



O-91202 / E-91418


Ekstreme aluminiumskonsentrasjoner

og lav pH i

Langedalstjønnå, Lillesand kommune

årsak, virkninger og mulige tiltak

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.:	Udemnr.:
O-91202	
E-91418	
Løpenr.:	Begr. distrib.:
2793	

Hovedkontor	Sørlandsavdelingen	Østlandsavdelingen	Vestlandsavdelingen	Akvaplan-NIVA A/S
Postboks 69, Korsvoll	Televeien 1	Rute 866	Breiviken 5	Søndre Tollbugate 3
0808 Oslo 8	4890 Grimstad	2312 Ottestad	5035 Bergen - Sandviken	9000 Tromsø
Telefon (47 2) 23 52 80	Telefon (47 41) 43 033	Telefon (47 65) 76 752	Telefon (47 5) 95 17 00	Telefon (47 83) 85 280
Telefax (47 2) 95 21 89	Telefax (47 41) 44 513	Telefax (47 65) 78 402	Telefax (47 5) 25 78 90	Telefax (47 83) 80 509

Rapportens tittel: Ekstreme aluminiumskonsentrasjoner og lav pH i Langedalstjønnna i Lillesand kommune - årsak, virkninger og mulige tiltak	Dato:	Trykket:
	01.08.92	NIVA 1992
Forfatter(e): Atle Hindar Espen Lydersen Frode Kroglund	Faggruppe:	
	Miljøgifter	
	Geografisk område:	
	Lillesand, Aust-Agder	
	Antall sider:	Opplag:
	24	100

Oppdragsgiver: MV-avdelingen i Aust-Agder, Lillesand kommune og Aust-Agder vegvesen	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
--	----------------------------------

Ekstrakt: Innenfor nedbørfeltet til Langedalstjønnna ved E 18-senteret i Lillesand er det sprengt ut 200.000 m³ masse. Dette har forårsaket en ekstrem vannkvalitet i tjernet. Undersøkelsen omfatter kjemiske analyser fra vann og tilløpsbekk, fiskeutsettinger, mineralkartlegging av berggrunn og spesialanalyse av aluminiumskjemi. Det er foreslått tiltak mot nye tilførsler og for å bedre vannkvaliteten i bekk og tjern. Sulfatkonsentrasjonen i tjernet har økt dramatisk (til 80 mg/L) og pH er redusert til 4.3-4.4. Aluminiumskonsentrasjonen har økt fra 0.1 til omkring 5 mg/L Al. Oksidasjon av sulfid til sulfat på overflatene av opake ertsmineraler er den svært sannsynlige årsak til avrenning av sulfat, aluminium og basekationer fra de utsprengte steinmassene og nedbørfeltet. Ytterligere utsprengninger bør stoppes. Størst mulig del av feltet bør tildekkes slik at vann ikke kommer fram til mineraloverflatene. Grunnvannspeilet bør senkes der det er mulig. Tjernet bør kalkes for å gjøre det levelig for fisk og andre organismer. I tillegg bør tilløpsbekken avsyres og aluminium fanges opp.

4 emneord, norske

1. Mineraloverflater
2. Sulfidoksidasjon
3. Vannkjemi
4. Aluminium

4 emneord, engelske

1. Mineral - surfaces
2. Sulfide - oxidation
3. Water chemistry
4. Aluminium

Prosjektleder



Atle Hindar

For administrasjonen



ISBN 82-577-2174-3

**NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
SØRLANDSAVDELINGEN
GRIMSTAD**

O-91202
E-91418

**Ekstreme aluminiumskonsentrasjoner og lav pH
i Langedalstjønna i Lillesand kommune -
årsak, virkninger og mulige tiltak.**

Saksbehandler: Atle Hindar
Medarbeidere: Espen Lydersen,
Frode Kroglund,
Rolf Høgberget

FORORD

De spesielle forhold omkring Langedalstjønnna i Lillesand kommune har vært kjent i lengre tid. I januar 1990 ba Statens institutt for folkehelse om at det burde settes igang undersøkelser for å klarlegge årsaksforholdene fordi vannet fra tjernet ble brukt til drikkevannsforsyning. I oktober 1990 søkte NIVA om midler fra Statens forurensningstilsyn for å sette igang et forprosjekt. Dette førte ikke fram. Miljøvernavdelingen i Aust-Agder ble orientert om NIVAs initiativ.

I brev av 01.11.90 ble NIVA bedt av Miljøvernavdelingen om å utarbeide et programforslag med målsetting å kartlegge årsaker og foreslå tiltak med kostnadsoverslag. NIVA's programforslag av 07.12.90 ble diskutert på et møte i Lillesand den 24.10.91 og ligger til grunn for det arbeidet som rapporteres her.

De vannkjemiske analysene er utført av Agderforskning-Teknikk i Grimstad. Geologisk institutt ved Universitetet i Oslo har gjennomført mineralundersøkelser uten kostnader for prosjektet. Dyno Industrier A.S. har foretatt en vurdering av aluminiumsinnholdet i sprengstoff. Teknisk etat i Lillesand kommune har vært behjelpelig med historiske data omkring utbyggingen langs E 18 i Lillesand (nedbørfeltet til Langedalstjønnna). Øvrige undersøkelser er utført av NIVA.

Undersøkelsen videreføres i 1992 for å overvåke den vannkjemiske utviklingen og for å se nærmere på biologiske effekter (plante- og dyreplankton, bunnlevende organismer).

Undersøkelsene er finansiert av Miljøvernavdelingen i Aust-Agder, Lillesand kommune og Aust-Agder vegvesen. I tillegg har NIVA bidratt med egne midler.

Grimstad, juli 1992

Atle Hindar

INNHALDSFORTEGNELSE:

	SIDE:
1. SAMMENDRAG OG FORSLAG TIL TILTAK	4
2. INNLEDNING	6
3. MATERIALE OG METODER	6
3.1. Vann og nedbørfelt	6
3.2. Kjemiske og biologiske metoder	7
4. RESULTATER	9
4.1. Vannkjemi	9
4.2. Fiskeutsetting	10
4.3. Aluminiumskjemi	10
4.4. Mulige forurensningskilder i nedbørfeltet	11
4.5. Kalkbehov	13
5. DISKUSJON	14
5.1. Vannkjemi	14
5.2. Forurensningskilder	15
5.3. Tiltak	15
6. REFERANSER	18
7. VEDLEGG	20
7.1. Vannkjemiske data	20
7.2. Scenarier for testing av fast aluminiumsfase	22

1. SAMMENDRAG OG FORSLAG TIL TILTAK

I nedslagfeltet til Langedalstjønnna ved Lillesand, har det i de siste år funnet sted en betydelig svovelsyreproduksjon. Dette har resultert i store endringer i Langedalstjønnnas vannkvalitet som har medført fiskedød, og vannet er ikke lenger egnet som drikkevannkilde. Innenfor nedbørfeltet er det sprengt ut 200.000 m³ masse og brukt omkring 100 tonn sprengstoff. Feltet ligger under marin grense.

Undersøkelsen omfatter kjemiske analyser fra vann og tilløpsbekk, fiskeutsettinger, mineralkartlegging av berggrunn og spesialanalyse av aluminiumskjemi. Det er foreslått tiltak mot nye tilførsler og for å bedre vannkvaliteten i bekk og tjern.

Tilførslene har økt sulfatkonsentrasjonen i tjernet dramatisk og redusert pH fra 5.2-5.6 til 4.3-4.4. Aluminiumskonsentrasjonen har økt fra 0.1-0.15 mg/L til omkring 5 mg /L. Det er også funnet sterkt økte konsentrasjoner av kalsium og magnesium. Saltinnholdet (på ekvivalent-basis) ble tredoblet i perioden 1986-1989.

Dødelighet etter fiskeutsettinger ble først registrert i Langedalstjønnna etter 48 timer, med 50% dødelighet hos små fisk og 10% dødelighet hos stor fisk. På dette tidspunkt var det ikke synlig stress-påvirkning av fisken i referanselokalitetene: Vestre Fjellvatn og Østre Grimevatn. Etter tre døgn var all fisk død i Langedalstjønnna. På dette tidspunkt var 25% av den store fisken død i Østre Grimevatn, mens kun 5% av de små individene var døde. I Vestre Fjellvatn ble det ikke registrert dødelighet, men fiskene var tydelig stresset.

Dødelighetsutviklingen indikerte ulike årsaker til fiskedøden. Sannsynligvis døde fisken i Langedalstjønnna av syre (H⁺) stress, mens dødeligheten i Østre Grimevatn og stress-symptomene i Vestre Fjellvatn indikerte aluminium som giftig komponent. Aluminium så ut til å være mest giftig for stor fisk.

Basert på vannkjemiske data, ble den totale syreproduksjonen beregnet til 4601 µeq/L H⁺. Dette tilsvarer en pH på 2.34 ved kilden til forurensningen. De høye sulfatkonsentrasjonene indikerer at svovelsyre produseres i store mengder i nedbørfeltet.

Nedbørfeltet fra forurensningskilde til utløpet av Langedalstjønnna har en betydelig selvrensningsevne, d.v.s. at nedbørfeltet/vassdraget selv avsyrer en stor del av den syre som produseres ved kilden. Forvitring/ionebytting av Ca²⁺ og Mg²⁺ har nøytralisert 52% av syra, mens 46% er forbrukt til kjemiske forvitring (protonering) av aluminium og jern-forbindelser (Al³⁺ + Fe³⁺ - H⁺). Dette forklarer de høye konsentrasjonene av kalsium, magnesium og aluminium som er funnet i vannprøvene fra bekk og tjern.

Kun 2% av syrestyrken er tilbake i bekken når den renner ut i tjernet. Denne syrestyrken uttrykkes i vannets pH. I tjernet er 99% av syren nøytralisert. Gibbsitt/jurbanitt-systemet (aluminium-hydroksid/aluminium-sulfat) er den mest sannsynlige faste fase for aluminium. Med dette som bakgrunn er det beregnet sannsynlig vannkjemi (pH og aluminium) hvis forurensningskilden isoleres.

Tre mulige kilder til forurensningene er undersøkt:

- 1) Avrenning av aluminium fra dynamittrester;
- 2) Avrenning fra marine løsmasser etter eventuelt gravearbeid i disse;
- 3) Avrenning fra nye mineraloverflater som en følge av utsprengningen.

Kjemiske prosesser på mineraloverflatene er den mest sannsynlige årsak til de dramatiske vannkjemiske endringene i Langedalstjønnen. Den petrografiske analysen viste at bergarten er en finkornet, heterogranulær kvarts-biotittgneis med kornstørrelse 0.1-1 mm. Den inneholder opake ertsmineraler. Disse består av magnetkis, pyritt og kopperkis, som samlet utgjør omlag 1-2 % av bergarten. Av disse er det magnetkis, med små inneslutninger av kopperkis, som dominerer. Magnetkisen er stort sett uforvitret. Magnetkis og pyritt er sulfider av jern, mens kopperkis er sulfid av jern+kopper. Når disse mineralene kommer i luft, vil sulfidene oksideres til sulfat. Når disse overflatene kommer i kontakt med vann dannes det svovelsyre, med den følge at eksempelvis aluminium vil løses ut i betydelig grad. Dette stemmer meget godt overens med aluminiumsverdiene som er registrert.

Vi vil advare mot at det utføres nye utspredninger og bygningsmessige arbeider i dette og tilsvarende områder uten at konsekvensene av de beskrevne effekter er vurdert.

Det er foreslått en rekke mulige tiltak i nedbørfeltet, dels for å stoppe transporten av syre til vannet og dels for å avsyre bekkevann og tjernet selv.

De tiltak som bør iverksettes hvis målet er å gjøre Langedalstjønnen levelig for fisk er:

- Ytterligere utspredninger bør stoppes.
- Størst mulig del av feltet bør tildekkes med et ugjennomtrengelig dekke/duk, slik at vann ikke kommer fram til mineraloverflatene.
- Tjernet bør kalkes for å gjøre det levelig for fisk og andre organismer. I tillegg bør tilløpsbekken avsyres og aluminium fanges opp.

Kalkbehovet for tjernet er beregnet til 200 tonn. Innkjøp, transport og spredning av 200 tonn kalk koster omkring kr. 120.000.-.

De tiltak som bør vurderes nærmere med tanke på iverksetting er: Bruk av kisel og/eller kalk for å fange opp/holde tilbake aluminium i tilløpsbekken, slik at det ikke kommer ut i selve Langedalstjønnen.

De tiltak som kan vurderes hvis tiltak nevnt over ikke fører fram er: Kunstig dam/våtmark som aluminiumsfanger og avskjærende ledning til sjøen.

Siden erfaringen med denne vannkvaliteten er relativt begrenset, bør tiltakene følges opp for å kontrollere effektiviteten og effektene av tiltakene. Uansett bør vannkvaliteten i Langedalstjønnen følges i årene framover.

2. INNLEDNING

I nedalsgfeltet til Langedalstjønnna ved Lillesand har det i de siste år foregått en omfattende svovelsyre-produksjon. Dette har resultert i en betydelig pH-senkning i vannet fra 5.2-5.6 til 4.3-4.4, samtidig som aluminiumskonsentrasjonen har øket fra 0.10-0.15 mg/L til omkring 5 mg /L. Før disse dramatiske endringene var vannet klart og hadde konsentrasjoner av løste salter som viste at vannet var påvirket av sjøsprøyt via nedbør. Endringen i vannkvaliteten skjedde i perioden 1986-1989.

Vannkvalitetsendringen har forårsaket fiskedød, og tjernet er også i svært liten grad levelig for andre organismer og ikke lenger egnet som drikkevann. Tidligere forsynte Langedalstjønnna omlag 100 personer med vann fra et privat vannverk.

Det er tre hypoteser til forurensningen som er blitt vurdert:

I) I nedbørfeltet er det sprengt ut 200.000 m³ masse med et sprengstoff-forbruk på omkring 100 tonn. Sprengstoff kan inneholde aluminium.

II) I nedbørfeltet finnes marine leirer som kan inneholde sulfider. Gravearbeider i en slike leirer vil medføre at luft kommer til og oksidere sulfid til sulfat, som i kontakt med vann danner svovelsyre.

III) Berggrunnen vil også kunne inneholde sulfidmineraler. Blottlegging av nye mineraloverflater som følge av utsprengningen, vil da resultere i oksidasjon av sulfidene, og svovelsyreproduksjon tilsvarende punkt II.

Siden tjernet utgjør en viktig del av nærområdet til mange mennesker, blant annet for Lillesand by, er det ønskelig å gjøre tjernet levelig for fisk igjen. Derfor vil kalking av bekk og tjern, samt andre tiltak for å fjerne aluminium og heve pH bli vurdert.

3. MATERIALE OG METODER

3.1. Vann og nedbørfelt

Langedalstjønnna (UTM 649578) ligger i Lillesand kommune i Aust-Agder (figur 1). Vannet ligger kun 4 meter over nåværende havnivå. Marin grense i området er trolig omlag 40-50 moh. Høyeste punktet i det 1130 da store nedbørfeltet til Langedalstjønnna er omlag 80 moh. Det vil si at alle forsenkninger med løsmasser ligger under marin grense.

Nedbørfeltet ligger geologisk innenfor Bamblesektoren, der hovedbergarten er gneis. I lengderetningen av Langedalstjønnna (SV-NØ) går det en svak forkastningslinje. Den har forskjøvet bergartene ubetydelig i vertikal retning. Bergarten er mer homogen øst for Langedalstjønnna enn i vestre deler.

Vestre nedbørfeltgrense går mellom E 18-senteret og Tingsakerkrysset, d.v.s. at utbygging og aktivitet lengere vest i dette området ikke påvirker Lagedalstjønnna. Den ekstreme vannkvaliteten tilføres Langedalstjønnna via Rennebekken. Rennebekken drenerer

Svåbekkdalen/Kirkemyrområdet i nedbørfeltets nordvestre hjørne. Nedbørfeltet til Rennebekken er 235 da. Det tilsvarer 20 % av nedbørfeltet til Langedalstjønnna.

Langedalstjønnna er på ca 266 da med et maksimum dyb på 37 meter. Volumet er beregnet til 4.02 mill. m³. Middeldypet blir da 15 meter. Spesifikk avrenning i området er 25 l/s · km². Årlig avrenning fra nedbørfeltet blir da 1.0 mill. m³ og teoretisk oppholdstid er beregnet til 4.0 år.

3.2. Kjemiske og biologiske metoder

Alle kjemiske analyser er utført etter standard metoder. Reaktivt aluminium er målt både som syrereaktivt (RAI-S) og reaktivt ved automatisk metode (RAI).

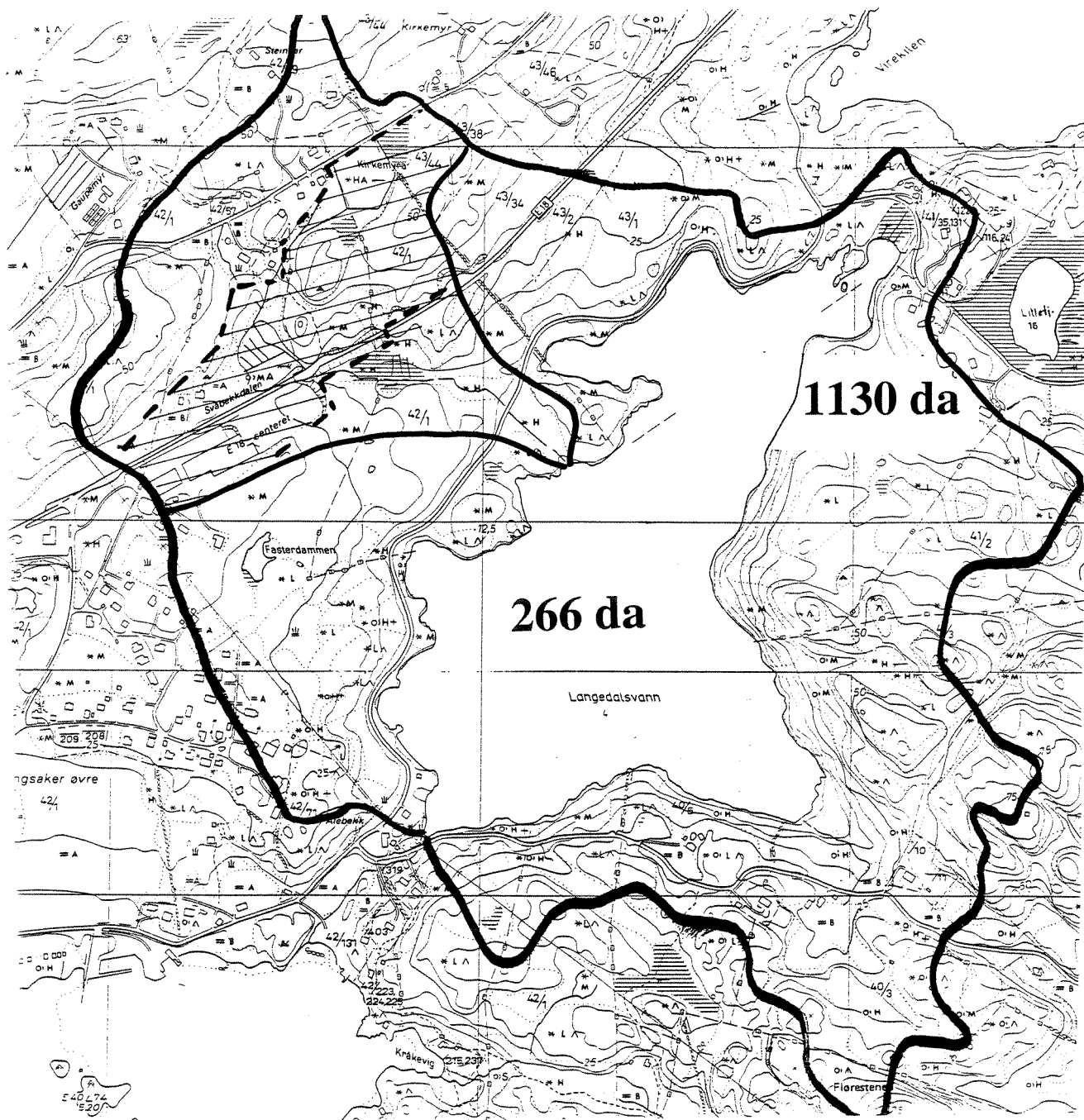
Fordelingen av de ulike løste aluminiumsformene er teoretisk beregnet ved bruk av et Al-spesierings-program (ALCHEMI- versjon 4.0, Schecher og Driscoll, 1987,1988).

100 ml vann er titrert med 0.005 M Na₂CO₃ for å finne kalkbehovet. Analysen ble gjennomført trinnvis og pH ble stabilisert etter hver tilsetning. Tidsforbruket var stort (6-8 timer). Forbruk av titreringsvæske er omregnet til CaCO₃ og deretter til kalk. Kalkopløsning er beregnet etter Sverdrup og Enerchem (1990).

For å undersøke giftigheten av Langedalstjønnna, ble det i desember 1991 satt ut aure (*Salmo trutta* L.) i mærdene. For å skille mellom H⁺-, aluminium- og eventuell mærdstress ble det benyttet to kontrollutsettinger, ett i en sur innsjø (Østre Grimevatn, UTM 647626) og ett i en innsjø med oppgitt god fiskebestand (Vestre Fjellvatn, UTM 575629). Mærdene var standard 40 cm notposer, farget mørk. Disse ble plassert ca. 50 cm fra land i hver innsjø, og på ca. 50 cm dypt vann. 50 små og 25 store fisk ble eksponert i hvert vann.

Forsøksfisken kom fra Oslo Fiskeadministrasjon med flytransport. I eksponeringsforsøket ble det benyttet to grupper (0+ og 1+) av aure (Gjedrem stamme), henholdsvis 7.5±0.37 og 15.5±0.63 cm lang. Fiskegruppene ble holdt separat både under transport og i mærdene. Forsøket ble avsluttet 18.12.91.

Mineralsammensetning ble undersøkt med petrografisk analyse. Det henvises til Geologisk inst. ved Universitetet i Oslo for metodebeskrivelse.



Figur 1. Nedbørfeltet til Langedalstjønn ved Lillesand. Det området innenfor feltet som er påvirket av utsprengning eller masser fra utsprengningen er skravert. Området ligger i sin helhet innenfor Rennebekkens nedbørfelt.

4. RESULTATER

4.1. Vannkjemi

Alle tilgjengelige vannkjemiske data er gitt i vedlegg bak i rapporten. Her gis en summarisk gjennomgang av de endringer som har funnet sted fra første halvdel av 1980-tallet og fram perioden 1989-1992.

Langedalstjønna ved Lillesand var før perioden 1986-1989 moderat surt (pH 5.2-5.6), klart og hadde konsentrasjoner av løste salter som viste at det var sterkt påvirket av sjøsprøyt via nedbør. Aluminiumsinnholdet var omkring 0.10-0.15 mg/L i 1984-1986.

Endringen i vannkvaliteten skjedde i perioden 1986-1989. Det er fra da av tilført store mengder sterke og svake syrer fra nedbørfeltet omkring E-18. Vannet i tilløpsbekken fra dette området har hatt ekstreme konsentrasjoner av sulfat og aluminium de siste årene. I tillegg er det påvist høye konsentrasjoner av basekationene kalsium og magnesium. Tilførslene har redusert pH i Langedalstjønna til 4.3-4.4 og økt aluminiumskonsentrasjonen til omkring 4-7 mg /L. Aluminiumskonsentrasjonen er 10-20 ganger høyere enn det som er "normalt" i de forsurede sørlandsvannene.

Det er ikke påvist spesielt høye konsentrasjoner av nitrogenforbindelser i tjernet. Det har ikke vært noen økning av betydning av kloridkonsentrasjonen. Den ekstreme vannkvaliteten har vært stabil i tre år. En typisk ionesammensetning fra denne perioden er gitt i tabell 1.

Tabell 1 Ionesammensetning for vannet i Langedalstjønna den 30.10.91.

pH/H+	4.39		0.04	mekv/L
Ca	13.2	mg/L	0.66	mekv/L
Mg	5.85	mg/L	0.48	mekv/L
Na	14	mg/L	0.61	mekv/L
K	2.1	mg/L	0.05	mekv/L
Al	4.4	mg/L	0.49	mekv/L
SO4	83	mg/L	1.73	mekv/L
Cl	18	mg/L	0.51	mekv/L
NO3	0.58	mg/L	0.04	mekv/L
TOC	1.22	mg/L		
ΣPos			2.33	mekv/L
ΣNeg			2.28	mekv/L

Sum av positive og negative ioner ($\Sigma\text{Pos}+\Sigma\text{Neg}$) var 4.6 mekv/L i oktober 1991. I perioden 1984-1986 var denne summen tre ganger lavere (1.5 mekv/L) til tross for at vannet er påvirket av sjøsalter. Økningen i salter tilsvarer omlag 3 mekv/L. Konduktiviteten har økt fra omkring 10 mS/m til 26 mS/m.

Vannet hadde en klorofyllkonsentrasjon på omkring 1.0 µg/L kl.a og svært lav konsentrasjon av løste organiske stoffer. Siktedypet var 10-12 meter og fargen mot Secchi-skive ble bestemt til blågrønn. Tjernet ga et turkist fargeinntrykk fra land.

4.2. Fiskeforsøk

Lokalbefolkningen kan fortelle at det ikke har vært fisk i vannet de siste årene, som følge av endringen i vannkvalitet. For å undersøke giftigheten av Langedalstjønna ble det gjennomført forsøk med aure i desember 1991. Fisk ble satt ut i mårder i Langedalstjønna og referansevannene Østre Grimevatn (pH=5.3, Ca=1.8 mg/L, Ali=170µg/L) og Vestre Fjellvatn (pH=5.5, Ca=1.3 mg/L, Ali=85 µg/L).

Etter 6 timers eksponering var det ikke registrert dødelighet i noen av lokalitetene, men enkelte store fisk i Langedalstjønna var tydelig påvirket. Det var tydelig endring av kroppsfargen hos fisken. Dette ble ikke observert i de andre lokalitetene så tidlig.

Etter 48 timer var 50% av den store fisken (15.5±0.6 cm) i 10% av yngelen (7.5±0.4 cm) i Langedalstjønna død. Gjellene til den døende fisken var tydelig lyse, men uten tydelig oppsvulming av gjellevevet. Ytterkanten av gjellevevet var hvitt (dødt). Etter tilsvarende eksponeringstid, ble det ikke observert stress-symptomer på fisken i Vestre Fjellvatn og Østre Grimevatn.

Forsøket ble avsluttet etter fem døgn. All fisk var da død i Langedalstjønna, mens 25% av den store fisken og kun 5% av de små individene var døde i Østre Grimevatn. De store fiskene manglet evne til fargeregulering, samt at enkelte individer hadde "svimete" svømmebevegelser i mården. Inspeksjon av gjellene antydte slimutskillelse, samt en brunaktig stripe inn mot gjellebuen. Gjellevevet var oppsvulmet, men uten synlig dødt vev. Gjellene var orange-røde. I Vestre Fjellvatn ble det også registrert mangelfull fargeregulering hos den store fisken. Gjellene var her "normale" og røde, men hadde 2-4 mm store områder på gjelleoverflaten med misfarging. Misfargingen liknet på fargeforandring på gjellene fra Østre Grimevatn. Fisken var tydelig stresset.

Dødelighetsutviklingen hos små og store fisk var forskjellig i Langedalstjønna og Østre Grimevatn. I Langedalstjønna døde de små fiskene først, mens det motsatte var tilfelle i Østre Grimevatn. Dette, sammen med forskjeller i forekomst av dødt vev og fargeendringer på gjellene, indikerer ulike årsaker til fiskedød. Sannsynligvis døde fisken i Langedalstjønna av syre (H⁺) stress, mens dødeligheten i Østre Grimevatn og stress-symptomene i Vestre Fjellvatn indikerer at aluminium var hovedårsaken. At aluminium er mer giftig overfor stor fisk er tidligere påvist på laks (Kroglund in prep).

4.3. Aluminiumskjemi

Total mengde syre som produseres ved kilden (uttrykt i µeq/L H⁺) kan estimeres ved å sammenlikne bekkens eller innsjøens vannkjemi i dag med hva det var før inngrepet. Syreproduksjonen kan da i hovedsak uttrykkes som endring i summen av H⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Ca²⁺ og Mg²⁺. Basert på vannkemiske data, ble den totale syreproduksjonen beregnet til: 2209

$(Al, Fe, H^+) + 1183 (Ca^{2+}) + 1209 (Mg^{2+}) = 4601 \mu eq/L H^+$. Dette tilsvarer en pH på 2.34 ved kilden.

Nedbørfeltet fra forurensningskilde til Langedalstjønna har en betydelig selvrensingsevne. Det vil si at vassdraget selv avsyrer en stor del av den syre som produseres ved kilden. Forvitring/ionebytting av Ca^{2+} og Mg^{2+} har nøytralisert 52% av syra, mens 46% er forbrukt til kjemiske forvitring (protonering) av aluminium og jern-forbindelser ($Al^{3+} + Fe^{3+} - H^+$). Kun 2% av syrestyrken er tilbake i bekken når den renner ut i vannet. Denne syrestyrken uttrykkes i vannets pH. I tjernet er 99% av syren nøytralisert.

Hydrolysen (protoneringen) av aluminium og jern-komplekser bygger opp et stort pH- buffer system i vannmassene. Hvis vannet skal kalkes, er det av avgjørende betydning å identifisere og beregne størrelsen til disse buffersystemene.

Om en forutsetter at det først og fremst er svovelsyre som er syrekilden, skal endringen i summen av Al^{3+} , Fe^{3+} og H^+ være ekvivalent til endringen i sulfat. Gjennomsnittsverdien for vannprøvene viser klart at en slik relasjon er tilstede; $SO_4 = 1135 \mu eq/L$ og sum av Al^{3+} , Fe^{3+} , $H^+ = 1122 \mu eq/L$.

De høye konsentrasjonene av aluminium må ha en fast fase som kilde. Den faste fasen avgjør hvor store mengder som kan være løst. Ulike faste faser er testet og sammenliknet med registrert vannkvalitet. Ved testingen er det gjort flere forutsetninger for å forenkle beregningene. Alle scenariene er utført ved 5° og 20°C og gitt i vedlegg bak i rapporten.

Scenario 4 er det mest realistiske. Her vil gibbsitt/jurbanitt systemet påvirke hele vannkjemien. Fellingene vil påvirke vannets pH i et gjensidig forhold. Ved likevekt vil da kun 0.4-0.6 mg/L Al kunne være i løsning ved 5°C og 0.5-1.1 mg/L Al ved 20°C. Ved en slik likevekt vil pH være 5.1-5.4 ved 5°C og 4.7-4.9 ved 20°C. Registrerte aluminiumsverdier og pH viser at denne likevekten tar tid å oppnå. Likevel gir dette scenariet en pekepinn om hvilket aluminium/pH nivå en kan forvente om syrekilden isoleres og vannet kommer i likevekt med naturlig gibbsitt/jurbanitt.

4.4. Mulige forurensningskilder i nedbørfeltet

Forurensningskilden må ligge innenfor nedbørfeltet til tilløpsbekken (Rennebekken). Det er nærliggende å anta at den store anleggsaktiviteten har forårsaket endringene. En gjennomgang av anleggsdokumenter (Lillesand kommune) viser at hovedutbyggingen i området har foregått slik:

- Mazda-senteret	vinteren 1982
- Utvidelse av E 18 møbelsenter	1983
- Ytterligere utvidelse av E 18 senteret	1987
- Veganlegg/tomteplanering i Svåbekkdalen	vinteren 1986 --->dd.

Tre kilder til forurensning ble vurdert som mulige:

- 1) Sprengstoffrestenes kjemiske sammensetning;
- 2) Drenering av marine sulfidleirer;
- 3) Forvitring/oksidasjon på nye, blottlagte mineraloverflater som følge av spregningen;

Alle disse mulighetene er undersøkt og blir gjennomgått her.

1) Sprengstoffrestenes kjemiske sammensetning

I følge opplysninger fra entreprenør (Karl Sundtoft) er ca 100 tonn sprengstoff brukt til utsprengning av totalt er 200 000 m³ fjell. Den kjemisk sammensetningen av sprengstoffet er derfor interessant å vurdere som mulig årsak til forurensningene. I følge opplysninger fra entreprenøren er følgende sprengstofftyper benyttet (vektfordeling i parentes):

- Patronert sprengstoff (35 %)
- Dynex (3-4%)
- Anolit (65-70 %)

Patronert sprengstoff er sannsynligvis Dynamitt, Glynit og Minit (Dyno Industrier i brev til NIVA av 27.01.92.). Glynit og Minit inneholdt mellom 2 og 4 % aluminium. Minit er ikke lenger i salg, mens Glynit etter 1989 ikke inneholder aluminium.

Entreprenør oppga ikke bruk av Slurrit-sprengstoff. Dyno Industrier skriver at: (det er) ".. lite sannsynlig at det ble benyttet sprengstoff av Slurrit-typen." Vi regner derfor med at denne typen ikke har vært benyttet. Opplysningene stemmer godt overens.

Dyno har selv beregnet at aluminiumsforbruket kan ha vært 500-600 kg. I tillegg kommer aluminium fra tennhylser, som kan utgjøre omlag 80-100 kg aluminium. Derfor kan det ikke under noen omstendigheter ha vært brukt mer en ett tonn aluminium i forbindelse med sprengningsarbeidene.

2) Drenering av marine sulfidleirer

Ved befaring i desember 1991 ble det registrert marin leire i kanten av et utfyllingsområde i Svåbekkdalen nær inntil europaveien ved E 18-senteret. Leiren ble ikke undersøkt nærmere og er seinere tildekket av utsprengt steinmasse. Leireavsetningen ble også registrert i kanten av Rennebekken på østsiden av E 18 og nedover mot tjernet. Vi antar at leiren kan ha en viss utstrekning under fyllingsmassene fra E 18 og kanskje helt opp til Kirkemyra i nedbørfeltets nordvestre hjørne. Kirkemyra ligger 40-45 meter over havet. Siden Rennebekken er lagt i rør under de planerte områdene, vil en anta at det har vært masseforflytning i større eller mindre grad, som kan ha blottlagt marine leirer. Om disse er sulfidholdige vil svovelsyre dannes i kontakt med luft og vann.

3) Forvitring/oksidasjon på nye, blottlagte mineraloverflater som følge av spregningen

Hovedbergarten på sør og østsiden av Langedalstjønn er en middels til grovkornet gneiss av Justøyatype med innslag av kvarts, biotitt og plagioklas (Maijer og Padget 1987). På vest- og nordsiden finner vi same type bergart, men den er her langt mer variabel og heterogen, med innslag av flere forskjellige mineraler. I vannets utløpsområde finnes to markerte amfibolittganger som kan gi opphav til gunstig vannkvalitet. Hovedbergarten og de hovedmineraler som er omtalt her er er tungt nedbrytbare, d.v.s. at forvitring av basekationer går sent, slik at bergartene i liten grad vil kunne nøytralsiere syre.

I området ved E 18 ble det tatt ut steinprøver til analyse. Den petrografiske analysen (brev fra Univ. i Oslo av 24.1.92) viste at bergarten er en finkornet, heterogranulær kvarts-biotittgneis med kornstørrelse 0.1-1 mm. Mineralinnholdet er som følger:

Hovedmineraler:

Kvarts, mikroklin og plagioklas

Underordnede mineraler:

Biotitt, opake ertsmineraler og muskovitt

Aksessoriske mineraler:

Apatitt og zirkon

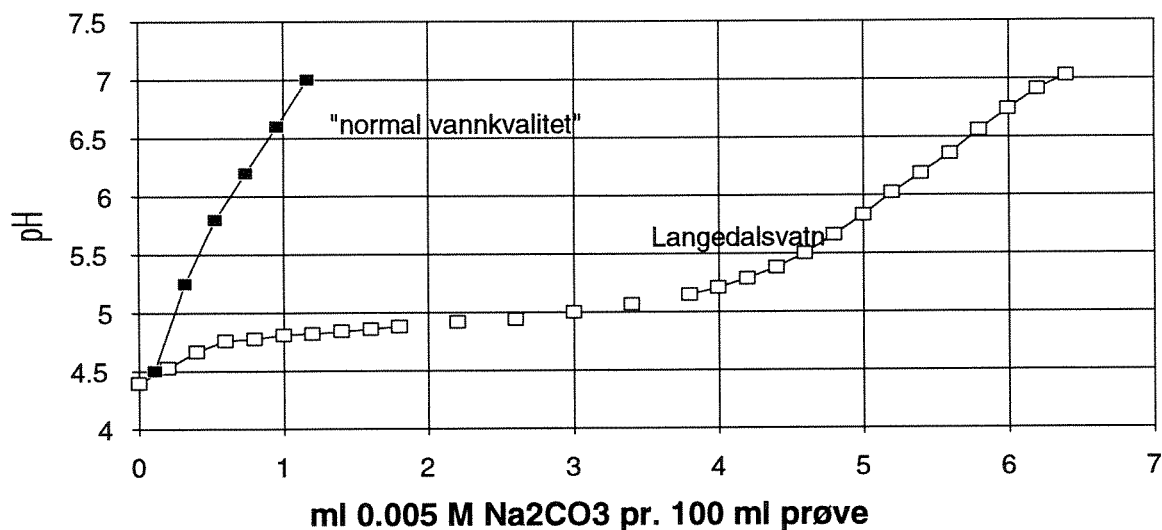
Størst interesse har opake ertsmineralene, som består av magnetkis, pyritt, og kopperkis. Samlet utgjør disse 1-2 volum% av bergarten. Av disse er det magnetkis, med små inneslutninger av kopperkis, som dominerer. Magnetkisen er stort sett uforvitret. Magnetkis og pyritt er sulfider av jern, mens kopperkis er sulfid av jern+kopper. Når slike sulfid-mineraler kommer i kontakt med luft, vil sulfidene oksideres til sulfat. Den framtrede gulbrune fargen er et bevis på dette. Dette gulbrune belegget skyldes primært dannelsen av mineralet jarositt ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), et mineral som tidligere er beskrevet i Norge i forbindelse med oksidasjon av alunskifer (Rosenqvist, 1957).

Når luft og vann kommer i kontakt med nye, ferske mineraloverflater som følge av spregningene, vil svovelsyre kunne dannes i store mengder. Mengden syre via nedbøren (sur nedbør) blir i en slik sammenheng uten betydning for vannkjemien. Effektene av en slik oksidasjonsprosess kan medføre dramatiske vannkjemiske endringer, med den følge at konsentrasjonene av basekationer, aluminium og jern vil kunne øke dramatisk samtidig som vannets pH senkes betydelig.

4.5. Kalkbehov

Det er gjennomført titreringsanalyse for vannet i Langedalstjønna for å finne fram til kalkbehovet. Figur 2 viser titreringskurver for "normalt" surt vann og vann fra Langedalstjønna. En vannkvalitet som bare er preget av sterk syre må tilsettes 0.6 ml av titreringsvæsken, mens Langedalstjønna må tilsettes over 5 ml pr. 100 ml for at pH skal øke til omkring 6.0.

På bakgrunn av denne analysen er det beregnet hvor mye kalk som må brukes for å heve pH i vannet. Målet med kalkingen er satt til pH = 6.2-6.3. For å oppnå dette, må det tilsettes 30 mg kalk/L (27 mg CaCO_3 /L). Langedalstjønna har en teoretisk oppholdstid på 4 år. Det er derfor tilstrekkelig å kalke opp selve vannvolumet i første omgang. Volumet er 4 mill. m³. Hvis vi regner med at 60 % løses, vil kalkmengden bli 200 tonn. Innkjøp, transport og spredning av 200 tonn kalk koster omkring 600 kr./tonn, dvs. kr. 120.000.- totalt.



Figur 2. Titreringskurver for vann fra Langedalstjønna og et "normalt" surt vann. Mengde brukt titreringsvæske er regnet om til kalsiumkarbonat og deretter til kalkbehov, se tekst.

5. DISKUSJON

5.1. Vannkjemi

Generelt sett har det funnet sted en dramatisk økning i konsentrasjonen av alle kationer og anioner etter inngrepet i nedslagsfeltet. Kun fosformengden er minimal. Dette er ikke uventet da fosfor (løst reaktivt fosfat) vil felles ut i slike systemer, vesentlig som Fe- og Al-PO₄ komplekser. Lav pH, ekstremt høy Al-konsentrasjon samt mangel på fosfat, gjør at Langedals-tjønna bare i begrenset grad er levelig for organismer.

Siden vannets oppholdstid i Langedalstjønna er beregnet til 4 år, kan en ikke utelukke at vannkvaliteten kan forverres ytterligere i tiden framover. Konsentrasjonsforholdene mellom Rennebekken og tjernet og forholdet mellom de respektive nedbørfelt kan imidlertid tyde på at vannkvaliteten nå har stabilisert seg. Derfor kan tilførslene av aluminium og andre stoffer ha vært større tidligere, men det foreligger er ikke tilstrekkelig data for å kunne bekrefte dette. Sannsynligvis er toppen nådd. Om ikke ytterligere utspregning foretaes vil en derfor anta at vannkvaliteten i Langedalsvannet vil bedres over tid. Hvor lang tid det vil ta å komme tilbake til en akseptabel vannkvalitet er umulig å anslå, men dette vil sannsynligvis kunne ta svært lang tid.

5.2. Forurensningskilder

Basert på målt vannkjemi er det beregnet at 20 tonn aluminium var oppløst i vannet i oktober 1991. Analysedataene viser at det har vært høye konsentrasjoner av aluminium (4-6 mg/L Al) i vannet, helt sikkert tilbake til høsten 1989. Hvis vi antar middelavrenning og en gjennomsnittlig aluminiumskonsentrasjon på 5 mg/L Al i to år, vil ytterligere 10 tonn aluminium tilføres Langedalstjønnen. Opplysninger fra entreprenør og Dyno Industrier viser at aluminiumsforbruket ved utspregning under ingen omstendigheter har vært større enn ett tonn. Sprengstoffet kan heller ikke være opphav til de store sulfatkonsentrasjonene som er registrert. Dette begrunner vi med at det ikke er funnet betydelige økninger i konsentrasjonen av ulike nitrogenforbindelser i tjernet, noe en skulle forvente hvis sprengstoff skulle være kilden. ***Derfor mener vi at sprengstoff ikke er noen betydelig aluminiumskilde til Langedalstjønnen, og kan helt utelukkes som svovelsyrekilde.***

I forbindelse med anleggsaktivitet i området kan sulfidholdig leire blitt eksponert i dagen, med påfølgende oksidasjon og svovelsyredannelse. Slik leire er observert i fyllingsområdet og i bekkeløpet fra E 18 og nedover mot Langedalstjønnen. Fargen i blåleire kommer av krystallinsk jernsulfid. Oksidasjon av sulfidrik leire som følge av menneskelige inngrep er beskrevet av flere (eksempelvis: Ohle, W. 1936; Alasaarela, E. 1982; Erviö og Palko 1984; Björqvist og Weppling 1987). Mengden leire i området er relativt begrenset. ***Derfor mener vi at sulfidholdig leire ikke kan være årsaken til de store vannkjemiske endringene i Langedalstjønnen.***

De petrografiske undersøkelsene avslørte en relativt høy andel av sulfidmineraler. Oksidasjon av disse mineraler på overfalten av den utspregte massen er stor nok til å forklare den de vannkjemiske endringer i Langedalstjønnen. Oksidasjon av sulfidholdige mineraler er fenomener en er godt kjent med i Norge. Oksidasjon av alunskifer i T-banetunnellene i Oslo, resulterte i at det ble dannet store mengder svovelsyre, som i sin tur løste opp betongveggene i tunnellene. Alunskifer inneholder pyritt (svovelkis) og gir opphav til store ulemper fordi den frigjorte svovelsyren angriper bygningsfundamenter. ***Derfor mener vi at hovedårsaken til de dramatiske endringene i vannkjemien i Langedalsvannet skyldes oksidasjon av sulfidmineraler som er blottlagt som følge av utspregnings- og planeringsarbeidet i området. Vi vil derfor advare mot videre spregningsarbeide uten at konsekvensene av de beskrevne effekter er vurdert.***

5.3. Tiltak

Aktuelle tiltak for å bedre forholdene i Langedalstjønnen skal ha som formål å minimalisere oksidasjonen av sulfider, hindre transporten av sterk syre og aluminium til Langedalstjønnen og gjøre Langedalstjønnen levelig for fisk og andre organismer som naturlig finnes i slike tjern.

Følgende tiltak/muligheter er aktuelle:

- 1) Stopp i utspregningsarbeidene
- 2) Tildekking det utspregte/planerte området med et vannugjennomtrengelig dekke/duk.
- 3) Kalking/avsyring av tjern og bekk.
- 4) Kunstig våtmark/dam som aluminiumsfanger

- 5) Kalking av det utsprengte området
- 6) Avskjærende ledning til sjøen
- 7) La feltet og tjernet ligge uberørt som det er i dag for vitenskapelige undersøkelser.

En vil først gi en kort tilleggskommentar til alle punktene før en foreslår prioritering av tiltak.

1) Stopp i utsprengningsarbeidene

Ytterligere sprengningsarbeider vil frigjøre ennå større flater for oksidasjon og dermed forverre forholdene.

2) Tildekking det utsprengte/planerte området med et vannugjennomtrengelig dekke/duk.

Dette vil kunne hindre/ redusere problemet, fordi en slik tilteking vil kunne hindre nedbør og avrenningsvann fra å komme kontakt med de planerte steinmassene. Da vil svovelsyredannelsen kunne reduseres betydelig. Norges geotekniske institutt har kompetanse på det området som omhandler tiltaksmetoder for forurenset grunn, bl.a. isolasjonsteknikker (Breedveld 1992).

3) Kalking/avsyring av tjern og bekk.

Dette vil heve pH og redusere aluminiumskonsentrasjonen. Det knytter seg en viss usikkerhet til hvor raskt og fullstendig aluminium vil fjernes fra vannmassen i tjernet. Kalkingstidspunkt (sommer, høst eller vinter) kan være viktig å vurdere p.g.a. vannsirkulasjon, innblandingsforhold for kalk og maksimal utfelling/sedimentasjon av aluminium.

Tjernet inneholder omlag 20 tonn aluminium. Konsekvensene av at dette synker ned på bunnen er usikker. Her er det muligheter for effekter på bunnlevende organismer. Etter kalking vil aluminiumet vil foreligge i en form som ikke anses som giftig, slik at akutte effekter ikke er sannsynlige. Mer langsiktige effekter på vannets flora og fauna som følge av store aluminiumskonsentrasjoner på sjøbunnen er det umulig og utale seg om fordi slikt datamateriale ikke foreligger.

Kalking kan trolig gjennomføres i henhold til titreringskurven, men med visse forbehold. Med unntak av dimer-dannelse, vil alle former for polymerisering og krystallisering av aluminium virke inn på (øke) kalkbehovet. Det å danne kjedestrukturer, gå fra kjedestruktur til ringstruktur, og bygge sammen ringer, er syreproduserende prosesser (Lydersen m.fl. 1990). som er viktig å beregne fordi aluminiumsmengden er så stor. Disse reaksjonene vil føre til at vannet vil kunne bli surere over tid. Derfor må det innebygges en viss ekstra bufferevne (kalkmengde) for å sikre seg mot denne forsureningen. Forutsetter en optimal krystallisering av utfelt aluminium, d.v.s. at materialet utelukkende er sammensatt av seksringer, medfører dette at en sannsynligvis må doble den kalkmengden som beregnes til å danne et enkelt $\text{Al}(\text{OH})_3$ fra Al^{3+} . Det antas at mye av dette tatt hensyn til i titreringsanalysen, siden det ble brukt 6-8 timer på titreringen.

Bekken fører omlag 3-7 tonn aluminium ut i vannet pr. år. Hovedproblemet ved tiltak i bekken blir trolig å fjerne denne mengden. Det mest nærliggende tiltaket og det som vel er mest realistisk er kalking eller bruk av andre mineraler for å felle ut aluminium og øke pH. Bekken kan ledes gjennom et filter av skjellsand. Aluminium vil felles ut på kalkoverflatene. Brukt skjellsand kan trolig dumpes på sjøen uten å gjøre skade. Det forutsetter at avrenningsvannet ikke inneholder andre skadelige stoffer (metaller) og at partiklene synker. Selv om en slik strategi lykkes, vil vannkjemien i Langedalstjønnen være dramatisk endret pga

de økte mengdene med bl.a. sulfat og kalsium. Dette vil imidlertid ikke skape vesentlige problemer for fisk eller andre vannorganismer.

Skjellsanden kan blandes med amorft kisel (silikater). Kisel har en meget god evne til å binde aluminium. Før denne muligheten kan anbefales, bør det gjøres forsøk med forskjellige mengder og finmalingsgrader av kalk og kisel. Brukt kalk/kisel med aluminium representerer ingen forurensningsfare, med samme forbehold som angitt tidligere.

4) Kunstig våtmark/dam som aluminiumsfanger

Det er gjort forsøk med bruk av kunstig anlagt våtmark (av torv) som aluminiumsfanger (Wieder m.fl. 1988). Et slikt anlegget er vesentlig basert på ionebytting/adsorpsjon til organiske (og uorganiske) overflater (50 %) og oksiddannelse (30 %), men hadde begrenset kapasitet over lengre tid. Det anlegget som det refereres til her skulle fange opp aluminiumsavrenning (middel: 50 mg/L Al, maks.: 206 mg/L Al) fra fyllmassen i en highway-trafikkmaskin i Maryland, som alternativ til kjemisk felling.

I arbeidet med å avgifte/nøytralisere gruveavrenning er det også brukt naturlige eller kunstige våtmarker. Det er ikke sett nærmere på resultater fra slike arbeider.

5) Kalking av det utsprengte området

Formålet er å avsyre mineraloverflatene og dermed avrenningen ved kilden. Dette kan være aktuelt for de områder som ennå ikke er tildekket. Det kan også være aktuelt å legge inn et filter av skjellsand eller andre kalktyper i de deler av området som ligger ned mot E 18. Det er imidlertid usikkert hvor lenge et slikt filter vil fungere p.g.a. mulige kapasitetsproblemer over tid. Vannet vil dessuten gjerne gå i bestemte kanaler gjennom slike masser, slik at kontakten med kalken blir dårlig.

Hvis det kalkes nær kilden, vil kalsium i langt større grad enn aluminium være tilgjengelig for nøytralisering av svovelsyra. Dermed kan aluminiumskonsentrasjonen i bekken reduseres slik at tiltakene i bekken blir enklere og mindre omfattende.

6) Avskjærende ledning til sjøen

Å lede bekken ut av nedbørfeltet og direkte til sjøen vil helt eliminere forurensningsproblemet i Langedalstjønnna. En slik løsning vil derimot medføre at vannets oppholdstid i Langedalstjønnna fordi tilførslen av vann til tjønnna dermed vil reduseres med 20 %. Vi er derfor skeptiske til denne løsningen vannets selvrensingsevne sannsynligvis vil reduseres, noe som er må være uønsket så lenge aktiviteten i området vil øke i og med at åsene øst og sør for tjernet er regulert til boligformål.

7) La feltet og tjernet ligge uberørt som det er i dag for vitenskapelige undersøkelser

Dette løser selvsagt ingen problemer i Langedalstjønnna, men tas med for å understreke hvor spesiell vannkvaliteten er. Det er allerede tatt initiativ til mer omfattende undersøkelser som går ut over det som behandles i denne rapporten.

Prioritering av tiltak

De tiltak som bør iverksettes/prioriteres for å oppnå målsettingen om levelige forhold for fisk i Langedalstjønnen er:

- 1) Stopp i utspregningsarbeidene
- 2) Tildekking det utsprengte/planerte området med et vannugjennomtrengelig dekke/duk.
- 3) Kalking/avsyring av tjern og bekk, inkludert bruk av kisel for å fange opp aluminium.

De tiltak som bør vurderes nærmere med tanke på iverksetting er:

- 5) Kalking av det utsprengte området

De tiltak som kan vurderes seinere er:

- 4) Kunstig våtmark/dam som aluminiumsfanger
- 6) Avskjærende ledning til sjøen

De to siste punktene kan vurderes hvis tiltakene nevnt høyere oppe ikke fører fram.

Siden erfaringen med denne vannkvaliteten er relativt begrenset, bør tiltakene følges opp for å vurdere konsekvenser av eventuelle restaureringstiltak. Uansett bør vannkvaliteten i Langedalstjønnen følges i årene framover.

6. REFERANSER

Alasaarela, E. 1982. Acidity problems caused by flood control works of the river Kyrönjoki. Publ. Water Res. Inst., National Board of Waters, Finland 49: 3-16.

Björqvist, D. and Weppling, K. 1987. Liming as a method to neutralize highly acidic drainage waters from sulphate basins in western Finland. In: Acidification and water pathways. Proceedings from an international conference at Bolkesjø, 4.-5. May 1987. The Norwegian National Committee for Hydrology, Vol. 1, pp. 365-374.

Breedveld, G. 1992. Tiltaksmetoder for forurenset grunn. Vann 2-1992: 360-370.

Erviö, R. and Palko, J. 1984. Macronutrient and micronutrient status of cultivated acid sulphate soils at Tuupos, Finland. Annal. Agric. Fenniae, 23: 121-134.

Lydersen, E., Salbu, B., Poleo, A.B.S. and Muniz, I.P. 1990. The influence of temperature on aqueous aluminium chemistry. Water, Air, and Soil Pollution 51: 203-215.

Ohle, W., 1936. Der schwefelsaure Tonteich bei Reinbek, Monographie eines idiotophen Weihers. Arch. Hydrobiol. 30: 604-662.

Rosenqvist, I.T., Bastiansen, R., and Moum, J., 1957. Some investigations of the alun slate in constructions. Norw. Geotechn. Inst. Publ. No. 22.

Schecher, W.D., and Driscoll, C.T., 1987. An evaluation of uncertainty associated with aluminium equilibrium calculations. *Water Resour. Res.*, 23: 525-534.

Schecher, W.D., and Driscoll, C.T., 1988. An evaluation of the equilibrium calculations within acidification models: The effect of uncertainty in measured chemical components. *Water Resour. Res.*, 24: 533-540.

Sverdrup, H.U. og EnerChem 1990. Simuleringsprogram for oppløsning av kalksteinsmel og gjenforsuring. Manual utarbeidet for Direktoratet for naturforvaltning av NIVA (versjon nkalk 1990-02-14).

Wieder, R.K., Heston, K.P., O'Hara, E.M., Lang, G., Whitehouse, A.E. and Hett, J. 1988. Aluminium retention in a man-made *Sphagnum* wetland. *Water, Air, and Soil Pollut.* 37: 177-191.

7. VEDLEGG

7.1. Vannkjemiske data

Dato	Stasjon	Dyp meter	Farge mg/L Pt	Turb FTU	Kond mS/m	pH	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L
1.10.84	Langedtj.	1	5	0.45	10.10	5.20	4.5	1.5		
25.6.86	Langedtj.	1	<5	0.45	9.44	5.60	4.0	1.5		
12.10.89	Langedtj.	1	2			4.56	11.3			
22.11.89	Langedtj.	1	4			4.49	11.7			
9.1.90	Langedtj.	1		0.30	23.00	4.44	11.1	4.8		
9.1.90	Langedtj.	20		1.10	22.00	4.53	12.1	5.0		
27.7.90	Langedtj.	1				4.32	12.7			
27.7.90	Langedtj.	30			24.30	4.37				
27.7.90	Bekk (vei)					3.91				
3.9.91	Langedtj.	1				4.29	13.5			
30.10.91	Langedtj.	1			26.50	4.39	13.2	5.9	14.0	2.10
30.10.91	Langedtj.	5			26.40	4.40	11.2	5.7	11.1	2.00
30.10.91	Langedtj.	0-5								
30.10.91	Langedtj.	30			26.00	4.45	11.5	5.7	11.8	2.06
30.10.91	Bekk (fylling)				49.10	4.07	25.3	11.9	18.9	3.55
30.10.91	Bekk (vei)				57.20	4.01	28.2	16.2	22.1	3.50
13.12.91	V.Fjellvatn					5.49	1.32			
13.12.91	Langedtj.					4.33	11.4			
13.12.91	Ø. Grimev.					5.27	1.82			
17.12.91	Langedtj.	1			26.00	4.28	11.2	5.2		
12.5.92	Langedtj.	1			25.00	4.47	11.6	5.2	8.8	1.79
12.5.92	Langedtj.	5			24.60	4.48	12.1	5.1	8.7	1.82
12.5.92	Langedtj.	30			25.30	4.49	12.7	5.2	8.7	1.74
12.5.92	Langedtj.	0-5								
12.5.92	Bekk (fylling)				45.80	4.20	23.6	9.1	20.4	3.60
12.5.92	Bekk (vei)				51.10	4.17	26.8	11.2	20.8	4.10

Dato	Stasjon	Dyp meter	Fe µg/L	TotFe µg/L	Mn µg/L	TotP µg/l P	PO4 µg/l P	NO3 µg/l N	NH4 µg/l N	Tot N µg/l N	Cl mg/L
1.10.84	Langedtj.	1	0		90			300	40		15.8
25.6.86	Langedtj.	1	30		90			350	50		14.0
12.10.89	Langedtj.	1									
22.11.89	Langedtj.	1									
9.1.90	Langedtj.	1		95		<2		660		820	15.6
9.1.90	Langedtj.	20		215		6		660		1200	16.8
27.7.90	Langedtj.	1				3		590		880	
27.7.90	Langedtj.	30									
27.7.90	Bekk (vei)										
3.9.91	Langedtj.	1									
30.10.91	Langedtj.	1		145		<2	580	75			18.0
30.10.91	Langedtj.	5		145		<2	520	70			18.3
30.10.91	Langedtj.	0-5									
30.10.91	Langedtj.	30		140		<2	435	300			35.6
30.10.91	Bekk (fylling)			1390		<2	1070	330			28.9
30.10.91	Bekk (vei)			1220		<2	920	340			27.1
13.12.91	V.Fjellvatn										
13.12.91	Langedtj.										
13.12.91	Ø. Grimev.										
17.12.91	Langedtj.	1		135		<1	485	110			16.2
12.5.92	Langedtj.	1	160			<2	515	110			17.8
12.5.92	Langedtj.	5	135			4	525	110			17.8
12.5.92	Langedtj.	30	120			<2	545	125			17.8
12.5.92	Langedtj.	0-5									
12.5.92	Bekk (fylling)		680			<2	1780	205			34.1
12.5.92	Bekk (vei)		975			<2	1610	265			33.0

Dato	Stasjon	Dyp	F	SO4	TOC	Klorof.	Tot Al	RAL-S	RAL	LAL
		meter	mg/L	mg/L	mg/L C	µg/L	µg/L	µg/L Al	µg/L Al	µg/L Al
1.10.84	Langedtj.	1			1.60		150			
25.6.86	Langedtj.	1		16	1.80		110			60
12.10.89	Langedtj.	1						4100		
22.11.89	Langedtj.	1						6600		
9.1.90	Langedtj.	1		70				4400		
9.1.90	Langedtj.	20		76				4600		
27.7.90	Langedtj.	1		123		1.10		5900		
27.7.90	Langedtj.	30								
27.7.90	Bekk (vei)							20700		
3.9.91	Langedtj.	1		Tapt				5250		
30.10.91	Langedtj.	1	0.08	83	1.22			7000	4380	
30.10.91	Langedtj.	5	0.07	80	1.32			5750	4250	
30.10.91	Langedtj.	0-5				1.02				
30.10.91	Langedtj.	30	0.07	81	0.74			4750	4300	
30.10.91	Bekk (fylling)		0.13	186	3.19			10400	9750	
30.10.91	Bekk (vei)		0.10	232	3.75			18400	14000	
13.12.91	V.Fjellvatn				2.49			105		
13.12.91	Langedtj.				1.22			6600		
13.12.91	Ø. Grimev.				2.9			245		
17.12.91	Langedtj.	1	0.09	Tapt	1.40			6500		
12.5.92	Langedtj.	1	0.09	78	1.00			6950	3650	
12.5.92	Langedtj.	5	0.09	80	1.15			7100	3530	
12.5.92	Langedtj.	30	0.10	83	<1			7300	4000	
12.5.92	Langedtj.	0-5				0.71				
12.5.92	Bekk (fylling)		0.12	158	3.01			13000	7100	
12.5.92	Bekk (vei)		0.11	188	3.35			19400	11700	

Dato	Stasjon	Dyp	ILAL	Cu	Zn	Pb	Cd	Si
		meter	µg/L Al	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L
1.10.84	Langedtj.	1		5				
25.6.86	Langedtj.	1		<5	20	<2	<0.2	1.18
12.10.89	Langedtj.	1						
22.11.89	Langedtj.	1	145					
9.1.90	Langedtj.	1						
9.1.90	Langedtj.	20						
27.7.90	Langedtj.	1	20					
27.7.90	Langedtj.	30						
27.7.90	Bekk (vei)							
3.9.91	Langedtj.	1						
30.10.91	Langedtj.	1	<20					
30.10.91	Langedtj.	5	<20					
30.10.91	Langedtj.	0-5						
30.10.91	Langedtj.	30	<20					
30.10.91	Bekk (fylling)		60					
30.10.91	Bekk (vei)		70					
13.12.91	V.Fjellvatn		20					
13.12.91	Langedtj.		150					
13.12.91	Ø. Grimev.		80					
17.12.91	Langedtj.	1	170					
12.5.92	Langedtj.	1	30					
12.5.92	Langedtj.	5	<20					
12.5.92	Langedtj.	30	<20					
12.5.92	Langedtj.	0-5						
12.5.92	Bekk (fylling)		30					
12.5.92	Bekk (vei)		30					

7.2. Scenarier for testing av fast aluminiumsfase

Stikkordsmessig oversikt over scenarier for testing av fast fase for aluminium. Testene er utført ved 5° og 20°C.

Scenario 1:

Overflate-kompleksring: Ekskludert

Felling: Antar ingen felling av Al-specier. Målte verdier (RAI-autom angitt i µg/L Al - IIAl) lagt inn.

pH: fast, dvs., specieringen ingen pH-påvirkning, målt verdi er fast.

CO₂: Antar åpen atmosfære, d.v.s likevekt med luft.

TOC: Antar en treprotisk organisk syre i beregningen.

Scenario 2:

Overflate-kompleksring: Inkludert

Felling: Antar ingen felling av Al-specier. Målte verdier (RAI-autom angitt i µg/L Al - IIAl) lagt inn.

pH: Fast, dvs., specieringen ingen pH-påvirkning, målt verdi er fast.

CO₂: Antar åpen atmosfære, d.v.s likevekt med luft.

TOC: Antar en treprotisk organisk syre i beregningen.

Scenario 3:

Overflate-kompleksring: Ekskludert

Felling: Antar felling av Al-specier, styrt av en kombinert Al-SO₄ (Jurbanite) Al(OH)₃ (Naturlig gibsitt) likevekt. Målte verdier (RAI-autom angitt i µg/L Al - IIAl) lagt inn, men Al konsentrasjonene påvirkes av likevektene. Dette scenario viser den potensielle mengden av Al som kan være i løsningsrelasjon til denne likevekten, hvis pH holder seg konstant (som målt).

pH: Fast, dvs. målt verdi er fast.

CO₂: Antar åpen atmosfære, d.v.s likevekt med luft.

TOC: Antar en treprotisk organisk syre i beregningen.

Scenario 4:

Overflate-kompleksring: Ekskludert

Felling: Antatt felling av Al-specier, hvor en antar en kombinert Al-SO₄ (Jurbanite) Al(OH)₃ (Naturlig gibsitt) likevekt. Målte verdier (RAI-autom angitt i µg/L Al - IIAl) lagt inn. Dette scenario forutsetter at felling finner sted som gjensidig påvirker både vennets pH og mengde løst Al. Dette scenario er nok det mest relevante, og viser hva en kan forvente som slutt-resultat når likevekt inntreffer.

pH: Variable, d.v.s. fellingsprosesser som foregår vil endre pH.

CO₂: Antar åpen atmosfære, d.v.s likevekt med luft.

TOC: Antar en treprotisk organisk syre i beregningen.

Det forutsettes at syremengden kun er assosiert med "surt sulfat" som anion. Endring i sulfat (SO_4^{**}) er definert slik:

$$\text{SO}_4^{**} \text{ (Surt sulfat): } [\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3 + \text{F}] - [\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na} + \text{K} + \text{NH}_4] \text{ (}\mu\text{eq/L)}$$

Da vil de sure kationene [$\text{H}^+ + \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$] ekvivalent balansere. Denne antakelsen er meget god. For å oppnå " så god balanse " måtte syrereaktivt Al og total Fe settes inn med valens 3.

Gjennomgang av de fire scenariene:

Scenario 1: Viser aluminiumfordelingen basert på de målte verdiene og at disse ikke endres over tid, dvs. forutsetter likevekt. Al^{3+} og AlSO_4^+ utgjør hovedmengden av løste aluminiumsioner i Langedalstjønnna ved 5°C som er en sannsynlig temperatur i Langedalstjønnna under prøvetakingen. En tenkt økning i temperaturen til 20°C gir kun mindre endringer i fordelingen. Noe mindre aluminium vil finnes på Al^{3+} form, mens noe mer vil finnes som Al-hydroksyder og Al-sulfater. Minimale endringer i fordelingen av løste Al-forbindelser vil finne sted om en forutsetter overflatekompleksing i modellen (**Scenario 2**).

Konsentrasjonene av løste aluminiumsforbindelser viser en undermetning i forhold til alle faste faser av $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s), men overmetning i forhold til jurbanitt (AlOHSO_4). Likevekten er:



Dette kan tyde på at en jurbanitt eller et noe mer amorft (mer løslig) Al- SO_4 vil kunne styre aluminiumskjemien i vannet. Vurderer en endringene fra utløpet av bekken og til Langedalstjønnna, ser en at stadig mere aluminium felles, primært som Al- SO_4 -komplekser. Dette gjenspeiles også i metningsverdien i forhold til jurbanitt, hvor innløpet viste en overmetning på 1.09, tjernet 0.8. (NB! log-verdier). Selv om teoretisk oppholdstid for vannet er beregnet til ca. 4 år, vil en anta at de forskjellige ionene er mer eller mindre homogent fordelt i hele vannmassen under fullsirkulasjon (vår og høst), og i epilimnion under stagnasjon (sommer og vinter). De kjemiske forskjellene i vannmassene er derfor ikke primært en fortynningseffekt, men sannsynligvis en bekreftelse på reaksjonskinetikk. Fordi felling eller likevekter ikke etableres spontant, vil en få en endring i kjemien med tiden. Dette bekreftes ytterligere ved at det relative avtaket i basekationene Ca, Mg, Na og K nedover i bekken varierer stort. Forutsetter vi at avtaket er en funksjon av deres kompleksbindingsevne/medfellingsevne, skulle det være en lineær regresjon mellom radius/valens og $[\text{C}]_{\text{innløp}}/[\text{C}]_{\text{tjern}}$. Denne korrelasjonen viste seg å være svært signifikant ($R^2 = 0.99$).

I **scenario 3** har en forutsatt at pH ikke endres, selv om en forutsetter at naturlig gibbsitt og jurbanitt kontrollerer løseligheten av aluminium, og at det alltid er likevekt. Dette viser hvilket løselighetspotentiale en har ved en slik pH. Potensielt kan 3650 og 101 mg/L Al være i løsning i en naturlig gibbsitt/jurbanitt likevekt ved hhv. 5°C og 20°C .

Scenario 4 er det mest realistiske. Her vil gibbsitt/jurbanitt systemet påvirke hele vannkjemien. Fellingene vil påvirke vannets pH i et gjensidig forhold. Ved likevekt vil da kun 0.4-0.6 mg kunne være i løsnings ved 5°C og 0.5-1.1 mg ved 20°C. Ved en slik likevekt vil pH være 5.1-5.4 ved 5°C og 4.7-4.9 ved 20°C. De målte verdiene viser at det tar tid å oppnå denne likevekten. Likevel gir dette scenariet en pekepinn om hvilket aluminium/pH nivå en kan forvente om svovelkilden isoleres og vannet kommer i likevekt med naturlig gibbsitt/jurbanitt.

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Postboks 69 Korsvoll, 0808 Oslo
ISBN 82-577-2174-3