Feltspat	< 3	99					99	99	0	-99
Veistøv*	24	35	13	13		2	87	35	52	17

*Mineralinnholdet er oppgitt til 87% av den totale prøvemengden.

Høy	Høy respons (Kv-Kvarts, Klo-Kloritt, Epi-Epidot, Px-Pyroksen og Amf-Amfibol)
Lav	Lav respons (Plag-Plagioklas)

Den lave responsen til basalt og prøven med feltspat blir av Hetland ansett som en indikasjon på at plagioklas har en underordnet betydning for å kunne gi betennelsesreaksjoner fra steinpartikler. Dette samsvarer ikke med de nye resultatene der prøven med mest plagioklas (anortositt) gir en åpenbar høy respons både for epitelcellene og makrofagene. En kan ikke se bort ifra at det er selve omvandlingen av plagioklas til sericitt og epidot som er årsaken til anortosittens høye respons. En kan dermed ikke konkludere med at plagioklasinnholdet ikke har en underordnet betydning.

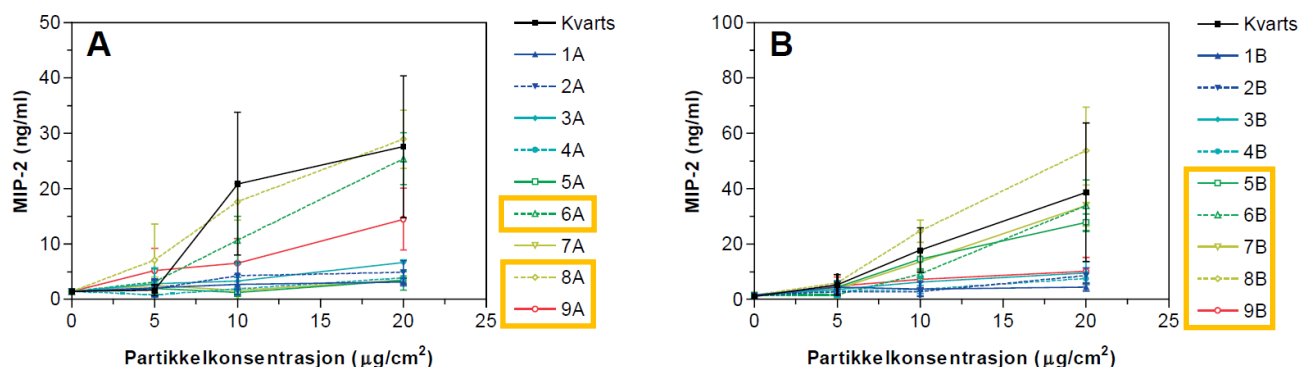
Hetland trekker fram innholdet med epidot og kloritt, som er mye høyere for mylonitt og gabbro framfor basalt, som en mulig forklaring til den forskjellige responsen. Alternativt pekes det på at kvarts for mylonitt og amfibol for gabbro også kan være årsak til den markerte høyere potensen i forhold til basalt og prøven med feltspat. Ut fra resultatene fra den nye prøven med anortositt, kan også det høye innholdet (>10 vekt%) med sjiktmineral, i dette tilfelle kloritt, være en mulig årsak til den høye potensen for prøvene med mylonitt, gabbro og veistøv, og tilsvarende motsatt for basalt og feltspat.

Ved å summere mineraler som anslagsvis gir lav respons (plagioklas) og muligens høy respons (kvarts, kloritt, epidot, pyroksen og amfibol) samsvarer positiv differanse (Diff) med høy respons og negativ differanse med lav respons (Tabell 16).

7.2 Rapporten – Veidekker: Svevestøv og helse

I rapporten [2] er det forsøket med lungeceller fra rotter (epitelceller-T2) som viser utslag med hensyn til betennelsesreaksjoner (Figur 21). I undersøkelsen ble det utført 9 testet med ulikt materiale preparert til < 10µm (A serie) og < 2,5µm (B serie). Prøvene var behandlet på samme måte som i Hetlands undersøkelser med Los Angeles-maskin og for prøven < 10µm med våtsikting. Den fineste fraksjonen var separert ved sedimentasjonsanalyse i vann basert på spesifikk vekt [3], som antas å tilsvare synkemethoden som NGU har benyttet.

Også i denne undersøkelsen kan en stille spørsmål til enkelte av XRD-analysene. Eksempelvis er prøven med mest plagioklas betegnet som «kvartsitt», noe som definitivt må være feil. Prøven er tatt fra en svensk kvartsittforekomst, der bergarten ut fra navnet minst skal bestå av 90 vekt% kvarts.



Figur 21. Utskillelse av makrofag inflammatorisk protein (MIP-2) ved partikkel-eksponering av epitelceller fra rotter (T2) der partikkelkonsentrasjonen er gitt i partikkelvekt per arealenhet av cellekulturen. Respons for partikkelstørrelse < 10µm (A) og < 2,5µm (B). Kvarts er brukt som referansemateriale. Prøver med positiv respons er innrammet.

Ved å summere mineraler tilsvarende som utført i kap 7.1 (Tabell 17) som anslagsvis gir lav respons og muligens høy, får en med unntak for en prøve, markert med gult, samme resultat som i Hetlands undersøkelser. Positiv differanse samsvarer med høy respons og negativ differanse med lav respons.

Tabell 17. Mineralinnhold bestemt ved XRD-analyse av prøvematerialet.

Sintef < 10µm	Kv	Plag	K-fsp	Glim	Klo	Epi	Px	Amf	Kal	Gra	Sum	Lav	Høy	Diff
1A-Syenittporfyr	8	59	30		1			0,1	2		100	89	9	-80
2A-Basalt	13	43	17		4		20	1	2		100	60	38	-22
3A-"Kvartsitt"	14	73	7	0,1	3			1	2		100	80	18	-62
4A-Syenittporfyr	7	54	25				14	0,1			100	79	21	-58
5A-Kvartsdioritt	26	45	10		6	12		1			100	55	45	-10
6A-Basalt, grov	15	31	14	5	6	7	17	4	1		100	45	54	9
7A-Basalt, fin	17	28	18		8		25	1	3		100	46	51	5
8A-Hornfels	5	11	14	3	2		41	2	12	10	100	25	53	28
9A-Jaspis	56	7		5	2	26		3	1		100	7	92	85
Sintef < 2,5µm														
1B-Syenittporfyr	2	55	36	2	1			3	1		100	91	8	-83
2B-Basalt	4	45	23	6	2		9	10	1		100	68	31	-37
3B-"Kvartsitt"	6	56	7	17	3			11			100	63	37	-26
4B-Syenittporfyr	2	46	37	2			9	4			100	83	17	-66
5B-Kvartsdioritt	25	36	9		14	9		6	1		100	45	54	9
6B-Basalt, grov	4	36	11	5	9	14	12	7	2		100	47	51	4
7B-Basalt, fin	11	20	14	9	9		26	8	3		100	34	63	29
8B-Hornfels	4	11	16	4	1		38	1	7	18	100	27	48	21
9B-Jaspis											0			

Høy Høy respons (Kv-Kvarts, Glim-Glimmer, Klo-Kloritt, Epi-Epidot, Px-Pyrosen og Amf-Amfibol)
Lav Lav respons (Plag-Plagioklas og K-fsp-Kalifeltspat)
 Kal-Kalkspat og Gra-Granat

Det kan virke som om en dominerende andel med mer enn om lag 50% av enten mineraler med lav eller høy respons har avgjørende betydning for resultatet for betennelsesreaksjonen i celleforsøkene.

For prøven med kvartsdioritt (5A og 5B) synes det som om at en reduksjon i innholdet med plagioklas på bekostning av en økning med kloritt kan ha avgjørende betydning slik at materiale < 10µm som gir lav respons oppnår en høyere respons for den fineste fraksjonen. Endring i mineralfordelingen og dermed resultatene for

celleforsøkene, kan være et resultat av ulik separering for de to fraksjonene (våtsikting for < 10µm og sedimentasjonsseparering i vann for < 2,5µm) som tidligere beskrevet, kan ha en betydning for blant annet sjiktmineral (Kap. 4.1). Samme forklaring kan muligens også benyttes for fin basalt, som viser tilsvarende endring i mineralinnhold og respons mellom de to ulike testfraksjonene.

7.3 Sammenligning mellom tidligere analyser og den nye undersøkelsen

Tre av steinmaterialene i den nye undersøkelsen er fra samme forekomst som også er blitt benyttet i de to tidligere undersøkelsene (Tabell 18). Selv om det er benyttet noe ulik betegnelse på bergarten ansees materialene fra forekomst 1 og 2 å være sammenlignbare (Figur 8). Unntaket er som påpekt «hornfels» fra forekomst 3 som sannsynligvis i den nye undersøkelsen har blitt forurenset fra en gangbergart.

Med unntak for kvartsdioritt for den nye undersøkelsen (markert med gul farge i tabellen), samsvarer differansen mellom høy og lav respons ut fra mineralinnholdet med resultatene til forsøkene med hensyn til responsen for epitelcellene.

Tabell 18. Mineralinnhold bestemt ved XRD-analyse av prøvematerialet.

Forekomst 1	Kv	Plag	K-fsp	Glim	Klo	Epi	Px	Amf	Kal	Gra	Sum	Lav	Høy	Diff
Mylonite	26	38			20	13		1			98	38	60	22
5A-Kvartsdioritt	26	45	10		6	12		1			100	55	45	-10
5B-Kvartsdioritt	25	36	9		14	9		6	1		100	45	54	9
Kvartsdioritt*	25	30	12	4	15	14					100	42	58	16
Forekomst 2														
1A-Syenittporfyr	8	59	30		1			0,1	2		100	89	9	-80
1B-Syenittporfyr	2	55	36	2	1			3	1		100	91	8	-83
Rombeporfyr*	4	46	33	2	6			7	2		100	79	19	-60
Forekomst 3														
8A-Hornfels	5	11	14	3	2		41	2	12	10	100	25	53	28
8B-Hornfels	4	11	16	4	1		38	1	7	18	100	27	48	21
"Hornfels"*	19	33	34	4	8				2		100	67	31	-36

* Analyser fra den nye undersøkelsen.

Høy	Høy respons (Kv-Kvarts, Glim-Glimmer, Klo-Kloritt, Epi-Epidot, Px-Pyroksen og Amf-Amfibol)
Lav	Lav respons (Plag-Plagioklas og K-fsp-Kalifeltspat) Kal-Kalkspat og Gra-Granat

For de tre siste prøvene fra den nye studien samsvarer differansen mellom høy og lav respons og positivt utslag i celleforsøkene kun for prøven med kvartsitt (Tabell 19). Omvandling av plagioklas gjeldende for prøven med anortositt er som tidligere kommentert en mulig årsak til avviket. Dacitt viser en 50/50 fordeling i mineralinnhold i forhold til respons og dermed ingen dominerende mineralsammensetning i forhold til respons. Om dette kan være årsaken til den lave responsen er uvisst.

Tabell 19. Mineralinnhold bestemt ved XRD-analyse av prøvematerialet.

Prøve < 10µm	Kv	Plag	K-fsp	Glim	Klo	Epi	Px	Kao	Sum	Lav	Høy	Diff
Kvartsitt	87	1	1	9				2	100	2	96	94
Anortositt		61		23	3	13			100	61	39	-22
Dacitt	24	50		11	4	9	2		100	50	50	0

Høy	Høy respons (Kv-Kvarts, Glim-Glimmer, Klo-Kloritt, Epi-Epidot og Px-Pyroksen)
Lav	Lav respons (Plag-Plagioklas og K-fsp-Kalifeltspat) Kao-Kaolin

8. OPPSUMMERING

Ulike metoder for separering av finkornig partikkelmateriale kan påvirke mineralfordelingen. Separering med synkemetoden medfører til at «flakformete» og spesielt «lette» mineraler oppkonsentreres. Mengdefordelingen samsvarer dermed nødvendigvis ikke med den naturlige mineralfordelingen en kan finne i svevestøv relatert til slitasje av vegdekke.

Ut fra resultatene fra celleforsøkene av bergartsprøvene er det vanskelig å trekke klare og entydige konklusjoner ut fra mineralinnholdet i bergartene. Spesielt for bergarter med mange mineraler er det utfordrende ut fra mineralsammensetningen å peke på effekten av enkeltmineralene basert på resultatene fra mineralprøvene. I forhold til referanseprøven med «Minusil» viser resultatene til bergartene med hensyn til betennelsesreaksjoner for epitelcellene gjennomgående lavere utslag enn for makrofagene. Dette forholdet endres betydelig og blir mindre markant ved korrigerer for overflateareal.

En kan stille spørsmål om det mengden av dominerende enkelt mineral eller den totale mineralsammensetningen av mulige «potente» mineral som er årsaken til den høye responsen for bergartene. Resultatene antyder at bergartene kvartsitt og anortositt er mest «potente» med hensyn til betennelsesreaksjoner i forhold til de andre bergartene som inngår i studien. Kvartsitt er den eneste bergarten som gir et entydig resultat som kan forklare årsaken den høye responsen for begge cellekulturene ut fra det høye og dominerende mineralinnholdet med kvarts som også viser tilsvarende høy respons for mineralprøvene. På mange måter har bergartsprøven med anortositt vært en «nøkkelbergart» i undersøkelsen. Hvis bergartens høye innhold med plagioklas er årsaken til den høye responsen for begge cellekulturene, samsvarer dette ikke med resultater fra tidligere undersøkelser. Med bakgrunn fra resultatene fra mineralprøvene med albitt og anortitt (bestanddeler i plagioklas) som viser lav respons for epitelcellene, tilsier muligheten for at mer underordnet mineral kan ha innvirkning.

I tillegg til de nevnte mineralene viser biotitt gjennomgående høy respons relativt i forhold til kvarts for begge cellekulturene. Gjennomgang av de tidligere undersøkelsene samt resultatet for prøven med anortositt indikere at også mer underordnede sjiktmineral, som sericitt og kloritt, kan oppfattes som «potente» mineral.

Bergarters komplekse sammensetning av ulike mineraler, der de enkelte mineralene i tillegg kan ha et varierende kjemisk innhold, kan være årsak til at resultatene fra celleforsøk vanskelig gir klare og entydige resultater. Typisk nok, mineralprøven med kvarts og bergartsprøven med kvartsitt, med den mest homogene kjemiske sammensetningen sett i forhold til de øvrige prøvene, viser entydige resultat for samtlige cytokiner for begge cellekulturene. En kan heller ikke se bort ifra at andre årsaker som omvandlingsprosesser kan påvirke mineralenes krystallstruktur, som igjen kan avgjøre graden av mineralenes respons. I så måte vil celleforsøk med mineraler være å foretrekke for å få bedre tolkbare resultater.

9. REFERANSER

[1] – Hetland, B. R.: Studies on ambient air particles generated by the use of studded tires. Dr. Philos. avhandling. Faculty of Medicine, University of Oslo 2001.

[2] - Låg, M., Myran, T., Refsnes, M., Schwarze, P.E. og Øvrevik, J.: Veidekker-Svevestøv og helse. Nasjonalt folkehelseinstitutt. Rapport 2004:4.

[3] - Myran, T.: Svevestøvproduksjon og vegdekker-Vegdekker og helse. SINTEF Rapport STF22 F03163, 2003.

[4] - Castranova, V. et al: Augmentation of pulmonary reactions to quartz inhalation by trace amounts of iron-containing particles. Environment Health Perspect. 105, Suppl. 5, 1319-1324, 1997.

[5] - Graff, P.R. og Røste, J.R.: Utluting av silikatmineraler med mineralsyrer. NGU rapport 85.105, 1985.

[6] - Myhr, K., Gautneb, H., Forbord, J.O. og Bakken, A.K.: Plantetilgjengelig kalium i utvalgte mineraler og bergarter; resultater fra veksthusforsøk ved Statens Forskningsstasjon Kvithamar og laboratorieundersøkelser ved Norges geologiske undersøkelse. NGU rapport 93.085, 1993.

[7] - Wanvik, J.E.: Summary of knowledge about Norwegian anorthosite prospecting - in relation to Greenland anorthosites. Norwegian Geological Survey, Report 2010.020, 2010.

Vedlegg 1. Teoretisk grunnlag og nøyaktighet til synkemethoden.

Teoretisk grunnlag

Fallhastigheten av partikler i væske er avhengig av partikkelstørrelse, partikkelform og spesifikk vekt, samt væskens egenskaper: spesifikk vekt og viskositet (Stokes, 1851): og en ligning som beskriver relasjoner mellom disse egenskaper, med enheter egnet til kornfordeling i laboratoriebruk er:

$$t = \frac{18 \eta l}{100g (\rho_p - \rho_f) \left(\frac{D}{1000}\right)^2}$$

t = tid for at en partikkel synker (s),
g = tyngdekraft (9.826 m/s²),
D= tilsvarende sfæriske diameter av partikler (µm),
ρ_p = spesifikk vekt av partikler (g/ml)
ρ_f = spesifikk vekt av væske (g/ml)
η = viskositet av væske (poise)
l = vannsøyle (cm)

Både væskens spesifikke vekt og viskositet er temperaturavhengig. Ved 20 °C er disse respektive 1.0021 g/ml og 0.01002 poise. En partikkels spesifikke vekt, ρ_p er avhengig av sine kjemiske og mineralogiske sammensetninger, og det er ikke uvanlig at prøvemateriale som undersøkes i lab består av en rekke mineraler. Derfor er det en konvensjon i sedimentologiske laboratorier at beregninger bruker den spesifikke vekten til kvarts ρ_p = 2,65.

For isolering av partikler < 10µm brukes 2 liters glassylindre med en vannsøyle på 30cm (Bilde). Temperatur i laboratorium ble målt til 20°C, og dermed kan man beregne en synketid på 3340 sekunder = 55 minutter og 40 sekunder.



Glassylindere til bruk ved separering med synkemethoden.

Nøyaktighet

Det finnes ingen publiserte formelle beregninger av usikkerheter for Stokes' ligning, men en evaluering av påvirkning av eventuelle usikkerheter i prøvetilberedning er som følger:

Eventuelle avvik i romtemperatur med $\pm 2^\circ\text{C}$ påvirker η og ρ_f slik at usikkerheten til innsamlet kornstørrelse er ca. 2%. Tilsvarende kan et avvik i synketid på over 1 minutt under disse forholdene kunne påvirke kornstørrelse med ca. 1%. Disse usikkerhetene regnes som uvesentlig i forhold til usikkerhet knyttet til selve prøvematerialet.

Prøvematerialet består av mineraler og bergarter med ulik spesifikk vekt og kornform. For eksempel, hvis partikler har en spesifikk vekt $\rho_p = 3.3$ (for eksempel, hornblende), synker de teoretisk raskere sett i forhold til kvarts. Dette medfører at beregnet maksimalt innsamlet partikkelstørrelse for hornblende med brukt synketid på 55 minutter og 40 sekunder ligger teoretisk på ca. $8.5 \mu\text{m}$. Selv om det er teoretisk mulig å tilpasse parameterne til enkelte mineraler, er det i denne studie satt søkelys på bergarter og i mange bergarter kan det finnes både mineraler med lav spesifikk vekt (for eks. kvarts, feltspat) og høy spesifikk vekt (for eks. pyroksen, amfibol).

Kornform har en enda større påvirkning. Spesielt glimmer (biotitt, muskovitt, sericitt) har utpreget flat kornform og dermed økt motstand til synking. Det betyr at glimmerpartikler med Stokes diameter på $10 \mu\text{m}$ kan ha optisk dimensjoner som er vesentlig større, avhengig av forhold mellom diameter og tykkelse (Konert and Vandenberghe, 1997). Denne effekt er mest tydelig for prøven med biotitt. Resultater fra partikkelstørrelse analyser for biotitt tyder på at ca. 15% av prøvevolum består av partikler større enn $10 \mu\text{m}$ beregnet ved Stokes' størrelse $< 10 \mu\text{m}$. Det kan også nevnes at ikke-sfæriske partikler har en tendens å holde seg lengre i luft, noe som påvirker mengdefordelingen og partikkelstørrelse mellom ulike mineraler i svevestøv i luft.

Vedlegg 2. Beskrivelse av Coulter analysemetoden.

Innledning

Kornfordeling ble analysert ved hjelp av Beckman Coulter LS 13320 med PIDS-detektor som baserer seg på laserdiffraksjon og benyttes for å utføre kornfordelingsbestemmelser i området $0.017\mu\text{m}$ - $2000\mu\text{m}$. Grunnlaget for analysen er at lys fra en laser blir brutt i overflaten på en partikkel i en bestemt vinkel avhengig av størrelsen på partikkelen. Forenklet kan en si at små partikler har en høy vinkel på brutt lys, mens store partikler har lav vinkel. Hver partikkelstørrelse vil gi opphav til et spesielt mønster (diffraktogram), og intensiteten er avhengig av antall partikler i et gitt størrelsesintervall. Resultatene fra analysene gjengis som kumulativ fordeling. Laboratoriet har rutiner for daglig sjekk av instrumentet samt kontroll av bias ved hjelp av sertifiserte materialer.

Metodens begrensninger

Metoden er egnet for geologisk materiale og prøven må være desintegrert slik at alle korn er frie under bestemmelsen. Det stilles derfor visse krav til prøvepreparering før analyse. Metoden har feilkilder knyttet til flokkulering under analyse, variasjoner og avvik i kornform, densitetsvariasjoner, samt transparens av partikler. For å forhindre at partikler får ladning og fnokker seg, tilsettes prøvene en løsning av 5 % natriumpyrofosfat før preparering med ultralyd.

Beregning av resultatene er basert på en normalisering, slik at hele måleområdet tilsvarer 100 % kumulativ. Det er derfor viktig å merke seg at resultat for $0.017\mu\text{m}$ alltid settes til 0, selv om prøvene inneholder materiale finere enn $0.017\mu\text{m}$.

Bestemmelsen av kornfordeling med denne teknikken er i utgangspunktet basert på kornvolum, og volum % vil kun være identisk med masse % så lenge prøvematerialet har samme spesifikk vekt i hele størrelsesspekteret. Samtidig er metoden basert på en antakelse av at alle målte partikler er sfæriske. Resultatene vil dermed ikke kunne skille på om partiklene er sfæriske eller fibrige.

Utstyr og kjemikalier

- Beckman Coulter LS 13320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer.
- Ultralyd Desintegrator MSE 150 watt Mk 2, Cat. NO.PG-100.
- Begerglass (100 ml) for å lage prøvesuspensjon
- Dispenser til natriumpyrofosfat løsning
- Natriumpyrofosfat $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{10}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Merck p.a. kvalitet, for å lage 5% løsninger

Kontrollprøver

Det kjøres kontrollstandard Coulter Latron 300LS latex particle control som plottes i kontrolldiagram (X-diagram). Standarden kjøres som en vanlig analyse. Standarden har en gjennomsnittlig kornstørrelse på $0.3\mu\text{m}$. De statistiske parameterne som kontrolleres er gjennomsnittlig kornstørrelse (Mean), d_{10} , d_{50} , d_{90} . Verdien skal normalt være innenfor «upper eller lower limit» som er 2 x standardavvik. Analyseresultater plottes i X-diagram.

Prøvepreparering, desintegrering, analyse

Prøvesuspensjon i flaskene ble ristet godt slik at alt materialet var i suspensjon og ingenting var igjen på bunnen. En andel av godt blandet prøvesuspensjon ble overført til et 100ml begerglass, og tilsatt 5% natriumpyrofosfat til totalt volum 50 ml. Mengden prøve som ble overført til begerglasset var avhengig av konsentrasjonen av prøvemateriale i prøvesuspensjonen i flasken. For analyse på Beckman Coulter LS 13320 bør det tilsettes nok prøvemateriale slik at det oppnås et akseptabelt signal-til-støynivå, men ikke så mye at lysintensitetsmønsteret blir uskarpt. Konsentrasjon av tilsatt prøve i prøvebeholder betegnes som % Obscuration og angir prosentandelen av lysstrålen som spres ut fra partiklene. Denne bør ligge mellom 45-50 %. Ut fra erfaring ble det overført den mengden prøvemateriale (suspensjon) til begerglasset, som var nødvendig for å oppnå obscuration 40-50 %.

Suspensjonen i begerglasset ble behandlet med ultralyd i 5 min, 14 amplitude micron ved hjelp av MSE Ultralyd desintegrator. Før start av analysen på Beckman Coulter LS13320 ble det kontrollert at vannet i prøvebeholder var klart og fritt for partikler. Ved start av analyse ble ulike parametere som "measure offsets", "alignment" av laser og "background" kontrollert. Prøvesuspensjonen ble helt direkte i prøvebeholderen til Beckman Coulter LS 13320 og det ble spylt etter med vann slik at alt prøvemateriale ble overført.

Det ble kjørt i alt 4 "run" pr prøve. Med alle 4 run åpnet i samme vindu ble det vurdert hvilke Cumulative volume % kurver som var mest sammenfallende. Slike vurderinger er basert på erfaring. Som regel blir kurvene for run 3 og 4 mest sammenfallende, mens de for run 1 og 2 blir minst sammenfallende. Dette skyldes at det tar litt tid før prøve blandes godt i prøvebeholder og får stabil transport forbi cellen. Når man var fornøyd med resultatet, ble filene til de to run som sammenfalt mest beholdt og ett av disse ble rapportert.

Resultater

Tre av mineralprøvene (biotitt, hornblende og ortopyroksen) ble analysert fra tørt materiale, mens resten ble analysert fra suspensjon. Grunnen til dette er at det fra første analyse runde ble for lite prøvemateriale til de andre analysene som skal utføres (XRF, XRD). Prøvene ble derfor møllet på nytt og tørt materiale ble analysert på nytt med Coulter. Forbehandling med dispergeringsmiddel og ultralyd før analyse på Coulter, er gjort på samme måte som for alle de andre prøvene. Det antas derfor ikke å ha betydning for analyseresultatet.

Vedlegg 3. Beskrivelse av analysemetodene XRF og XRD.

XRF-analyse (røntgenfluorescens)

Et representativt utvalg av knust og møllet prøvemateriale ble benyttet til XRF-analyse. Glødetap ble bestemt på 2-3 g pulver ved å gløde materiale ved 1000 °C i en time. Glasstabletter ble framstilt av 0.6 g glødet materiale blandet med 4.2 g fluks (lithiumtetraborat $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

XRF analyser ble utført på et sekvensielt bølgelengdedispersivt røntgenspektrometer med 4 kW Rh-rør av type Axios fra PANalytical. Nedre bestemmelsesgrenser er mellom 0.01 og 0.5 vekt% og avhengig av element. Usikkerhetene varierer ved ulike konsentrasjonsområder.

XRF kan benyttes til å bestemme innhold av både hovedelementer (> ca. 0,5 vekt%) og sporelementer (< ca. 0,5 vekt%).

XRD-analyse (røntgendiffraksjon)

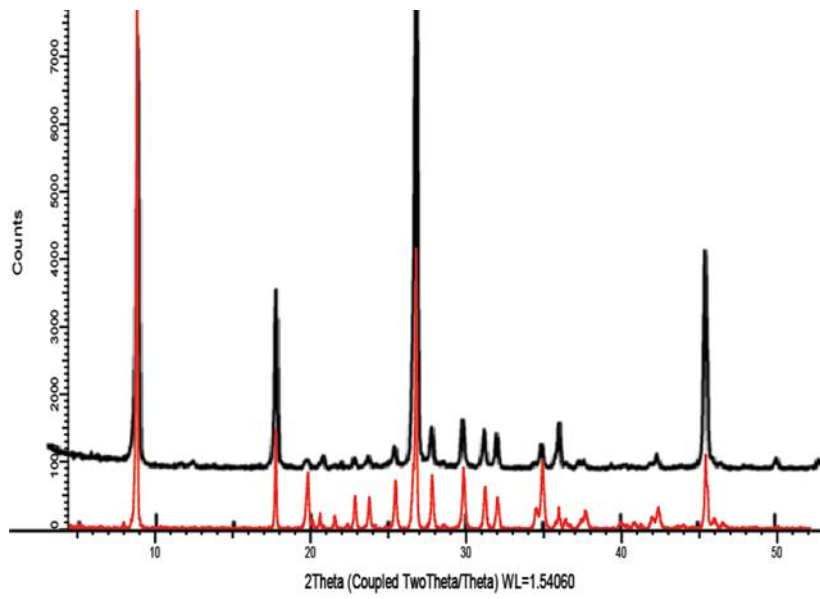
Omtrent 2 g pulver ble møllet i 15 ml isopropanol i 5 min i en McCrone mølle. En slik mølling er nødvendig for å sikre fint nok materiale sammen med at man oppnår en homogen kornfordeling. Uorienterte prøvepreparater ble framstilt ved *side-loading* og analysert med et Bruker D8 Advance røntgendiffraktometer med Cu $K\alpha$ røntgenrør og Lynxeye XE detector. Følgende analyseparametre ble brukt: 3-75 ° θ vinkelområde, 0.02 ° θ step size, 1 s per step, rotasjon 30 min⁻¹, faste divergens og antiscatter slits (0.6 mm), primære og sekundære soller (2.5°).

Mineralidentifisering ble gjort med automatisk/manuell søkefunksjon med programvaren Diffrac.EVA V3.1. Både Crystallographic Open Database og PDF4 Minerals fra International Centre for Diffraction Data ble brukt til identifisering. Programvare TOPAS 5.0 ble brukt til mineralkvantifisering ved å modellere bl.a. bakgrunn, prøveforskyving, enhetscelle og *crystallite* størrelse. De kvantifiserte mineralinnholdene ble omberegnet til elementoksider for å kunne sammenligne med XRF-data (unntak: pukkrøver, da ingen XRF). Samsvaret var meget bra.

Begrensninger

Kun for de «rene» mineralene var det mulig å skille mellom albitt og anortitt. Bulkprøvene inneholder en mineralblanding av feltspat, og da sammenfaller toppene i diffraktogrammet. Noe lignende gjelder epidot og klistoisitt: Deres krystallografiske egenskaper er like, og den kjemiske sammensetningen er også (nesten) den samme. Dette medfører at deres diffraktogrammer viser samme mønstre.

Illitt, sericitt og muskovitt skilles ikke i XRD-resultatene, siden de har samme toppposisjoner i diffraktogrammet (se illustrasjon). Det er «krystalliseringsgrad» som økes fra illitt til muskovitt. Det betyr at toppene forventes å være smalere for muskovitt enn for illitt, men slike trender vises ikke i opptakene. En blanding av sericitt (for eksempel sericittisering rundt feltspatkorn) og separate muskovittkorn vises kun som ett mineral/samme topper i XRD.



Sericitt (svart) og muskovitt (rød) overlapper i deres mønstre; det blir vanskelig/umulig å skille dem ved XRD.

Vedlegg 4. Beskrivelse av slipanalyserne.

Kvartsitt

Tynnslipet består av 5 innstøpte partikler av en metamorfkvartssandstein (kvartsitt). Bergarten består av cirka 98% kvarts med 1-2% sericitt samt i underkant av 1% andre mineraler. Bergarten er hovedsakelig sementert med kvarts, men i enkelte partikler er det noe sericitt. I noen av partiklene er enkelte kvartskorn «plukket» ved slippreparasjon.

Anortositt

Tynnslipet består av deler av 5 innstøpte partikler av metaanortositt. Tykkelsen på tynnslipet er meget ujevn, fra noe tynnere enn standard 0.03 mm til 0.05 mm eller mer. Partiklene er helt og holdent dominert av plagioklas som i noen grad er omvandlet hovedsakelig ved sericittisering, men noe saussurittisering forekommer. I en partikkel er det klorittårer, mens i de andre forekommer sericitt og/eller epidot i årer.

Rombeporfyr

Tynnslipet består av 4 innstøpte partikler av rombeporfyr. Primært bestående av ternærfeltspat (feltspat som inneholder kalsium, natrium og kalium). Feltspaten er til noen grad omvandlet, hovedsakelig via sericittisering, men også noe saussurittisering. Epidot forekommer hovedsakelig som primær fase og fyller mellomrom mellom feltspatkrystaller, men epidot opptrer også enkelte steder i forbindelse med saussurittisering av feltspat. Flere varianter av klorittgruppen opptrer i slipet.

Kvartsdioritt

Tynnslipet består av 4 innstøpte partikler av en ultramylonittisert bergart som siden har vært utsatt for litt sprø påvirkning. Partiklene består hovedsakelig av kvartslirer, samt kvartsporfyroblaster og enkelte feltspatporfyroblaster i en finkornet matriks med stor grad av foliasjon. Enkelte kvartsårer, epidotårer og klorittårer forekommer. Epidot er også spredt i grunnmassen.

Dacitt

Tynnslipet består av 5 innstøpte partikler med forholdsvis stor variasjon i tekstur, men kun mindre variasjon i mineralogi, antagelig på grunn av forskjellig innstøpning av partiklene i forhold til foliasjonen og/eller variasjon i utvalget. Graden av plagioklasomvandling varierer også tilsynelatende mye, fra høy til moderat. Det kan se ut som om en til to partikler er kuttet nært opp mot 90grader på foliasjonen, mens de resterende kan være kuttet med lavere og muligens med til dels meget lave vinkler fra foliasjonen. To til tre partikler er mylonittiske.

Hornfels (lys) B

Tynnslipet består av deler av 5 innstøpte partikler av en kontaktmetamorf bergart. Bergarten er hovedsakelig mikrokrySTALLIN (0.1-0.001 mm), med noen større korn innimellom. Det er en del variasjon i andelen av de samme mineralene i de innstøpte partiklene. Det er en del årer i partiklene, større kvarts- og granatårer, noen karbonat årer og enkelte små epidotårer. I noen av partiklene kan relikte korngrenser observeres spesielt i en, hvor granat og karbonat tydelig markerer tidligere korn.

Hornfels (mørk)

Tynnslipet består av deler av 6 innstøpte partikler av en kontaktmetamorf bergart. Bergarten er med få unntak mikrokrySTALLIN (0.1-0.001 mm), med enkelte større epidot og opake korn. Det er en del variasjon i andelen grunnmasse imellom de forskjellige partiklene. Kvarts og opake mineraler er disseminert i en matriks av litt større biotittkorn samt grunnmasse bestående av mineraler som ikke er identifiserbare ved optisk mineralogi. Flere generasjoner med årer ofte med opake mineraler gjennomsetter partiklene omgitt av omvandlingssoner med forholdsvis mye grunnmasse.

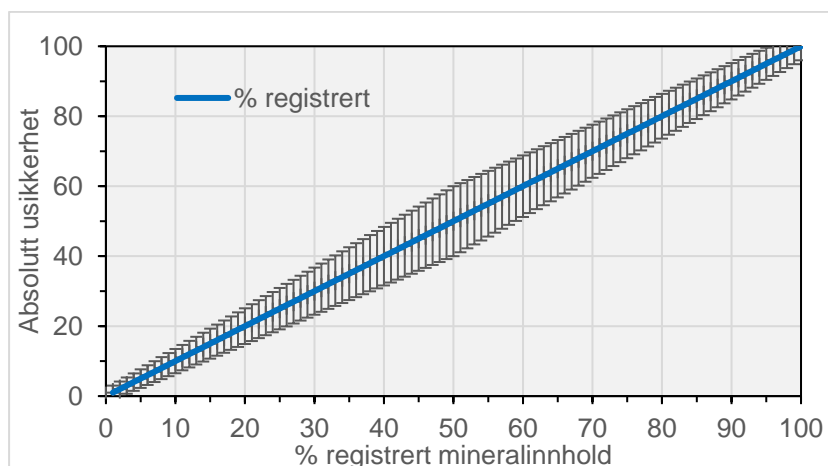
Usikkerhet til metoden med tynnslipanalyse

For tynnslipene er det foretatt (optiske) skjønsmessige analyser av mineralinnholdet ved mikroskopering. Usikkerheten ved bruk av denne metoden kan antas å ligne på usikkerheten til punkt telling, med generelt noe større usikkerhet, men mindre sensitivt ovenfor foliering og kornstørrelse. I tillegg innvirker homogeniteten (repeterende representative areal) til bergarten i tynnslipet på hvor vanskelig det er å kvantifisere mineralinnholdet.

Det kan antas at den *relative* usikkerheten er større ved mindre andeler og mindre ved større andeler. Sensitiviteten ovenfor små fraksjoner (under 5%) er sannsynligvis høyere ved skjønsmessig tynnslipsanalyse enn ved punkt telling.

Merk empirisk ligger forskjellen mellom to erfarne operatører innenfor feilmarginen til punkttelling. Det vil si opp mot 10-15% absolutt rundt 50% og 1-2% under 10% for hver enkelt bestanddel. Tynnslip av bergarter som er grov kornet (>5 mm) kan være vanskelig å anslå mengde forholdet og i tillegg være lite representativt for bergarten (spesielt om kornstørrelsen nærmer seg bredden til tynnslipet). Fraksjoner som har en kornstørrelse som er omtrent av samme størrelses orden som tykkelsen til tynnslipet (ca. 0.03 mm) eller mindre kan være svært vanskelig å bestemme hvilke mineraler det er samt hvor stor mengde det egentlig er av disse fraksjonene utfra kun optisk tynnslipsanalyse.

Usikkerhetene så langt omtalt er i forhold til arealet av tynnslipet. Tynnslipsanalysen kan ikke bli bedre enn representativiteten til tynnslipet i forhold til håndstykket den er sagt ut av, da dette er en tynnslippe fra et stort sett *ikke* ensartet tredimensjonalt objekt.



Figur. Absolutt usikkerhet med økende % mineralinnhold.

Vedlegg 5. Resultat av celforsøkene med inndeling etter respons.

Ukorrigerede analyseresultater for mineral- og bergartsprøver (AUC µg/mL):

Cell	HBEC3-KT			THP-1		
	IL-8	IL-1β	IL-1α	IL-8	IL-1β	TNFα
Albitt	25 762	846	6 408	467 222	5 831	6 414
Kalifeltspat	29 169	911	7 009	225 620	3 128	3 654
Anortitt	27 324	861	6 511	683 731	7 816	9 028
Biotitt	36 512	1 628	12 026	489 510	7 846	4 497
Epidot	19 803	653	4 809	183 772	2 854	3 395
Hornblende	23 840	718	5 469	261 840	3 600	3 889
Aktinolitt	23 011	906	7 290	172 558	3 269	3 100
Augitt	17 682	1 024	5 967	286 578	4 845	3 950
Ortopyrosken	9 245	621	4 130	174 183	3 419	2 805
Kvarts	62 814	1 898	8 388	629 609	14 119	6 027

Gjennomsnitt	27 516	1 007	6 801	357 462	5 673	4 676
--------------	--------	-------	-------	---------	-------	-------

Cell	HBEC3-KT			THP-1		
	IL-8	IL-1β	IL-1α	IL-8	IL-1β	TNFα
Kvartsitt	96 426	2 538	9 381	551 975	9 595	3 826
Anortositt	168 871	4 966	16 545	1 516 904	28 840	10 216
Rombeporfyrr	53 660	1 282	5 218	217 931	3 936	2 260
Dacitt	52 801	1 059	4 919	350 547	5 937	3 079
Kvartsdioritt	44 534	954	4 550	510 170	6 790	4 452
Hornfels	45 363	970	3 950	864 587	9 617	7 272
Minusil	502 143	7 973	19 216	401 041	9 999	3 107
Gjennomsnitt	76 942	1 961	7 427	668 686	10 786	5 184

Korrigerede analyseresultater med hensyn til overflateareal for bergartsprøver (AUC m²/mL):

Cell	HBEC3-KT			THP-1		
	IL-8	IL-1β	IL-1α	IL-8	IL-1β	TNFα
Kvartsitt	0,279154	0,005209	0,024566	1,512875	0,029931	0,011930
Anortositt	0,125196	0,003859	0,018093	1,625268	0,031637	0,012050
Rombeporfyrr	0,064201	0,001872	0,008734	0,428573	0,007632	0,006290
Dacitt	0,081450	0,002064	0,010741	0,681637	0,012889	0,008274
Kvartsdioritt	0,091242	0,002369	0,011329	1,103376	0,014735	0,011383
Hornfels	0,056347	0,001961	0,008159	1,221126	0,014677	0,013032
Minusil	0,137891	0,002050	0,012201	0,382026	0,010062	0,005529
Gjennomsnitt	0,116265	0,002889	0,013603	1,095476	0,018583	0,010493

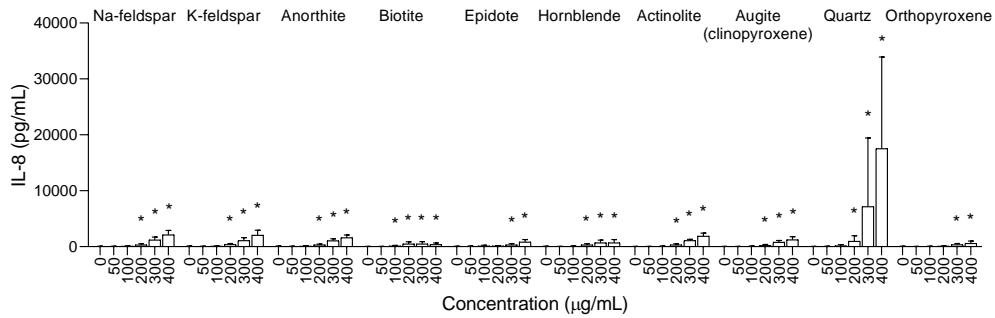
	Høy respons
	Moderat respons
	Lav respons

Vedlegg 6. Resultat av celleforsøkene (Grytting, V. et al. "Stone particles differ in their ability to induce cytotoxic and pro-inflammatory responses in cell models of the human airways, foreløpig upubliserte resultater).

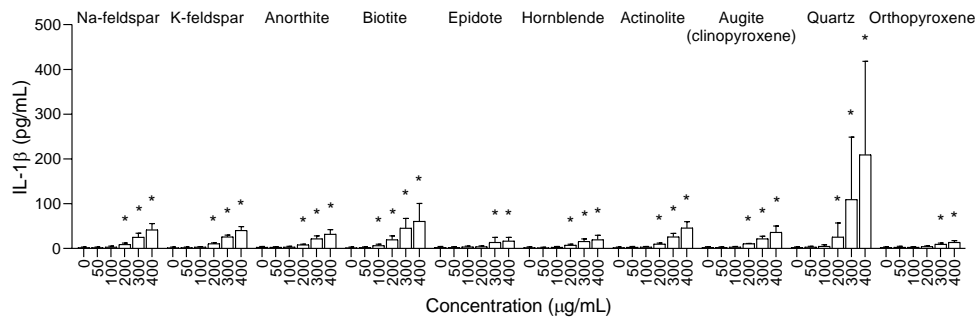
Celleforsøk (epitelceller) for ulike mineralprøver.

HBEC3-KT

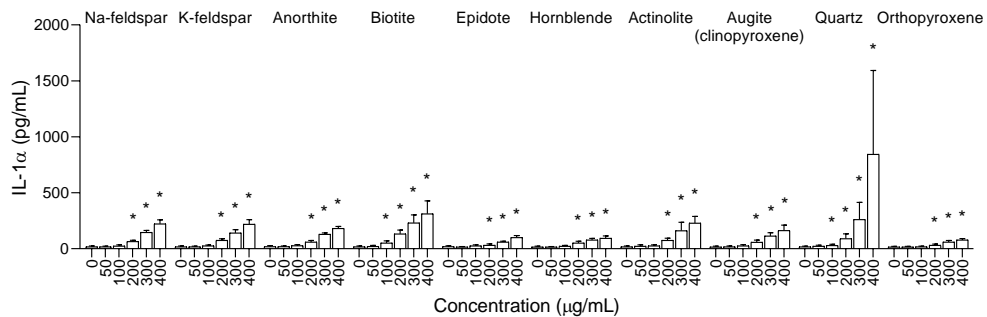
A



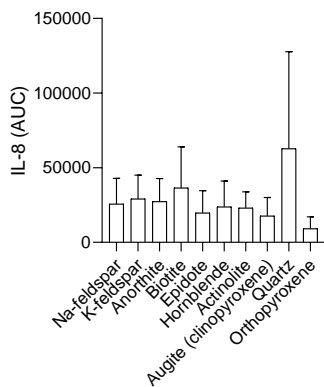
B



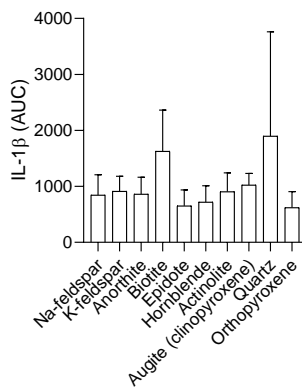
C



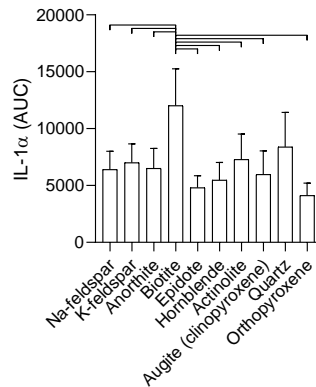
D



E



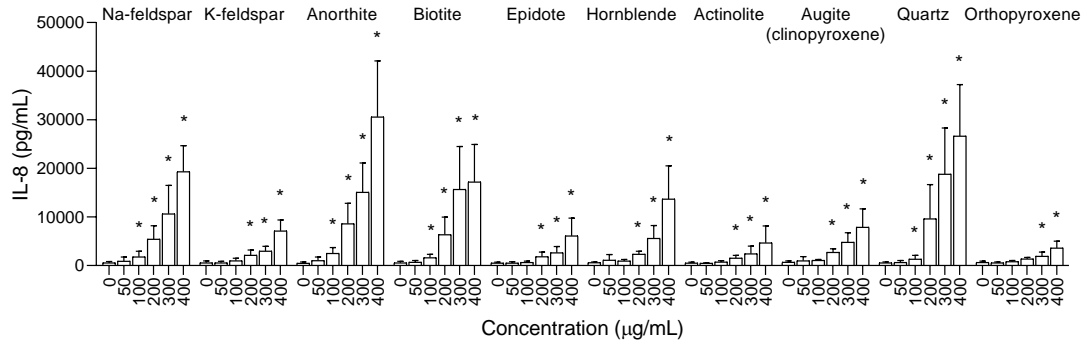
F



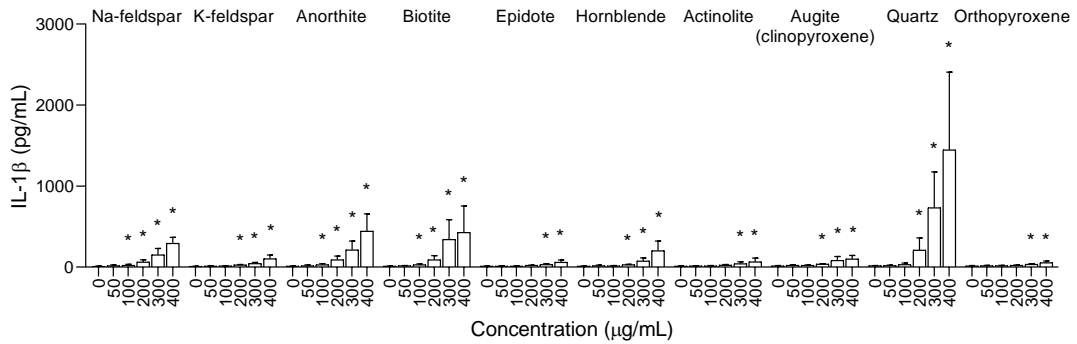
Celleforsøk (makrofager) for ulike mineralprøver.

THP-1

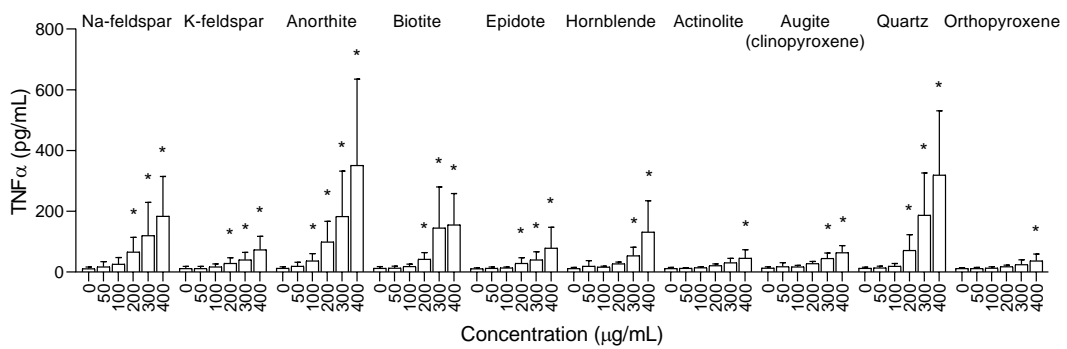
A



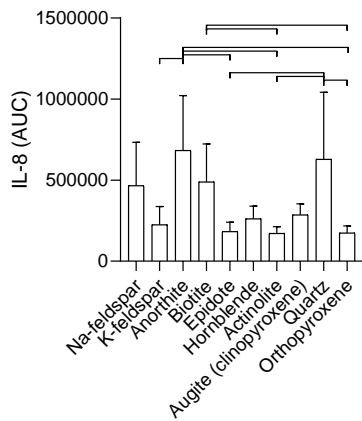
B



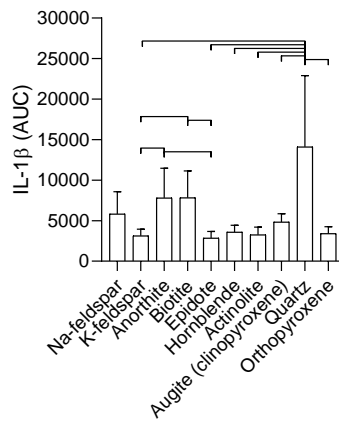
C



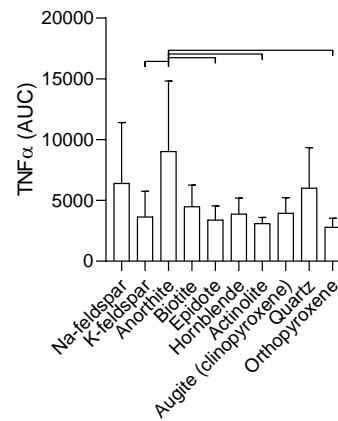
D



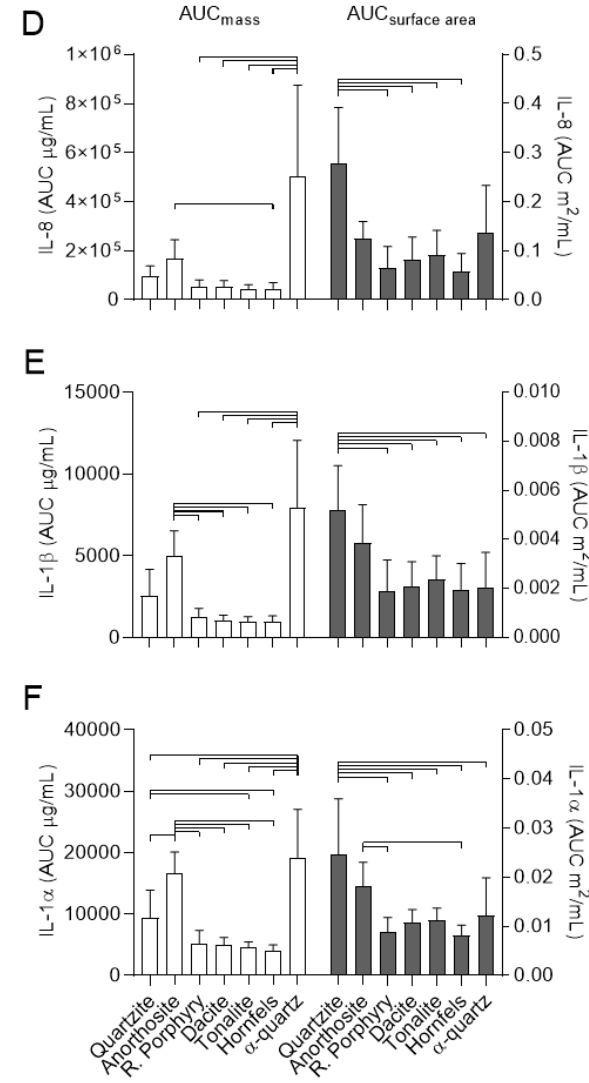
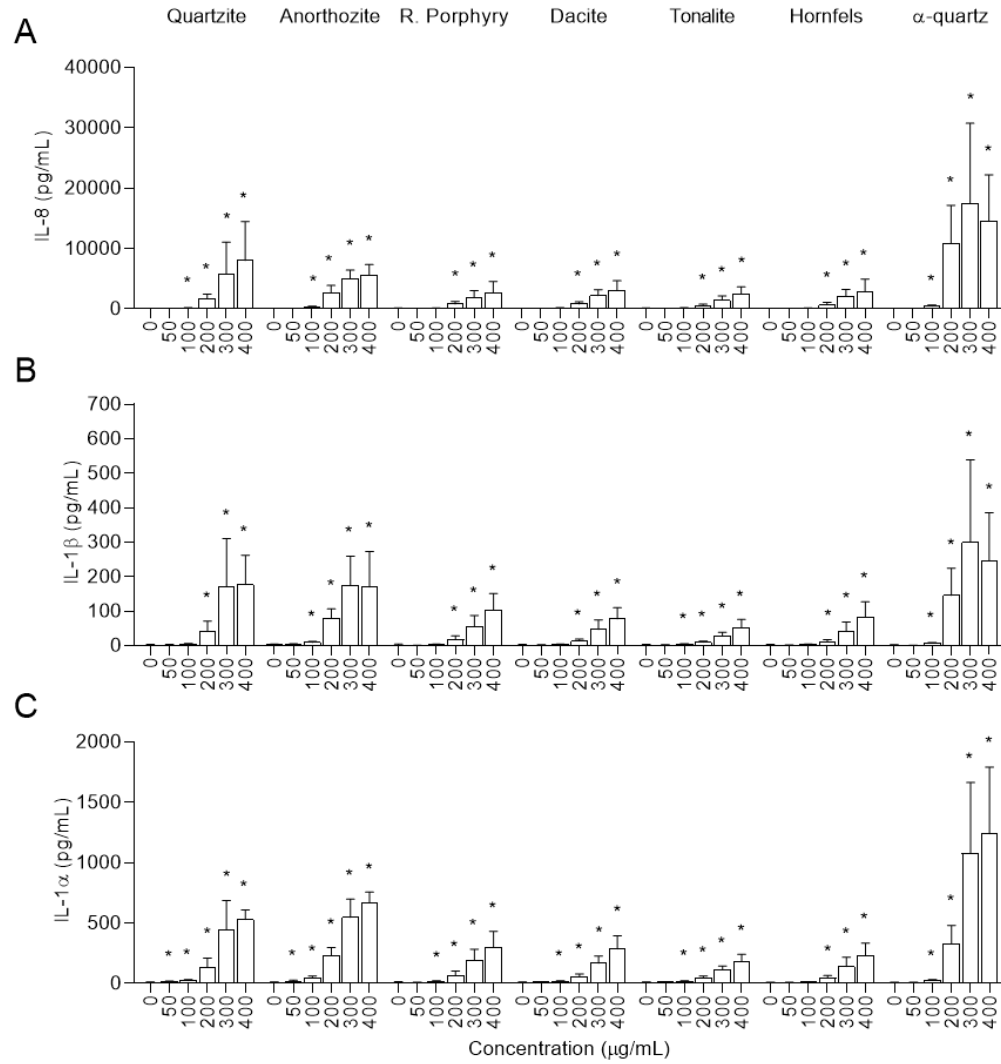
E



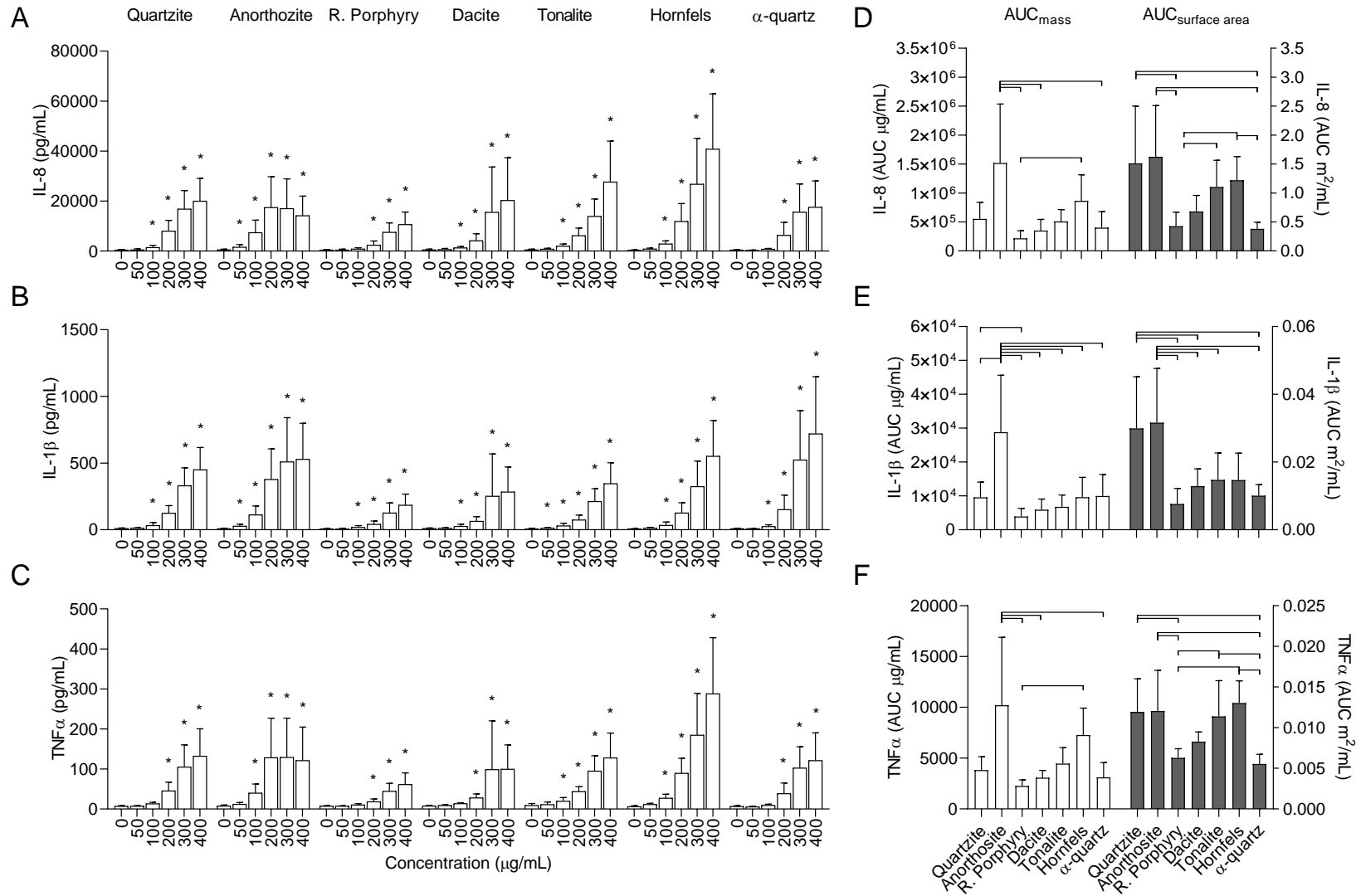
F



Celleforsøk (epitelceller-HBEC3-KT) for ulike bergartsprøver med ($AUC_{\text{surface area}}$) og uten (AUC_{mass}) korrigering for overflateareal.



Celleforsøk (makrofager-THP-1) for ulike bergartsprøver med ($AUC_{\text{surface area}}$) og uten (AUC_{mass}) korrigering for overflateareal.





NORGES
GEOLOGISKE
UNDERSØKELSE
· NGU ·

Norges geologiske undersøkelse
Postboks 6315, Sluppen
7491 Trondheim, Norge

Besøksadresse
Leiv Eirikssons vei 39
7040 Trondheim

Telefon 73 90 40 00
E-post ngu@ngu.no
Nettside www.ngu.no