

Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning

2017

ISSN: 2535-2806

MINA fagrapport 47

Aluminium og spormetaller i Kaldvellfjorden - tilstandsformer og opptak i fisk

Hans-Christian Teien
Marit Nandrup Pettersen
Yetneberk Ayalew Kassaye
Atle Hindar
Ole Christian Lind
Jarle Håvardstun



Teien, H.-C., Pettersen, M.N., Kassaye, Y.A., Hindar, A., Lind, O.C. & Håvardstun, J. 2017.
Aluminium og spormetaller i Kaldvellfjorden - tilstandsformer og opptak i fisk. - MINA
fagrapport 47. 61 s.

Ås, desember 2017

ISSN: 2535-2806

RETTIGHETSHAVER

© Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU)

Publikasjonen kan siteres fritt med kildeangivelse

TILGJENGELIGHET

Åpen

PUBLISERINGSTYPE

Digitalt dokument (pdf)

KVALITETSSIKRET AV

Forskningsutvalget, MINA, NMBU

TILSKUDD TIL ARBEIDET ER GITT AV

Agder OPS Vegselskap AS og CERAD

FORSIDEBILDE

Kaldvellfjorden mot utløpet av Stordalsbekken. Foto: Hans-Christian Teien, NMBU

NØKKELOD

Avrenning, Svovelholdig stein, Aluminium, Tungmetaller, Tilstandsformer, Brakkvann, Opptak i fisk,

KEY WORDS

Acid drainage, Aluminium, Heavy metals, Speciation, Brackish water, Uptake in fish

Hans-Christian Teien (hans-christian.teien@nmbu.no), Marit Nandrup Pettersen, Yetneberk Ayalew Kassaye og Ole Christian Lind, Fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning, Norges miljø- og biovitenskapelige universitet, Postboks 5003 NMBU, NO-1432 Ås og Senter for radioaktivitet, menneske og miljø (CERAD), Norges miljø- og biovitenskapelige universitet.

Atle Hindar og Jarle Håvardstun, Norsk institutt for vannforskning (NIVA), NIVA Region Sør, Jon Lilletuns vei 3, 4879 Grimstad.

Forord

Denne rapporten oppsummerer arbeidet utført i samarbeidsprosjektet «Vannkjemiske forhold vedrørende aluminium i Kaldvellfjorden», som har vært finansiert av Agder OPS med bidrag fra CERAD/NMBU.

Arbeidet er utført av Senter for radioaktivitet, menneske og miljø (Center for Environmental Radioactivity, CERAD) ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU) og Norsk institutt for vannforskning (NIVA) i samarbeid med Agder OPS Vegselskap AS. Prosjektet kom i gang etter påtrykk fra fylkesmannen med krav om å øke kunnskapen om hva som skjer når avrenning av surt aluminium og metallrikt vann blandes med sjøvann i Kaldvellfjorden, som igjen bidrar med kunnskap om grenseverdier for metallkonsentrasjoner i tilførselsbekker. CERAD/NMBU har vært prosjektansvarlig og stått for gjennomføringen av prosjektet, forsøk og undersøkelser. NIVA har vært ansvarlig for logging av saltholdighet og estimering av vannføring i Stordalsbekken.

Det rettes spesielt en takk til grunneier Jens Risvand for velvilje til å kunne gjennomføre feltforsøk i Stordalen og for bruk av strøm, og til Agder OPS som har bidratt med informasjon og hjelp i prosjektet. Det skal nevnes at to MSc studenter har arbeidet tett på prosjektet, Maren Hjulstad (2015) og Hanne Johansen (2017).

En stor takk rettes til alle medarbeidere og studenter som har vært involvert i prosjektet.

Ås 30. november 2017



Hans-Christian Teien

1 Sammendrag

Aluminium (Al) og andre spormetaller i vann er giftig for fisk ved høye konsentrasjoner. Etter bygging av ny E18 ved Lillesand har det blitt dokumentert høye konsentrasjoner av Al og andre spormetaller i sur avrenning fra deponi med svovelholdige steinmasser. Den sure avrenningen blir tilført Kaldvellfjorden via Stordalsbekken. Det har vært stor bekymring om tilførsel av metaller til Kaldvellfjorden medfører negative effekter på akvatiske organismer i fjorden. Det har derfor blitt bygd renseanlegg med kjemisk felling (NaOH) i Stordalen for å fjerne Al og andre spormetaller før utslipp i Stordalsbekken og Kaldvellfjorden.

I vann foreligger Al og andre spormetaller på ulike fysiske og kjemiske tilstandsformer, hvorav ioner er antatt å være biotilgjengelige, mens kolloidale og partikulære tilstandsformer er mer inerte og ikke antatt reaktive for akvatiske organismer som fisk. Det er imidlertid lite kunnskap om hvordan tilstandsformer og biotilgjengelighet av Al og andre spormetaller påvirkes når surt tilsig fra deponi blandes med sjøvann, som er tilfelle i Kaldvellfjorden i utløpet av Stordalsbekken. Slik kunnskap er påkrevet for å kunne vurdere hva som er kritiske nivåer av spormetaller i brakkevann.

Resultater fra laboratorieforsøk, feltforsøk og feltundersøkelser i prosjektet viser at behandlingen av den sure avrenningen i renseanlegget i Stordalen bidrar til en betydelig reduksjon i total metallkonsentrasjonen, samt en endring fra lavmolekylære tilstandsformer til partikulære tilstandsformer av Al og spormetaller i vannet før utslipp i Stordalsbekken. Ved innblanding av sjøvann i vann fra Stordalsbekken er det videre en fortykning i konsentrasjonen av Al og spormetaller, men også en polymerisering av tilstandsformer med lav molekylmasse (LMM), og en aggregering av partikulære tilstandsformer som bunnfeller. Konsentrasjonen av Al og spormetaller i Stordalsbekken avtar derfor mer enn estimert basert på fortykning ved utløp i Kaldvellfjorden. Al og andre spormetaller foreligger hovedsakelig som LMM tilstandsformer i Kaldvellfjorden og i lavere konsentrasjoner enn i Stordalsbekken. Resultater viser at en rekke spormetaller inkludert sjeldne jordmetaller følger de samme endringene der konsentrasjonen avtar med økende saltholdighet.

Feltforsøk viser at vannkvaliteten i nedre del av Stordalsbekken er akutt giftig for fisk, også kort tid etter fortykning (<30 minutter) med sjøvann til 25 promille saltholdighet der den renner ut i sjøen. Konsentrasjonen av spesielt Al er høy i gjeller fra fisk eksponert for brakkevannet til tross for at Al konsentrasjonen fortyknes med sjøvann. Resultater viser at Al er mer reaktiv som følge av polymerisering i sjøvannet. Det avsettes derfor Al i svært høye konsentrasjoner på gjellene til fisk som medfører akutt død ved mer enn 400 µg Al/g tørrvekt (tv) gjelle. Observasjoner viser at kvaliteten på vannet som kommer fra renseanlegget under normal drift bidrar til lavere avsetning av metaller på fiskegjeller sammenlignet med vann nederst i Stordalsbekken, og i liten grad til avsetning av metaller på fiskegjeller etter innblanding av sjøvann sammenlignet med høy avsetning basert på vann fra Stordalsbekken. Det konkluderes med at tilsig nedstrøms renseanlegget fører til økt avsetning av metaller på fiskegjeller og høy giftighet i Stordalsbekken, også etter innblanding av sjøvann.

I Kaldvellfjorden var det relativt høy saltholdighet i den undersøkte perioden. I denne perioden var konsentrasjonen av Al og spormetaller i fjorden generelt lav og avsetning av Al (<10 µg/g t.v. gjelle) og spormetaller i fiskegjeller ubetydelig. Konsentrasjonen ble imidlertid forhøyet til 165 µg Al/g gjelle etter en moderat flomepisode med saltholdighet ned mot 15 promille i Kaldvellfjorden. Det er en korrelasjon mellom konsentrasjonen av de ulike spormetallene avsatt på gjellene til fisk i Kaldvellfjorden og metallprofilen i Stordalsbekken. Dette indikerer at kilden til avsetningen i Kaldvellfjorden er avrenning fra svovelholdig stein fra deponiet via Stordalsbekken eller andre kilder med slik avrenning.

Saltholdigheten i Kaldvellfjorden korrelerer med vannføring i Stordalsbekken, og avtar til 5 promille under episoder med økt vannføring i Stordalsbekken. Under slike episoder er det naturlig å anta at konsentrasjonen av Al og spormetaller i vannet øker ytterligere enn det som ble observert ved 15 promille saltholdighet og at det under slike episoder er økt avsetning på fiskegjeller. Logging av saltholdighet viser også at saltholdigheten i de øvre vannmassene er tilnærmet det samme i hele fjorden og at saltholdigheten øker med dybden. Vann på 3 meters dyp i fjorden ligger under pyknoklinen på 2 meter og har variasjoner i saltholdighet som ikke korrelerer med variasjonene observert i overflaten og vannføring i Stordalsbekken. Vannet under pyknoklinen kan være akutt giftig for fisk med omrøring av oksygenfattig bunnvann, som observert med 100% dødelighet i bur på 3 meters dyp høsten 2016. Dette tilskrives ikke sur avrenning og metall giftighet, men er naturlige prosesser som finner sted i terskelfjorder med liten utskiftning av bunnvannet.

Opprettholdes normal renseeffekt i renseanlegget også under nedbørepisoder med økt tilførsel av sigevann fra deponiet kan det antas at bidraget fra deponiet i liten grad vil bidra til avsetning av Al og spormetaller på fiskegjeller i Kaldvellfjorden. Resultater viser ingen antydning til mobilisering av partikulære Al tilstandsformer fra renseanlegget etter innblanding i sjøvann. Spormetaller som Mn og Ni forblir i større grad reaktive også etter renseanlegget, men avtar ved fortykning med sjøvannet. Bidraget fra andre kilder i nærområdet med avrenning fra sovelholdig stein kan imidlertid også bidra til effekter som observert i utløpet av Stordalsbekken, hvor dødelighet av fisk hovedsakelig tilskrives avrenning nedstrøms deponiet.

I dette arbeidet har Al og andre spormetaller blitt karakterisert i Kaldvellfjorden ved saltholdighet ved 15 promille og høyere. Det eksisterer imidlertid episoder med betydelig bidrag av ferskvann og med saltholdighet ned mot 5 promille. Det er fortsatt et behov for å dokumentere metallkonsentrasjoner i Kaldvellfjorden under slike episoder for å identifisere om disse episodene bidrar til akutte effekter utover området der Stordalsbekken renner ut i Kaldvellfjorden.

2 Summary

Aluminum (Al) and other trace metals are toxic towards fish at high concentrations in water. Deposition of acid producing bedrock after construction of E18 in Lillesand has led to acid drainage water and heavy metal pollution in nearby aquatic environments. Metal rich acid drain water entering into the Stordalsbekken drains into coastal water in the Kaldvellfjord, causing high public attention due to possible negative effects in the fjord. One treatment plant with chemical treatment (NaOH) has been constructed to reduce the metal concentration from the acid drain water and the input to the fjord.

Trace metals can be present in different physico- chemical forms in water, and low molecular mass species such as ions are assumed to be more bioavailable than colloidal and particulate species assumed to be more inert and little reactive towards aquatic organisms such as fish. The speciation and bioavailability of trace metals will change by mixture of acid drain water with seawater in Kaldvellfjord. The knowledge is however limited.

Results from experiments in laboratory and in field as well as investigations in the Kaldvellfjord show that water treatment plant in Stordalen decrease the metal concentration in the acid drain water, and transfer low molecular mass species to more particulate metal species discharged into Stordalsbekken. Furthermore, metal species in Stordalsbekken dilutes by mixing with the seawater at Kaldvellfjord. In addition, LMM Al species transform to colloidal and particulate species probably by polymerization and those particulate species aggregate and precipitate. The concentrations of Al and trace metals in Stordalsbekken are therefore reduced more than by dilution in the Kaldvellfjord. Al and other trace metals are thus mainly present as LMM species in Kaldvellfjord and in lower concentration than Stordalsbekken. Results also show that several trace metals follow the same processes as Al where decreasing metal concentration were observed with increasing salinity of water.

Field experiments demonstrate that the water in Stordalsbekken is acute toxic towards fish in short time after mixing (<30 min) and dilution with seawater to 25 PSU at the estuary of Stordalsbekken. The concentration of Al, in particular, in gills is higher to fishes exposed to the brackish water, despite dilution of Al in the seawater. The formation of more gill reactive Al species is due to the increase in water pH. Polymerization of LMM Al species are assumed to increase the gill reactivity and be the main cause of extreme Al accumulation in gills of Atlantic salmon at smolt stage. Mortality of fish is observed at more than 400 µg Al/g dw gill. Results however show low deposition of Al and other trace metals in gills of fish exposed to the water from the treatment plant mixed with seawater directly. Results indicate thus contribution of Al and trace metals from other sources downstream the treatment plant. Identification of such potential sources need high attention.

The salinity in Kaldvellfjorden was relatively high during the experimental period, demonstrating a low contribution of freshwater to the fjord. During the experimental period with high salinity in Kaldvellfjorden, the concentration of Al and trace metals was low in water and the deposition on gills was low (<10 µg/g dw gjelle) and not significantly higher than in control fish. The Al deposition in fish gills increased to 165 µg Al /g gill following a small episode when salinity decreased to 15 PSU in Kaldvellfjorden. Results demonstrate good correlation between profile of metals accumulated at fish gills, in runoff of acid producing bedrock and in water of Stordalsbekken. This indicate that acid draining from the deposition of sulfur containing rock in Stordalen or from other sources of similar draining is the source of trace metal accumulation of fish in Kaldvellfjorden.

There is a good correlation between salinity in the surface water in Kaldvellfjorden and water flow in Stordalsbekken, with decreasing salinity during episodes of increased water flow. The concentration of Al and trace metals are assumed to increase in the fjord water during episodes with lower dilution

and thus the same must be assumed for the uptake of trace metals in fish. Logging of salinity show similar trends in the surface water at different sites in Kaldvellfjorden, but very different trends in water at 3 meter depth due to a pycnocline in the fjord at 2 meters depth. Results show that the bottom water could be acute toxic for fish during circulation of oxygen poor water as 100% mortality was observed for fishes caged at 3 meter depth, but not at 1 meter depth during autumn 2016. This is due to naturally processes occurring inside sea thresholds with limited circulation of the bottom water.

Results indicate that the acid producing bedrock will have limited contribution to toxic trace metals if the treatment of the acid draining water remains effective also during episodes with high water transport in Stordalsbekken. However, a focus on additional potential sources that contribute with acid metal rich leaching to the coastal water is needed. The concentration of trace elements in Kaldvellfjorden should also be followed during episodes at salinity between 5 to 15 PSU to evaluate risks during episodic events with high input of freshwater not characterized in this study.

Innholdsliste

1	Sammendrag	4
2	Summary	6
3	Innledning	9
4	Metoder	12
4.1	Kildekarakterisering	12
4.1.1	Karakterisering av utlekking fra svovelholdig gneis	12
4.1.2	Karakterisering av spormetaller i Stordalsbekken	13
4.2	Overgang fra ferskvann til sjøvann	13
4.2.1	Saltholdighet i Kaldvellfjorden	13
4.2.2	Spormetaller i brakkvann	15
4.3	Biotilgjengelighet og effekter	17
4.3.1	Laboratorieforsøk med eksponering av fisk	17
4.3.2	Karforsøk i felt med eksponering av fisk til brakkvann	17
4.3.3	Burforsøk med eksponering av fisk i Kaldvellfjorden	18
4.4	Fisk	19
4.5	Analytiske metoder	19
4.5.1	<i>In situ</i> fraksjonering	19
4.5.2	Al og spormetaller i fiskeorgan	20
4.6	Databehandling og statistiske metoder	20
5	Resultater	22
5.1	Kildekarakterisering	22
5.1.1	Utlekking fra svovelholdig gneis, Lillesand	22
5.1.2	Innhold av spormetaller i sigevannet før og etter rensing	24
5.1.3	Spormetaller i Stordalsbekken og variasjoner under flomepisoder	27
5.2	Overgang fra ferskvann til sjøvann	30
5.2.1	Sammenheng mellom vannføring og saltholdighet	30
5.2.2	Variasjon av saltholdighet med dybden i Kaldvellfjorden	32
5.2.3	Spormetaller i brakkvann med økende saltholdighet	33
5.3	Opptak av spormetaller i fisk	42
5.3.1	Resultater fra laboratorieforsøk med eksponering av fisk	42
5.3.2	Karforsøk i felt med eksponering av fisk til brakkvann	43
5.3.3	Undersøkelser i Kaldvellfjorden	51
5.4	Effekt av spormetaller på fisk	54
5.4.1	Karforsøk med fisk i brakkvann	54
5.4.2	Burforsøk i Kaldvellfjorden	55
6	Konklusjon	58
7	Litteraturliste	60

3 Innledning

Aluminium og andre spormetaller i vann er giftige for vannlevende organismer, som fisk, ved høye konsentrasjoner (Wood et al., 2012a,b). Etter bygging av ny E18 ved Lillesand er høye konsentrasjoner av Al og andre tungmetaller blitt dokumentert i sur avrenning fra deponier med svovelholdig gneis (Johnsen et al., 2013, Hindar et al., 2011, Hindar og Nordstrøm 2015, Todt et al., 2015). Avrenningen fra det største deponiet for slike masser har utløp i Kaldvellfjorden via Stordalsbekken (Figur 1). Det har vært stor bekymring om tilførsel av metaller til Kaldvellfjorden medfører negative effekter på akvatiske organismer i fjorden.



Figur 1 Oversikt over Kaldvellfjorden og lokalisering av deponi for svovelholdig stein.

Kaldvellfjorden er resipient for avløp fra deponiene. Kaldvellfjorden er et innestengt ferskvannspåvirket sjøområde med en innløpsterskel på ca 4.5 m dyp mellom Lillesand og Grimstad kommune i Aust-Agder. De svovelholdige steinmassene ligger i deponi sør for E18, og avrenningen fra deponiet M15/M16 renner inn i Stordalsbekken som deretter renner ut i Kaldvellfjorden. Det er stilt spørsmål ved om høyt innhold av metaller i avrenning fra deponiet påvirker organismene i Kaldvellfjorden. Avrenning fra deponi M15/M16 er surt, men er lutbehandlet før avrenning til Stordalsbekken (Hindar og Nordstrøm 2015). Lutbehandlingen foregår i et renseanlegg som ble bygd i 2013 for å redusere konsentrasjonen av Al og metaller i avrenningen ved utfelling før utslipp i Stordalsbekken. Det er oppgitt at renseanlegget har tilstrekkelig kapasitet til å rense avrenning fra deponi. Normalt går både vann fra deponiet og overvannet fra området gjennom renseanlegget, men i perioder med kraftig nedbør går noe overvann fra andre områder i omløp og direkte til Stordalsbekken uten behandling. Det har vært bekymring knyttet til om aluminium (Al), spesielt lavmolekylære Al tilstandsformer (LMM Al) er giftige for vannlevende organismer i moderate konsentrasjoner, også i brakkvann. Konsentrasjonen av andre metaller er også dokumentert å være høy i avrenningen (Johnsen et al., 2013, Hindar et al., 2011, Hindar og Nordstrøm 2015, Todt et al., 2015). Konsentrasjonen av organisk materiale og basekationer som Ca i vannet reduserer

biotilgjengelig og opptak i organismer som fisk (Teien et al., 2005, Wood et al., 2002a,b). Konsentrasjonen av organisk materiale er imidlertid lav i sur avrenning fra deponi med stein.

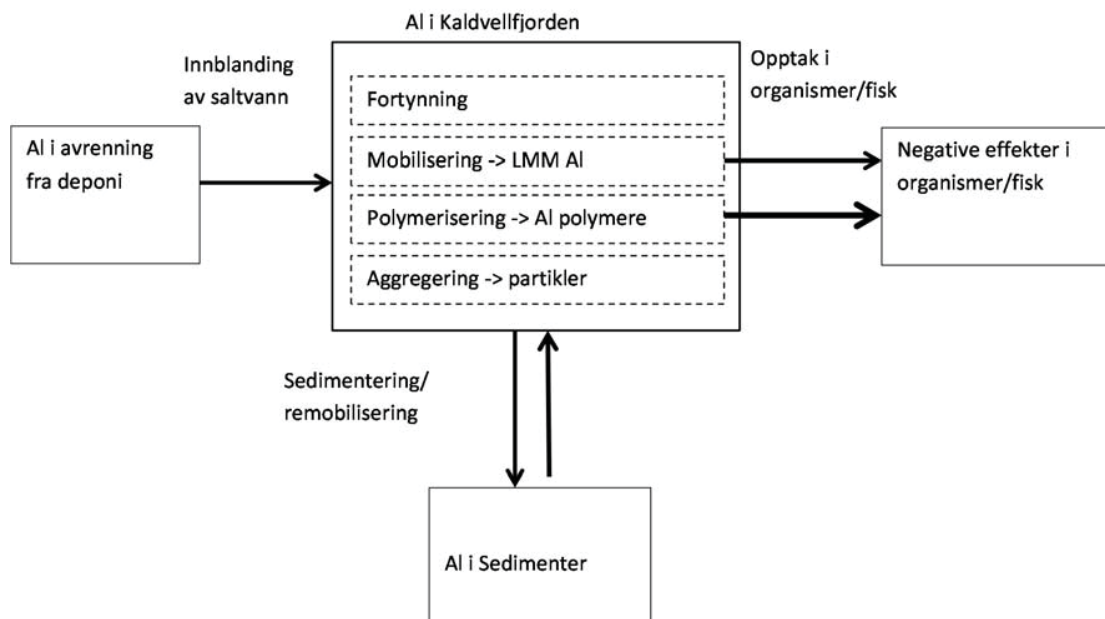
I sure vannkvaliteter vil metaller generelt foreligge som løste ioner, som er biotilgjengelige for organismer. I naturlige vassdrag hvor pH er 6-7 vil en stor del av Al og andre spormetaller være assosiert med både uorganiske og organiske partikler/ kolloider, spesielt under flom. Kolloidale og partikulære metalltilstandsformer er lite reaktive og ikke giftige for fisk (Teien et.al., 2006 a,b). Det er kjent at kolloider og partikler som transporteres med ferskvann til sjøvann vil aggregere og sedimentere pga høy ionestyrke (Teien et.al., 2006b). Samtidig har tidligere forsøk også vist at Al kan mobiliseres fra kolloidalt og partikulært materiale ved innblanding av saltvann der konsentrasjoner av kationer som Na, Ca og Mg er svært høy (Teien et al., 2006b). I estuarine fjordområder som mottar surt Al holdig vann, er det dokumentert økt konsentrasjon av lavmolekylære tilstandsformer av Al og økt avsetning på fiskegjeller (Teien et al., 2006b, Kroglund et al., 2007, Kroglund et al., 2011). Dette har resultert i endret utvandring av smolt (Kroglund et al., 2011b), eller økt dødelighet pga høy avsetning på fiskegjeller (Bjerknes et al., 2003). Økt konsentrasjon av LMM tilstandsformer av Al har blitt dokumentert til tross for at det i disse tilfellene også har vært en betydelig fortykning av tilført Al med sjøvann (Kroglund et al., 2007, Kroglund et al., 2011).

Det er lite kunnskap om tilstandsformer til Al og andre spormetaller i avrenning fra deponier for svovelholdig stein og endringer ved innblanding av sjøvann. Al konsentrasjonen i avrenning fra deponi til Kaldvellfjorden har i perioder vært svært høy (Johnsen et al., 2013) og det kan antas at Al foreligger på tilstandsformer som er forskjellig fra det som dominerer i naturlige vassdrag med mer organisk materiale. Avhengig av pH, TOC og temperatur, er det flere mulige prosesser som kan påvirke Al og andre metaller i avrenning fra slike deponier etter innblanding med sjøvann (*Figur 2.*);

- Polymerisasjon og dannelse av transiente gjellereaktive tilstandsformer (eks. sur avrenning fra sulfidrike mineraler),
- Fortykning av metall-rikt ferskvann med metall-fattig sjøvann,
- Aggregering og sedimentering av kolloider og partikler som derved fjernes fra vannmassene,
- Mobilisering av reversibelt bundne spormetaller fra overflater av kolloider og partikler, og dannelse av gjellereaktive tilstandsformer.

Da avrenningen fra M15/M16 deponiet ved E18 er lutbehandlet, vil de 3 siste prosessene være relevante. Om lutbehandlingen ikke er effektiv, er også prosess 1 relevant.

Ved eksponering til flere metaller samtidig er normalt den totale effekten større enn ved eksponering til metallene enkeltvis. For å vurdere belastningen av sur avrenning på organismer i Kaldvellfjorden er det derfor vesentlig å ha kunnskap om den totale belastningen av tilførte metaller. Det er også usikkert om det er økt sedimentering og om Al og spormetaller som avsettes i sedimenter etter avrenning vil utgjøre en fremtidig diffus kilde til fjordsystemet. Det kan potensielt føre til remobilisering og økt overføring til vannmassene over tid.



Figur 2 Prosesser som er antatt tilknyttet tilførsel av Al og andre spormetaller i avrenning fra deponi for svovelholdig stein til Kaldvellfjorden.

Mål for prosjektet

Målet med dette prosjektet var å finne ut om Al og andre spormetaller/radionuklider i sur avrenning fra deponi fjernes raskt fra vannmassene i møte med sjøvann, eller om de vil foreligge på en biotilgjengelig form i sjøvann over tid som kan medføre negative effekter på vannlevende organismer i Kaldvellfjorden. Prosjektet var delt i 3 ulike spesifiserte arbeidspakker:

Arbeidspakke 1: **Kildekarakterisering:** Identifisere konsentrasjoner og tilstandsformer av aluminium og andre spormetaller/radionuklider i avrenning fra deponi (før og etter rensing) som transporteres med Stordalsbekken ut i Kaldvellfjorden (feltundersøkelser).

Arbeidspakke 2: **Transformasjon:** Identifisere endringer i tilstandsformer av Al og andre spormetaller/radionuklider fra Stordalsbekken til saltvann (avrenning fra deponi og etter innblanding av sjøvann, basert på laboratorie forsøk, feltforsøk og feltundersøkelser).

Arbeidspakke 3: **Biotilgjengelighet og effekter:** Identifisere biotilgjengelighet/endring i biotilgjengelighet av Al og andre spormetaller/radionuklider for fisk i avrenningsvann før og etter innblanding med saltvann i Kaldvellfjorden (feltforsøk med fisk).

Hypoteser:

H0: Avrenning fra deponiene bidrar med høye konsentrasjoner av aluminium og andre spormetaller/radionuklider som kan gi skade på miljøet inkludert fisk etter innblanding med saltvann i Kaldvellfjorden.

H1: Aluminium fra deponi som transporteres til fjordsystemet forblir giftig etter innblanding med saltvann i Kaldvellfjorden, fortynning (saltholdighet) har betydning for giftighet.

H2: Risiko knyttet til kombinerte effekter (multiple stressors) vil være høyere enn risiko knyttet til en stressor av gangen.

H3: Både partikulært og kolloidalt innhold av aluminium i avrenning fra deponi bidrar til biotilgjengelig/gjellereaktiv aluminium etter innblanding i sjøvann, og må inkluderes i overvåking av sigevann fra deponi.

4 Metoder

4.1 Kildekarakterisering

Arbeidspakken omfatter karakterisering av konsentrasjon inkludert tilstandsformer av Al og andre metaller/radionuklider i avrenning fra deponiet før og etter rensing, og transport med Stordalsbekken til Kaldvellfjorden.

4.1.1 Karakterisering av utlekking fra svovelholdig gneis

For å karakterisere mulig avrenning fra deponi ble det utført laboratorieforsøk med utlekkingstest fra den sulfidrike gneisen som en del av en MSc oppgave på NMBU (Hjulstad 2015). Informasjonen fra utlekkingstesten bidrar med informasjon om elementsammensetningen i utlekkingen, kinetikk og tilstandsformer til spormetallene. Steinprøver fra deponi (M20) ved E18 ble innsamlet i tykk plastsekk og levert CERAD isotop laboratoriet /NMBU. Prøvene ble innsamlet fra M20 deponiet fordi det var lettere tilgang, men steinmassene er antatt å være tilsvarende som i M15/M16 deponiet. Prøvene ble lagret tørt ved romtemperatur frem til knusing. Knust stein ble deretter ført over i et kar for utlekkingstest i syntetisk regnvann (Overrein m fl. 1980) med 10 kg stein til 100 L vann. Vannet ble kontinuerlig sirkulert gjennom den knuste steinen i en holdetank fra bunnen til toppen. Overløpet på toppen ledet vannet tilbake til tanken for ny sirkulasjon av vannet (Figur 3). Utlekking fra den knuste steinen ble slik studert over tid i 5 uker for å få informasjon om utlekkingen av spormetaller fra steinen.



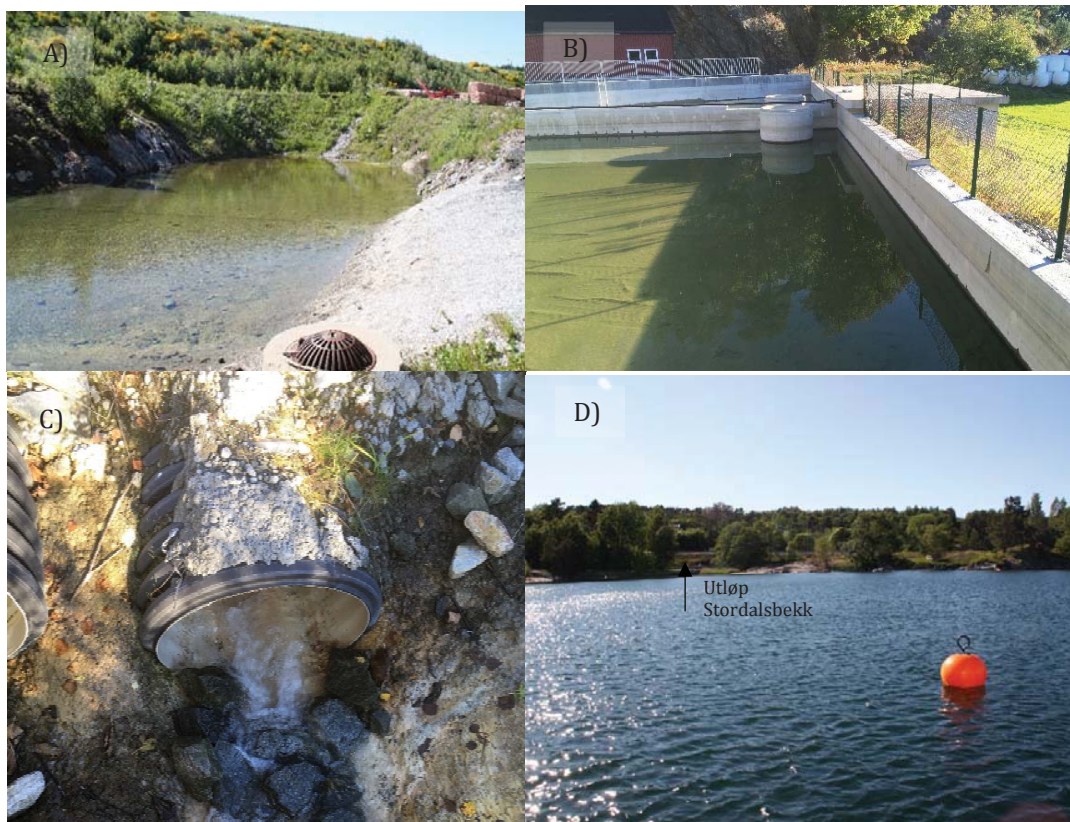
Figur 3 Knust gneis og design av utlekkingstest på laboratoriet NMBU. Piler indikerer sirkulasjon av vannet (foto H.C. Teien)

Mineralanalyser av gneisen ble utført av Per Hagelia (Statens Vegvesen) og Harald Foldvik (Natur historisk Museum, Oslo) ved bruk av binokulært forstørrelsesglass, røntgendiffraksjon (XRD) og skanning elektronmikroskop (SEM). For mer informasjon se Hjulstad (2015).

For å karakterisere utlekkingen fra den sulfidrike gneisen ble det innsamlet vannprøver fra det sirkulerende vannet ukentlig gjennom 5 uker. Etter 5 uker ble det i tillegg benyttet *in situ* fraksjonering for å få informasjon om størrelsesfordeling av spormetaller i vannet. Vannprøver ble lagret mørkt ved 4°C frem til analyse.

4.1.2 Karakterisering av spormetaller i Stordalsbekken

Det er dokumentert at Al og andre metaller foreligger i svært høye konsentrasjoner i avrenning fra deponi M15/M16 (Johnsen et al., 2013, Hindar et al., 2011, Hindar og Nordstrøm 2015). For å redusere tilførsler fra sur avrenning fra deponi er det konstruert et renseanlegg med tilsetning av NaOH før felling og utløp i Stordalsbekken (Figur 4). For å få informasjon om tilførsler til Stordalsbekken ble det samlet inn prøver før og etter renseanlegget, samt nederst i Stordalsbekken ved utløpet (Figur 4). For å få informasjon om variasjonen i konsentrasjonen av Al og andre spormetaller ble prøver innsamlet på ulike tidspunkt med varierende vannføring. Totalt ble det innsamlet prøver på 7 forskjellige tidspunkt i Stordalsbekken fordelt på vår/sommer/høst 2015 og 2016. Temperatur og pH ble målt i felt. For å få informasjon om størrelsesfordeling av spormetaller i vannet ble det benyttet *in situ* fraksjonering i felt og innsamling av ulike vannfraksjoner. Vannprøver ble transportert til NMBU og lagret mørkt ved 4°C før analyse.



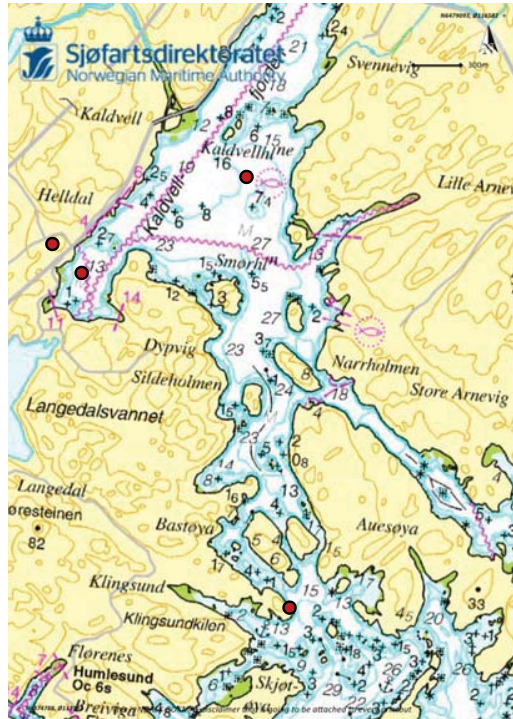
Figur 4 A) Bilde av dam med sur avrenning fra deponi og kalkstein på bunnen, B) dam for kjemisk felling i renseanlegget, C) utløpet av renseanlegget i Stordalsbekken og D) Kaldvellfjorden ved utløpet av Stordalsbekken (foto H.C. Teien).

4.2 Overgang fra ferskvann til sjøvann

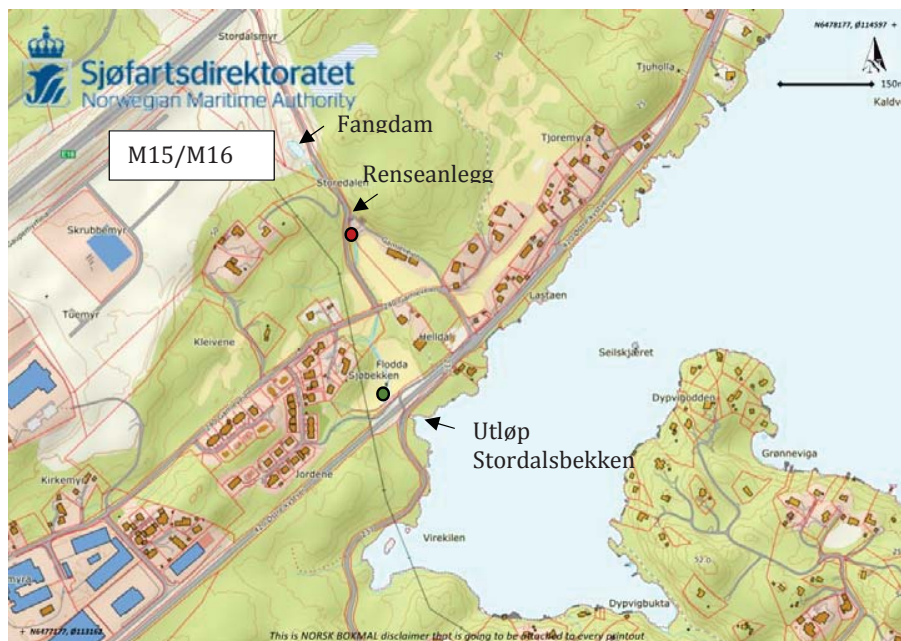
4.2.1 Saltholdighet i Kaldvellfjorden

Ved flomepisoder i tilførselsbekker vil det totalt komme mer ferskvann ut i fjordsystemet enn ved lav vannføring. Variasjonen i saltholdighet i Kaldvellfjorden ble dokumentert ved loggere (HOBO U24-002) plassert ut på 3 stasjoner på 1 meter og 3 meter dyp (Figur 5). Loggere var plassert ut i den isfrie perioden juni til desember 2015, april til oktober 2016 og fra oktober 2016 til november 2017. Saltholdighet og temperatur ble også identifisert i hele vannsøylen med ctd-sonde på stasjonene to ganger. Resultatene bidrar samlet til kunnskap om salt- og temperaturforholdene i Kaldvellfjorden.

Vannføringen i Stordalsbekken er ikke målt, men er beregnet med utgangspunkt i vannføring fra Tveitdalen (Birkenesfeltet, NVE; feltforskningsområde 18 km unna) korrigert for areal av nedbørsfeltet.



Figur 5 Kart av Kaldvellfjorden med stasjoner (røde punkt) for logging av saltholdighet (<http://kart.fiskeridir.no>).



Figur 6 Kart med Deponi, M15/M16, renseanlegg og Stordalsbekken (<http://kart.fiskeridir.no>). Rødt punkt er lokalitet for innsamling av vann fra renseanlegget, grønt punkt er innsamling av vann fra Stordalsbekken og utføring av fiskeforsøk.

4.2.2 Spormetaller i brakkvann

Både laboratorieforsøk og feltforsøk ble utført for å fremskaffe kunnskap om hva som skjer med Al og andre spormetaller når avrenning fra deponi blandes med saltvann i Kaldvellfjorden. Resultatene ble sammenlignet med observasjoner i Kaldvellfjorden.

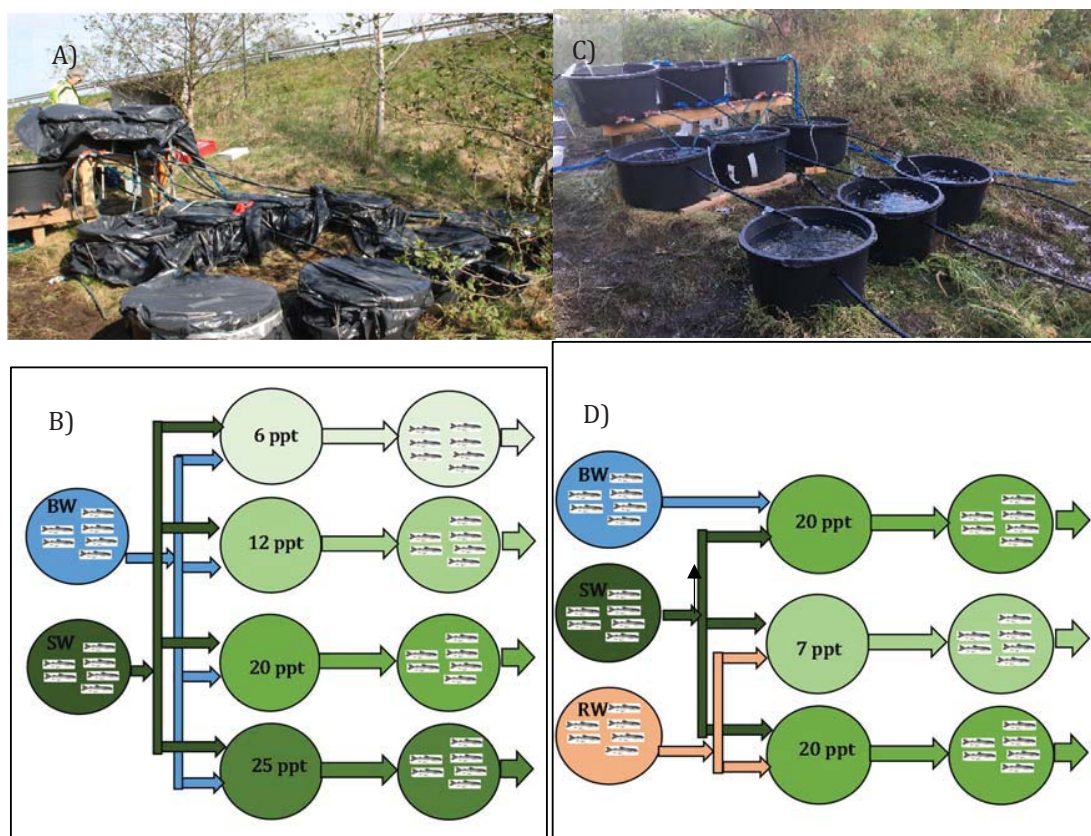
4.2.2.1 Laboratorieforsøk

Laboratorieforsøk ble gjennomført på NMBU basert på vannprøver innsamlet av sur avrenning fra M15/M16 deponiet før rensing og av vann fra Stordalsbekken nedstrøms renseanlegget. Vannprøver ble innsamlet i kanner av 25 L samtidig med *in situ* fraksjonering av vannet i felt. Innsamlede vannprøver ble lagret mørkt ved 4°C frem til bruk. Saltvann (i denne rapporten omtalt som sjøvann) ble hentet fra NIVA's forskningsstasjon Solbergstrand og karakterisert med en saltholdighet på 32.2 promille. Vann av sur avrenning, som ble hentet fra fangdammen (figur 6), og vann fra Stordalsbekken ble tilsatt sjøvann i varierende forhold til blandinger av saltholdighet på 5, 10, 15, 20 og 25 promille. Forsøkene ble utført i flasker av 2 liter vann under konstant omrøring i klimaskap ved 10°C. Temperatur, pH og saltholdighet ble målt etter blanding. For å få informasjon om endring i konsentrasjon og fordeling av tilstandsformer av Al og spormetaller etter fortykning av sjøvann ble det innsamlet vannprøver og utført fraksjonering med hensyn på størrelse og ladning før analyse ved bruk av ICP-MS (Agilent 8800). Fraksjonering ble utført *in situ* på to tidspunkt, hhv 30 min og 1 dag etter blanding av ferskvann og sjøvann for å identifisere stabilitet av metall tilstandsformene. Resultatene bidrar med informasjon om endring av metall tilstandsformer ved innblanding av saltvann i vann fra Stordalsbekken med og uten rensing, og danner grunnlag for å forstå hvilke prosesser som dominerer i slike brakkvanns blandinger og kinetikk av endringer.

4.2.2.2 Feltforsøk

Det ble gjennomført to feltforsøk ved utløpet av Stordalsbekken, hvor vann fra Stordalsbekken ble blandet med sjøvann i gjennomstrømmende kar. Vann fra Stordalsbekken ble pumpet med nedsenkbar pumpe (type DP 252 Biltema) til 90 L kar med overløp (Figur 7). Sjøvann ble pumpet til et annet 90 L kar med overløp med tørroppstilt pumpe (type BP1301, Biltema) tilkoblet 25 mm vannledning med inntak på 7 meters dyp innerst i Kaldvellfjorden. Vannkraner i bunnen av karene tillot kontinuerlig blanding av vann fra kar med Stordalsbekken og vann fra kar med sjøvann i konstant blandingsforhold til et blandingskar som var plassert lavere. Vann fra blandingskaret ble ledet videre til et eksponeringskar av 90 liter med overløp. Vannet ble slik blandet til 4 forskjellige blandingsforhold med saltholdighet på 5, 15, 20 og 25 promille i fire parallelle blandingskar og eksponeringskar. Vannet hadde en oppholdstid på ca 30 minutter før eksponeringskaret basert på en gjennomstrømnings hastighet på 2.7 L/s. Designet tillot stabil vannstrøm og blandingsforhold over tid med gjennomstrømming i kar. Saltholdighet ble slik økt direkte og hadde en oppholdstid på ca 1 time ved prøvetaking ut av eksponeringskaret. De enkelte kar var tildekket.

Tilsvarende forsøk ble også utført 29 september 2016 (Figur 7), men da ble også vann ut av renseanlegget direkte ledet med vannledning til et eget kar på 90L med overløp før innblanding av sjøvann for sammenligning med vann fra Stordalsbekken. Ferskvann og sjøvann ble da blandet til saltholdighet på 10 og 20 promille basert på vann fra renseanlegget, men kun til 20 promille basert på vann fra Stordalsbekken. Designet ga mulighet for å sammenligne brakkvann fra renseanlegget med vann fra Stordalsbekken i blandinger av 20 promille saltholdighet med identisk oppholdstid på samme tidspunkt.



Figur 7 Oppsett av to karforsøk med kontinuerlig innblanding av sjøvann i ferskvann i kar. A og B) viser oppsettet 09.05.2016 og C og D) viser oppsettet 29.09.2016. BW =Bekkevann, SW = sjøvann, RW= vann utløp renseanlegget.

Temperatur, pH og saltholdighet ble målt minimum daglig i vann fra de enkelte kar. For å få informasjon om konsentrasjon og fordeling av tilstandsformer av Al og spormetaller ble det innsamlet vannprøver og utført fraksjonering mhp størrelse og ladning før analyse ved bruk av ICP-MS. Konsentrasjon av metaller og tilstandsformer ble slik identifisert i vann fra Stordalsbekken, Renseanlegget og i sjøvannet før og etter blanding. Vannprøver for total konsentrasjon av metaller ble innsamlet daglig, og *in situ* fraksjonering ble utført etter 4 dager med gjennomstrømmning av vann i kar.

Resultatene bidrar med informasjon om tilstandsformer av Al og spormetaller før og etter innblanding av sjøvann, og identifikasjon av hvilke prosesser som dominerer i slike estuarine blandinger utenfor utløpet av Stordalsbekken i Kaldvellfjorden. Resultater bidrar også til å identifisere forskjell på vann ut av renseanlegget og i Stordalsbekken mhp innblanding av sjøvann, samt til å identifisere betydning av saltholdighet for konsentrasjon av Al tilstandsformer og spormetaller i Kaldvellfjorden.

4.2.2.3 Undersøkelser i Kaldvellfjorden

Det ble innsamlet vannprøver på utvalgte stasjoner i Kaldvellfjorden (Figur 5) for å identifisere konsentrasjon av Al inkludert andre utvalgte spormetaller i fjordsystemet. Vannprøver ble innsamlet på 1 meter og 3 meter dyp på 5 forskjellige tidspunkt totalt i 2015 og 2016. Det var et mål å innsamle vannprøver ved varierende saltholdighet i fjorden, dette viste seg å være vanskeligere enn antatt.

Vann fra ønsket dyp ble hentet fra båt med nedsenkbar pumpe (12V Pentrypumpe Biltema) påmontert slange, og overført til 100 liter kar i båt før videre prøvetaking. Temperatur, pH og saltholdighet ble målt umiddelbart. For å få informasjon om konsentrasjon og fordeling av tilstandsformer av Al og spormetaller ble det utført fraksjonering mhp størrelse og ladning (Figur 8). Prøver av ufiltrert og fraksjonert vann ble lagret mørkt ved 4°C før analyse. Det ble innsamlet 2 parallelle prøver av fraksjonert vann.

Resultatene bidrar med informasjon om tilstandsformer til Al og spormetaller i Kaldvellfjorden under de forhold med målt saltholdighet på prøvetakingstidspunktet. Resultatene bidrar også med kunnskap om endring av tilstandsformer ved lang oppholdstid i Kaldvellfjorden ved å sammenligne resultater fra Kaldvellfjorden med resultater fra laboratorieforsøket og Karforsøket av samme saltholdighet.



Figur 8 In situ fraksjonering av vann i Kaldvellfjorden (foto H.C. Teien)

4.3 Biotilgjengelighet og effekter

Tre typer undersøkelser ble utført for å fremskaffe kunnskap om biotilgjengelighet av Al og andre spormetaller.

4.3.1 Laboratorieforsøk med eksponering av fisk

For å få informasjon om biotilgjengelighet av Al og spormetaller utlekket fra den svovelholdige gneisen ble fisk eksponert til utlekket vann på laboratoriet. Vann fra utlekkings testen ble filtrert (0.45µm) og fortynnet (1:100) med kontroll vann før overføring av fisk (ørret yngel, av 9.34±1.5 g og 9.9±0.5 cm). Som kontroll ble fisk eksponert i kar til syntetisk vann med tilsvarende pH og sammensetning av ioner uten spormetaller. Forsøket ble utført i statisk vann med luftbobling i temperatur kontrollert rom (10°C) på fiskelaboratoriet, NMBU. Forsøket ble utført i hht OECD retningslinjer for testing av kjemikalier (OECD 1992). Fisk ble prøvetatt (blod, gjeller og indre organ) på ulike tidspunkt etter start av eksponeringen med inntil 264 timer eksponering (Hjulstad 2015).

4.3.2 Karforsøk i felt med eksponering av fisk til brakkvann

For å få informasjon om biotilgjengelighet av Al og andre spormetaller i brakkvann etter innblanding av sjøvann i vann fra Stordalsbekken ble fisk (laksesmolt) eksponert (96 timer, ihht standard

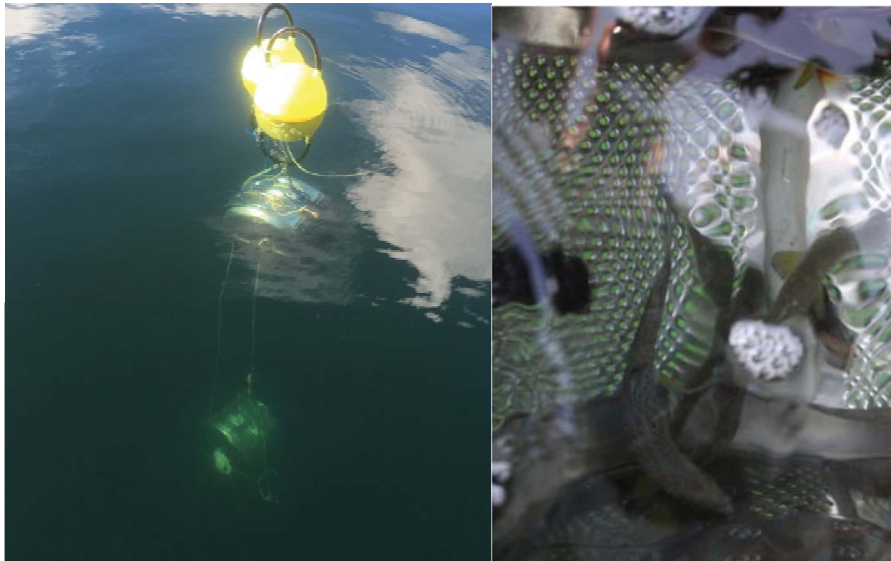
giftighets tester OECD 1992) til ferskvann-sjøvann blandingene som beskrevet i Kapittel 3.2.2.2 før prøvetaking av fisk (blod, gjeller og indre organ). Forsøket ble utført med gjennomstrømmende vann og luftbobling i de enkelte kar. Fisk ble eksponert til vann fra Stordalsbekken før og etter innblanding av sjøvann med start 9 mai 2016 og 29 september 2016. I tillegg ble fisk eksponert til vann fra renseanlegget før og etter tilsetning av sjøvann til 10 og 20 promille saltholdighet med start 29 september. Det var daglig ettersyn av fisken. Ved observasjon av dødelighet ble død fisk fjernet og resten av fisken avlivet for prøvetaking, selv om eksponeringen var kortere enn 96 timer. Fisk ble dissekert og ulike organ innsamlet for analyse av metallinnhold.

Konsentrasjon av Al og andre metaller i gjellen til fisken bidrar til informasjon om biotilgjengelighet. Resultatene vil bidra med kunnskap om total samlet eksponering fra Al og andre spormetaller. Resultatene bidrar også til å identifisere forskjeller i biotilgjengelighet av Al og spormetaller i vann fra renseanlegget og i Stordalsbekken før utløp i Kaldvellfjorden.

4.3.3 Burforsøk med eksponering av fisk i Kaldvellfjorden

For å få informasjon om biotilgjengelig konsentrasjoner av Al og andre spormetaller i Kaldvellfjorden ble laksesmolt plassert i bur i fjordsystemet og eksponert for fjordvannet før innsamling av fiskeprøver. Totalt 6 eksponeringsbur ble plassert på utvalgte lokaliteter i Kaldvellfjorden på dyp av 1 og 3 meter. Burene var plassert før og etter utløpet av Stordalsbekken, ved blåskjell anlegget i fjorden og utenfor terskelen nord for Skjøtøya. Bur ble festet i blåse med tau som igjen var ankret opp på bunnen (Figur 9). Fisk ble eksponert i Stordalsbekken og Kaldvellfjorden fra 09.05.2016 til 01.06.2016 og i perioden 29.09.2016 til 27.10.2016. Tidspunktene for forsøkene ble fastsatt av smoltifiseringsperioden for fisken som er det eneste tidspunktet fisk kan bli eksponert til ferskvann og sjøvann samtidig for sammenligning. Fisk ble prøvetatt før utsett og ved to tidspunkt etter utsett i mai, og ved ett tidspunkt etter utsett i september. Prøvetakingstidspunktene ble valgt etter perioder med nedbør og økt tilførsel av vann fra Stordalsbekken. Fisken hadde jevnlig tilsyn under forsøket.

Avsetning av Al og andre metaller på fiskegjeller bidrar med informasjon om biotilgjengeligheten av Al og andre spormetaller i Kaldvellfjorden i økende avstand fra Stordalsbekken på to ulike dyp. Stressrespons i fisk ble identifisert ved måling av glukose i blod og Cl, K og Na i blod-plasma av fisk. Sammenligning mellom konsentrasjoner av Al og spormetaller i vann med avsetning på fiskegjeller under varierende saltholdighet bidrar til kunnskap om eksponeringsnivåer i fjorden. Sammenligning av resultater fra Kaldvellfjorden og karforsøket gir informasjon om effekt av lagring av vannet ved samme saltholdighet og potensiell eksponering i vann av lavere saltholdighet.



Figur 9 Eksponeringsbur med laksesmolt for eksponering i Kaldvellfjorden på to ulike dyp. Foto H.C. Teien

4.4 Fisk

Laksesmolt som ble benyttet i feltforsøket (mai 2016: 60.3 ± 4.6 g og 18.5 ± 0.5 cm, september 2016: 81 ± 13 g og 20.6 ± 1.2 cm) ble hentet på Sørsmolt sitt anlegg i Kragerø. Fisk ble transportert iht. standard metode (vann og fisk i sekk tilsatt oksygen) før overføring til kar ved Stordalsbekken og bur i sjøen. Veterinærattest av fisk viste god helsestatus og verdier av NaK-ATPase i gjeller til fisk viste at fisken var smoltifisert og klar for utsett i sjø. Feltforsøk med fisk ble godkjent av FOTS Mattilsynet april 2016 (FOTS ID 8666).

Før prøvetaking ble fisken avlivet med et slag til hodet. Lengde og vekt av fisk ble målt. Blodprøver ble deretter tatt med 1 ml sprøyte før disseksjon og prøvetaking av organ (gjeller, lever, nyre, hjerne og muskel). Prøver av organ ble overført til 5 ml greiner rør før frysing og videre analyser av Al og spormetaller på laboratoriet. Prøver av gjeller og lever ble også innsamlet på kryorør før overføring til flytende nitrogen i felt for umiddelbar frysing (flytende nitrogen) og lagring i -80°C fryser. Disse prøvene er ikke analysert, men lagret for eventuell måling av ulike biomarkører for å identifisere stressrespons. Biomarkører (blod glukose og plasma ioner) har kun blitt analysert i blodprøver for å få informasjon om stress i fisk. Dette ble utført ved bruk av Istat kassett EC8+ og Istat200 analyser i felt. For organ så er gjelleprøver og enkelte prøver av lever analysert mhp konsentrasjon av Al og spormetaller (prøver av andre organ er lagret).

4.5 Analytiske metoder

pH, saltholdighet og temperatur ble målt med (WTW multi 340i) ved bruk av polylyte lab pH elektrode og TetreCon 325 konduktivitetselektrode. Konsentrasjon av TOC, anioner (Cl , NO_3 og SO_4^{2-}) og kationer (Ca, Mg, Na, K) ble målt i prøver av ferskvann ved bruk av hhv TOC analyser (Shimadzu TOC cpn), ionekromatografi (Iachat IC5000) og ICP-MS (Aqilent 8800) ved NMBU.

4.5.1 *In situ* fraksjonering

For å få informasjon om fordeling av ulike fraksjoner av Al og spormetaller i ferskvannet før og etter innblanding av sjøvann ble det benyttet *in situ* fraksjoneringsmetoder utviklet ved NMBU (Teien et al., 2004). Det ble benyttet *in situ* $0.45\mu\text{m}$ membranfiltre for å skille partikulære og kolloidale tilstandsformer og det ble benyttet 10kDa ultrafilter (Pall, hullfibre) for å skille kolloidal og lav

molekylære tilstandsformer (LMM). I tillegg ble det benyttet *in situ* ionekromatografi (Chelex 100) for å skille reaktive tilstandsformer fra ikke reaktive tilstandsformer. Vannet ble fraksjonert på stedet, og det ble innsamlet 2 parallelle prøver av de enkelte fraksjonene (15 ml) (Tabell 1). Vannprøver ble tilsatt 5 volum % ultrapure HNO₃ før analyse ved bruk av ICP-MS (Aqilent 8800 tilkoblet humidifier). Fraksjonering av vann ble utført på tidspunkt i tilknytning til prøvetaking av fisk.

Tabell 1 Fraksjoner av vannprøver innsamlet og analysert for å identifisere tilstandsformer av spormetaller i vann

Fraksjon av vannprøve innsamlet	Etter analyse vha ICP-MS
Ufiltrert	Bidrar med informasjon om totalkonsentrasjon av spormetaller
0.45µm membranfiltrert	Bidrar med informasjon om konsentrasjon av løste spormetaller
0.45µm membranfiltrert før ionebyttet med Chelex 100	Bidrar med informasjon om konsentrasjon av løste, men ikke reaktive spormetaller
10kDa ultrafiltrert	Bidrar med informasjon om konsentrasjon av LMM tilstandsformer av spormetaller
10kDa ultrafiltrert før ionebytting med Chelex100	Bidrar med informasjon om konsentrasjon av LMM tilstandsformer av spormetaller som ikke er reaktive

4.5.2 Al og spormetaller i fiskeorgan

Metallakkumulering på fiskens gjeller ble analysert ved NMBU etter standard metoder. Gjellene ble frysetørket, tørrvekt ble deretter målt før oppslutning ved bruk av Ultraclave. Oppsluttet prøve ble fortynnet til 10 ml før måling på ICP-MS. Internstandard med Rh og In ble benyttet under oppslutning og under analyse for å korrigere fortykning og drift av instrument. Prøver av lever og nyre av fisk ble oppsluttet med samme metode. Målte konsentrasjoner i gjeller, lever og nyre av fisk er oppgitt som: µg Al /g tørrvekt (tv). Standard referanse materiale (SRM) ble oppsluttet og analysert parallelt med gjelleprøvene for å få informasjon om absolutt nøyaktighet av målingene.

For å få informasjon om metallfordelingen avsatt på gjellen ble en frysetørket gjelleprøve av fisk eksponert til vann fra Stordalsbekken montert på en SEM karbonteip festet til en polypropylenfilm spent over en XCELL kopp. Elementfordeling ble utført ved hjelp av mikro X-Ray fluorescence (µ-XRF) med en Bruker M4 Tornado (Bruker Nano GmbH, Tyskland) med Rh røntgenrør (50 kV, 200 mA og 20 µm diameter røntgenstråle, og en dual XFlash® silisium drift detektor (SDD). Elementkart ble tatt opp under vakuum med 5-20 µm trinn, oppholdstid 30 ms/piksel, and 1-10 sykluser. Identifisering av topper i sum spekteret og kvantifisering (normalisert vekt %) ble utført med programvaren ESPRIT (Bruker Nano GmbH, Tyskland)

4.6 Databehandling og statistiske metoder.

Det ble benyttet prinsipl komponent analyse og faktoriell analyse (Minitab 16) basert på log-transformert data for å identifisere forskjeller mellom spormetaller mht. konsentrasjon og fordeling mellom tilstandsformer i vann og avsetning på fiskegjeller. Dette både etter innblanding av sjøvann i Stordalsbekken i kar (karforsøket), og i Kaldvellfjorden i økende avstand fra utløpet.

Det ble benyttet regresjonsanalyse for å identifisere endring i konsentrasjon av metaller med økende saltholdighet og for å identifiserer sammenhenger mellom ulike metal fraksjoner i vann og spormetaller akkumulert i fisk.

Standard referanse materiale (SRM) av ferskvann, sjøvann og biologisk materiale ble benyttet for å få informasjon om absolutt nøyaktighet av målingene (Tabell 2).

Tabell 2 Analyse nøyaktighet av sporelementer i ferskvann, sjøvann og biota i forhold til sertifiserte verdier (SRM). Analyser er oppgitt som gjennomsnitt± standardavvik fra analyse av ulike grupper med prøver.

SRM	1643H- Ferskvann		Dolt-5 Fiskelever		CASS-5 Sjøvann	
	analyse	SRM	analyse	SRM	analyse	SRM
	µg/L	µg/L	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/L
Na	23282±683	20740				
Mg	8052±168	8037				
Al	149±0	142	22.5±1.4		6.62±0	
S	2485±100	2500	10.5±0.8			
K	2082±54	2034	0.5±0	0.55 ± 0.08		
Ca	31962±807	32300	0.5±0	0.51 ± 0.06	1.6±0	
V	39±0	38			1.55±0.1	1.32 ± 0.14
Mn	39±1	39	8.6±0.2		2.75±0.25	2.62 ± 0.19
Fe	100±2	98	960±97	1070 ± 80	3.8±4.4	1.44 ± 0.11
Co	26±0	27			0.08±0.04	0.095
Ni	60±1	62	1.9±0.7		0.28±0.57	0.33 ± 0.02
Cu	22±0	23	33.2±1.4		1.1±0.8	0.38 ± 0.03
Zn	78±2	79	102.3±4	105.3 ± 5.4	5±4.6	0.72 ± 0.07
As	60±1	60	31.5±0.9	34.6 ± 2.4	1.4±0.1	1.24 ± 0.09
Sr	320±4	323	3.5±0.1	3.73 ± 0.26	7661±179	
Mo	111±1	121	1.4±0		11±0.6	9.82 ± 0.72
Cd	6.5±0	6.6	13.5±0.2	14.5 ± 0.6	0.05±0.03	0.0215 ± 0.0018
Sb	54±0	58	0.1±0			
Ba	509±2	544			7.9±0.8	
La	0.98±0.01	1.0	0.02±0		<0.01	
Ce	0.96±0.01	1.0	0.04±0.01			
Pr	0.96±0.02	1.0	<0.01		<0.01	
Nd	0.99±0.02	1.0	0.02±0		<0.01	
Sm	1.01±0.02	1.0	<0.01		<0.01	
Eu	1.03±0	1.0	<0.01		<0.01	
Gd	1.01±0	1.0	<0.01		<0.01	
Dy	1.02±0	1.0	<0.01		<0.01	
Ho	0.99±0	1.0	<0.01			
Er	1.01±0.01	1.0	<0.01		<0.01	
Tm	0.98±0	1.0	<0.01		<0.01	
Yb	1.02±0.01	1.0	<0.01		<0.01	
Pb	18.9±0.1	20	0.16±0.01	0.162 ± 0.032	0.1±0.1	0.011 ± 0.002
Th	1.01±0	1	<0.01		<0.01	
U	0.98±0.02	1	0.1±0		3.1±0.3	3.18 ± 0.11

5 Resultater

5.1 Kildekarakterisering

5.1.1 Utlekking fra svovelholdig gneis, Lillesand

For å studere den sulfidrike gneisen, ble knuste steinprøver fra M20 utlekket i vann på laboratoriet. Mineral analyser av steinen vha XRD skanning viste at hovedmineralet i steinprøven var kvarts, muskovitt (V, Ba), plagioklas og titanitt. Det ble ikke identifisert jernsulfid i analysen med XRD eller SEM. Mineraler som pyritt, sinkblende og jarositt er antatt å være kilden til den sure avrenningen (Hindar og Nordstrøm 2015, Hjulstad 2015). Forholdet mellom Co/Ni og Cd/Zn indikerer at metallkilden for Co og Ni er pyritt og at den er sinkblende for Cd (Hindar og Nordstrøm 2015).

Resultatene fra utlekkings testen med oppmalt stein fra M20 deponiet viste reduksjon i pH til 3.3 (Tabell 3). Lav pH i kombinasjon med høy konsentrasjon av SO_4^- indikerer produksjon av svovelsyre i oksidasjon av svovelkis mineraler. Innholdet av basekationer i utlekket vann er forholdvis lav (i forhold til SO_4 , Tabell 3), mens innhold av metaller er høyt. Beregning av massebalanse viser 4164 μekl fra sulfat som er i overensstemmelse med 4487 $\mu\text{ek/l}$ totalt kationer. Al utgjør 54 % av SO_4 i avrenningen, Mg med 18 %, Fe med 11% og deretter resten. K, Na og Ca utgjør til sammen kun 11% av SO_4 . Resultater viser at utlekkingen av spormetaller øker raskt og fortsetter å øke gjennom 7 uker (Hjulstad 2015). Kombinasjonen av metaller, lav pH og vann med lav konsentrasjon av beskyttende basekationer gir generelt høy andel løst fraksjon og høy biotilgjengelighet av metallene (Wood et al., 2002a).

Utlekkingen fra steinprøven er dominert av metallene $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cu}$, hvor en liten fraksjon foreligger som kolloidalt og partikulært materiale ved kontinuerlig vanngjennomstrømming av steinmassene. I tillegg er sjeldne jordmetaller karakterisert i utlekkingsvannet. Konsentrasjonen av Ce, La, Nd er relativt høy i utlekkingen med mer enn 36 $\mu\text{g}/100$ g stein, mens Pb, As, V og Mo er lave og $< 1\mu\text{g}/100$ g stein.

Tabell 3 Elementsammensetning i utlekking fra steinprøver (M20) etter 4 uker og andel (%) lav molekylmasse (LMM) av utlekket metal.

		Syntetisk vann	Utlekking	LMM (%)	µeq/l
pH			3.3		501
Ca ²⁺	mg/l	<0.1	3.7	76	185
Mg ²⁺	mg/l	<0.1	9.1	80	749
Na ⁺	mg/l	0.1	0.8	82	35
K ⁺	mg/l	<0.1	11.4	73	292
NO ₃ ⁻	mg/l	0.03	<0.020		
Cl ⁻	mg/l	<0.06	<0.06		
SO ₄ ²⁻	mg/l	2.2	200	78	4164
Al	µg/L		19504	83	2169
Fe	µg/L		8849	69	475
Mn	µg/L		759	79	28
Ni	µg/L		592	78	20
Zn	µg/L		388	77	12
Co	µg/L		310	84	10
Cu	µg/L		253	79	8
Pb	µg/L		<1		
As	µg/L		<1		
v	µg/L		<1		
Mo	µg/L		<1		
Ce	µg/L		81	71	2
Nd	µg/L		47	74	1
La	µg/L		36	74	1
Sr	µg/L		21	82	<0.5
U	µg/L		18	77	<0.5
Gd	µg/L		11	75	<0.5
Pr	µg/L		11	74	<0.5
Sm	µg/L		11	74	<0.5
Dy	µg/L		10	75	<0.5
Cr	µg/L		7	75	
Er	µg/L		4	76	
Yb	µg/L		3	72	
Cd	µg/L		3	83	
Th	µg/L		2	67	
Ho	µg/L		2	75	
Sum (kationer)					4487

5.1.2 Innhold av spormetaller i sigevannet før og etter rensing

Sigevannet fra deponi M15/M16 blir fanget i en fangdam i Stordalen. I fangdammen er det tilsatt kalkstein / Ca-silikat som fungerer som et filter før utløpet og overføring til rensesanlegget. I rensesanlegget tilsettes NaOH for felling av Al i basseng. Ut av rensesanlegget blir vannet ledet inn i Stordalsbekken ca 250 meter før utløp i Kaldvellfjorden.

Vannet i fangdammen (Tabell 4, Tabell 5) er karakterisert med høyere innhold av Ca og høyere pH enn hva som ble målt i utlekkingen direkte fra den svovelholdige steinen (jf. 5.1.1). Dette viser at tilsatt kalkstein/Ca-silikat i fangdammen bidrar til økt innhold av Ca i vannet. Det måles innhold av Cl i fangdammen som indikerer bidrag fra sjøsalter. Beregning av massebalanse for prøver innsamlet i august 2015 viser 1000 $\mu\text{ek/l}$ fra Cl og 6600 $\mu\text{ek/l}$ fra sulfat. Ca utgjør mer enn 50 % av SO_4 i fangdammen, Mg med 21 % og Al med 18 %. Prøver innsamlet i juni 2016 viser tilsvarende trender, men med noe høyere innhold av sjøsalter. Sammenlignet med kontrollert utlekkingen av stein på laboratoriet så er det et betydelig bidrag av Ca utlekking i felt hvor en stor andel trolig kommer fra kalksteinen/Ca-silikat i fangdammen.

Vannet i fangdammen er på prøvetakingstidspunktene karakterisert som surt vann (pH \sim 4.5-4.7), med svært høyt innhold av totalt Al ($>8000 \mu\text{g/L}$) og Mn ($>1000 \mu\text{g/L}$) og høyt innhold av Fe, Ni, Cu og U (30-500 $\mu\text{g/L}$). Det sure vannet karakteriseres også med høyt innhold av en rekke sjeldne jordmetaller. Spesielt La, Ce og Nd foreligger i høye konsentrasjoner (200- 600 $\mu\text{g/L}$). For de ulike metallene observeres det ingen forskjell mellom totalkonsentrasjon i vannet og konsentrasjon i filtrert vannprøve. Dette indikerer at tilnærmet alt metall foreligger som løste tilstandsformer ($<0.45\mu\text{m}$) i fangdammen. Konsentrasjonen av metaller i fangdammen er tilsvarende konsentrasjonen av metaller observert i vann fra utlekkingsforsøket på laboratoriet.

Vannet inn i rensesanlegget karakteriseres med en svakt høyere pH (pH \sim 5.5), 25-50 % lavere innhold av metaller og sjeldne jordmetaller. For Al, Fe og Cu er den partikulære fraksjonen økt. Det er naturlig å anta at endringene er et resultat av at kalksteinen/ Ca-silikat på bunnen av fangdammen bidrar til høyere pH.

Etter rensesanlegget er pH økt til ca 7 og konsentrasjonen av alle metaller er betydelig lavere og $<30\%$ foreligger som løste tilstandsformer. Aggregeringen av Ni og Mn er mindre enn for de andre metallene og tilnærmet 90 % av Mn og Ni foreligger som løst i vannet også etter rensingen. Til sammenligning foreligger mer enn 93 % av Al som partikulært Al og mindre enn 7 % som løst Al.

Tabell 4 Vannkvalitets parametere og konsentrasjon av metaller inkludert % løst fraksjon (<0.45µm) i fangdammen, før inntak renseanlegg, ut renseanlegg og nederst i Stordalsbekken før utløp Kaldvellfjorden 31.08.2015.

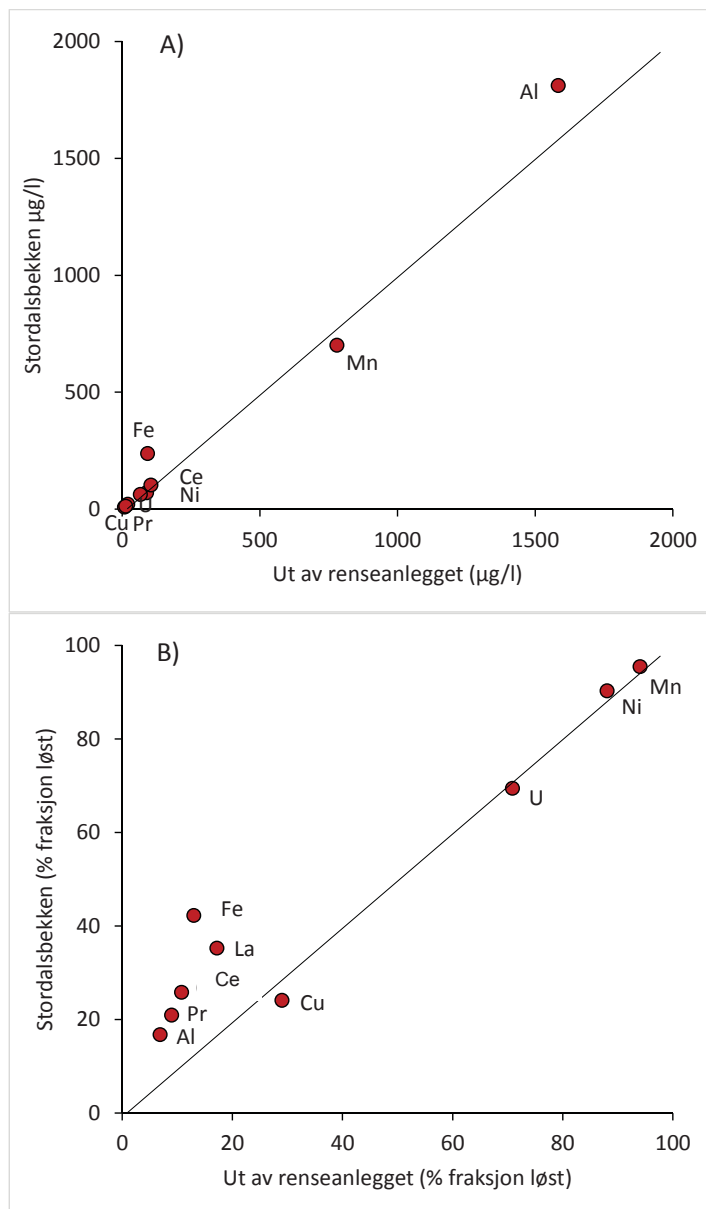
		Fangdam		Inn	Ut	Stordalsbekken
			µeq/L	renseanlegg	Renseanlegg	
pH		4.5	32	5.5	7.2	6.2
Cond	µS/cm	814		767	788	733
Temp	°C	16.7		10.4	11.9	13.5
K	mg/l (µeq/l)	7.9	202	6.7	6.8	6.4
Ca	mg/l	76	3792	89	99	86
Mg	mg/l	18	1490	17	17	15
Na	mg/l	22	972	17	21	17
Cl	mg/l	35	987			
NO ₃ ⁻	mg/l	0.42	7			
SO ₄ ²⁻	mg/l	318	6621			
Al	µg/l	10659	1185	6091	1584	1813
	(% <0.45µm)	(93)		(57)	(7)	(17)
Cu	µg/l	45.7	1	25.2	8.8	8.6
	(% <0.45µm)	(92)		(34)	(29)	(24)
Ni	µg/l	180	6	142	89	70
	(% <0.45µm)	(97)		(99)	(88)	(90)
Mn	µg/l	1426	52	1227	780	702
	(% <0.45µm)	(99)		(100)	(94)	(95)
Fe	µg/l	404	22	319	93	238
	(% <0.45µm)	(92)		(62)	(13)	(42)
U	µg/l	63	1	35	20	21
	(% <0.45µm)	(99)		(76)	(71)	(69)
La	µg/l	333	7	226	66	63
	(% <0.45µm)	(97)		(98)	(17)	(35)
Ce	µg/l	596	13	384	104	103
Pr	µg/l	74		48	13	13
	(% <0.45µm)	(96)		(95)	(9)	(21)
Nd	µg/l	311	6	192	50	50
Sm	µg/l	68		40	10	10
Eu	µg/l	5.6		3.4	0.9	0.9
Gd	µg/l	78		46	12	12
Tb	µg/l	352		216	53	56
Dy	µg/l	56		32	8	8
Ho	µg/l	9.0		5.1	1.3	1.4
Er	µg/l	19		11	2.6	2.9
Tm	µg/l	1.9		1.0	0.3	0.3
Yb	µg/l	9.3		5.0	1.2	1.3
Lu	µg/l	1.2		0.6	0.2	0.2
Th	µg/l	1.0		0.4	0.1	0.1
Sum kationer			7765			

Tabell 5 Vannkvalitets parametere og konsentrasjon av metaller inkludert % løst fraksjon (<0.45µm) i fangdammen, før inntak renseanlegg, ut renseanlegg og nederst i Stordalsbekken før utløp Kaldvellfjorden 11.06.2016.

		Fangdam		Ut	
		µeq/L		Renseanlegg	Stordalsbekken
pH		4.7	20	7.2	6.3
Temp	°C	12.2		12.5	13.8
K	mg/l	5.0	128	4.9	5.0
Ca	mg/l	69	3451	75	59
Mg	mg/l	14	1120	13	11
Na	mg/l	38	1659	47	37
NO ₃ ⁻	mg/l	0.4	7	0.4	0.4
Cl ⁻	mg/l	69	1946	64	56
SO ₄ ²⁻	mg/l	280	5829	252	198
Al	µg/l	8137	905	4112	4577
	(% <0.45µm)	(100)		(3)	(9)
Mn	µg/l	952	35	563	495
	(% <0.45µm)	(100)		(86)	(90)
Zn	µg/l	246	8	101	105
	(% <0.45µm)	(98)		(38)	(69)
Fe	µg/l	247	13	201	424
	(% <0.45µm)	(100)		(3)	(30)
Ni	µg/l	86	3	47	42
	(% <0.45µm)	(97)		(81)	(87)
Cu	µg/l	32	1	16	17
	(% <0.45µm)	(100)		(16)	(24)
Ce	µg/l	520	11	209	199
	(% <0.45µm)	(98)		(10)	(26)
La	µg/l	288	6	117	109
	(% <0.45µm)	(97)		(17)	(38)
Nd	µg/l	239	5	102	94
	(% <0.45µm)	(99)		(7)	(19)
Co	µg/l	48	2	23	22
U	µg/l	42		24	21
Mo	µg/l	<0.1		<0.1	0.1
Sr	µg/l	1.6		1.7	1.4
V	µg/l	0.0		0.1	0.3
Cd	µg/l	1.1		0.6	0.6
Gd	µg/l	61	1	25	23
Pr	µg/l	63		26	25
Sm	µg/l	54	1	22	21
Dy	µg/l	44		18	17
Er	µg/l	16		6.1	5.8
Sum kationer			7368		

5.1.3 Spormetaller i Stordalsbekken og variasjoner under flomepisoder

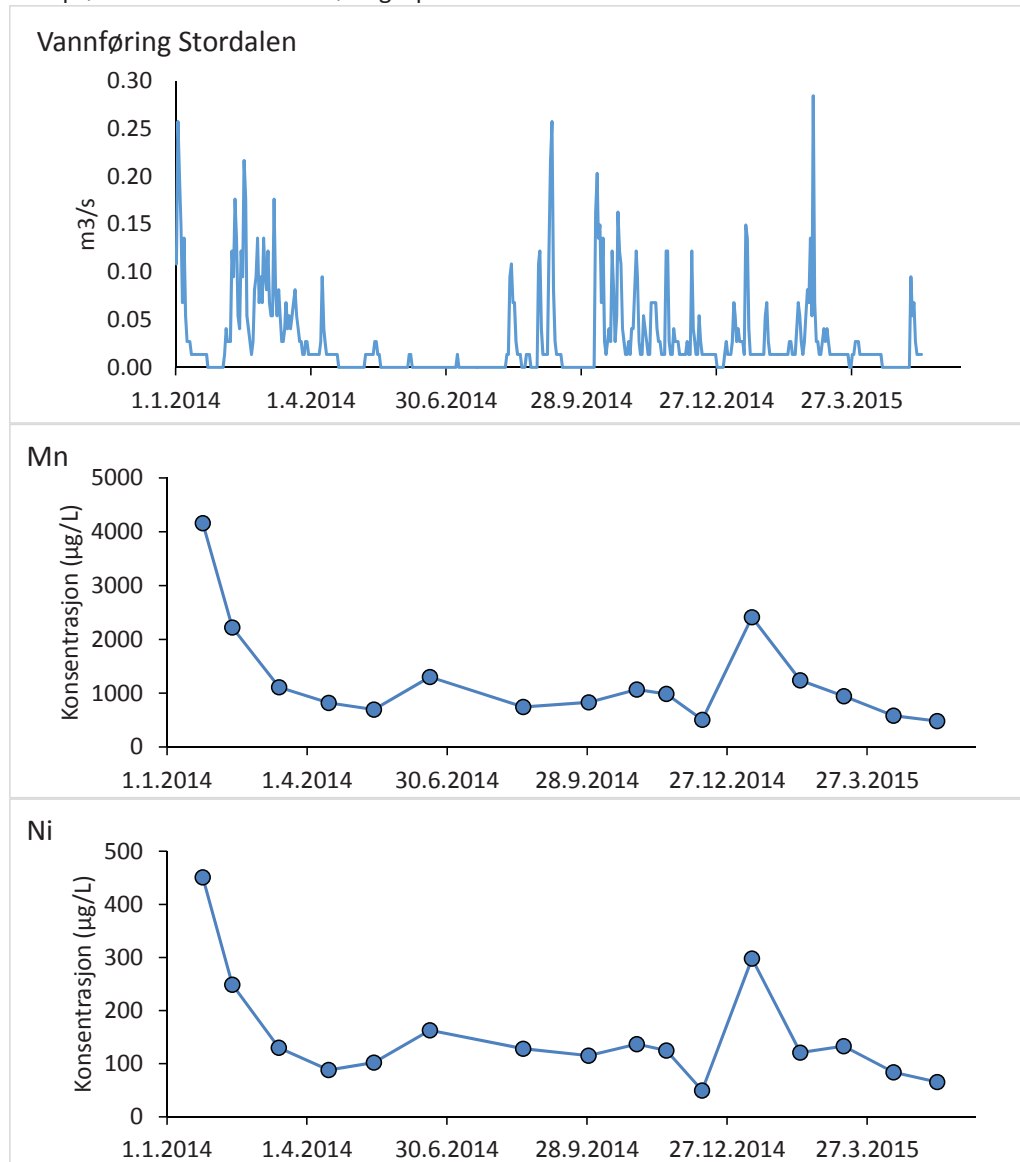
I utløpet av Stordalsbekken er vannet omtrent en pH enhet lavere sammenlignet med ut av renseanlegget (Tabell 4). Konsentrasjonen av Al og Fe er høyere i Stordalsbekken enn i vannet ut av renseanlegget, men generelt er konsentrasjonen av de andre spormetallene tilsvarende som i vannkvaliteten ut fra renseanlegget. Andelen løst fraksjon har imidlertid økt for flere spormetaller i Stordalsbekken, spesielt løst fraksjon av Al, Fe og de sjeldne jordmetallene (Figur 10). Andel løst fraksjon kan forklares med nytt tilsig nedstrøms renseanlegget som gir lavere pH og økte konsentrasjoner av Al, Fe og andre spormetaller.



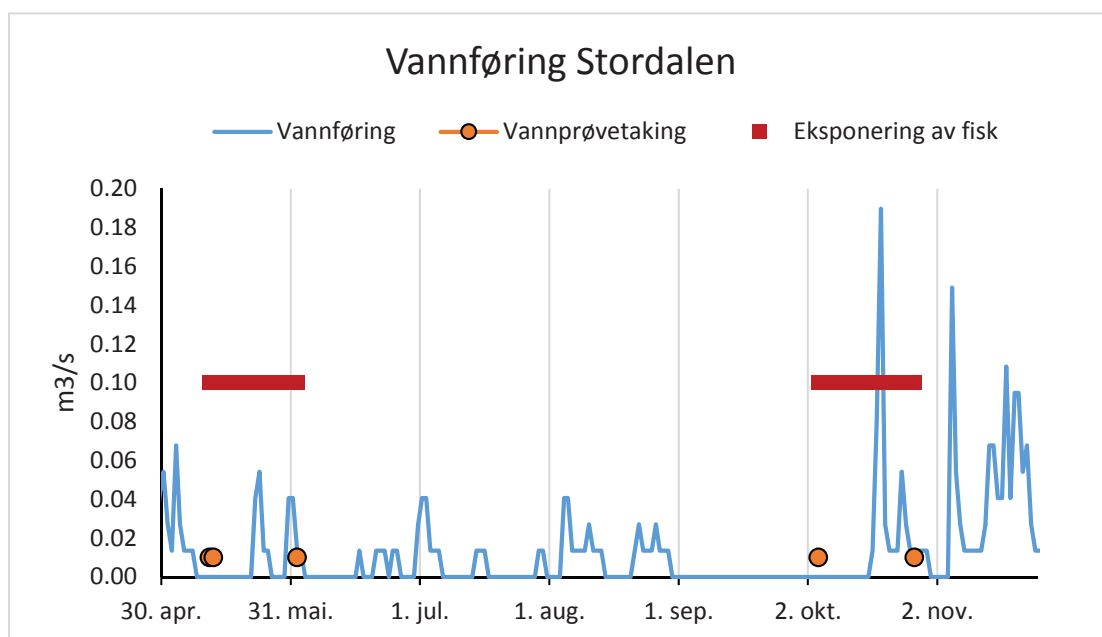
Figur 10 Sammenheng mellom A) konsentrasjonen av spormetaller og B) fraksjon løst andel av spormetaller i vannet ut av renseanlegget og i utløpet av Stordalsbekken Juni 2015. 1:1 linjen er tegnet inn.

Vannprøver innsamlet i Stordalsbekken i løpet av de siste 10 årene (Agder OPS) viser at konsentrasjonen av spormetaller varierer gjennom året. Resultatene viser imidlertid at det ikke er noen god korrelasjon mellom konsentrasjon i Stordalsbekken og vannføring (Figur 11).

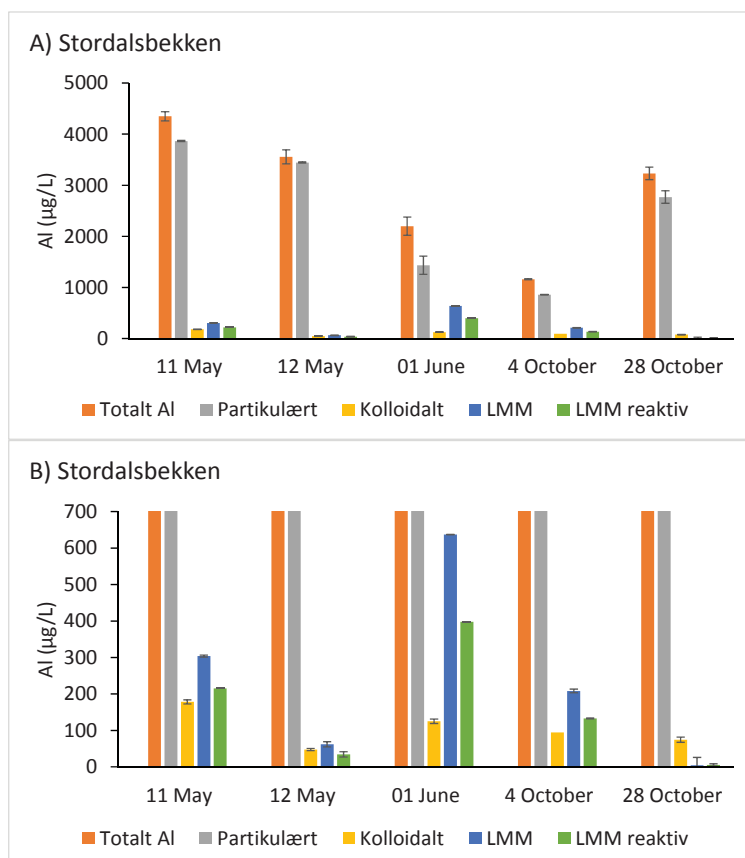
Nyere data støtter opp om eldre data når det gjelder variasjon i konsentrasjon av spormetaller gjennom året i Stordalsbekken. Resultater i dette prosjektet gir imidlertid indikasjoner om at nedbørsepisoder har betydning for konsentrasjonen av spormetaller i Stordalsbekken. Konsentrasjonen av spormetaller i Stordalsbekken er en faktor 2.7 høyere i etterkant av en mindre flomepisode 27. oktober sammenlignet med før episoden (Figur 13). Det er imidlertid ikke innsamlet vannprøver under store vannføringsepisoder i Stordalsbekken



Figur 11 Vannføring og konsentrasjon av spormetaller i Stordalsbekken fra januar 2014 til juni 2015. (Data fra Agder OPS Vegselskap AS).



Figur 12 Estimert vannføring i Stordalsbekken fra april til desember 2016, prøvetaking av vann og eksponering av laksesmolt er indikert.



Figur 13 Konsentrasjonen av Al i ulike fraksjoner i Stordalsbekken og variasjoner i perioden med undersøkelser med fisk. B er et utsnitt av de laveste konsentrasjonene fra figur A.

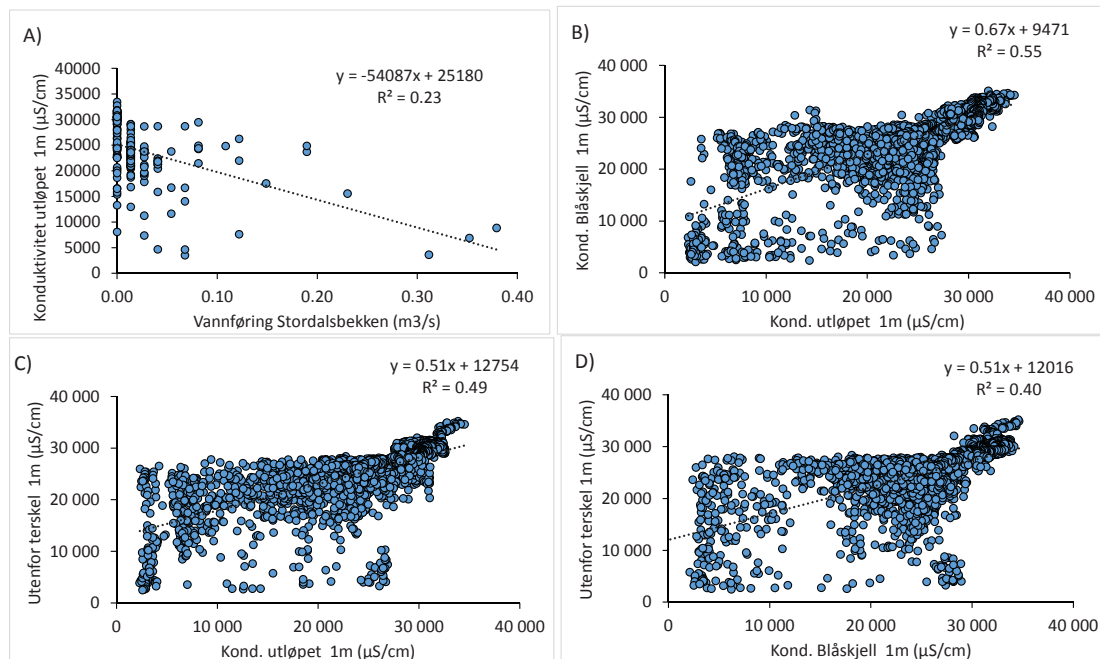
5.2 Overgang fra ferskvann til sjøvann

5.2.1 Sammenheng mellom vannføring og saltholdighet

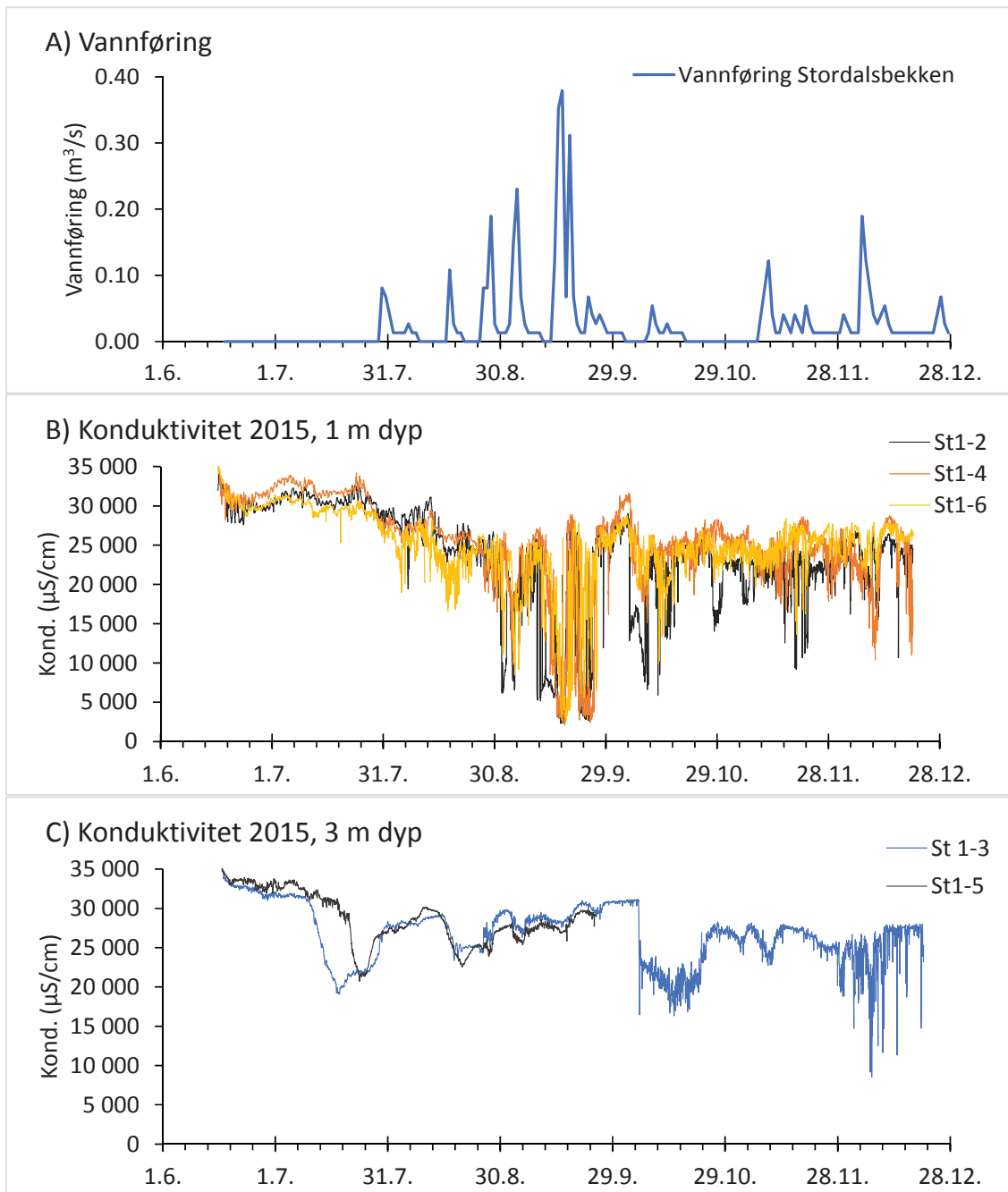
Beregnet vannføring i Stordalsbekken viser stor variasjon internt i året og mellom år. Det er lange perioder med liten vannføring, og det er flomeepisoder med høy vannføring. I 2015 fra slutten av juli til slutten av september er perioden karakterisert med episoder av stor vannføring i Stordalsbekken, fra 0.1 til 0.4 m³/s. I 2016 er perioden fra april til slutten av oktober karakterisert med lav vannføring og kun små flomeepisoder (<0.06 m³/s).

Det er en svak korrelasjon mellom vannføring i Stordalsbekken og saltholdighet i overflatevannet i Kaldvellfjorden (Figur 14). Det er også en sammenheng mellom saltholdighet i overflatevannet innerst i Kaldvellfjorden, ved blåskjell anlegget og utenfor terskelen. Resultatene indikerer at det er flere tilfeller av lav saltholdighet innerst ved utløpet av Stordalsbekken enn med lav saltholdighet ved blåskjellanlegget og utenfor terskelen.

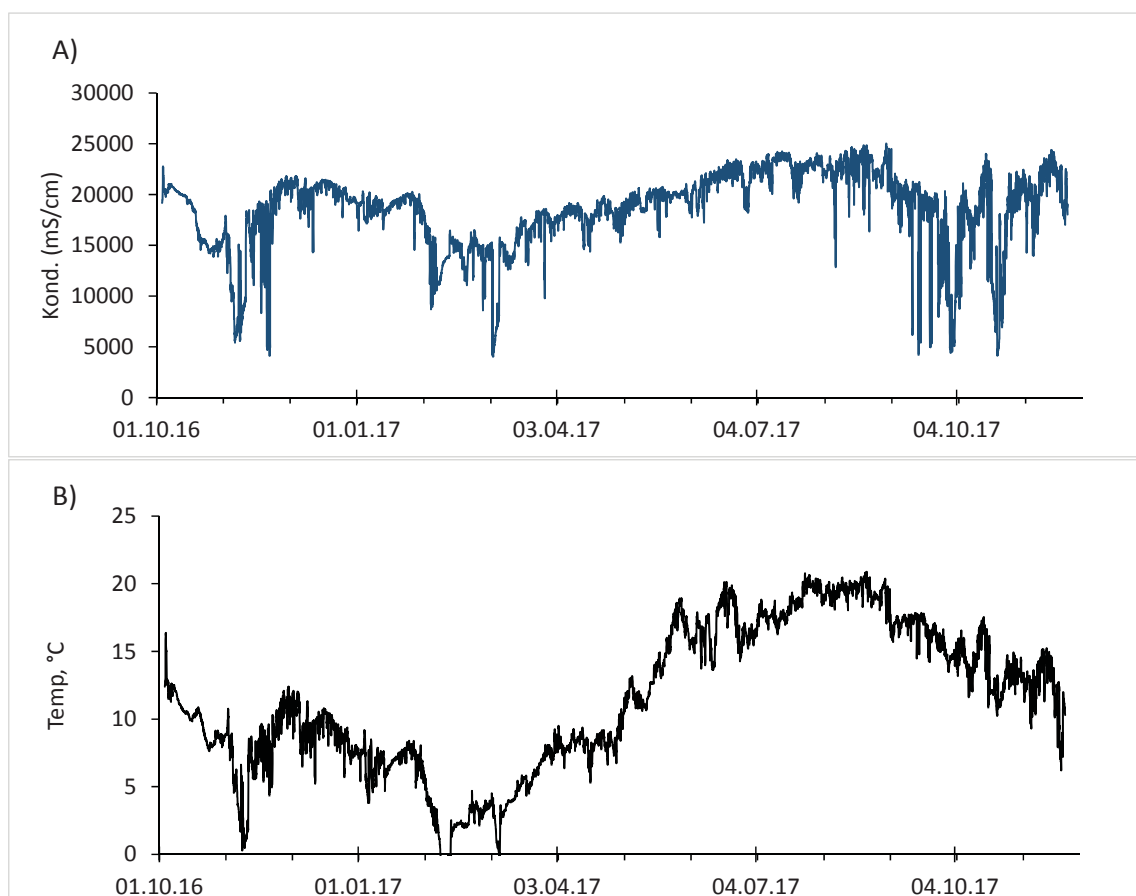
Det er imidlertid ingen sammenheng mellom vannføring i Stordalsbekken og saltholdighet på 3 meters dyp i Kaldvellfjorden. Variasjonen i konduktivitet som observeres i overflatevannet korrelerer ikke med konduktivitet som observeres på 3 meters dyp (Figur 15).



Figur 14 Sammenheng mellom A) estimert vannføring i Stordalsbekken og konduktivitet i sjøvannet utenfor utløpet av Stordalsbekken, B) konduktivitet i utløpet av Stordalsbekken og midt i Kaldvellfjorden ved anlegget med blåskjell, C) konduktivitet i utløpet av Stordalsbekken og utenfor terskelen av Kaldvellfjorden og D) konduktivitet midt i Kaldvellfjorden ved anlegg for blåskjell og utenfor terskelen av Kaldvellfjorden.



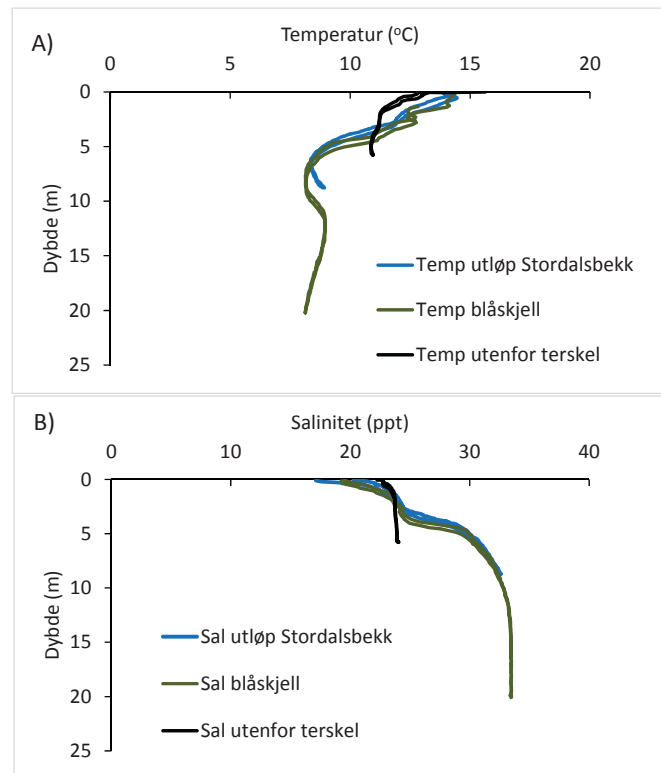
Figur 15 A) Beregnet vannføring i Stordalsbekken, konduktivitet på 1 meters dyp i Kaldvellfjorden og C) konduktivitet på 3 meters dyp i Kaldvellfjorden for 2015. Nummer på stasjonene øker med avstand fra utløpet av Stordalsbekken.



Figur 16 Variasjon av A) konduktivitet ($\mu\text{S}/\text{cm}$) og B) temperatur i Kaldvellfjorden utenfor utløpet av Stordalsbekken på 1 m dyp.

5.2.2 Variasjon av saltholdighet med dybden i Kaldvellfjorden

Temperatur og saltholdighet varierer med dybden i Kaldvellfjorden. Under tidspunkt for prøvetaking mai 2016, var typisk overflatevannet av høyere temperatur og av lavere saltholdighet enn bunnvannet i Kaldvellfjorden. Temperaturen var ca. $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ i overflatevannet og avtok til ca. $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ved 7 meters dyp eller lavere, og resultatet antyder termoklin (grenseflate mellom to vannlag av ulik temperatur) ved ca 2 meter og 5 meters dyp i Kaldvellfjorden. Saltholdigheten økte fra ca. 16 promille i overflatevannet til 33.5 promille ved 10 meters dyp og var deretter uforandret i dypere vann. Saltprofilen indikerer at pyknoklin (grenseflate mellom to vannlag av ulik saltholdighet) i Kaldvellfjorden er ved ca. 2 og 5 meters dyp der det er en markant økning av saltholdighet i vannet. Forskjellen i vannlagene over og under 2 meter ser ut til å opprettholdes gjennom store deler av året som indikert med forskjellige tidsvariasjoner i konduktivitet fra 1 meters og 3 meters dyp i Kaldvellfjorden (Figur 17). På tidspunkt for prøvetaking var det ingen forskjell i temperatur eller saltgradient i fjorden målt ved utløpet av Stordalsbekken og ved blåskjellanlegget. Vannet utenfor terskelen var imidlertid karakterisert med en noe annen gradient uten noen tydelig termoklin og pyknoklin ned til 7 meters dyp. Temperatur var høyere og saltholdighet lavere ved dyp på 5-7 meter utenfor terskelen sammenlignet med vann innenfor terskelen. Terskelen i Kaldvellfjorden er på ca. 4.5 m iht sjøkart.



Figur 17 Variasjon av A) temperatur og B) saltholdighet med dybden i Kaldvellfjorden 12 mai 2016. Målinger utført med CTD.

5.2.3 Spormetaller i brakkvann med økende saltholdighet

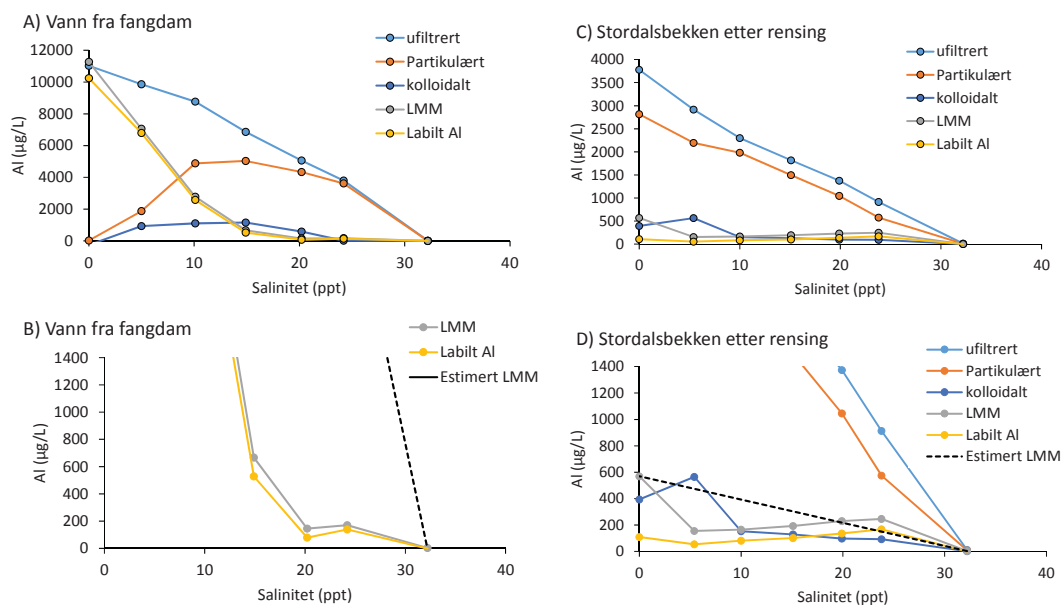
5.2.3.1 Resultater fra laboratorieforsøk

Sjøvann inneholder generelt lave konsentrasjoner av spormetaller. Innblanding av sjøvann i vann fra fangdammen i Stordalen (før renseanlegget, Tabell 4) gir derfor en fortykning av metall konsentrasjonen i vannet. Det observeres en reduksjon av Al konsentrasjonen i vann fra fangdammen med økende saltholdighet som følger en lineær sammenheng (Figur 18). I vannet fra fangdammen så foreligger tilnærmet alt Al som LMM reaktivt Al. Ved innblanding av sjøvann observeres det imidlertid en eksponentiell reduksjon av LMM reaktivt Al ved økende saltholdighet, samtidig observeres det en økt konsentrasjon av kolloidalt og partikulært Al ved økende saltholdighet til 10 i saltholdighet. Konsentrasjonen av kolloidalt og partikulært Al øker selv om det totalt er en fortykning av Al ved tilsetning av sjøvann til vann fra fangdammen. Konsentrasjonen av kolloidalt og partikulært Al når et maksimalt nivå ved 10-20 i saltholdighet for så å avta ved ytterligere tilsetning av sjøvann. Konsentrasjonen av kolloidalt Al er imidlertid lav og det er spesielt partikulært Al som dominerer i ferskvann-sjøvannblandningene. En endring fra LMM Al tilstandsformer til partikulære Al tilstandsformer indikerer at LMM reaktivt Al polymeriserer og aggregerer til partikulært Al. Dette er i samsvar med endringer som tidligere er kjent ved pH økning av surt Al rikt ferskvann (Teien et al., 2004, Teien et al., 2006b). En sammenblanding av surt ferskvann med sjøvann gir også en betydelig økning i pH. Konsentrasjonen av LMM reaktivt Al blir derfor lavere enn basert på fortykning og konsentrasjonen av partikulært Al blir høyere enn forventet basert på fortykningen. Til tross for polymerisering og aggregering av Al er den LMM reaktive Al fraksjonen fortsatt mer enn 500 µg/L opptil 15 promille saltholdighet, og i underkant av 200µg/L ved høyere saltholdighet.

Ved innblanding av sjøvann i vann ut av renseanlegget i Stordalsbekken observeres også en lineær reduksjon av totalt innhold av Al med økende saltholdighet (Figur 18). I vannet fra Stordalsbekken

foreligger imidlertid tilnærmet alt Al allerede som partikulært Al. Ved innblanding av sjøvannet observeres det derfor også en lineær reduksjon i partikulært Al som følge av fortytning med sjøvannet. Konsentrasjonen av LMM reaktivt Al, som kun er en mindre fraksjon av totalt Al i vannet fra Stordalsbekken avtar mer enn forventet basert på fortytning. Denne reduksjonen observeres spesielt ved en saltholdighet på lavere enn 15 promille i saltholdighet. Ved en saltholdighet på 5 promille observeres en økning i konsentrasjonen av kolloidalt Al, mens ved høyere saltholdighet er konsentrasjonen av kolloidalt Al lav og tilsvarende nivåer som forventes basert på fortytning med sjøvannet. Ved innblanding av sjøvann i vann fra Stordalsbekken så observeres det derfor også en polymerisering og aggregering av LMM reaktivt Al og dannelse av kolloidalt Al og partikulært Al som observert ved innblanding av sjøvann i vann fra fangdammen. Polymeriseringen av Al er imidlertid betydelig mer begrenset i Stordalsbekk-sjøvannsblandinger fordi Al i utgangspunktet hovedsakelig foreligger som partikulært Al før innblanding av sjøvannet og dannelsen av partikulært Al er marginal i forhold til nivået som allerede foreligger i vannet ut av renseanlegget. Resultatene viser imidlertid at konsentrasjonen av LMM reaktivt Al er i underkant av 200 µg/L i sjøvannsblandingene uavhengig av innblanding av vann fra fangdammen eller vann fra Stordalsbekken.

Det observeres liten endring i fordeling av Al tilstandsformene ved økt lagring av ferskvann-sjøvannsblandingene fra 30 minutter til 1 uke. Dette tilsier at polymeriseringen og aggregeringen av Al i slike blandinger er rask. Det observeres ingen mobilisering av Al fra kolloidale og partikulære Al forbindelser i vann fra Stordalsbekken ved tilsetning av sjøvann.

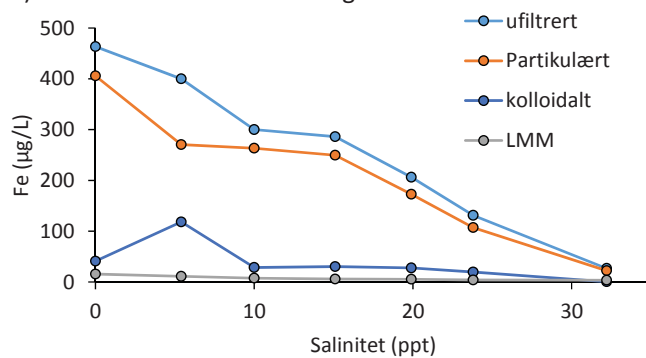


Figur 18 Fordeling av Al tilstandsformer i brakkvann som funksjon av sjøvann tilsatt A, B) vann fra fangdammen og C, D) vann ut fra renseanlegget til økende saltholdighet. B og D er et utsnitt av de laveste konsentrasjonene fra figur A og C.

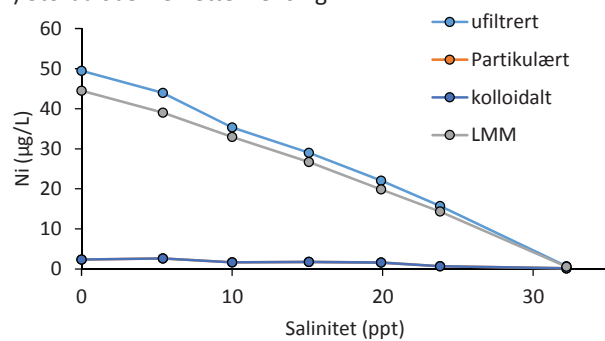
Andre spormetaller i vannet fra Stordalsbekken fortynnes også ved innblanding av sjøvann og økt saltholdighet (Figur 19). Både den partikulære og løste fraksjonen av spormetallene fortynnes. For de fleste spormetallene, som eksempel for Fe, Cu og La er den dominerende fraksjonen partikulært, mens for andre metaller som Ni og Mn er den dominerende fraksjonen LMM. Flere metaller følger derfor endringene i Al og Fe ved tilsetning av sjøvann hvor den løste fraksjonen forblir lavere enn 50% og på samme nivå i vann med økende saltholdighet (Figur 20). Disse foreligger hovedsakelig som LMM forbindelser med en liten andel kolloidalt.

Metaller som Mn og Ni følger andre trender enn Al og Fe ved tilsetning av sjøvann. LMM fraksjonen forblir dominerende og høyere enn 80% i vann med økende saltholdighet (Figur 20).

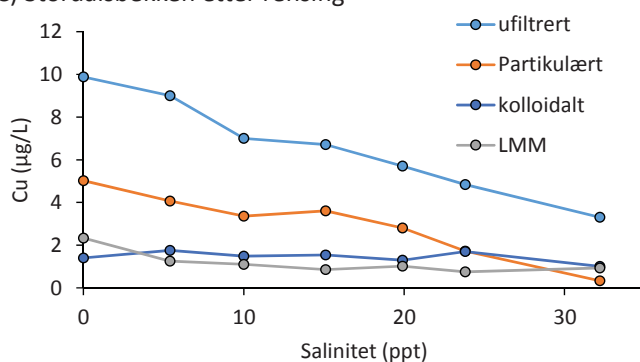
A) Stordalsbekken etter rensing



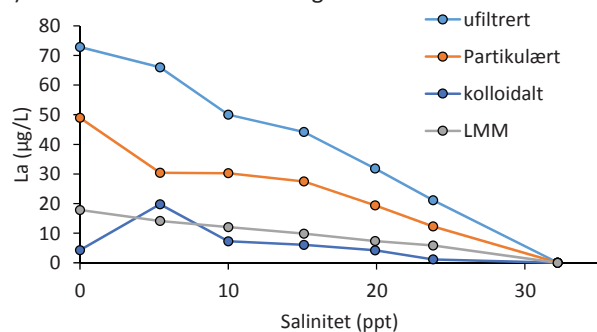
B) Stordalsbekken etter rensing



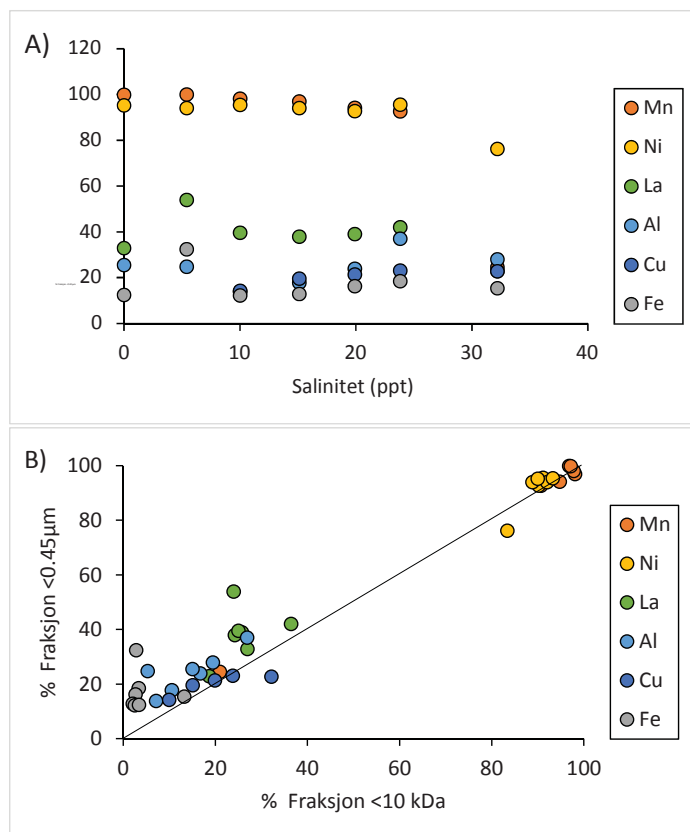
C) Stordalsbekken etter rensing



D) Stordalsbekken etter rensing



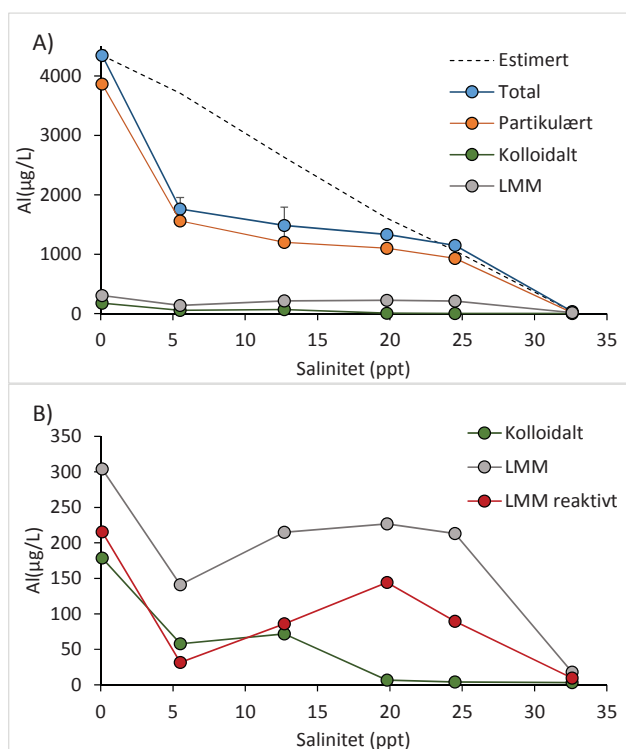
Figur 19 Fordeling av ulike tilstandsformer av A) Fe, B) Ni, C) Cu og d) La i vann ut fra rensanlegget tilsatt sjøvann til ulik saltholdighet.



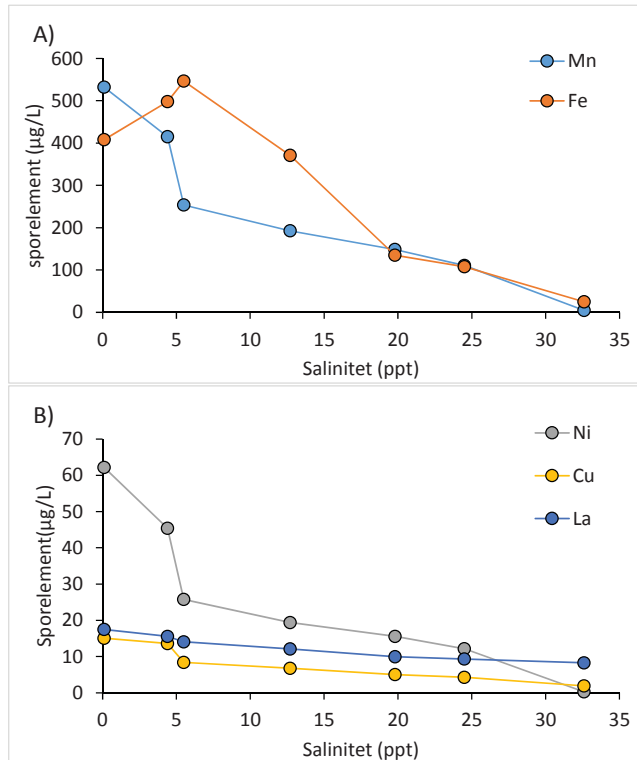
Figur 20 A) Andel spormetaller i løst fraksjon (%) i vann med ulik saltholdighet og B) sammenhengen mellom % fraksjon <math><10\text{ kDa}</math> og % fraksjon <math><0.45\text{ }\mu\text{m}</math> i vann etter innblanding av sjøvann i vann fra Stordalsbekken.

5.2.3.2 Resultater fra feltforsøk

Det observeres en reduksjon av totalt innhold av Al med økende saltholdighet i feltforsøk med gjennomstrømmende vann der sjøvann kontinuerlig blandes med vann fra utløpet av Stordalsbekken (Figur 21). Reduksjonen av Al er imidlertid mer enn hva som forventes basert på fortynning. I vannet fra Stordalsbekken foreligger en dominerende fraksjon som partikulært Al. Ved innblanding av sjøvann antas det at Al partikler aggregerer og sedimenterer til bunn ved lav gjennomstrømnings-hastighet i karforsøket. Denne utfellingen av Al ser ut til å være betydelig i vann med saltholdighet mellom 5 og 25 promille. Konsentrasjonen av kolloidalt Al er i utgangspunktet ca. $200\text{ }\mu\text{g/L}$ og avtar også mer enn estimert basert på fortynning og er ubetydelig ved et saltinnhold på 20 promille eller høyere. Konsentrasjonen av LMM Al ($200\text{ }\mu\text{g/L}$) er noe høyere enn kolloidalt Al, og er og relativt uforandret i vann med saltholdighet mellom 5 og 25 promille. Resultatene fra feltforsøket er derfor avvikende fra laboratorieforsøket, da en betydelig andel av Al i feltforsøket felles ut. Dannelse av store Al partikler antas også i laboratorieforsøket, men pga. kontinuerlig omrøring sedimenteres ikke partiklene i laboratorieforsøket. Partiklene ekskluderes ved filtrering av vannprøven.



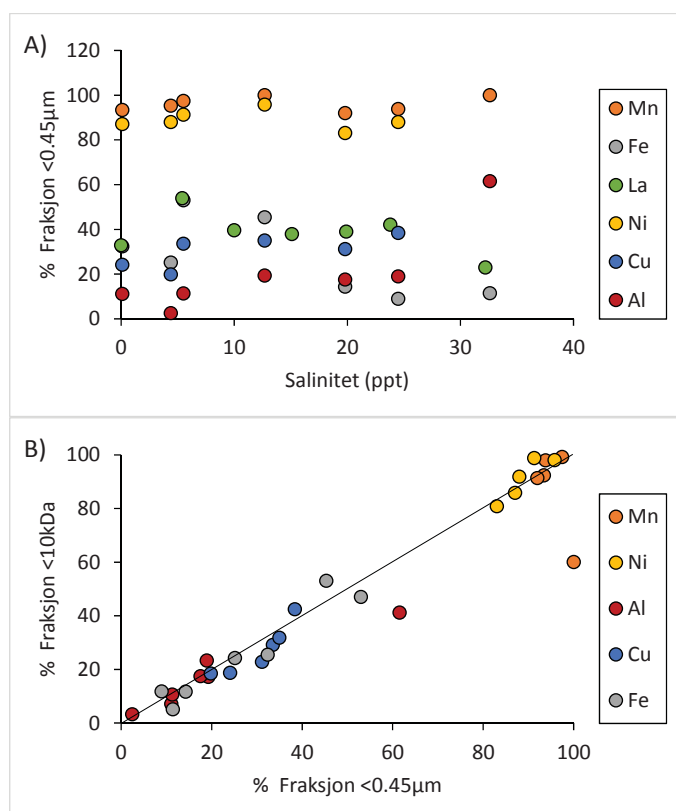
Figur 21 Endring av Al tilstandsformer med saltholdighet etter innblanding av sjøvann i vann fra Stordalsbekken 11 mai 2016. A) i konsentrasjons området fra 0 til 4000 mg/l og B) i konsentrasjonsområdet fra 0 til 350 µg/l.



Figur 22 Konsentrasjon av A) Mn og Fe og B) Ni, Cu og La med saltholdighet i vann fra Stordalsbekken innblanding med sjøvann 11 mai 2016.

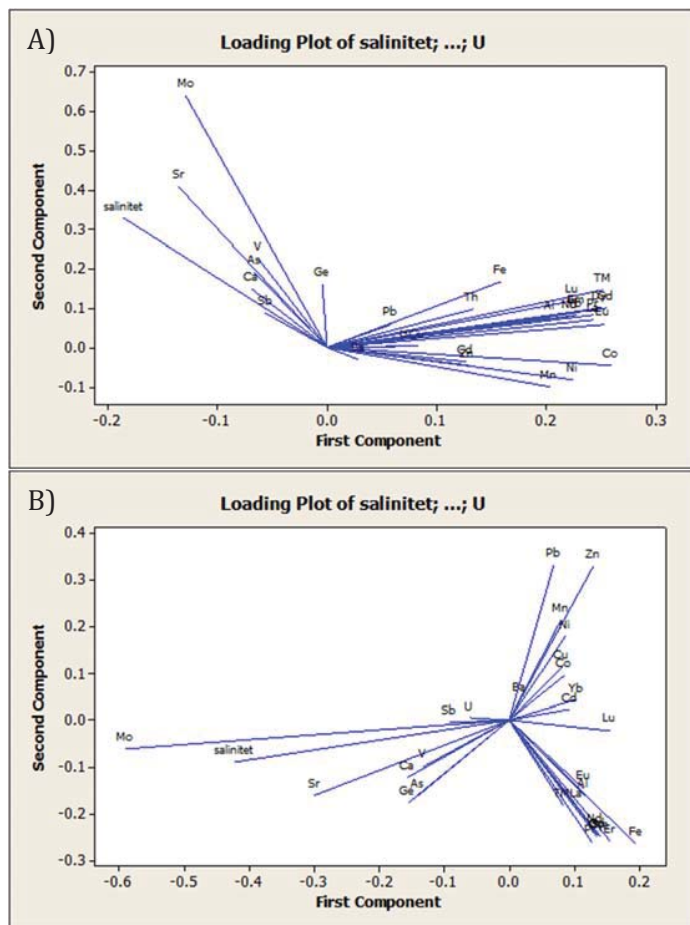
Konsentrasjonen av andre metaller fortynnes også ved innblanding av sjøvann i vann fra Stordalsbekken (Figur 22). For de fleste spormetallene, som eksempel for Al, Fe, Cu og La er den dominerende fraksjonen partikulært ved ulik saltholdighet, mens for andre metaller som Ni og Mn er imidlertid den dominerende fraksjonen LMM. Flere metaller følger derfor endringene i Al og Fe ved tilsetning av sjøvann hvor den løste fraksjonen forblir lavere enn 50% og på samme nivå i vann med økende saltholdighet (Figur 23).

Metaller som Mn og Ni følger imidlertid andre trender enn Al ved tilsetning av sjøvann hvor den LMM fraksjonen forblir dominerende og høyere enn 80% i vann med økende saltholdighet (Figur 23). Resultatene samsvarer godt med observasjoner fra laboratorieforsøket.



Figur 23 A) Andel spormetaller i løst fraksjon (%) i vann med ulik saltholdighet og B) sammenhengen mellom % fraksjon <math><10\text{kDa}</math> og % fraksjon <math><0.45\mu\text{m}</math> i vann ved kontinuerlig innblanding av sjøvann i vann fra Stordalsbekken i felt.

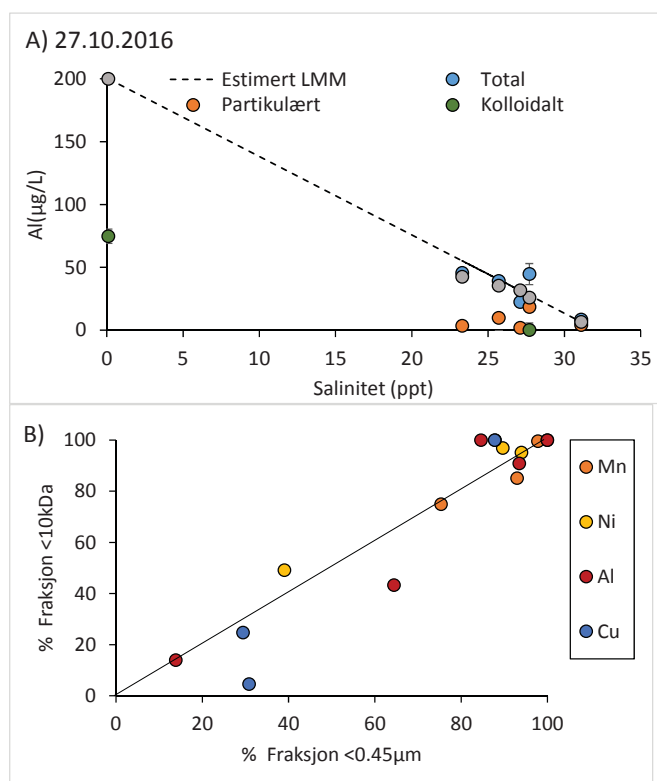
Statistiske prinsippkomponent analyser av spormetaller i Stordalsbekken tilsatt sjøvann viser trender i datamaterialet. Basert på resultater fra ufiltrert vann før og etter innblanding av sjøvann er det en korrelasjon mellom økende saltholdighet og økende konsentrasjon av Sr, Ca, V, Mo og As, mens det er en motsatt trend for de andre spormetallene (Figur 24). Al, Mn, Ni, Co og sjeldne jordmetaller er sterkt korrelert. Resultater fra ultrafiltrert vann viser imidlertid en trend med tre grupper korrelasjoner; de elementene som følger sjøvannet, de som følger Mn og Ni og de spormetallene som følger Al og Fe. Dette er i samsvar med at Ni og Mn hovedsakelig foreligger som LMM tilstandsformer etter innblanding av sjøvann, mens Al, Fe og de sjeldne jordmineralene hovedsakelig foreligger som større partikulære tilstandsformer i ferskvann/ sjøvannsblandingen. Det er også forventet at spormetaller som V, As og Mo som er svært begrenset i den sure avrenningen er korrelert med sjøvannet.



Figur 24 Sammenhengen mellom spormetaller vist med prinsipalkomponentanalyse for A) ulfiltret vann og B) ultrafiltret vann etter innblanding av sjøvann i karforsøket. Data er log transformert.

5.2.3.3 Resultater fra undersøkelser i Kaldvellfjorden

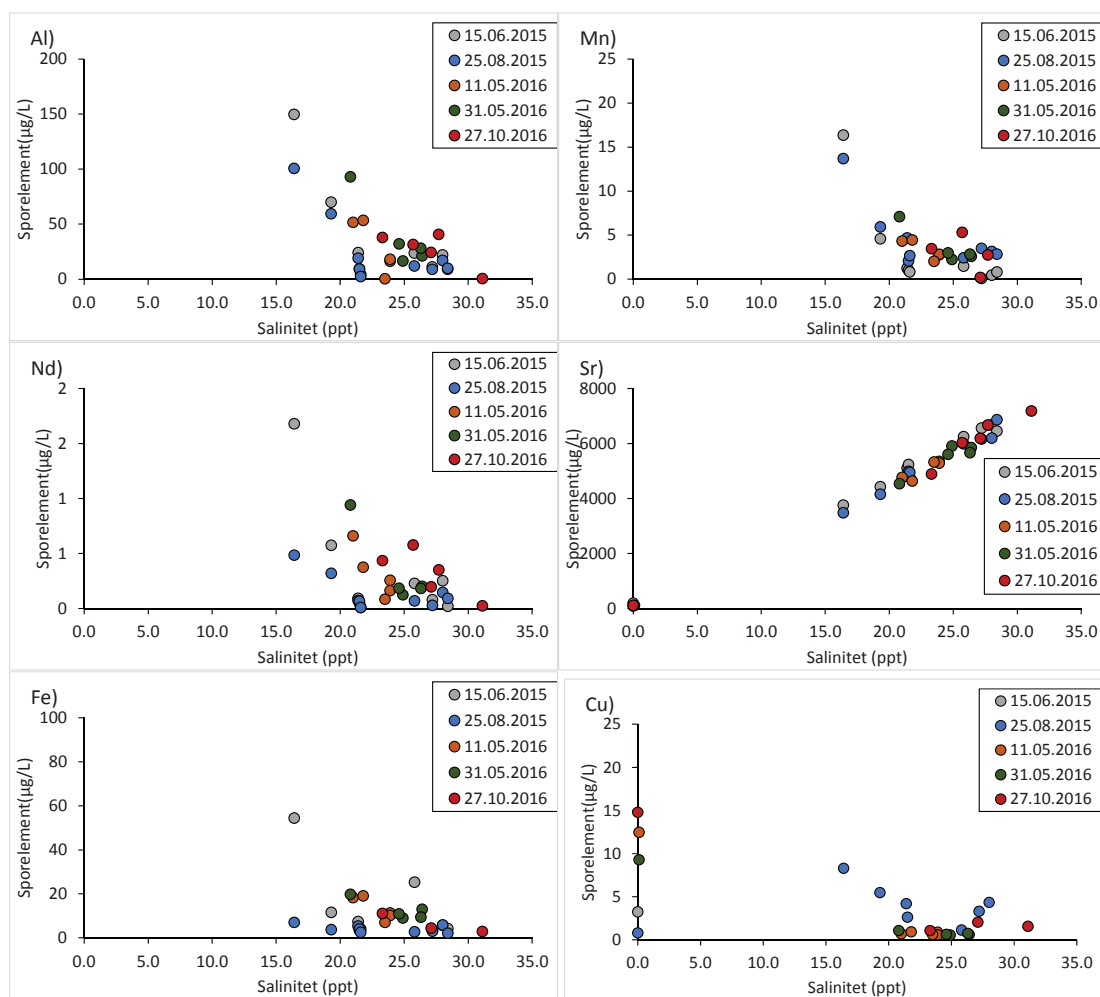
I Kaldvellfjorden var det høyt saltinnhold ved tidspunkt for prøvetaking. Resultater viser at saltinnholdet var 16 promille eller høyere. Konsentrasjonen av Al var lavere enn 150 µg/l i alle innsamlede vannprøver fra fjorden (Figur 26). Konsentrasjonen av partikulært og kolloidal Al var minimal og Al forelå hovedsakelig som LMM tilstandsformer (40-99 %, Figur 25). Konsentrasjonen av totalt Al i Stordalsbekken var 3200 µg/L, og ved fortykning med sjøvann til 25 promille så er estimert Al konsentrasjon tilnærmet 600µg/L. Konsentrasjonen av Al i sjøvannet i Kaldvellfjorden var imidlertid ca 40 µg/l og betydelig lavere enn estimert basert på fortykning av Al konsentrasjonen i Stordalsbekken. Dette indikerer at Al partikler tilført fra Stordalsbekken har aggregert og felt ut i Kaldvellfjorden. Konsentrasjonen av totalt Al i prøver er tilnærmet det som er estimert basert på fortykning av LMM Al fra Stordalsbekken (Figur 25).



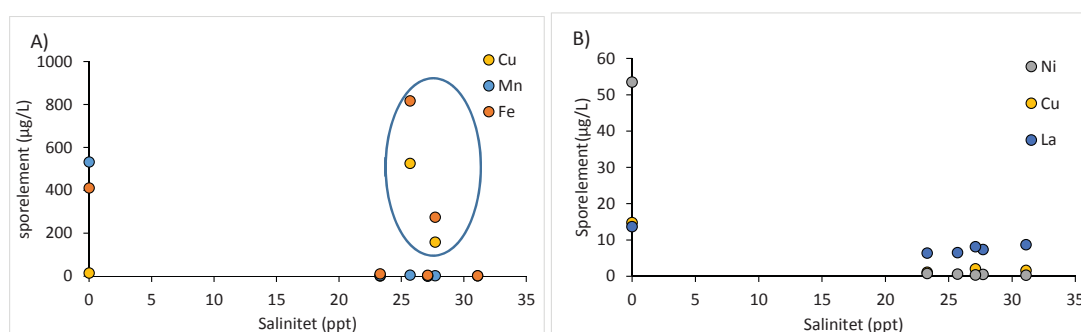
Figur 25 A) Konsentrasjon av ulike tilstandsformer av Al i Kaldvellfjorden i forhold til saltholdighet. Stiplet linje indikerer estimert konsentrasjon av LMM Al ved fortyning med økende saltholdighet og B) sammenhengen mellom % andel spormetall i fraksjon <10kDa og fraksjon <0.45µm. Data viser resultater målt i vann innsamlet i Kaldvellfjorden 27. oktober 2016.

Det er en trend at konsentrasjonen av spormetaller i LMM fraksjon avtar med økende saltholdighet i vannet i Kaldvellfjorden (Figur 26). Ved tidspunkt for prøvetaking er Kaldvellfjorden karakterisert med saltholdighet på 16 promille eller høyere, og konsentrasjonen av spormetaller er generelt lav. For de fleste spormetallene er LMM den dominerende fraksjonen. En betydelig andel av spormetallene forelås som partikulære tilstandsformer i Stordalsbekken, og disse har trolig aggregert etter innblanding av sjøvann som observert i karforsøket (Teien et al., 2006b). Resultater indikerer at en betydelig andel av spormetallene i Stordalsbekken har blitt borte fra vannet etter innblanding i Kaldvellfjorden.

Prøver av brakkvann utenfor utløpet av Stordalsbekken 27. oktober 2016 inneholder betydelig høyere konsentrasjoner av Cu og Fe enn andre stasjoner i Kaldvellfjorden og i Stordalsbekken (Figur 27). Prøvene karakteriseres også med en betydelig partikulær fraksjon. Resultatet indikerer at metallene ikke har bunnfelt på tidspunktet for prøvetaking. Betydelig nedbør, høy vannføring og transport av metaller med Stordalsbekken få dager før prøvetakingen kan bidra til økt innhold av metaller i brakkvannet som aggregerer i Kaldvellfjorden.



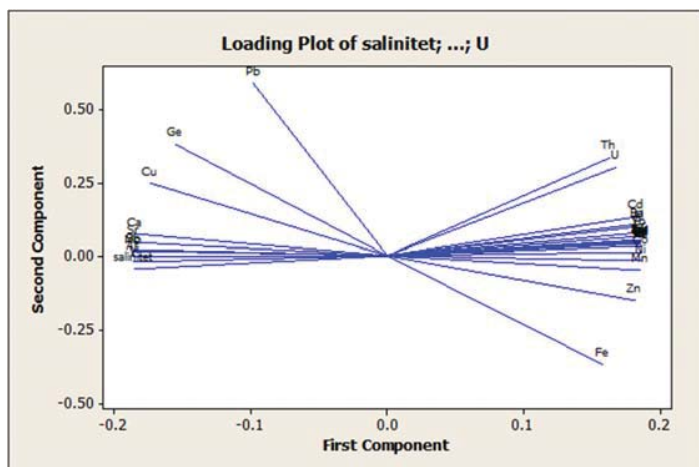
Figur 26 Konsentrasjon av Al, Mn, Nd, Fe, Cu og Sr med saltholdighet i Kaldvellfjorden i prøver innsamlet fra prosjektperioden.



Figur 27 Konsentrasjon av A) Mn og Cu, og B) Ni, Cu og La med saltholdighet i Kaldvellfjorden 27 oktober 2016. Prøver i utløpet av Stordalsbekken er markert med sirkel.

Statistiske prinsippkomponent analyser av spormetaller i Kaldvellfjorden viser en korrelasjon mellom økende saltholdighet og økende konsentrasjon av Sr, Ca, V, Mo og As (Figur 28). Resultatet viser en negativ korrelasjon av metaller (Al, Mn, Ni, Co og sjeldne jordmetaller) med saltholdighet. Dette er i henhold til resultater fra karforsøket. Metallprofilen i Kaldvellfjorden er tilsvarende

metallprofilen i avrenning av den svovelholdige gneisen. Innholdet av Al, Mn, Ni, Zn og sjeldne jordmetaller i vannet tilskrives derfor avrenning på land fra svovelholdig stein.



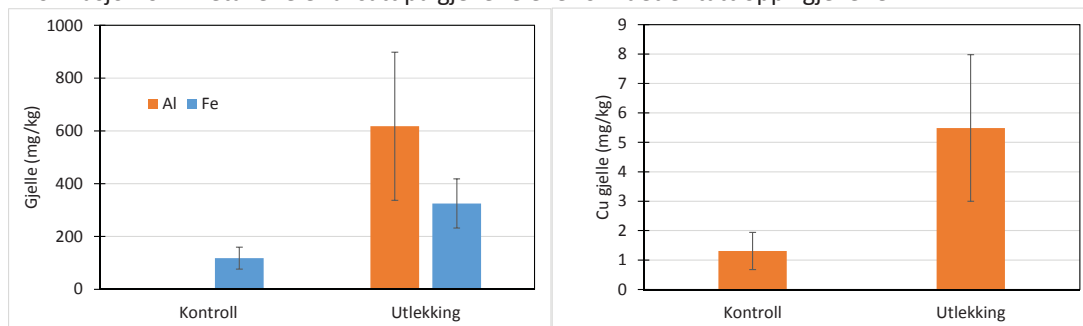
Figur 28 Sammenhengen mellom spormetaller vist med faktorladning 1 og 2 i prinsippkomponentanalyse for spormetaller i Kaldvellfjorden målt i prosjektperioden. Data er log transformert.

5.3 Opptak av spormetaller i fisk

Det har blitt utført tre typer forsøk med fisk; laboratorieforsøk, karforsøk i felt og burforsøk i fjorden for å identifisere biotilgjengeligheten av spormetallene fra avrenning med gneis på laboratoriet eller fra deponi M15/M16 i Stordalen. Forsøkene gir også informasjon i hvilken grad spormetallene tas opp i fisk både i ferskvann og i brakkvann etter innblanding av sjøvann.

5.3.1 Resultater fra laboratorieforsøk med eksponering av fisk

Fisk (brunørret) ble eksponert til fortynnet vann utlekket fra den svovelholdige gneisen på laboratoriet (Hjulstad 2015). Vannet ble fortynnet 1:100 før eksponering av fisk, dvs. konsentrasjonen av spormetaller representerer det som er utlekket fra 100 g med stein i 100 Liter vann i løpet av 5 uker. Det er en betydelig avsetning av Al i gjellene til fisk i løpet av 24 timer som medfører dødelighet (Figur 29). Det måles også økt konsentrasjon av Fe og Cu i fiskegjellene, men begrenset endring av andre metaller innfor den samme tiden. Målingene som er utført gir ikke informasjon om metallene er avsatt på gjellene eller om det er tatt opp i gjellene.



Figur 29 Konsentrasjon av Al, Fe og Cu i gjeller til fisk eksponert 24 timer til vann utlekket fra stein (M20), totalt 1 g:1 L.

5.3.2 Karforsøk i felt med eksponering av fisk til brakkvann

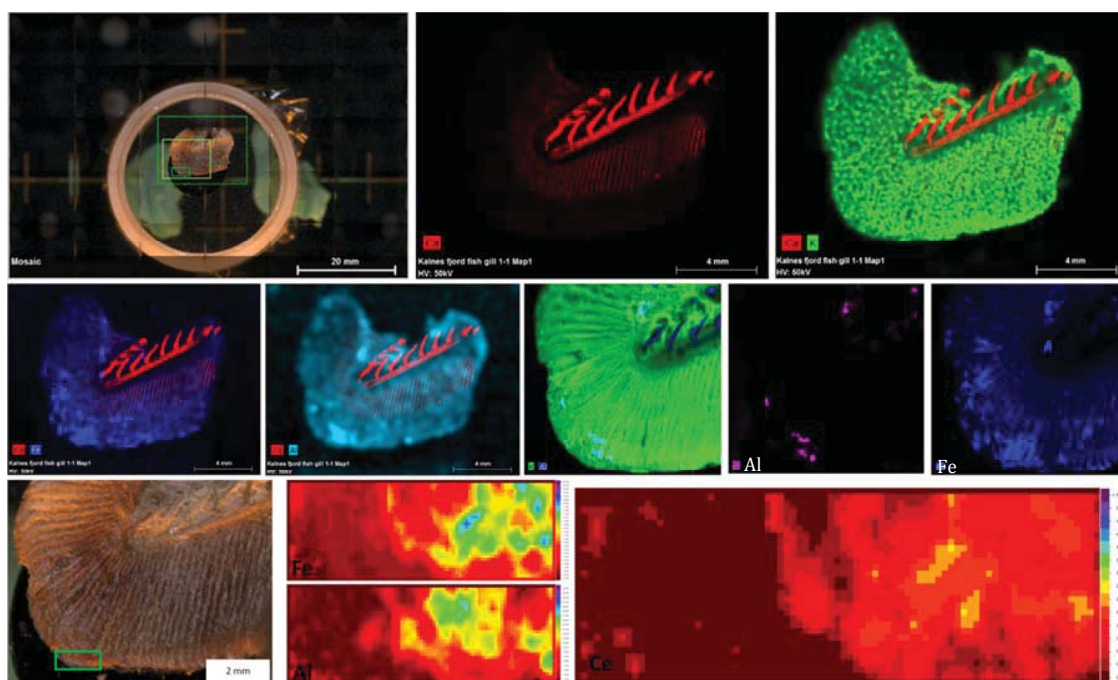
Fisk ble eksponert til vann fra Stordalsbekken og sjøvann fra Kaldvellfjorden i felt både i mai 2016 og oktober 2016. Konsentrasjonen av spormetaller i gjellene til fisk var lav og tilsvarende bakgrunns konsentrasjoner for fisk i vassdrag før eksponering (Tabell 5). Etter 96 timer eksponering av fisk til sjøvann (bunnvann) fra Kaldvellfjorden er det ingen endring i konsentrasjonen av spormetaller.

Tabell 5 Konsentrasjon av spormetaller i gjeller til fisk før og etter utsett i sjøvann (pumpet fra 6 meters dyp i Kaldvellfjorden) og i Stordalsbekken.

		Før utsett 09.05.2016	Sjøvann Kaldvell 13.05.2016	Stordals bekken 10.05.2016	Før utsett 30.09.2016	Sjøvann Kaldvell 04.10.2016	Stordals brekken 30.09.2016
Al	(µg/g tv.)	5.9±1.8	5.6±1.0	2300±500	6.6±2.1	6.1±6.1	2538±528
Mn	(µg/g tv.)	9.2±1.2	8.7±1.3	29±5.4	15.8±6.8	14.7±2.5	45±8.3
Fe	(µg/g tv.)	238±60	249±36	946±234	245±78	186±40	1902±272
Ni	(µg/g tv.)	0.2±2.3	<0.2	3.5±0.8	<0.2	<0.2	7.3±1.4
Cu	(µg/g tv.)	2.3±0.5	2.3±0.2	10±2	3.2±1.2	2.0±0.2	12±2.
Zn	(µg/g tv.)	342±56	394±87	540±87	742±155	677±145	699±126
Cd	(µg/g tv.)	3.7±0.3	3.4±0.4	3.1±0.4	1.7±0.4	1.5±0.3	2.0±0.2
La	(µg/g tv.)	0.1±0.0	0.1±0.0	39±7.4	0.2±0.1	0.2±0.1	85±18

Etter eksponering av fisk til vann fra Stordalsbekken er det imidlertid en betydelig akkumulering av metaller på gjeller til fisk innen 24 timers eksponering som medfører dødelighet. Konsentrasjonen av Al i gjeller til fisk var ekstrem (2300±500 µg/g tv), og konsentrasjonen av andre spormetaller som Mn, Fe, Ni, Cu og sjeldne jordarter som La var også høy (Tabell 5). Det er ingen økning av metaller som Zn og Cd på gjeller til fisken i Stordalsbekken, noe som indikerer minimal akkumulering av disse metallene. Samme trend observeres både 10. mai 2016 og 30. september 2016. Konsentrasjonen av spormetaller i gjellene er noe høyere for fisk eksponert i slutten av september 2016 sammenlignet med mai 2016.

Gjelle av fisk eksponert til vann fra Stordalsbekken ble analysert med µXRF for å påvise adsorpsjon og inhomogen fordeling av metaller på gjellene (Figur 30). Skanning av henholdsvis hele gjellen (øverste rad), deler av gjellen med mye avsatte metaller (midterste rad) og et lite område med svært stor grad av metall-adsorpsjon (nederste rad) viser Ca og K som essensielle metaller i gjellestrukturen og inhomogene avsetninger av Al, Mn, Fe og Ce. Det ble observert korrelasjon mellom avsatt Al og henholdsvis Mn, Fe og Ce. Det reflekterer trolig at alle metallene avsettes på samme områder.



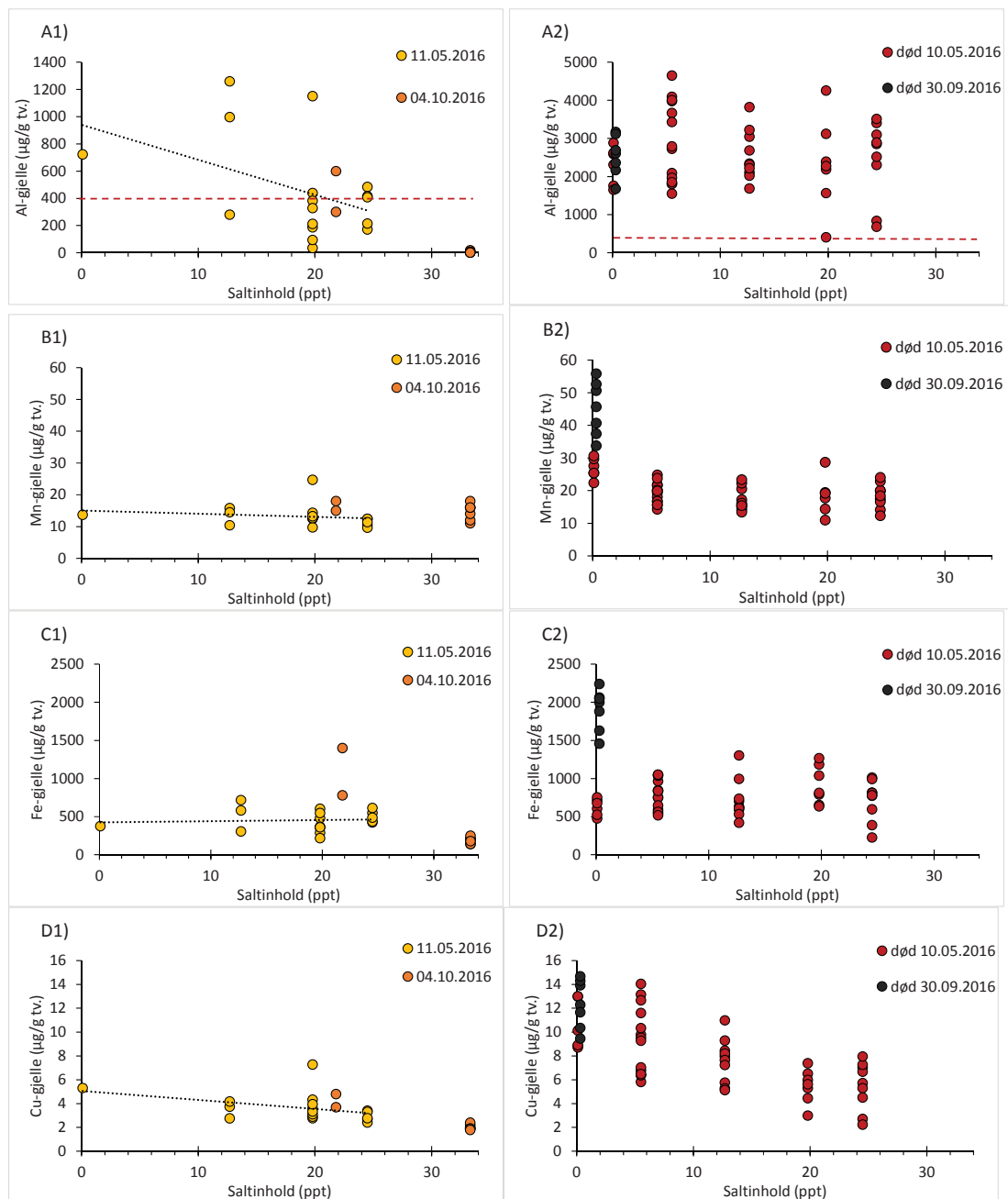
Figur 30 Mikro-XRF analyse av frysetørket gjelle fra fisk eksponert til vann i Stordalsbekken. Øverste rad: Lysmikroskopi av prøven med uXRF kamera (venstre), Ca-fordeling i hele gjellen (midt) og Ca og K fordeling i hele gjellen (høyre). Midterste rad: Fordeling av Ca og Fe i hele gjellen (første fra venstre), fordeling av Ca og Al i hele gjellen (andre fra venstre), fordeling av K og Al (midt), fordeling av Al (fjerde fra venstre) og Fe (lengst til høyre). Nederste rad: Lysmikroskopi av prøven med uXRF kamera og indikasjon på kartlegging av et lite område på prøven med mye slim og metaller (venstre), normaliserte masse%-fordelinger av Fe og Al (midt) og Ce (høyre).

Konsentrasjonen av Al og en rekke andre spormetaller var også tilsvarende ekstrem og høy i gjeller til fisk eksponert til Stordalsbekken fortynnet med sjøvann til saltholdighet på 6, 12, 20 og 24 promille (Figur 31). Resultatene indikerer tilsvarende Al akkumulering på gjeller til fisk eksponert til 4000 $\mu\text{g Al/L}$ i Stordalsbekken som til fisk eksponert til 24 promille saltholdighet etter fortynning til 1500 $\mu\text{g Al/L}$ med sjøvann, hhv $2300 \pm 500 \mu\text{g Al/g}$ tv gjelle og $2450 \pm 1034 \mu\text{g/g}$ tv gjelle. Resultater viser at Al pr konsentrasjonsenhet er mer gjellereaktiv etter innblanding og fortynning i sjøvann enn i Stordalsbekken.

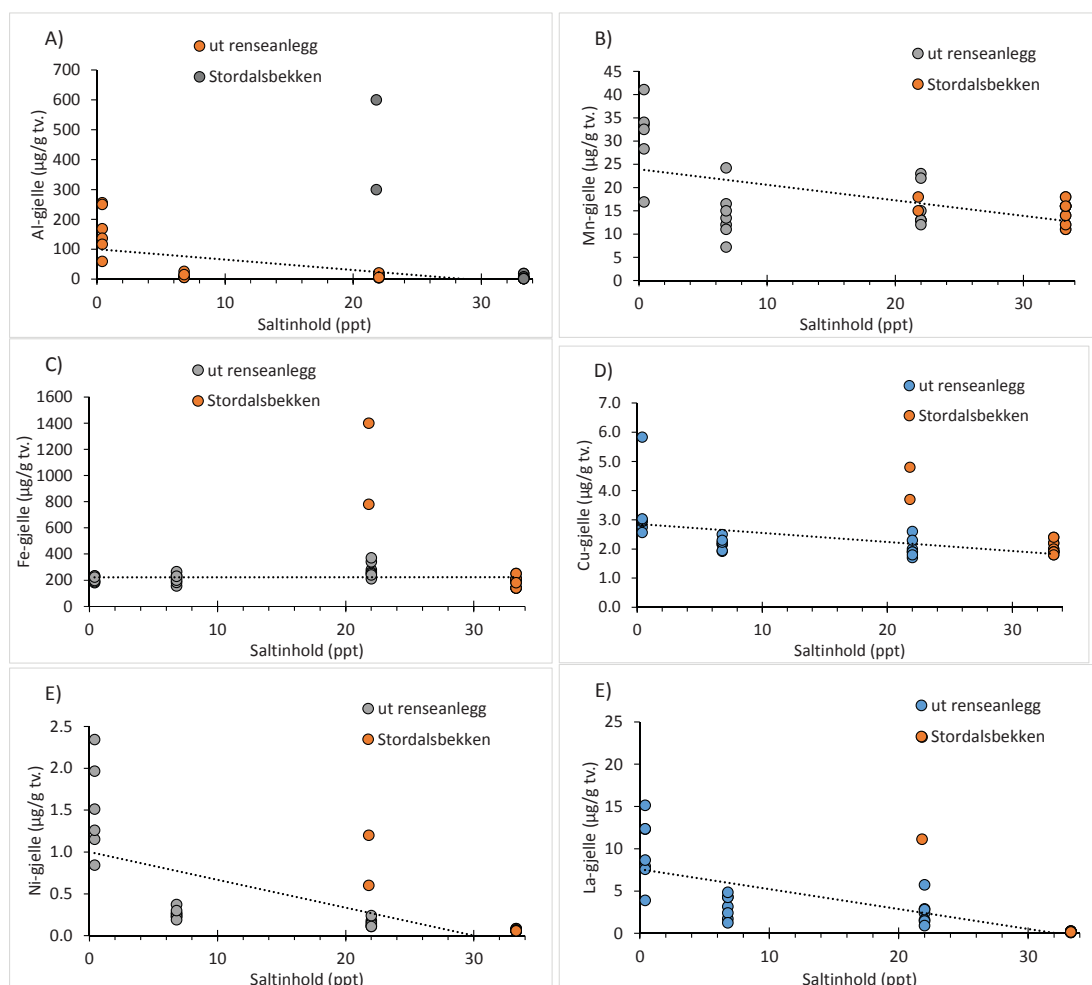
For andre metaller observeres det imidlertid en reduksjon i gjelle-akkumuleringen etter tilsetning av sjøvann i vann fra Stordalsbekken. Spesielt for Cu observeres det en reduksjon i gjelleavsetning med økende saltholdighet på vannet. For Mn observeres det en akkumulering i gjeller ved eksponering til Stordalsbekken, men det observeres ingen akkumulering ved eksponering til Stordalsbekken tilsatt sjøvann. Det er derfor en noe forskjellig trend for ulike metaller.

Ved eksponering av fisk til vann ut av renseanlegget, observeres også akkumulering av Al og spormetaller på fiskegjeller. Konsentrasjonen av Al og andre spormetaller som Cu, Ni og La i gjeller er imidlertid betydelig lavere for fisk eksponert til vann fra renseanlegget sammenlignet med fisk eksponert til Stordalsbekken på samme tid (Figur 32). Det observeres ingen avsetning av Fe i gjeller til fisk eksponert for vann fra renseanlegget, men en ekstrem avsetning på gjeller for fisk eksponert for vann i Stordalsbekken. Det er ingen forskjell på konsentrasjonen av Mn, Cd og Zn i gjeller til fisk eksponert for vann fra renseanlegget og vann fra Stordalsbekken.

Det observeres generelt en reduksjon i konsentrasjonen av Al og spormetaller i fiskegjeller i vann fra renseanlegget fortynnet med sjøvann. Ved tilsetning av sjøvann i vann fra renseanlegget til 7 og 22 promille, avtar konsentrasjonen av Al i vannet fra 1500 µg/l til hhv 1250 µg/l og 440µg/l og Al i gjellene fra 165±77 µg Al/g tv gjelle til hhv 12±7 og 10±6 µg Al/g tv gjelle. Til sammenligning er Al konsentrasjonen 306±290 µg/g tv i gjellene til fisk eksponert til 436µg/L ved 20 promille i vann fra Stordalsbekken. Konsentrasjonen av LMM Al i vann fra renseanlegget og i vann fra Stordalsbekken før (hhv 214 µg/l og 208 µg/l) og etter fortynning med sjøvann til 20 promille (hhv 124 µg/l og 102 µg/l) er imidlertid relativt lik på prøvetakingstidspunktet. Resultatene indikerer derfor at reaktiviteten til Al fra renseanlegget er lavere og forskjellig sammenlignet med Al i vann fra Stordalsbekken, både før og etter tilsetning av sjøvann. Forut for eksponeringen av fisk var det imidlertid en nedbørsepisode 28 og 29 september med hhv 10 og 2.3 mm nedbør (ref Landvik Målestasjon) som kan ha bidratt til mer varierende konsentrasjoner av Al og spormetaller i Stordalsbekken enn etter fordrøyning i renseanlegget med lang oppholdstid.

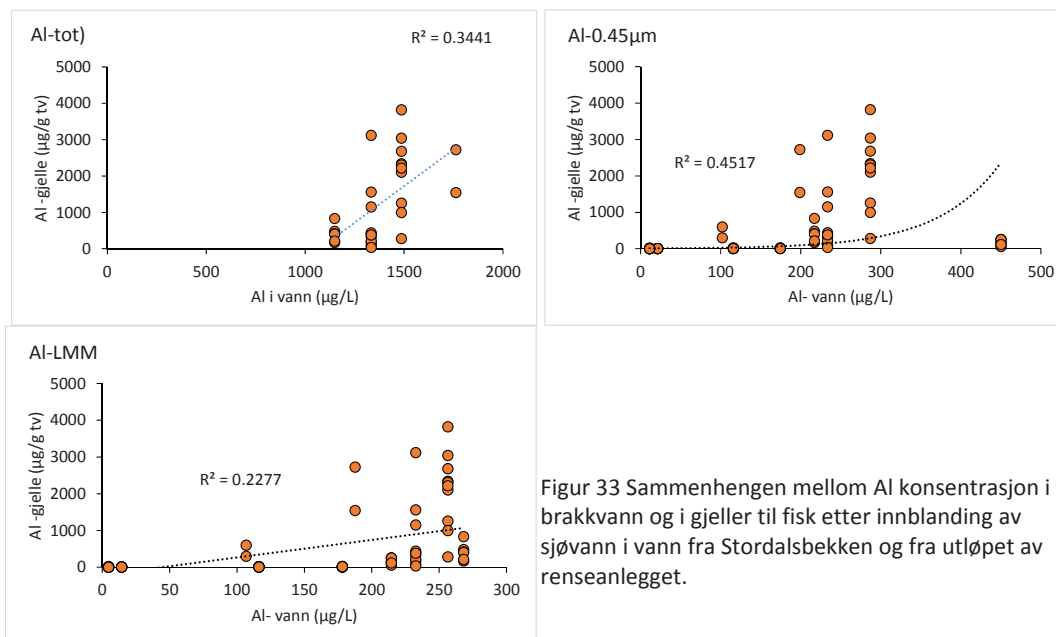


Figur 31 Konsentrasjon av A) Al, B) Mn, C) Fe og D) Cu i fiskegjeller i gjennomstrømmende vann av ulik saltholdighet i karforsøk med innblanding av sjøvann til vann fra Stordalsbekken. 1) representerer levende fisk mens 2) representerer prøver innsamlet fra død fisk.



Figur 32 Konsentrasjon av Al, Mn, Fe, Cu, Ni og La i fiskegjeller i gjennomstrømmende vann i kar av ulik saltholdighet med innblanding av sjøvann til vann fra Stordalsbekken eller fra utløpet av renseanlegget. 96 timer eksponering.

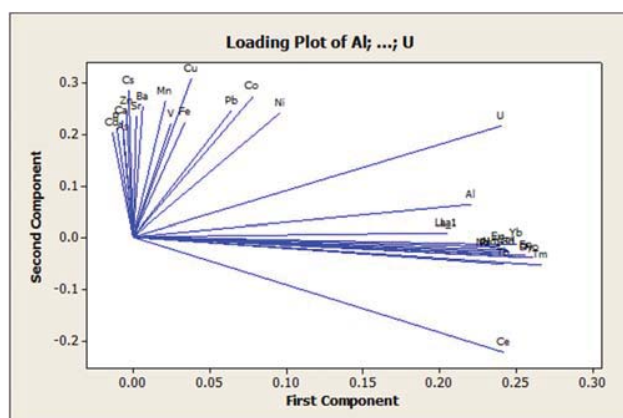
Det er en korrelasjon mellom konsentrasjonen av Al i gjellene til levende fisk og konsentrasjon av Al i vannet uavhengig av saltholdighet (Figur 33). Data er basert på alle prøver innsamlet fra feltforsøk i mai og i september/oktober etter eksponering i gjennomstrømmende vann i karforsøk. Korrelasjonen mellom Al i gjeller og kolloidalt Al eller LMM Al tilstandsformer i vannet er ikke så god som korrelasjonen med totalt Al. Resultater indikerer at Al ikke foreligger som stabile tilstandsformer og at transformasjonsprosessene for Al i Stordalsbekken før og etter innblanding av sjøvann er avgjørende for Al avsetningen i gjellene. Vannet er ustabil og det er i større grad opprinnelig konsentrasjonen av LMM Al før transformering til kolloidalt og partikulært Al som er avgjørende, og ikke hvor mye LMM Al som var i karet ved eksponering. Resultatene er i samsvar med Al reaktiviteten i stabile ferskvanns-blandsoner etter kalking av surt Al rikt vann (Rosseland et al., 1992, Teien et al, 2004).



Figur 33 Sammenhengen mellom Al konsentrasjon i brakkvann og i gjeller til fisk etter innblanding av sjøvann i vann fra Stordalsbekken og fra utløpet av rensesanlegget.

Det er tilsvarende også en korrelasjon mellom konsentrasjonen av andre spormetaller i vannet og i gjeller til eksponert fisk (Figur 35). Det er generelt en bedre korrelasjon mellom total konsentrasjon i vann og avsetning på gjeller enn mellom LMM fraksjon og avsetning på gjeller. Resultater viser at også for de andre spormetallene er det pågående transformasjonsprosesser i vannet som har stor betydning for reaktiviteten og avsetning på gjeller.

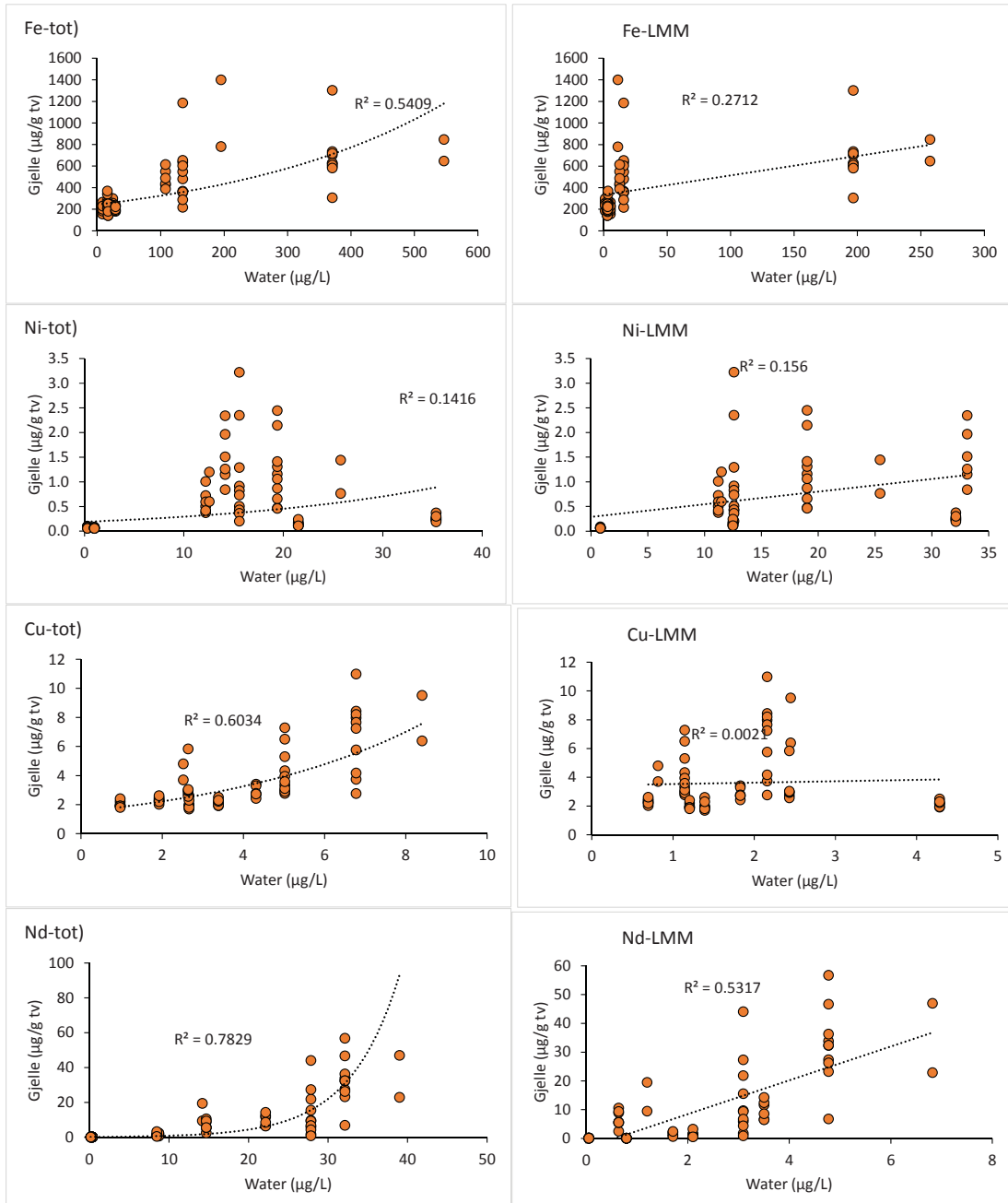
Det er en god korrelasjon mellom konsentrasjonen av ulike spormetaller i gjeller og konsentrasjonen av Al i gjellene til fisk eksponert i Stordalsbekken før og etter innblanding av sjøvann. Statistiske prinsippkomponent analyser av spormetaller i gjellene viser en korrelasjon mellom spormetaller som Sr, V, Mo, Ni, Mn og As (Figur 34). Dette er spormetaller som i liten grad avsettes i gjellen ved eksponering til vannet. Resultater viser også en god korrelasjon av Al, U og sjeldne jordmetaller. Al og de sjeldne jordmetallene øker i gjellen ved eksponering til vannet. Resultatene indikerer at sjeldne jordmetaller fra den svovelholdige gneisen avsettes i gjeller i Stordalsbekken både før og etter tilsetning av sjøvann. Resultater indikerer samme forhold mellom spormetaller i avrenningen av den svovelholdige gneisen og i Kaldvellfjorden. Innholdet av Al, Mn, Ni, Zn og sjeldne jordmetaller i vannet tilskrives derfor avrenning på land fra den svovelholdige gneisen.



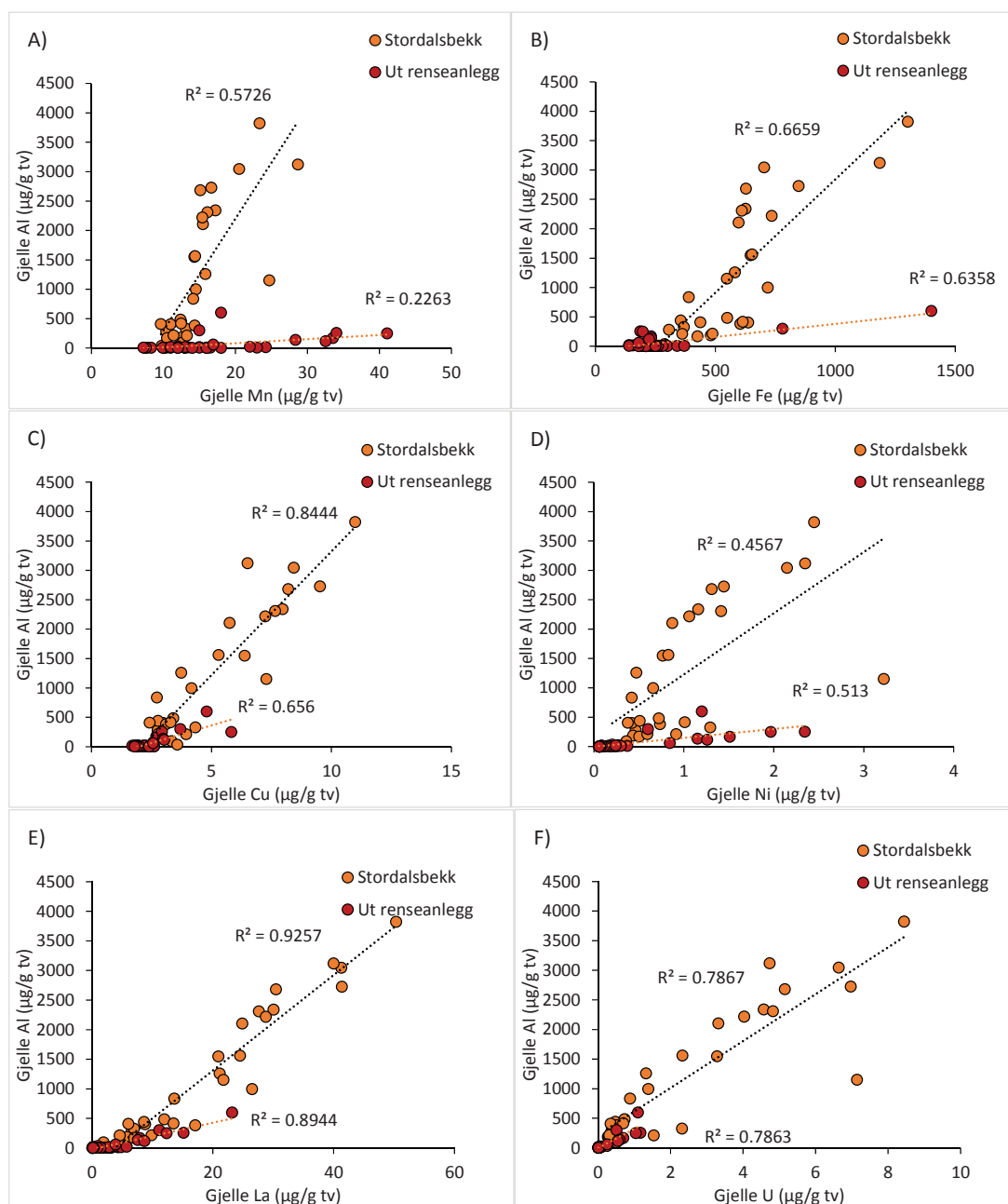
Figur 34 Sammenhengen mellom spormetaller vist med faktorladning 1 og 2 i prinsippkomponentanalyse for spormetaller i fiskegjeller i vann fra Stordalsbekken tilsatt sjøvann. Data er log transformert.

Korrelasjonen mellom spormetaller og Al i gjeller er imidlertid forskjellig for fisk eksponert til vann fra Stordalsbekken og vann fra rensesanlegget med og uten sjøvann (Figur 36). Det er generelt mer Al

i forhold til konsentrasjon av spormetaller som Mn, Fe, Cu og Ni i fiskegjeller i vann fra Stordalsbekken enn fra renseanlegget. Resultater indikerer at Al fungerer som en «scavenger» som drar med seg andre spormetaller ved akkumulering på gjellene til fisken og denne prosessen er forskjellig i vannet fra Stordalsbekken og ut av renseanlegget.



Figur 35 Sammenhengen mellom konsentrasjon av spormetaller i vann (for hhv total og LMM fraksjon i vann) og konsentrasjon av i fiskegjeller i gjennomstrømmende vann av ulik saltholdighet samlet etter innblanding av sjøvann til vann fra Stordalsbekken eller fra utløpet av renseanlegget.



Figur 36 Sammenhengen mellom konsentrasjon av spormetall og Al i fiskegjeller i vann fra Stordalsbekken blandet med sjøvann eller vann ut av renseanlegget blandet med sjøvann.

5.3.3 Undersøkelser i Kaldvellfjorden

Resultater fra eksponering av fisk i bur i Kaldvellfjorden viser at konsentrasjon av Al og spormetaller i gjeller til fisk varierer med tidspunkt for eksponering. Eksponering av fisk i mai 2016 medfører ikke avsetning på gjeller (*Figur 37*). Eksponering av fisk i oktober medfører økte konsentrasjoner av Al og spormetaller i fiskegjeller. Avsetningen avtar med saltholdighet i vannet. Både Al, Fe og La er minst en faktor 6 høyere i fisk eksponert til vann av 24 promille saltholdighet, men tilnærmet bakgrunns-konsentrasjoner (kontroll fisk) for fisk eksponert til vann utenfor terskelen med 31 promille. Vannet som ble undersøkt var imidlertid ikke lavere i saltholdighet en 24 promille.

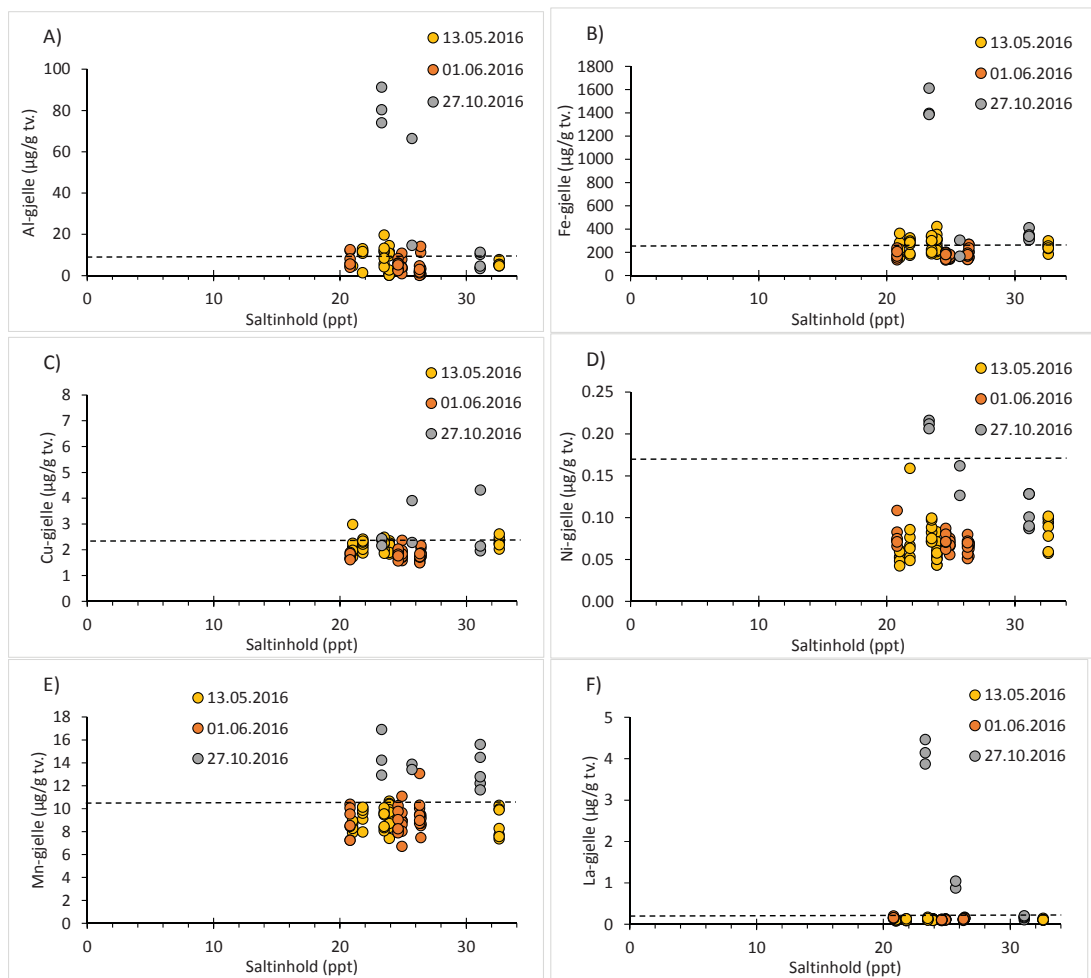
Konsentrasjonen av Al og spormetaller er imidlertid lavere i gjeller til fisk fra Kaldvellfjorden sammenlignet med fisk eksponert for vann av samme saltholdigheter i karforsøket. Konsentrasjonen av Al er minst en faktor 3 lavere i Kaldvellfjorden enn i karforsøket ved 20 promille (hhv 82 ± 9 og 450 ± 290 $\mu\text{g/g}$). Konsentrasjonen av Fe i gjeller til fisk er imidlertid høy (1465 ± 128 $\mu\text{g/g}$) og tilsvarende som observert i karforsøket ved innblanding av sjøvann i vann fra Stordalsbekken til 20 promille.

Redusert konsentrasjon av metaller i gjeller til fisk i Kaldvellfjorden kan forklares med redusert konsentrasjon av Al og spormetaller i vannet. Det er dokumentert lave konsentrasjoner av spormetaller i Kaldvellfjorden på prøvetakingstidspunktene (*Figur 26*). Det antas at akkumulering av spormetaller i gjeller til fisk vil øke ved en økning i konsentrasjon av spormetaller i vannet (*Figur 38*).

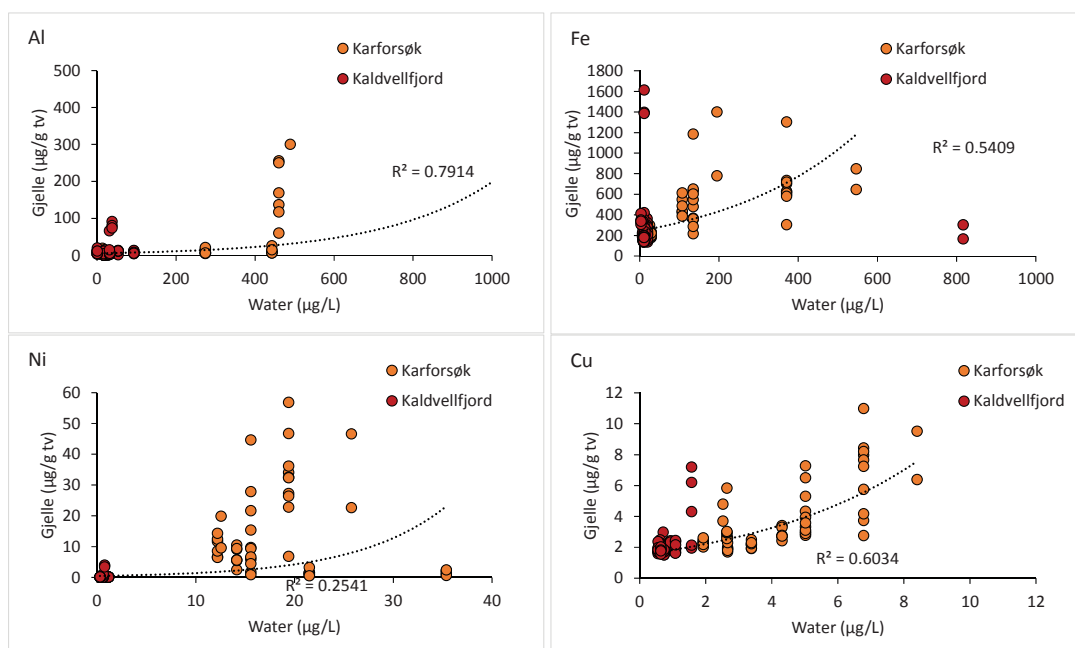
5.3.3.1 Metall avsetning i lever og nyre til eksponert fisk

Konsentrasjonen av Al og Mn er høyere i gjeller enn i lever og nyre, mens konsentrasjon av Cu er høyere i lever enn i gjeller (*Figur 39*). Resultater viser forskjellig trend mellom fisk i Kaldvellfjorden og fisk i kar med vann fra Stordalsbekken tilsatt sjøvann. Konsentrasjonen av Cu og Mn er høyere i lever til fisk fra karforsøket.

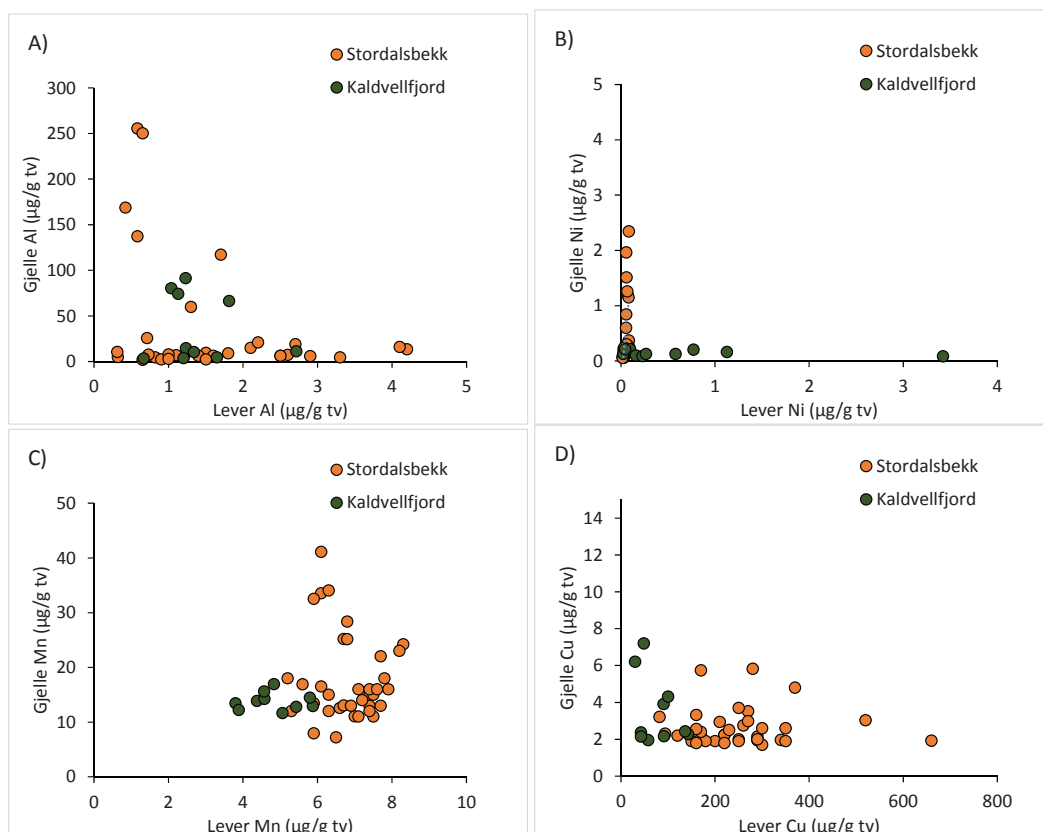
I fisk fra Kaldvellfjorden er det opptak av Ni i lever, men ikke i gjeller. I karforsøket derimot ble det observert avsetning på fiskegjeller, men ikke opptak i lever. Variasjonen kan forklares med eksponeringstiden. I karforsøket ble fisk eksponert 24 timer, mens i Kaldvellfjorden ble fisken eksponert til vannet i 3-4 uker. Ved kort eksponering er opptaket i lever ikke tilstrekkelig til å bli identifisert, mens etter lang eksponeringstid er det større sannsynlighet også for overføring til indre organ. I perioder med god vannkvalitet er det antatt at avsatt metall på gjeller til fisk elimineres raskt, i hht. tidligere observasjoner (Teien et al., 2006a). Utskillelse av metaller fra lever er antatt å ta lengre tid enn utskillelse fra gjeller.



Figur 37 Konsentrasjon av Al, Fe, Cu, Ni, Mn og La i fiskegjeller i Kaldvellfjorden.



Figur 38 Sammenhengen mellom total konsentrasjon av spormetaller i brakkvann og i fiskegjeller i karforsøket eller i Kaldvellfjorden.



Figur 39 Sammenhengen mellom konsentrasjon av spormetall i gjeller og lever fra eksponert fisk for brakkvann i karforsøk med vann fra Stordalsbekken iblandet sjøvann eller i Kaldvellfjorden oktober 2016.

5.4 Effekt av spormetaller på fisk

5.4.1 Karforsøk med fisk i brakkvann

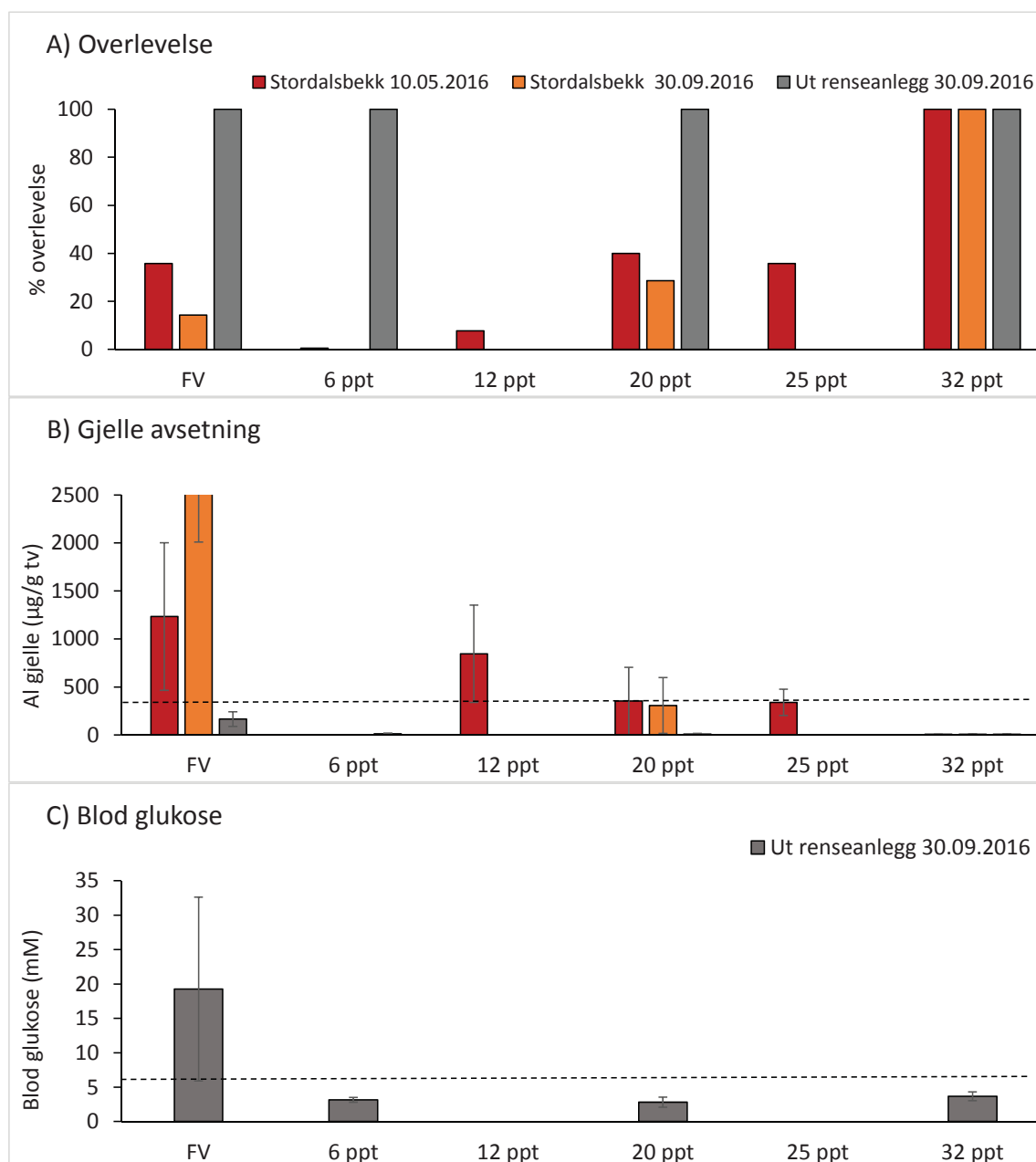
Etter overføring av fisk til kar med gjennomstrømmende sjøvann fra Kaldvellfjorden var det 100% overlevelse. Blodprøver av fisk etter 5 dagers eksponering indikerer ingen fysiologisk stress, hverken som følge av plassering i kar med gjennomstrømmende vann eller ved eksponering til sjøvann av 31 promille. Dette viser at fisken var smoltifisert og at forsøksdesignet ikke medførte målbare stresseffekter på fisk.

For fisk eksponert til vann fra Stordalsbekken med eller uten fortykning med sjøvann ble det observert akutt dødelighet innen 24 timers eksponering ved både forsøket i mai 2016 og i september- oktober 2016. For fisk eksponert fra 09.05.2016 til vann fra Stordalsbekken var det 65% dødelighet. Ved eksponering for vann fortynt med sjøvann til 6, 12, 20 og 25 promille saltholdighet ble det observert hhv 100%, 76%, 65% og 65% dødelighet, alt innen 24 timers eksponering. For fisk eksponert fra 29.09.2016 til vann fra kun Stordalsbekken og med tilsatt sjøvann til 20% i oktober ble det observert 76 og 65 % dødelighet. Vann tilsatt sjøvann hadde en aldring på 30 minutter før innløpet til karet med fisk. Resultater indikerer at vann fra Stordalsbekken er akutt giftig inkludert kort tid etter tilsetning av sjøvann opp til 25 promille saltholdighet.

For fisk eksponert til vann fra renseanlegget med og uten fortykning med sjøvann ble det ikke observert dødelighet. Resultatet viser at vann fra Stordalsbekken bidrar til økt metallavsetning på gjeller til fisken og er derfor mer giftig for fisk enn vann fra renseanlegget.

Analyser av gjelle fra død fisk prøvetatt kort tid etter dødelighet viser ekstrem Al gjelle konsentrasjon, og betydelig høyere konsentrasjoner enn hva som tidligere har medført dødelighet for smolt. For levende fisk og fisk eksponert til vann fra renseanlegget er det lavere Al konsentrasjoner. Død fisk har mer enn 400 µg Al/g gjelle (*Figur 31*). Akutt dødelighet av fisk er derfor trolig et resultat av massiv avsetning av Al på fiskegjeller og et resulterende redusert oksygen opptak over gjellene (Bjerknes et al., 2003).

For fisk eksponert til vann fra renseanlegget er Al konsentrasjonen i gjellene $165 \pm 77 \mu\text{g/g}$ tv og lavere enn nivåer antatt å kunne gi dødelighet for smolt (*Figur 40*). Blodprøver av fisken viser svært høye glukose verdier og en betydelig fysiologisk stresset fisk. For fisk eksponert til vann fra renseanlegget tilsatt sjøvann til 6 eller 20 promille er Al konsentrasjonen lavere og blodprøver viser ingen fysiologisk endring i forhold til kontrollfisk. Resultater indikerer derfor at vann fra Stordalsbekken er akutt giftig både før og etter fortykning med sjøvann, mens vann fra renseanlegget ikke er akutt giftig ved tilsetning av sjøvann. Forskjellen kan forklares med endret avsetning av Al på gjeller til fisken.



Figur 40 Overlevelse, konsentrasjon av Al gjeller og blod glukose i fisk eksponert til vann fra Stordalsbekken og vann fra renseanlegget før og etter innblanding av sjøvann.

5.4.2 Burforsøk i Kaldvellfjorden

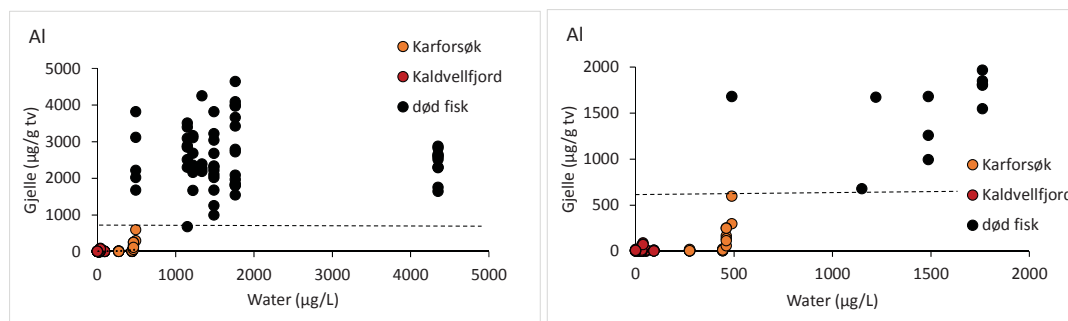
For fisk eksponert til Kaldvellfjorden i bur Mai 2016 ble det ikke observert dødelighet. Blodprøver indikerer ingen fysiologisk stress i fisk hverken etter 1 uke eller 3 uker eksponering til Kaldvellfjorden på 1 meter eller 3 meters dyp (Figur 42). Konsentrasjonen av Al i fiskegjeller er lav og lavere enn 15µg/g. Konsentrasjonen av andre spormetaller er også lav og tilsvarende bakgrunnsnivåer for fisk. Vannkvaliteten i Kaldvellfjorden er på dette tidspunkt ikke giftig for fisk.

For fisk eksponert til vann fra Kaldvellfjorden i 4 uker fra 30. september 2016 ble det observert dødelighet. Det var 100% dødelighet for fisk plassert i bur på 3 meters dyp både ved utløpet av

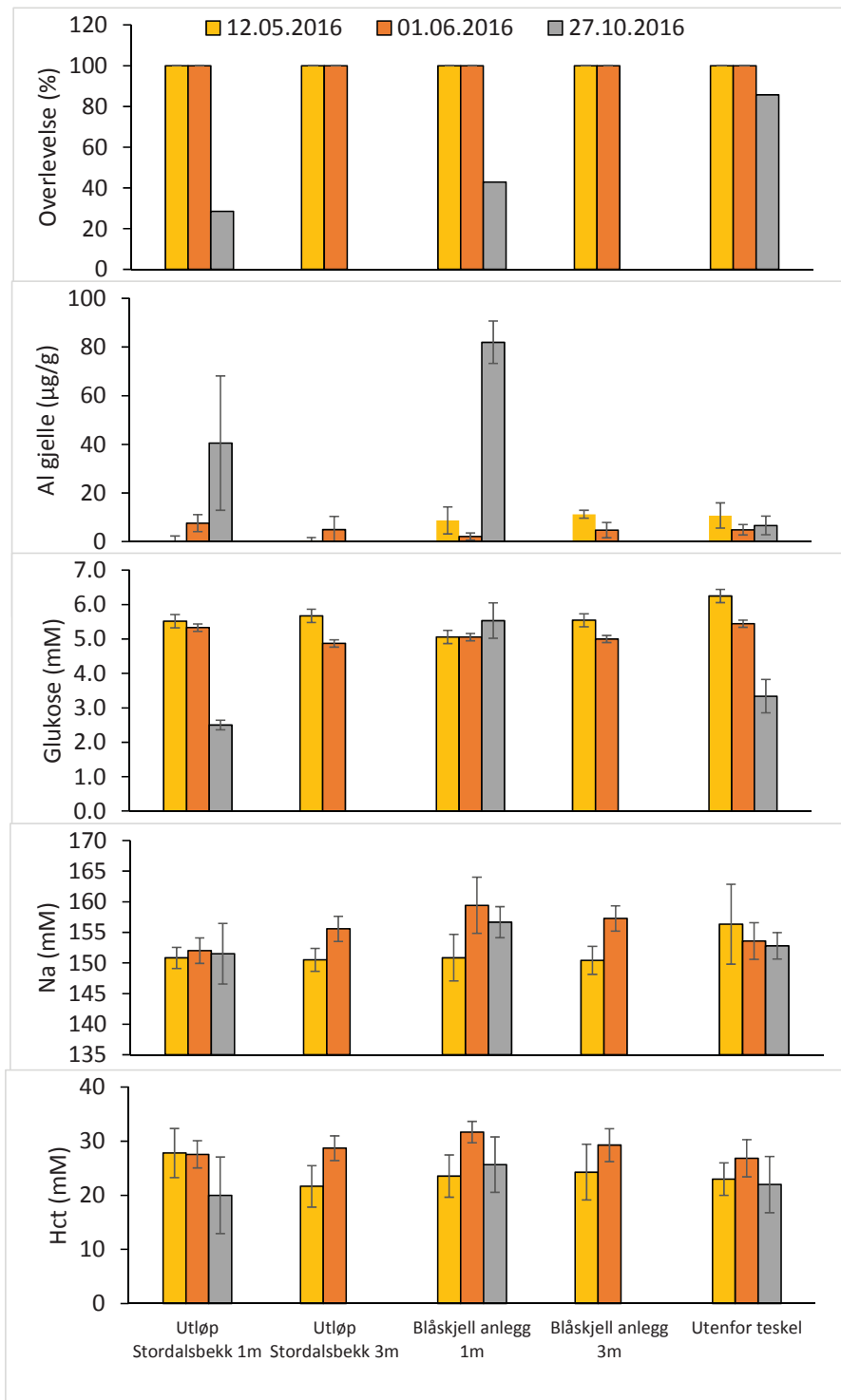
Stordalsbekken og ved blåskjellanlegget. For fisk eksponert i bur på 1 meters dyp på de samme lokalitetene var det lavere dødelighet, avtagende fra 85%, til 42% og 28% død med økende avstand fra utløpet av Stordalsbekken.

Analyser av gjeller fra overlevende fisk indikerer forhøyede konsentrasjoner av Al på gjellene, men ikke tilsvarende nivåer som antatt gir dødelighet for fisk. Konsentrasjonene av Fe i fiskegjellene er imidlertid svært høy og tilsvarende nivåer som er kjent å gi dødelighet for fisk i ferskvann. Det kan derfor ikke utelukkes at dødeligheten av fisk i bur i Kaldvellfjorden oktober 2016 er forårsaket av metallutfelling på gjeller.

Eksponering av fisk i Kaldvellfjorden i perioden september til oktober 2016 er karakterisert med en betydelig nedbørsepisode, med høy vanntilførsel til Kaldvellfjorden og saltholdighet på 15 promille i Kaldvellfjorden. Perioden i mai 2016 var imidlertid karakterisert som en periode med lite nedbør og stabil høy saltholdighet i Kaldvellfjorden. Det kan derfor antas at økt vannføring i Stordalsbekken har medført økte konsentrasjoner av Al og andre spormetaller i Kaldvellfjorden som igjen har ført til dødelighet. Økt ferskvannstilførsel, med økte konsentrasjoner av Al og spormetaller i vannet er trolig årsaken til økt avsetning av Al og andre spormetaller i gjellene til fisken, men dette er trolig ikke årsaken til fiskedød. Ved tilsetning av ferskvann til sjøvann vil ferskvannet ha størst effekt i overflatevannet og bli mer fortennet med sjøvann i dypere vannlag. Det forventes at under flomepisoder så vil fisk eksponert på 1 meters dyp få større belastning enn fisk eksponert på 3 meters dyp. De observerte effektene er imidlertid motsatte med høyere dødelighet på 3 meters dyp enn på 1 meters dyp. Det antas derfor ikke at en nedbørsepisode med redusert saltholdighet i fjorden har medført dødelighet av fisk. Det er imidlertid mer trolig at stagnert oksygenfattig bunnvann under pyknoklinen har vært årsaken til dødelighet. Det er tidligere antydnet at bunnvann i Kaldvellfjorden har omrøring på høsten, og at dette har bidratt til dødelighet av blåskjell. Resultatene fra fiskeforsøkene forsterker denne antakelsen.



Figur 41 Forholdet mellom konsentrasjonen av Al i vannet og Al i gjeller til fisk samt antatt grense for dødelighet. B) er et utsnitt av A).



Figur 42 Overlevelse, konsentrasjon av Al gjeller, blod glukose, blod plasma Na og hematokrit (Hct) i fisk eksponert på 1 og 3 meters dyp i Kaldvellfjorden på tre lokaliteter med økende avstand fra Stordalsbekken.

6 Konklusjon

Vurdering av oppsatte hypoteser:

H0 er bevist for eventuelle deponier og annen avrenning der vannet ikke blir behandlet i renseanlegg. Slik avrenning bidrar med høye konsentrasjoner av Al og andre spormetaller/radionuklider som er giftig for fisk etter innblanding med saltvann. Ho er ikke bevist for avrenningen fra deponier som er behandlet i renseanlegg før innblanding av sjøvann.

H1 er bevist for kort tid etter innblanding av sjøvann, men motbevist ved lang oppholdstid. Aluminium i Stordalsbekken er giftig kort tid etter innblanding av sjøvann. Det gjenstår å dokumentere om vann med lav saltholdighet er giftig i Kaldvellfjorden utover området ved utløpet av Stordalsbekken.

H2 er delvis bevist, det er flere spormetaller som avsettes på fiskegjellen samtidig med Al som enkeltvis er kjent å ha negative effekter.

H3 er motbevist. Resultater viser ingen indikasjon på at partikulært og kolloidalt innhold av Al remobiliserer ved innblanding av sjøvann og bidrar til gjellereaktivt Al i brakkvann.

Vannet i fangdammen er karakterisert som surt vann (pH ~4.5-4.7), med svært høyt innhold av spesielt Al og Mn (>1000µg/L), høyt innhold av Fe, Ni, Cu og U (50-500µg/L), samt innhold av en rekke sjeldne jordmetaller hvor alt foreligger som lavmolekylære (LMM) tilstandsformer. Renseanlegget øker pH fra <5 til ca 7, og reduserer konsentrasjonen av spormetallene og endrer en betydelig andel av LMM tilstandsformer til partikulære tilstandsformer. Ni og Mn fjernes imidlertid i liten grad i renseanlegget og disse metallene foreligger fortsatt som LMM tilstandsformer også etter rensing. I Stordalsbekken er vannet karakterisert med lavere pH, høyere konsentrasjon av Al og Fe, og høyere andel av løste spormetaller enn i vannet ut av renseanlegget.

Ved innblanding av sjøvann i surt sigevann fra den svovelholdige gneisen, i vann fra renseanlegget eller i vann fra Stordalsbekken er det en fortykning av konsentrasjonen av Al og spormetaller. Ved innblanding av sjøvann i det sure vannet utlekket fra gneisen igangsettes prosesser med polymerisering og aggregering av Al og andre metaller slik at partikulær fraksjon øker betydelig og LMM fraksjon avtar mer enn basert på fortykning. Ved tilsetning av sjøvann i vann fra renseanlegget og Stordalsbekken observeres i større grad aggregering og utfelling av allerede eksisterende partikulært materiale. Konsentrasjonen av Al og spormetaller i disse sjøvannsblandingene avtar derfor mer enn basert på fortykning ved tilsetning av sjøvann. Ni og Mn forblir imidlertid hovedsakelig som LMM tilstandsformer etter sammenblanding med sjøvann og konsentrasjonen endres hovedsakelig kun som følge av fortykning.

Vannkvaliteten i Stordalsbekken er akutt giftig for fisk også kort tid etter fortykning med sjøvann selv ved 25 promille saltholdighet. Konsentrasjonen av spesielt Al er høy, og selv om Al konsentrasjonen fortyknes betydelig er Al mer reaktiv som følge av polymerisering med økt pH etter tilsetning av sjøvann. Det avsettes derfor Al i svært høye konsentrasjoner på gjellene til fisk, som gir akutt død i vann fra Stordalsbekken før og etter tilsetning av sjøvann. Resultater viser en relativ god korrelasjon mellom total konsentrasjon av Al i vann og Al i fiskegjeller. I tillegg avsettes en rekke spormetaller på gjellene, trolig som følge av medfelling med Al. Det observeres akutt død når Al konsentrasjonen på gjeller er høyere enn 600µg/g tv gjelle. Tilstandsformene til Al i vann fra renseanlegget er imidlertid mindre reaktive og selv ved tilsetning av sjøvann til vann fra renseanlegget, forblir konsentrasjonen av gjellereaktive Al tilstandsformer lav og bidrar ikke til akutt dødelighet ved normal drift. Når det likevel observeres høyere metallavsetning på gjellene og dødelighet av fisk i Stordalsbekken, må det antas at det er tilførsel av Al og andre spormetaller til Stordalsbekken nedstrøms renseanlegget som

gjør vannet mer giftig enn vann fra renseanlegget. Det er derfor viktig å identifisere andre kilder som bidrar med sur avrenning fra den svovelholdige gneisen til Stordalsbekken.

I Kaldvellfjorden var det relativt høy saltholdighet i den undersøkte perioden. Konsentrasjonen av Al og spormetaller i fjorden var generelt lav, og avsetning på fiskegjeller lav. Konsentrasjonen ble imidlertid forhøyet til 165 µg/g gjelle etter en moderat flomepisode med saltholdighet ned mot 15 promille i Kaldvellfjorden. Logging av saltholdighet i fjorden indikerer imidlertid at det er normalt med lavere saltholdighet, og ned mot 5 promille, under korte perioder. Under slike episoder er det naturlig å anta at konsentrasjonen av Al og spormetaller i vannet øker, og at det i slike perioder er økt avsetning på fiskegjeller. Det er imidlertid usikkert om konsentrasjonen av Al vil være så høy (>500µg/L) at det bidrar til høy akkumulering på gjeller (>600 µg/g gjelle) og akutt giftighet for fisk. Det er derfor viktig å identifisere metallinnholdet i vannet under flomepisoder med lavere saltholdighet i Kaldvellfjorden (< 15 promille).

Logging av saltholdighet indikerer også at det er tilnærmet samme saltholdighet i de øvre vannmassene i hele fjorden og at saltholdigheten øker med dybden. Vann på 3 meters dyp ligger i den undersøkte perioden under en pyknoklin, og har andre saltvariasjoner enn overflatelaget i fjorden. Dette vannet kan være akutt giftig for fisk, sannsynligvis pga oksygenmangel i vannet, som observert med 100% dødelighet i bur på 3 meters dyp høsten 2016.

7 Litteraturliste

- Bjerknes, V., Fyllingen, I., Holtet, L., Teien, H.C., Rosseland, B.O., and Kroglund, F. 2003. Aluminium in acidic river water causes mortality of farmed Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.) in Norwegian fjords. *Marine Chemistry* 83: 169-174
- Johnsen, G.H., Eilertsen, M., Haugsøen, H.E. 2013, Resipientundersøkelse av Kaldvellfjorden Lillesand kommune. Virkning av avrenning fra deponier med sulfidholdig stein. Rådgivende Biologer As, rapport 1703, ISBN 978-82-7658-968-9
- Hindar, A., Nordstrom, D. K. 2015. Effects and quantification of acid runoff from sulfide-bearing rock deposited during construction of Highway 18, Norway. *Applied Geochemistry*, vol 62, pp 150-163
- Hindar, A. 2011 Highway E18 Grimstad-Kristiansand; effects and quantification of acid runoff from deposits of sulphide-bearing rock. NIVA report no.5947-2010. ISBN: 978-82-577-5682-6
- Hjulstad, M. 2015 Utlekking, Opromilleak og Effekter i Brunørret (*Salmo trutta*) av Radionuklider og Metaller fra Svartskifre og Svovelførende Gneis. Master oppgave NMBU, 98s.
- Kroglund, F.; Gutterup, J.; Kleiven, E.; Stefansson, S.; Barlaup, B.; Teien, H.C. 2007. Aluminium, et miljøproblem for laks i Sandnesfjorden, Aust-Agder? NIVA-rapport; 5366.
- Kroglund, F.; Haraldstad, T.; Teien, H.C.; Guttrup, J.; Johansen, Å. 2011 Påvirkning laksesmolt av aluminium i brakkvann? Storelva i Holt, Aust-Agder, 2010. NIVA-rapport; 6149.
- Kroglund, F.; Høgberget, R.; Haraldstad, T.; Økland,.; Thorstad, E B; Teien, H-C; Rosseland, B O; Salbu, Bt; Nilsen, T O; Stefansson, S O; Guttrup, J . 2011b. Påvirkning laksesmolt av aluminium i brakkvann? Telemetriundersøkelser i Storelva i Holt, Aust-Agder, 2007. NIVA-rapport; 6245
- OECD 1992. Test no. 210. Fish, Early Life Stage Toxicity Test. Guideline for the testing of chemicals.
- Rosseland, B.O., Blakar, I.A., Bulger, A., Kroglund, F., Kvellstad, A., Lydersen, E., Oughton, D.H., Salbu, B., Starnes, M., Vogt, R. 1992. The Mixing Zone Between Limed and Acidic River Waters - Complex Aluminum Chemistry and Extreme Toxicity for Salmonids. *Environmental Pollution*; 78: 3-8
- Rosseland, B.O., Massabuau, J. C., Grimalt, J., Hofer, R., Lackner, R., Raddum, G., Rognerud, S., Vives 2001. EMERGE Fish Sampling Manual for Live Fish. <http://www.mountain-lakes.org/emerge/methods/29.pdf>>
- Overrein, L. N., Seip, H. M., Tolland, A. 1980. Acid/precipitation - effects on forest and fish. Final report of the SNSF project 1972-1980. In, p. 175.
- Teien, H.C., Salbu, B., Kroglund, F., Rosseland, B.O. 2004. Transformation of positively charged aluminium-species in unstable mixing zones following liming. *Science of the Total Environment* 330: 217-232
- Teien, H.C., Andrén, C., Kroglund, F., Salbu, B. 2005. Changes in gill reactivity of aluminium species following liming of acid and aluminium-rich humic water. *Verh. int. Verein. Limnol.* 29: 834-840
- Teien, H.C., Kroglund, F., Salbu, B., Rosseland, B.O. 2006a. Gill reactivity of aluminium species following liming. *Science of the Total Environment* 358: 206-220.

Teien, H.C., Standing, W.J.F., Salbu, B. 2006b. Mobilization of river transported colloidal aluminium in estuaries and subsequent aluminium deposition onto fish gills. *Science of the Total Environment* 364: 149-164.

Teien, H.C., Øyvind, G., Åtland, Å., Salbu, B., 2008. Transformation of Iron Species in Mixing Zones and Accumulation on Fish Gills. *Environmental Science & Technology* 42: 1780-1786

Todt, C., Brekke, E., Tveranger, B. 2015, Resipientundersøkelse av Kaldvellfjorden Lillesand kommune, august 2015. Rådgivende Biologer As, rapport 2173, ISBN 978-82-8308-225-8

Wood, C. M., Farrel, A. P., Brauner, C. J. 2002a. Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals: Volume 31a, Fish physiology

Wood, C. M., Farrel, A. P., Brauner, C. J. 2002b. Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals: Volume 31B, Fish physiology