




O-92149

Er utfelt/
sedimentert aluminium
etter vassdragskalking et
mulig miljøproblem?

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.: O-92149	Undernr.:
Løpenr.: 3202	Begr. distrib.:

Hovedkontor Postboks 173, Kjelsås 0411 Oslo Telefon (47) 22 18 51 00 Telefax (47) 22 18 52 00	Sørlandsavdelingen Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47) 37 04 30 33 Telefax (47) 37 04 45 13	Østlandsavdelingen Rute 866 2312 Ottestad Telefon (47) 62 57 64 00 Telefax (47) 62 57 66 53	Vestlandsavdelingen Thormøhlensgt 55 5008 Bergen Telefon (47) 55 32 56 40 Telefax (47) 55 32 88 33	Akvaplan-NIVA A/S Søndre Tollbugate 3 9000 Tromsø Telefon (47) 77 68 52 80 Telefax (47) 77 68 05 09
--	---	--	---	--

Rapportens tittel: Er utfelt/sedimentert aluminium etter vassdragskalking et mulig miljøproblem ?	Dato: 10.01.95	Trykket: NIVA 1995
	Faggruppe: Kalking	
Forfatter(e): Atle Hindar og Espen Lydersen	Geografisk område:	
	Antall sider: 22	Opplag: 100

Oppdragsgiver: Direktoratet for naturforvaltning	Oppdragsg. ref.: KLK 2192
---	----------------------------------

Ekstrakt:

Aluminium er det vanligste metallet i jordskorpen. Det løses og tilføres vann og vassdrag ved forsuring. Ved kalking øker pH og aluminium kommer i en utfellingsfase. Metallet kan dermed holdes tilbake i deler av det kalkede miljøet. Det er reist spørsmål om hva som skjer med utfelt aluminium ved en eventuell gjenforsuring. I rapporten er både teoretiske betraktninger, eksperimentelle tilnærminger og erfaringer fra diverse forsøks- og overvåkingsprosjekter satt sammen. Konklusjonen er at utfelt/sedimentert aluminium som følge av kalking ikke representerer et ekstra miljøproblem. Dersom kalking opphører vil de negative konsekvensene, dvs. surere vannkvalitet, økende aluminiumkonsentrasjon og økt giftighet for akvatiske organismer, ikke bli større enn de var før kalking ble satt igang.

4 emneord, norske

1. Forsuring
2. Kalking
3. Aluminium
4. Mobilisering

4 emneord, engelske

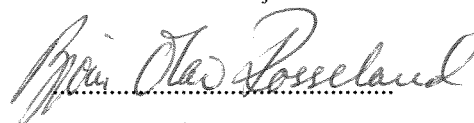
- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

Prosjektleder



Atle Hindar

For administrasjonen



Bjørn Olav Rosseland

ISBN82-577-2698-2

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
SØRLANDSAVDELINGEN
GRIMSTAD

O-92149

**Er utfelt/sedimentert aluminium etter vassdragskalking
et mulig miljøproblem ?**

Saksbehandler: Atle Hindar
Medarbeider: Espen Lydersen

FORORD

Vassdragskalking har først og fremst positive effekter for fisk og andre vannlevende organismer, men enkelte negative effekter er påvist. Det er viktig at uønskede effekter blir undersøkt slik at endringer i kalkingsstrategi kan iverksettes. Arbeidet med denne rapporten kom i stand ved at Direktoratet for naturfovaltning (DN) ba NIVA om å vurdere hva som kan skje med utfelt/sedimentert aluminium når kalking eventuelt opphører.

Arbeidet har vært todelt. Først skulle et allerede gjennomført laboratorieforsøk ferdigstilles, eksisterende data fra enkelte kalkede vann og vassdrag gjennomgås og det skulle foretas en teoretisk vurdering av sannsynligheten for at utfelt aluminium kunne representere et framtidig miljøproblem. Dernest skulle en ta stilling til behovet for videre arbeide med dette spørsmålet.

Denne rapporten behandler første fase og det gis anbefalinger om videre framdrift. Resultatene er tidligere publisert gjennom årsrapport for 1992 fra DN og ved et foredrag i Haugesund i 1993, som også er publisert i DN's rapportserie.

Grimstad, januar 1995

Atle Hindar

Innholdsfortegnelse:

	SIDE:
Sammendrag og konklusjon	4
1. Innledning	5
2. Aluminium i surt og kalket vann	6
2.1. Innledning	6
2.2. Aluminiumskilder	6
2.2.1. Primære Al-kilder	7
2.2.2. Sekundære Al-kilder	7
2.2.3. Tertiære Al-kilder	7
2.3. Løselighet, utfelling og ionebytting av aluminium	8
2.3.1. Løselighet	8
2.3.2. Utfelling	9
2.3.3. Ionebytteprosesser	10
3. Forsøk med syretilsetting til elvegrus	10
3.1. Innledning	10
3.2. Materiale og metoder	11
3.3. Resultater og diskusjon	12
4. Hva vil skje om kalking opphører	18
4.1. Elver og bekker	18
4.2. Innsjøer	18
4.3. Terreng	19
5. Referanser	20

Sammendrag og konklusjon

Siden tidlig på 1980-tallet er kalking av forsurede vann og vassdrag med skader på fiskebestander blitt mer og mer vanlig. Dette øker pH i vannet og fører til at aluminium kommer i en utfellingsfase. En rekke forhold, i tillegg til pH, påvirker denne prosessen, særlig temperaturen. Polymerdannelse er en relativt rask prosess, mens utfellingen av aluminium til en stabil krystallinsk form er en langsom prosess. Hvis vannet forsures igjen, vil disse prosessene kunne reverseres, og det vil si at utfelt/sedimentert aluminium kan frigjøres.

Det er reist spørsmål om den videre skjebne til det utfelte aluminiumet i kalkede vann og vassdrag hvis kalking opphører i kortere eller lengere tid. En betydelig opplagring av aluminium, spesielt på innsjøbunnen etter årelang kalking, kan representere en kilde av tilgjengelig aluminium. Utfelt aluminium adsorbert på elvesedimenter kan være en annen kilde. Aluminium på kalkede myrflater kan også være kilde til utlekking. Ved gjenforsuring, f.eks. som følge av at kalkingen opphører eller ved driftstans for en kalkdoserer, kan aluminium etterhvert mobiliseres når pH avtar.

De sentrale spørsmål er:

- under hvilke forhold skjer det utlekking av aluminium i et tidligere kalket system ?
- skjer utlekkingen så raskt at den kan ha biologisk betydning ?
- har utlekking fra disse "nye" kildene betydning i forhold til aluminiumtilførselen fra resten av nedbørfeltet, dvs. kan dette representere et ekstra miljøproblem ?

I denne rapporten har vi satt sammen både teoretiske betraktninger, eksperimentelle tilnærminger og erfaringer fra diverse forsøks- og overvåkingsprosjekter. Mesteparten av materialet er tidligere publisert i DN's notatserie, men det har vært et ønske om å samle stoffet i en egen rapport.

De resultatene som er framkommet gjennom dette arbeidet gir grunnlag for følgende konklusjoner:

"Utfelt/sedimentert" aluminium som følge av kalking vil ikke representere et ekstra miljøproblem hvis kalking opphører.

Hvis kalking opphører vil de negative konsekvensene for fisk og andre vannlevende organismer ikke bli større enn de var før kalking ble igangsatt.

Det anbefales å ikke gå videre med mer eksperimentell tilnærming fordi problematikken anses tilstrekkelig belyst.

1. Innledning

Aluminium tilføres vann og vassdrag fra nedbørfeltet ved forsurening. Dette skaper problemer for fisk og andre organismer i vann, se f.eks. oversikten som er gitt av Kroglund *et al.* (1994). Uorganisk aluminium gjør vannet giftig for fisk og kan påføre stress selv i små konsentrasjoner (20-50 µg/L), se f.eks. Henriksen *et al.* (1984), Rosseland *et al.* (1992) og Kroglund *et al.* (1993). De negative effektene av aluminium i surt vann forsterkes om vannet inneholder lite humusstoffer, pga lavere kompleksbinding, og lite oppløste salter (Wood og McDonald 1987; Brown og Sadler 1989; Rosseland *et al.* 1990).

Siden tidlig på 1980-tallet er kalking av forsurede vann og vassdrag med skader på fiskebestander blitt mer og mer vanlig. Kalking øker pH i vannet og fører til at aluminium kommer i en utfellingsfase. Det er ikke alltid lett å registrere at felling av aluminium i kalket vann virkelig finner sted med vanlige innsjøundersøkelser, fordi tilførselen fra nedbørfeltet maskerer sedimentasjonen. Al-konsentrasjonen vil derfor kunne være uforandret, iallfall i deler av året, slik som i Vegår og Pollen (Store Hovvatn) etter kalking (Hindar 1993a,b), men Hindar og Rosseland (1991) påviste en netto Al-sedimentasjon i Store Hovvatn på 500 kg etter en ekstremt tørr periode med minimal tilrenning. Dette skjedde i løpet av en måned etter kalking i 1989. Også kalking i terreng er gjennomført enkelte steder (Hindar og Rosseland 1991; Hindar *et al.* 1994a; Henriksen og Brodin 1994). Formålet med en slik kalkingsstrategi er bl.a å holde aluminium tilbake i nedbørfeltet.

En rekke forhold, i tillegg til pH, påvirker polymerdannelse og utfelling av aluminium, særlig temperaturen (Lydersen *et al.* 1990). Polymerdannelse er en relativt rask prosess, mens utfellingen av aluminium til en stabil krystallinsk form er en langsom prosess (Hem og Roberson 1990; Lydersen *et al.* 1990, 1991). Hvis vannet forsures igjen, vil disse prosessene kunne reverseres, og det vil si at utfelt/sedimentert aluminium kan frigjøres.

Det er reist spørsmål om den videre skjebne til det utfelte aluminiumet i vann og vassdrag. En betydelig opplagring av aluminium, spesielt på innsjøbunnen etter årelang kalking, kan representere en kilde av tilgjengelig aluminium. Utfelt aluminium adsorbert på elvedeponier kan være en annen kilde. Aluminium på kalkede myrflater kan også være kilde til utlekking. Ved gjenforsuring, f.eks. som følge av at kalkingen opphører eller ved driftstans for en kalkdoserer, kan aluminium etterhvert mobiliseres når pH avtar.

De sentrale spørsmål er:

- under hvilke forhold skjer det utlekking av aluminium i et tidligere kalket system ?
- skjer utlekkingen så raskt at den kan ha biologisk betydning ?
- har utlekking fra disse "nye" kildene betydning i forhold til aluminiumtilførselen fra resten av nedbørfeltet, dvs. kan dette representere et ekstra miljøproblem ?

I utgangspunktet kan en tenke seg at et forsuret nedbørfelt vil bidra med så mye aluminium at en evt. utlekking fra slike "nye" kilder vil bli maskert. Utlekkingen vil sannsynligvis heller ikke være momentant, men skjer trolig over relativt lang tid fordi det også vil være tilført kalk til de samme områdene. Kalk sedimenterer til bunnen ved innsjøkalking, en varierende andel blir ført uoppløst nedover i vassdrag ved dosering og vil legge seg på elvebunnen. På kalkede myroverflater vil det være en spesielt høy konsentrasjon av kalk fordi kalkdosene er høye. Kalk i fast eller løst form vil derfor representere et buffersystem som kan tenkes å konkurrere med aluminium, som også er en buffer mot forsurening i denne sammenheng. Det er imidlertid behov for en dokumentasjon på i hvilken grad Al-mobilisering kan skje, har skjedd og i

tilfellet under hvilke betingelser dette kan representere et ekstra problem.

I denne rapporten har vi satt sammen både teoretiske betraktninger, eksperimentelle tilnærminger og erfaringer fra diverse forsøks- og overvåkingsprosjekter. Mesteparten av materialet er tidligere publisert i DN's notatserie (Hindar 1993c; Lydersen 1993, 1994), men det har vært et ønske om å samle stoffet i en egen rapport.

2. Aluminium i surt og kalket vann

I denne delen går vi gjennom en del teoretisk mineralogi og aluminiumskjemi. Vi forsøker å sannsynliggjøre hvilke aluminiumsformer som dannes ved kalking og hvilke hovedprosesser som er aktive. Dette blir belyst med referanse til flere gjennomførte kalkingsprosjekter.

2.1. Innledning

Aluminium er det vanligste metallet i jordskorpen og finnes hovedsakelig i leirmineraler. På denne bundne formen er aluminium harmløst. Det er når jorda forsures at aluminium kan løses og representere et problem. Mobilisering og transport av aluminium fra jord/løsmasser til overflatevann er en prosess som lenge har vært kjent. Mange arbeider har påvist hvordan denne mobiliseringen øker når jord og vann forsures. Hvilken betydning elvebunn/innsjøbunn og vannvegetasjon har for aluminiumkjemien i overflatevann er dårlig kartlagt, selv om det er gjort en del forsuringseksperimenter av bekker (se eksempelvis Hall *et al.* 1980; Ormerod *et al.* 1987; Henriksen *et al.* 1988; Ferrier *et al.* 1992), hvor bekkesedimentets og vannvegetasjonens bufferevne mot forsuring, gjennom mobilisering av basekationer og aluminium, er undersøkt. Disse eksperimentene er derimot ikke særlig relevante når en skal vurdere hvilke kjemiske og biologiske konsekvenser det vil medføre om kalking av et surt aluminiumsrikt vassdrag opphører. Det viktigste ankepunktet er at syretilsetningen har vært ekstrem, slik at pH etter forsuring ofte har ligget på pH = 4 eller lavere, mens pH før forsuring har ligget mellom pH 5 og pH 7. Bekkene er ikke kalket. I tillegg er eksperimentene (av praktiske årsaker) utført ved svært lav vannføring. Under lav vannføring er sedimentareal/vannvolum-forholdet høyt, og pH i bekken er normalt på sitt høyeste. En eksperimentell forsuring under slike forhold vil derfor overestimere sedimentets/vegetasjonens faktiske betydning for bekkekjemien. Normalt opptrer den laveste pH og høyeste aluminiumskonsentrasjon i forbindelse med kraftige nedbør/smelte-episoder og da er bekkesedimentet påvirkning langt mindre. Fordi det foreløpig ikke finnes arbeider som viser hvilke vannkjemiske endringer som vil komme som følge av at kalking opphører i et vassdrag (temporært eller permanent), vil mye av argumentasjonen her bygge på teoretiske betraktninger og kunnskap om aluminium generelt.

2.2. Naturlige aluminiumskilder

Naturlige Al-kilder kan i hovedsak deles i primære, sekundære og tertiære kilder.

2.2.1 Primære Al-kilder

Med primære kilder menes "moderminerale" hvor Al inngår i selve mineralet. Al-silikat-mineraler er de mest vanlige, og blandt disse er feltspat (Na-Ca plagioklaser, Ca-Na plagioklaser, K-feltspat) dominerende i jordskorpen.

Hvor raskt og lett disse forvitres er svært forskjellig. Bland feltspatene forvitrer plagioklaser gjennomgående raskere enn eksempelvis K-feldspat, og Ca-plagioklas raskere enn Na-plagioklas. Under forvitningsprosessen vil basekationer (Na, K, Mg, Ca) lett løses ut, slik at forvitningsproduktene gradvis vil få en reduksjon av disse komponentene. Noe silisium vil også løses, mens mengden aluminium og vann i forvitningsproduktene relativt sett vil øke.

2.2.2. Sekundære Al-kilder

Sekundære Al-kilder representerer alle forvitningsprodukter som inngår i en forvitnings-prosessen som starter med de primære Al-kildene og avsluttes med at mineralene oppløses i sine enkelte ioniske bestanddeler. Kaolinitt, illitt og smektitt er typiske sekundære Al-kilder.

Hvilke sekundære Al-kilder som dannes og hvor raskt de forvitres er bl.a. avhengig av temperatur, pH, humus-konsentrasjon, samt i hvilken grad de oppløste ionene kan transporteres ut av systemet. Dette gjør at forholdet mellom nedbør og evapotranspirasjon og bergartenes/løsmassenes permeabilitet også er svært avgjørende for hvilke sekundære Al-kilder som vil kunne dannes.

2.2.3. Tertiære Al-kilder

Forvitring av primære og sekundære Al-kilder fører til dannelse av enkle, lavmolekylære Al-forbindelser. De tertiære Al-kildene blir dannet ved at disse Al-forbindelsene felles ut eller på annen måte holdes tilbake i nedbørfeltet. Dette skyldes i hovedsak ionebytting og utfelling:

Ionebytting

Aluminium kan, under visse forutsetninger, bytte ut andre kationer som sitter på negative uorganiske og organiske overflater. Hvor sterk denne bindingen av aluminium er, avhenger bl.a. av pH, temperatur, ladningstetthet/ladningsfordeling, samt hvilke funksjonelle grupper som inngår. I kalket vann (pH 6-7) er aluminium på en form som reduserer ionebytteevnen.

Utfelling.

Lavmolekylært, uorganisk Al felles ut som følge av en kompleks bindingsreaksjon med løste uorganiske og organiske ligander. En slik utfelling er svært ustrukturert, og blir ofte beskrevet som en amorf fase. Primære og sekundære Al-kilder har en langt mer ordnet struktur og blir derfor ofte beskrevet som krystallinske. Hvilken løselighets-stabilitet en amorf felling får er avhengig av pH, temperatur, type ligand, samt modningstid. Med modningstid menes at over tid vil amorfe strukturer kunne omdannes til mer ordnede strukturer (mer krystallinske), en prosess som er svært avhengig av omgivelsestemperaturen.

Når det gjelder sedimentert aluminium som potensielt miljøproblem i elver og vann er det kjemien til de tertiære Al-kilder som må vurderes.

2.3. Løselighet, utfelling og ionebytting av aluminium

2.3.1. Løselighet

Aluminium finnes i store mengder i mange bergarter og mineraler. I ett gram K-feltspat (primær-mineral), kaolinit (sekundær-mineral) og gipsitt (tertiær-mineral) finnes h.h.v. 100 mg Al, 210 mg Al og 350 mg Al.

Aluminium utgjør 21 vektprosent i kaolinit ($H_4Si_2Al_2O_9$), d.v.s at i ett gram kaolinit finnes 210 mg Al. Kun Al i enkelte overflateposisjoner kan potensielt løses (monolagmodell). Et Al-atom dekker 31.5 \AA^2 ($\text{\AA} = \text{\AA}ngstr\ddot{o}m = 10^{-10} \text{ m}$) og ett gram kaolinit har en overflate p\aa ca 20 m^2 . Hvis vi ser p\aa den totale overflate viser f\o}lgende beregning at 2.8 mg Al (1.3 prosent av total Al) kan tenkes l\o}st fra ett gram kaolinit:

$$\begin{aligned} (20 \text{ m}^2 * 10^{20} \text{ \AA}^2/\text{m}^2) / (31.5 \text{ \AA}^2/\text{Al-atom}) &= 6.34 * 10^{19} \text{ Al-atomer} \\ 6.34 * 10^{19} \text{ Al-atomer} / 6.022 * 10^{23} \text{ atomer/mol} &= 1.05 * 10^{-4} \text{ mol Al} \\ 1.05 * 10^{-4} \text{ mol} * 26.98 \text{ g Al/mol} * 1000 \text{ mg/g} &= 2.8 \text{ mg Al/gram kaolinit} \end{aligned}$$

Men bare Al i kantflateposisjonene kan reelt sett løses og dette utgj\o}r kun 10-20 % av Al i overflateposisjoner, dvs. kun 0.3 til 0.6 mg Al fra ett gram kaolinit.

Samme betraktninger kan gj\o}res for gipsitt [$Al_2O_3 * 3H_2O$ eller $Al(OH)_3$], men i gipsitt er ikke silisium tilstede slik at aluminiumskonsentrasjonen p\aa overflater og kantflater er tiln\ae}rmet fordoblet, d.v.s. at mellom 0.6 og 1.2 mg Al potensielt kan løses fra ett gram gipsitt ($Al(OH)_3$).

Hva som potensielt kan løses er heller ikke s\aa interessant fordi det kommer termodynamiske begrensninger som avgj\o}r i hvilken grad dette lar seg løse. De viktigste faktorer er:

- L\o}selighetsproduktet til den faste Al-fasen (krystallinsk , amorf)
- pH i l\o}sning
- Omgivelsestemperatur
- Tilstedv\ae}relsen av andre ligander (F^- , H_4SiO_4 , organiske anioner, ect.)

L\o}seligheten til ulike aluminiumhydroksider er sv\ae}rt avhengig av hvor krystallinsk stoffet er (jmf. $\log * K_s^{25^\circ C}$), samt hvilken pH og temperatur som foreligger. Hvis kalking opph\o}rer i et vassdrag, vil pH g\aa tilbake til det niv\aaet som var i elva f\o}r kalking, dvs. pH 4.5-5.5. Tabell 1 viser den store forskjellen mellom l\o}seligheten til aluminium ved pH 4.0 og det mer "naturlig sure niv\aaet". \AA{} surgj\o}re til pH 4.0 ved fors\o}k, slik som i denne rapporten, er dermed ikke relevant for hva som faktisk løses i elva, men kan ha verdi for \aa{} se hvilke buffersystemer som f\o}rst gj\o}r seg gjeldende i surt vann.

Ved kalking av et vassdrag vil f\o}rst og fremst amorf aluminiumsstrukturer med sv\ae}rt h\o}ye likevektkonsentrasjoner (tabell 1) dannes. L\o}selighetskinetikken er treg (Lydersen *et al.* 1991), men aluminium fra en fast amorf fase vil kunne bidra vesentlig til Al-konsentrasjonen og gi h\o}ye konsentrasjoner, selv om likevekt ikke er til stede. Ogs\aa{} andre ligander enn hydroksid kan inng\aa{} i dannelsen av den faste fasen og det kan endre l\o}seligheten.

Tabell 1. Løseligheten til tre ulike aluminiumhydroksider (forskjellige løselighetskonstanter) i likevekt med en fast fase, ved pH 4.7 og 4.0, og ved 20° og 5°C.

Al(OH) ₃ (s)	log*K _s ^{25°C}	pH	Temperatur °C	Aluminium µg Al/L
Gibsitt I	7.97	4.7	20	56
Gibsitt I	7.97	4.7	5	360
Gibsitt I	7.97	4.0	20	5.200
Gibsitt I	7.97	4.0	5	41.000
Gibsitt II	9.35	4.7	20	1.300
Gibsitt II	9.35	4.7	5	8.600
Gibsitt II	9.35	4.0	20	130.000
Gibsitt II	9.35	4.0	5	980.000
Amorf	10.40	4.7	20	15.000
Amorf	10.40	4.7	5	96.000
Amorf	10.40	4.0	20	1.400.000
Amorf	10.40	4.0	5	10.900.000

2.3.2. Utfelling

Ved direkte kalking av surt aluminiumsrikt vann, vil lettløslige amorfe faser dannes fra de enkle ioniske aluminiumsformene som var tilstede i vassdraget før kalking. Det som da er interessant er i hvilken grad disse felles ut (sedimenterer) eller transporteres som kolloider og små partikler til havet. Lydersen *et al.* (1990) påviste at amorfe aluminiumsformer dannes når base blir tilsatt et surt aluminiumsrikt vann, og at de amorfe strukturene primært var til stede på kolloidale former og forble i løsningsform som amorfe kolloider over lang tid (måned). Med bakgrunn i dette og andre arbeider (se Hem og Roberson 1967) er det god grunn til å anta at aluminiumskolloider og -komplekser som dannes i forbindelse med kalking i liten grad vil sedimentere/felle ut i en elv eller bekk. Dette er også påvist i den fullkalkede elva Audna i Vest-Agder. Totalkonsentrasjonen av aluminium i Audna avvek ikke vesentlig fra den totale konsentrasjonen av aluminium i en ukalket sidebekk. Det avgjørende for fisken er imidlertid hvilke former som aluminium finnes seg på (Rosseland *et al.* 1992).

Forsøk i renner, som inneholdt grove kalkprodukter spredt på naturlig bekkegrus og som ble tilført surt, aluminiumsholdig vann, viste at betydelig utfelling av aluminium, jern og humus skjer direkte på kalkoverflatene (Kroglund og Hindar 1989). Slike utfellinger observeres også i skjellsandbrønner og kan inaktivere kalkoverflatene, se også Hindar (1988). Disse utfellingene påvirker ikke rennevannets eller bekkevannets konsentrasjon av aluminium.

Noe mer sedimentasjon vil en selvsagt kunne forvente ved kalking av innløpsbekker til innsjøer eller ved kalking av selve innsjøen, hvor innsjøen vil virke som en sedimentasjonsfelle. Ved kalking av Store Hovvatn i 1991 kunne netto sedimentasjon i en periode med svært liten tilrenning og gunstige utfellingsforhold beregnes. Hele 500 kg Al ble sedimentert (Hindar og Rosseland 1991). Store Hovvatn er kalket en rekke ganger, første gang i 1981. Tilsvarende sedimentasjon finner trolig sted så lenge det kalkes, men det kan være vanskelig å påvise det

fordi tilførslene fra nedbørfeltet ofte maskerer tapet til sedimentet. I innsjøer med lang oppholdstid er det påvist at Al-konsentrasjonen reduseres etter pH-økning. Dette er funnet for innsjøer i Rorevassdraget i Aust-Agder (Kroglund og Kaste 1995). I innsjøen Vegår i Aust-Agder er aluminiumskonsentrasjonen gått ned til et noe lavere nivå etter kalking, men i enkelte bassenger øker konsentrasjonen igjen pga stor tilførsel vår og høst (Hindar 1993a). Selv om pH er blitt betydelig redusert etter enkelte kalkinger, er det imidlertid ikke registrert at Al-konsentrasjonen har økt pga store tilførsler fra innsjøbunnens Al-reservoir.

Utfellinger av amorfe faser skjer også i nedslagfeltets løsmasser, men i langt større omfang. Derfor er nedbørfeltet langt viktigere for aluminiumskjemien i vassdraget enn eventuelle fellinger direkte i vassdraget.

2.3.3 Ionebytteprosesser

Mengden negative ladninger på sedimentoverflatene vil øke som en følge av deprotonering når pH øker. Mindre mengder H^+ -ioner og større mengder av andre kationer kan inngå i ionbytteprosesser på faste overflater (fysiske og biologiske) i vannet. Økt mengde negative seter på overflaten vil ofte medføre økt stabilitet for kompleksene under den forutsetningen at kationets ladningskvalitet ikke svekkes som følge av pH-økningen.

Ved kalking øker konsentrasjonen av basekationer, primært kalsium og magnesium. Deres ladningskvalitet vil ikke endres i det aktuelle pH-området ($pH \approx 4.5-7.5$), hvilket betyr at disse basekationene i stor grad vil inngå i ionbytteprosesser. Dette vil kunne få stor betydning for vannkvaliteten den første tiden etter at en eventuell kalking opphører.

Aluminiumkompleksene som dannes etter kalking er i stor grad kolloidale komplekser (molekylvektøkning) med mindre kationisk karakter (mindre positiv netto-ladning) enn før kalking. Dette betyr at aluminiums kvalitative kompleksbindingsegenskaper til negative seter er redusert som følge av kalkingen (pH-økning). Dette vil bety at aluminium i mindre grad vil inngå i ionbytteprosesser etter kalking enn før kalking.

3. Forsøk med syretilsetting til elvegrus

I denne delen gjennomgås et laboratorieforsøk med tilsetting av syre til elvegrus fra to kalkede vassdrag. Vi diskuterer de buffersystemer som gjør seg gjeldende når elvegrusen blir utsatt for syrepåvirkningen.

3.1. Innledning

Ved vassdragskalking og pH-økning vil aluminium komme i en utfellingsfase ved at det dannes kolloider og elvebunnen (både grus, stein og vegetasjon) kan trolig danne substrat for utfellingen. Ved pH-økning reduseres imidlertid ionebytteevnen til aluminium. Aluminium fra elvebunnen kan eventuelt bli mobilisert igjen hvis kalkingen av elvevannet stopper opp i

korte perioder eller over lengere tid. For å undersøke hvilke buffersystemer som er operative ved en slik forsuringsutvikling i et tidligere kalket system, ble elvegrus i to kalkede vassdrag samlet inn og tilført surt vann på laboratoriet.

Materialet er tidligere rapportert i DN's årsrapport fra kalkingsvirksomheten for 1992 (Hindar 1993c). NIVA har også utført *in situ* forsøk med surgjøring av naturlige bekkesedimenter for å studere de naturlige bufferegenskaper til slike sedimenter (Henriksen *et al.* 1988). Også i utlandet er det arbeidet med tilsvarende problemstillinger (Hall *et al.* 1980; Ferrier *et al.* 1992).

3.2. Materiale og metoder

Elvegrus (diameter omkring 4 cm) fra de kalkede elvene Vikedalselva i Rogaland og Audna i Vest-Agder ble samlet inn fra områder i elvene der dette materialet var hovedsubstratet. Grus fra områder med god vannbevegelse ble lagt i separate plastkopper (volum: 0.2 L) og tatt med til laboratoriet. Alle vassdragsavsnitt nedstrøms kalkdosering er representert. Stasjonsplassering er gitt i tabell 2. Områder der grusen var dekket av begroing eller moser ble unngått. Tre småsteiner ble plassert i hver kopp og det ble tatt ut tre parallelle prøver (ialt 9 steiner) fra hver stasjon. Det ble tilsatt destillert vann slik at steinene ble dekket. På den måten ble overflatestrukturen bevart mest mulig intakt under transport og lagring. Alle prøvene ble oppbevart kjølig.

Steinene fra Vikedalselva var avrundet, veide 72-115 gram og hadde midlere vekt på 93 gram. Total mineraloverflate i hver kopp var omkring 150 cm². Steinene fra Audna ble ikke målt, men ble tatt ut etter de samme kriterier og var i samme størrelsesområde.

På laboratoriet ble vannet helt forsiktig ut og koppene rensert for løst materiale. Prøvene ble deretter vasket forsiktig med dest.vann i to omganger til. Restvannet ble helt forsiktig ut og det ble tilsatt 100 ml destillert vann som var pH-justert til 4.0 med HCl. Prøvene stod ved romtemperatur i 24 timer før vannprøver ble tatt ut. Restvannet ble helt ut og nytt pH-justert vann ble tilsatt. pH-justert vann ble tilsatt ialt 5 ganger, men intervallene varierte. Forsøkene ble avsluttet etter 6 dager (Audna) og 11 dager (Vikedalselva).

Alle prøvene ble analysert på pH, kalsium og reaktivt aluminium etter standard metoder.

Tabell 2. Stasjonsplassering for elvegrusuttak. Forkortelsene refererer til figur 1-2 og tabell 3 og 4.

Vikedal		
Stasjon	Lokalitet	Forkortet
1	Oppstrøms Låkafossen (ukalket ref.)	LÅ-opp
2	300 m nedstrøms Låkafossen, yttersving	LÅ-ned
4	Ved Leifsen, 700 m nedstrøms Låkafossen	LEIFSEN
5	Gangbru, Neset	NESET
6	Mo	MO
7	Oppstrøms Opsalfossen	OPSAL

Audna		
Stasjon	Lokalitet	Forkortet
1	Oppstrøms Stedjan (ukalket ref.)	STE-opp
3	Ytre Øydnavatn, utløp	Y.ØYD-ut
4	Tryland, oppstrøms	TRY-opp
5	Tryland, nedstrøms	TRY-ned
6	Vigmostad	VIG
7	Mjøhusfossen	MEL

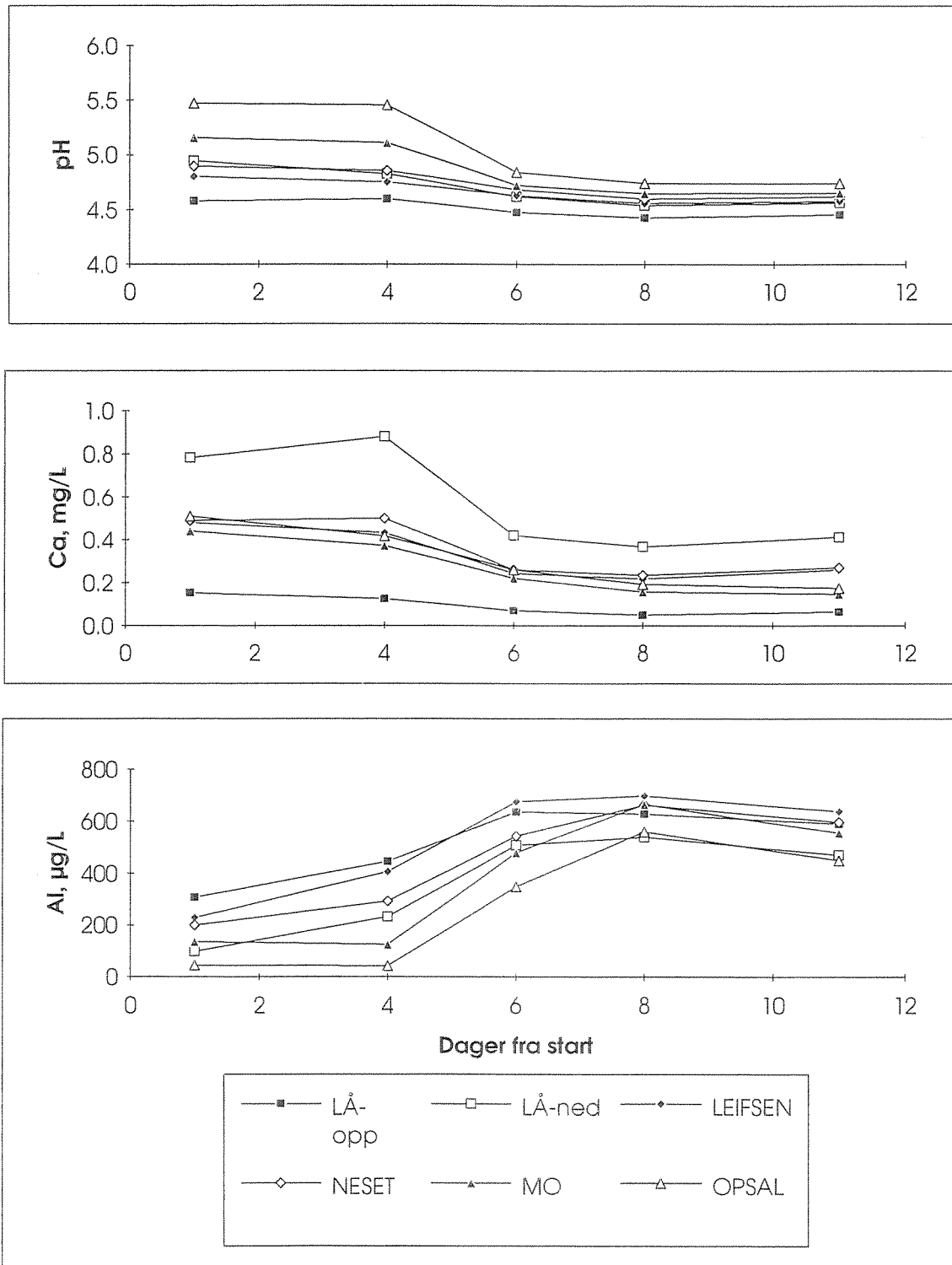
3.3. Resultater og diskusjon

Det var betydelige og systematiske forskjeller både over tid og mellom stasjoner med hensyn til vannkjemisk reaksjon etter syretilsetting (figur 1-2 og tabell 3-4). Alle forsøk viste at mineraloverflatene løste ut Al og Ca og dette ga en markert pH-økning. Begge elementer inngår derfor i bufferreaksjoner. Forsøkene med syretilsetting til steiner fra referansestasjoner ga minst endring i vannkvalitet, men også her var det tydelige effekter.

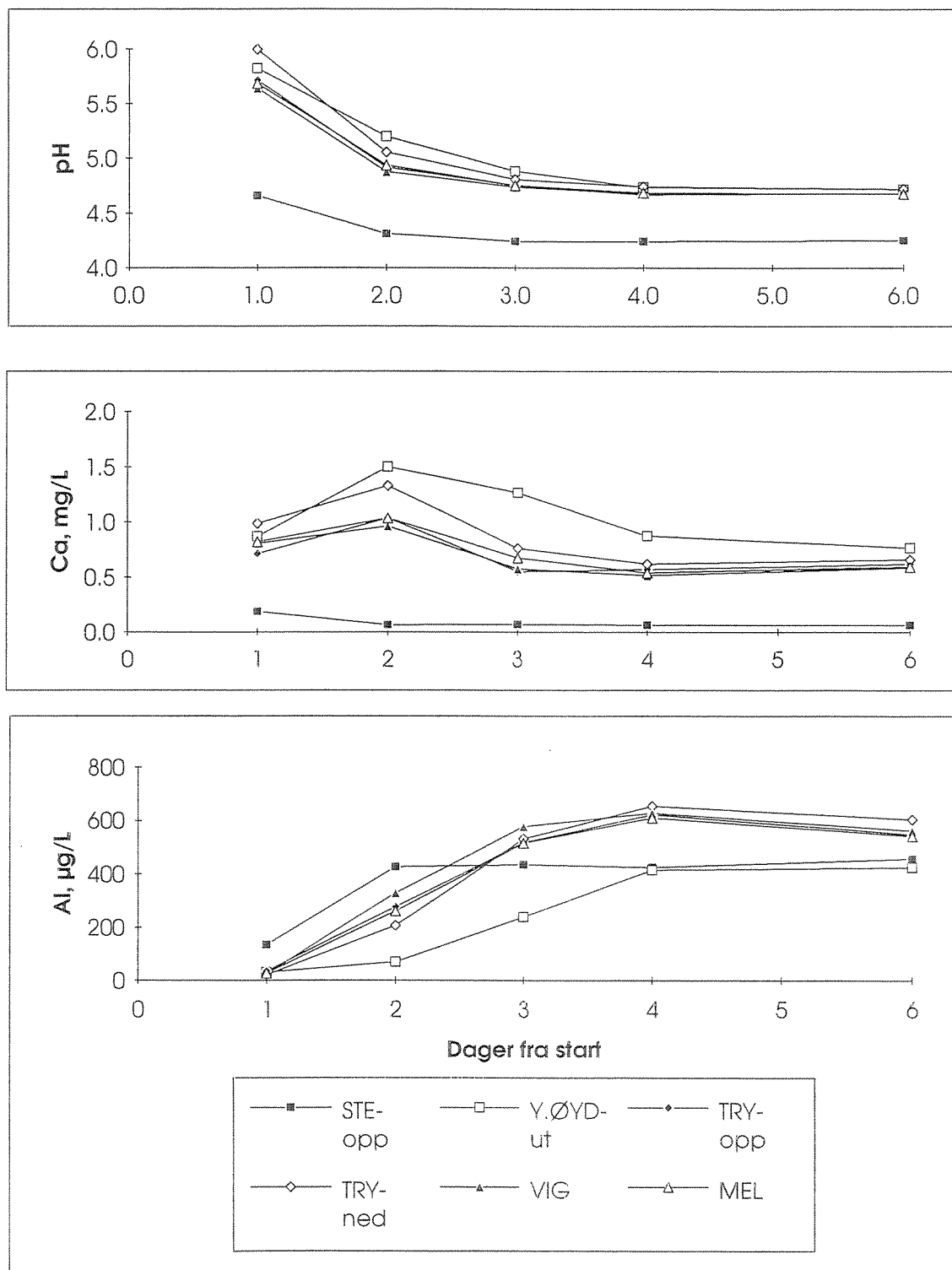
I Vikedalselva var det steiner fra de to nederste stasjonene i vassdraget som ga størst pH-økning, helt opp mot pH 5.5 ett døgn etter tilsetting av syre. Ca-konsentrasjonen ble 0.4-0.5 mg/L. På disse to stasjonene holdt konsentrasjonen av aluminium seg lav (under 50 µg/L for prøvene fra Opsalfossen) helt fram til tredje syretilsetting. På samme tidspunkt ble konsentrasjonen av kalsium betydelig redusert og pH avtok mot et stabilt nivå. Først etter fjerde syretilsetting var Al-konsentrasjonen på et maksimalt nivå.

Økningen i Ca var som forventet størst på stasjonen umiddelbart nedstrøms kalkdoserer. Al-konsentrasjonen var 100 µg/L etter første tilsetting og økte til 500 µg/L etter tredje tilsetting. Syretilsetting til steiner fra stasjonen oppstrøms kalkdoserer ga en markert, men liten økning i Ca. Også her tok det noe tid før Al-konsentrasjonen kom opp i et maksimalnivå på ca. 630 µg/L Al. pH økte til omkring 4.5 etter alle tilsettingene.

Forsøksserien fra Audna ga det samme forløpet som for Vikedalselva. Endringene i pH og Ca på referansestasjonen (STE-opp) var markert, men langt mindre enn på stasjoner i kalket område. Al-konsentrasjonen økte raskest til et maksimalnivå i prøvene fra referansestasjonen. Om en ser bort fra Al- og Ca- verdiene fra utløpspartiet i Ytre Øydnavatn, viser resultatene fra kalket område i Audna en påfallende ensartet utvikling etter syretilsetting.



Figur 1. Middelerverdier for pH, kalsium og reaktivt aluminium av tre parallelle forsøk med elvegrusprøver fra Vikedalselva. Prøvene ble tilsatt porsjoner av 100 ml syre (pH 4.0) og eksponert i 2-3 dager. Total tid for forsøket er angitt.



Figur 2. Middelerverdier for pH, kalsium og reaktivt aluminium av tre parallelle forsøk med elvegrusprøver fra Audna. Prøvene ble tilsatt porsjoner av 100 ml syre (pH 4.0) og eksponert i 1-2 dager. Total tid for forsøket er angitt.

Tabell 3. Middelerverdier og standardavvik for tre parallelle forsøk fra sju elvestasjoner (se tabell 2) i Vikedalselva. Alle konsentrasjoner er resultatet av tilsetning av 100 ml syre (pH 4.0) til omlag 150 cm² mineraloverflate og eksponering i 2-3 dager. Dager angir total tid etter forsøksstart.

Vikedal, oktober 1987								
LOK. STASJ. nr.	DAGER	pH	Middelerverdier			pH	St.dev.	
			Ca mg/L	RAI µg/L	Ca mg/L		RAI µg/L	
1	LÅ-opp	1	4.58	0.15	306	0.07	0.05	40
1	LÅ-opp	4	4.60	0.12	445	0.03	0.04	33
1	LÅ-opp	6	4.47	0.07	635	0.02	0.04	9
1	LÅ-opp	8	4.42	0.05	627	0.03	0.03	30
1	LÅ-opp	11	4.46	0.06	590	0.04	0.05	13
2	LÅ-ned	1	4.94	0.78	97	0.10	0.15	44
2	LÅ-ned	4	4.83	0.88	232	0.09	0.35	92
2	LÅ-ned	6	4.62	0.42	508	0.04	0.14	78
2	LÅ-ned	8	4.54	0.37	538	0.04	0.12	62
2	LÅ-ned	11	4.56	0.41	470	0.05	0.13	69
4	Leifsen	1	4.80	0.48	227	0.10	0.13	79
4	Leifsen	4	4.75	0.43	406	0.08	0.15	105
4	Leifsen	6	4.63	0.24	675	0.05	0.08	61
4	Leifsen	8	4.56	0.22	697	0.04	0.07	55
4	Leifsen	11	4.58	0.26	637	0.05	0.08	56
5	Neset	1	4.89	0.49	200	0.02	0.08	19
5	Neset	4	4.85	0.50	291	0.05	0.07	102
5	Neset	6	4.68	0.26	541	0.02	0.06	102
5	Neset	8	4.60	0.23	662	0.03	0.07	83
5	Neset	11	4.62	0.27	596	0.02	0.09	97
6	Mo	1	5.16	0.44	135	0.26	0.05	63
6	Mo	4	5.11	0.37	124	0.21	0.06	99
6	Mo	6	4.72	0.22	477	0.06	0.05	89
6	Mo	8	4.65	0.16	663	0.03	0.03	38
6	Mo	11	4.65	0.15	554	0.03	0.01	55
7	Opsal	1	5.47	0.51	43	0.03	0.03	18
7	Opsal	4	5.46	0.42	42	0.26	0.11	30
7	Opsal	6	4.84	0.26	348	0.21	0.04	117
7	Opsal	8	4.74	0.19	557	0.06	0.04	108
7	Opsal	11	4.74	0.17	448	0.05	0.02	62

Tabell 4. Middelerverdier og standardavvik for tre parallelle forsøk fra sju elvestasjoner (se tabell 2) i Audna. Alle konsentrasjoner er resultatet av tilsetning av 100 ml syre (pH 4.0) til omlag 150 cm² mineraloverflate og eksponering i 1 eller 2 dager. Dager angir total tid etter forsøksstart.

Audna, november 1987								
LOK. nr.	STASJ.	DAGER	Middelerverdier			pH	St.dev.	
			pH	Ca mg/L	RAI µg/L		Ca mg/L	RAI µg/L
1	STE-opp	1	4.66	0.19	133	0.03	0.02	2
1	STE-opp	2	4.31	0.07	427	0.03	0.06	19
1	STE-opp	3	4.24	0.07	433	0.03	0.01	25
1	STE-opp	4	4.24	0.07	423	0.03	0.01	26
1	STE-opp	6	4.25	0.07	457	0.03	0.01	8
3	Y.Øyd-ut	1	5.82	0.87	31	0.01	0.03	7
3	Y.Øyd-ut	2	5.20	1.50	69	0.03	0.04	9
3	Y.Øyd-ut	3	4.88	1.27	237	0.06	0.14	61
3	Y.Øyd-ut	4	4.74	0.87	413	0.04	0.17	65
3	Y.Øyd-ut	6	4.72	0.76	425	0.03	0.13	50
4	TRY-opp	1	5.68	0.71	34	0.16	0.02	9
4	TRY-opp	2	4.94	1.04	275	0.12	0.16	100
4	TRY-opp	3	4.75	0.55	517	0.06	0.03	98
4	TRY-opp	4	4.69	0.57	622	0.05	0.12	67
4	TRY-opp	6	4.68	0.62	547	0.05	0.14	67
5	TRY-ned	1	6.00	0.98	20	0.18	0.09	2
5	TRY-ned	2	5.05	1.33	206	0.13	0.28	99
5	TRY-ned	3	4.81	0.76	530	0.04	0.15	70
5	TRY-ned	4	4.74	0.62	653	0.03	0.11	46
5	TRY-ned	6	4.72	0.66	603	0.04	0.12	55
6	VIG	1	5.64	0.80	25	0.03	0.02	1
6	VIG	2	4.88	0.96	329	0.09	0.19	115
6	VIG	3	4.74	0.57	577	0.05	0.28	134
6	VIG	4	4.68	0.52	628	0.04	0.26	114
6	VIG	6	4.68	0.58	562	0.05	0.27	126
7	MEL	1	5.71	0.82	27	0.08	0.07	1
7	MEL	2	4.92	1.04	260	0.13	0.23	129
7	MEL	3	4.75	0.67	515	0.08	0.28	155
7	MEL	4	4.67	0.54	608	0.06	0.24	146
7	MEL	6	4.68	0.59	542	0.08	0.29	162

Forsøkene fra kalket område i Audna ga helt entydig økning i Ca etter syretilsetning. Al-konsentrasjonen var omkring 30 µg/L etter første tilsetning og deretter jevnt økende. Først etter fjerde syretilsetning nådde Al sitt maksimalnivå, slik som i Vikedalselva. pH økte fra 4.0 til mellom 5.5 og 6.0 etter første syretilsetning, dvs. markert høyere enn i Vikedalselva. Etter andre tilsetning var økningen mindre og etter fjerde tilsetning var et stabilt nivå på omkring 4.7 nådd.

Resultatene viser at upåvirket elvesubstrat i Vikedalselva og Audna vil avgi Al-forbindelser og Ca. Dette gir en buffervirkning mot surt vann og pH øker. Kalking av vassdragene øker

denne bufferkapasiteten betydelig. 150 cm² mineraloverflate fra elvesubstratet i Audna økte pH fra 4.0 til 5.5-6.0 i 100 ml vann etter den første syretilsetningen. På bakgrunn av pH-økningen og frigjøringen av Ca, har vi beregnet at 50 % av pH-økningen sannsynligvis skyldtes ionebytting mellom H⁺ og Ca. Også andre stoffer må derfor ha vært aktive i denne første fasen, men frigjøringen av aluminium kan ikke forklare den resterende buffervirkningen. Etter de neste tilsetningene ser det ut til at det kun er Al og Ca som står for bufferreaksjonen med H⁺, men den viktigste reaksjonen er mellom H⁺ og Ca. Først når Ca ikke lenger bidrar i samme grad som ved de to første tilsetningene øker reaksjonen med Al mot maksimalnivået.

Reaksjonen mellom syre og mineraloverflater viser at det trolig kan være tre faser i bufferreaksjonen ved kontinuerlig surgjøring av kalket elvesubstrat. Først bufres vannet med Ca og sannsynligvis andre basekationer. Forvitningsprosesser er trolig aktive i tillegg til ionebytting med lett tilgjengelig Ca på overflatene. I neste fase er det først og fremst Ca som bidrar til buffervirkningen. I siste fase kan Al være like viktig som Ca og ble i dette forsøket utløst i betydelige mengder, men her er det viktig å legge til at den lave pH-verdien på 4.0 i det tilsatte vannet løser ut Al fra mineraloverflaten i en grad som ikke forekommer ved "normale" pH-verdier. Dette går klart fram av tabell 1 i den teoretiske utredningen.

Resultatene fra de forsøkene som det er redegjort for her kan vanskelig overføres direkte til naturlige forhold, spesielt på grunn av den lave pH-verdien i tilsetningsvannet. De gir likevel en sterk indikasjon på at utlekking av Al etter surgjøring av kalkede elvesubstrater hindres av andre og mere aktive bufferstoffer, slik som basekationer. Det ser også ut til at godt kalkede substrater ikke gir fra seg større mengder Al enn basekationer, selv etter vedvarende surgjøring.

Overføringsverdien kan være begrenset fordi et elvesubstrat som ikke lenger kalkes kontinuerlig oversvømmes med surt vann. De prosesser som er beskrevet her kunne derfor være et øyeblikksbilde i selve vassdraget. Det er imidlertid grunn til å trekke fram den betydelige evne Vikedalselva (og sikkert også Audna) har til å avsyre vann også når kalkdosereren ikke er i drift (Hindar og Lien 1988). Bufferreaksjonen med Ca er aktiv over lang tid i vassdraget og vil trolig bremse Al-lekkasjen.

Forsøk med tilsetning av ²⁶Al til surt og kalket vann i Audna og deretter forsøk med fisk i en blandsone produsert med disse vannkvalitetene kan tyde på at det er lettere å fjerne Al ved utfelling enn det er å remobilisere allerede utfelt Al (Oughton *et al.* 1992). Dette er i tråd med den tregheten som er funnet også i disse forsøkene.

Forsøkene og vurderingene som er gjort styrker hypotesen om at elvesubstrater i kalkede områder ikke kan gi et ekstra tilskudd av Al ved surgjøring pga driftstans eller opphør av kalking.

4. Hva vil skje om kalking opphører

Her vurderer vi, på bakgrunn av den teoretiske gjennomgangen, det praktiske forsøket og resultater fra flere forsknings- og overvåkingsprosjekter, sannsynligheten for aluminiumsmobilisering hvis kalking opphører.

4.1. Elver og bekker

Rennede vanns gravende og landskapsformende egenskaper er godt kjent og i elver og bekker er det en netto transport av materiale til sjøen. Noe materiale vil avsettes i bakevjer og i innersvinger der elver/bekker meandrerer, og dette er relativt grovkornet materiale. På grunn av vannets hastighet vil finpartikulært materiale føres videre til sjøen.

Det er først og fremst amorfe, kolloidale Al-former som dannes når et surt aluminiumsholdig vann kalkes. Disse er gjennomgående svært små komplekser, slik at det meste vil være i løsnings og/eller i suspensjon. Tilnærmet alt aluminium som kommer inn i vassdraget vil derfor omgående bli transportert videre mot sjøen.

Noe aluminium vil holdes tilbake som følge av ionebytteprosesser på sediment- og biologiske overflater. Denne aluminiumspoolen vil mest sannsynlig reduseres som følge av kalking, fordi aluminiums kompleksbindingsegenskaper reduseres ved kalking, samtidig med at mengden komplekskonkurrerende kationer (særlig Ca) øker betydelig.

Hvis kalking av en eller annen grunn opphører vil det en visst tid etterpå være en bedre vannkjemi enn før kalkingen ble igangsatt. Det skyldes oppløsning av kalkpartikler og økt basekationkonsentrasjon på overflater i bekken/elva som en direkte følge av kalkingen, se f.eks. Hindar og Lien (1988). Dette er også påvist ved forsuring av grusprøver fra Audna og Vikedalselva (se kap. 3), hvor forsuring av elvegrusen medførte en økning i kalsium. En driftstans på et kalkdoseringsanlegg vil ofte være av kort varighet, slik at vassdragets ekstra bufferkapasitet (som følge av kalkingen) vil hindre at de vannkemiske forhold ikke spontant vil gå tilbake til det det var før kalking. Denne effekten er avhengig av de hydrologiske forhold og elveprofilen. Høy vannføring og dårlig kontakt mellom elvevann og elvebunn vil gi den dårligste avsvyringsvirkningen.

Konklusjonen må bli at hvis ingen utenforstående endringer har funnet sted i vassdraget under kalkingsperioden, vil vannkemien i vassdraget etter kalkingsopphør raskt være den samme som før kalkingen startet. Aluminium vil ikke mobiliseres i mengder utover det en kan forvente i et surt vassdrag.

4.2. Innsjøer

I en innsjø vil det være en netto akkumulering av materiale p.g.a sedimentering, og også aluminium kan ha mulighet til å felle ut og sedimentere. I hvilken grad dette vil foregå er svært avhengig av pH, innsjøens oppholdstid og vannets humuskonsentrasjon. Dybdeforholdene (sedimentasjonsbassengets utforming) vil trolig også spille inn.

Det som også er karakteristisk med innsjøer i Norge er at de alt overveiende er dimiktiske, d.v.s. at de fullsirkulerer vår og høst, mens bunnvannet (hypolimnion) under stagnasjonsperiodene sommer og vinter i liten grad påvirker overflatevannet (epilimnion). Under stagnasjonsperiodene vil sedimentert aluminium i liten grad påvirke de øvre vannlag, men vil kunne få betydning når innsjøene fullsirkulerer vår og høst. Det som er et gjennomgående trekk med fullsirkulasjonsperiodene i våre innsjøer er at disse vanligvis sammenfaller med de hydrologiske ekstremperiodene (vårsmelting/høststormer). Dette betyr at vanngjennomstrømningen normalt er meget stor i disse perioden, slik at vannets oppholdstid i innsjøen er relativt kort. Oppholdstiden, samt forholdet mellom vannmengden i hypolimnion og den totale vannvolumet gjennom systemet under slike perioder blir derfor avgjørende for i hvilken grad vannkjemien i hypolimnion vil påvirke totalkjemien i vannet.

Vannanalyser fra innsjøer etter kalking (f.eks. Lille Finnetjenn i Gjerstad, Store Hovvatn) viser høyere pH og kalsium, samt lavere aluminium i hypolimnion enn i epilimnion. Det tyder på at innsjøsedimentet ikke er noen vesentlig kilde til aluminium i overflatevann. Pga kalkpartikler og høy basemetning etter kalking vil innsjøsedimentet i lang tid representere det området i hele nedbørfeltet som har høyest pH og dermed trolig lavest aluminiumslekkasje.

Konklusjonen må bli at sedimentert aluminium i innsjøer ikke ser ut til å representere noen vesentlige kilde til aluminium i overflatevann i forhold til bidraget fra "resten" av nedbørfeltet, selv etter at kalking har opphørt i en innsjø.

4.3. Terreng

Kalking av terreng har vært forsøkt i Norge i forsøkssammenheng slik at det er mulig å vurdere også denne kalkingsstrategien med hensyn på aluminiumsmobilisering. Det som kjennetegner denne teknikken er at relativt små arealdoser (3 t/ha er brukt på Tjønnsstrand) spres i hele nedbørfeltet (Traaen 1994) eller at store arealdoser (10 og 20 t/ha er brukt på myrer ved Fjorda og Røynealandsvatn) spres i spesielt utvalgte myrområder (Hindar *et al.* 1994a,b). Formålet med å kalke i terrenget er bl.a. å holde aluminium tilbake før det kommer ut i nedenforliggende vassdrag. I den grad dette lykkes, er det interessant å vurdere hva som kan skje med den delen av aluminium som holdes igjen.

I det 0.25 km² store nedbørfeltet Tjønnsstrand i Telemark ble det kalket i 1983 og vannkjemien i avrenningsvannet er fulgt (Traaen 1994). Al ble redusert fra 200-300 µg/L til omlag 100 µg/L etter kalking og har holdt seg slik i 10 år. I samme periode er pH redusert fra 6-7 og ned til i perioder under 5.0. Det er foreløpig ikke tegn til at verken lav pH eller stor avrenning kan drive Al-konsentrasjonen opp i like høye konsentrasjoner som i referansefeltet ved siden av.

I 1990 ble 100 tonn kalk spredt på myrer tilsvarende 5 % av det 1.3 km² store nedbørfeltet til Røynealandsvatn innenfor Grimstad. Al-konsentrasjonen gikk fra 200-600 µg/L og ned til omlag 100 µg/L. I 1993 og 1994 økte reaktivt Al, men det skyldes trolig en generell økning i TOC i avrenningen for hele området. Økningen ble også funnet på to referansestasjoner. Til tross for at store mengder Al sannsynligvis er felt ut på de kalkede myrene og kanskje i hovedvannstrengen, er det ikke tendenser til sure episoder med høy Al-konsentrasjon ved stor avrenning. Det ser derimot ut til at Al holdes tilbake på myroverflatene over et lengre tidsrom enn det en ville forvente utfra avtaket i pH.

Konklusjonen må bli at aluminium som adsorberes eller felles ut på myroverflater eller i øvrige deler av terrenget etter terrengkalking ikke representerer et ekstra problem ved avtakende pH. Det er heller slik at Al-konsentrasjonen er lav i et lengere tidsrom enn en ville forvente ut fra reduksjonen i pH.

5. Referanser

- Brown, D.J.A. and Sadler K. 1989. Fish survival in acid waters. In Morris, R., Taylor, E.W., Brown, D.J.A., and Brown, J.A. (eds.). *Acid Toxicity and Aquatic Animals*, Soc. Exp. Biol. Sem. Ser. 4, Cambridge: Cambridge University Press: 31-44.
- Ferrier, R.C., McMahon, R.G., Walker, T.A.B., Harriman, R., Edwards, A.C., and King, D. 1992. Experimental stream acidification - the influence of sediments and streambed vegetation. *J. Hydrology*: 140: 361-370.
- Hall, R.J., Likens, G.E., Fiance, S.B., and Hendrey, G.R. 1980. Experimental acidification of a stream in the Hubbard Brook experimental forest, New Hampshire. *Ecology* 61: 976-989.
- Hem, J.D. and Roberson, C.E. 1967. Form and stability of aluminium hydroxide complexes in dilute solutions. *Geol. Survey Water-Supply Paper 1827-A*. U.S. Government Printing Office, Washington DC. 33 pp.
- Hem, J.D. and Roberson, C.E. 1990. Aluminium hydrolysis reactions and products in mildly acidic aqueous systems, pp. 429-446. In Melchior, D.C. and Bassett, R.L. (eds.) *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*. American Chem. Soc., Symp. Series 416, Washington DC, Maple Press, York, PA.
- Henriksen, A., Skogheim, O.K., and Rosseland, B.O. 1984. Episodic changes in pH and aluminium-speciation kill fish in a Norwegian salmon river. *Vatten* 40: 225-260.
- Henriksen, A., Wathne, B., Røgeberg, E.J.S., Norton, S.A., and Brakke, D.F. 1988. The role of substrates in aluminium mobility and acid neutralization. *Water Res.* 22: 1069-1073.
- Henrikson L. and Brodin, Y.W. 1994. *Liming acidified surface waters - A Swedish synthesis*. Springer Verlag, Berlin (In press).
- Hindar, A. 1988. Kalking med krittgrus i Krokbecken. O-87098, NIVA. Kalking av surt vann, rapport 2/88. 22 s.
- Hindar, A. 1993a. Vegår. *Vannkjemi*, s. 95-103. I: Romundstad, A.J. (red.). Kalking i vann og vassdrag. FoU-årsrapporter 1991. DN-notat nr. 1993-1.
- Hindar, A. 1993b. Store Hovvatn. *Vannkjemi*, s. 139-143. I: Romundstad, A.J. (red.). Kalking i vann og vassdrag. FoU-årsrapporter 1991. DN-notat nr. 1993-1.

- Hindar, A. 1993c. Gjenforsuring og aluminiumlekkasje, s. 188-194. I: Kalking av vann og vassdrag. FoU-virksomheten. Årsrapporter 1992. DN-notat nr. 1994-2.
- Hindar, A. og Lien, L. 1988. Overvåking av Vikedalselva i forbindelse med kalking i 1987. O-87087, NIVA, Kalking av surt vann, rapport 1/88. 33 s.
- Hindar, A. and Rosseland, B.O. 1991. Liming strategies for Norwegian lakes. In: Olem, H., Schreiber, R.K., Brocksen, R.W., and Porcella, D.B. (eds.). International Lake and Watershed Liming Practices. Terrene Inst., Washington, DC, pp. 173-192.
- Hindar, A., Kværner, J., Høiland, K., Nybø, S., Brandrud, T.E. og Kroglund, F. 1994a. Terrengkalking - Røyndalsvatn, s. 12-87. I: Kalking av vann og vassdrag. FoU-virksomheten. Årsrapporter 1992. DN-notat 1994-2.
- Hindar, A., Saksgård, R. og Kroglund, F. 1994b. Kalking av innsjøer - Fjorda, s. 104-131. I: Kalking av vann og vassdrag. FoU-virksomheten. Årsrapporter 1992. DN-notat 1994-2.
- Kroglund, F. og Hindar, A. 1989. Systematisk utprøving av grove kalktyper i renneforsøk. O-88135, E-88411, NIVA, Kalking av surt vann, rapport 6/89. 24 s.
- Kroglund, F. og Kaste, Ø. 1995. Rore- vannkjemi. I: Kalking av vann og vassdrag. FoU-virksomheten. Årsrapporter 1993. DN-notat 1995-x (manus).
- Kroglund, F., Åtland, Å., Berntssen, M. og Rosseland, B.O. 1993. Er laksen truet selv ved svært moderat forsuring. Eksempler fra Vosso, Hordaland, 1993. NIVA-rapport 2947. 38 s.
- Kroglund, F., Hesthagen, T., Hindar, A., Raddum, G.G., Staurnes, M., Gausen, D. og Sandøy, S. 1994. Sur nedbør i Norge. Status, utviklingstendenser og tiltak. Utredning for Direktoratet for naturforvaltning. Nr. 1994-10. 97 s.
- Lydersen, E. 1993. Sedimentert og utfelt aluminium som potensielt miljøproblem, s. 9-15. I: Romundstad, A.J. (red.). Kalking i vann og vassdrag, seminarreferat. DN-notat nr. 1993-9.
- Lydersen, E. 1994. Sedimentert og utfelt aluminium som potensielt miljøproblem, s. 188-194. I: Kalking av vann og vassdrag. FoU-virksomheten. Årsrapporter 1992. DN-notat nr. 1994-2.
- Lydersen, E., Salbu, B., Poleo, A.B.S., and Muniz, I.P. 1990. The influence of temperature on aqueous aluminium chemistry. *Water, Air, Soil Pollut.* 51: 203-215.
- Lydersen, E., Salbu, B., Poleo, A.B.S., and Muniz, I.P. 1991. Formation and dissolution kinetics of $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s) in synthetic freshwater solution. *Water Resour. Res.* 27: 351-357.
- Ormerod, S.J., Boole, P., McCahon, C.P., Weatherley, N.S., Pascoe, D., and Edwards, R.W. 1987. Short-term experimental acidification of a Welsh stream: comparing the biological effects of hydrogen ions and aluminium. *Freshwater Biol.* 17: 341-356.

- Oughton, D.H., Salbu, B., Bjørnstad, H.E. and Day, J.P. 1992. *Analyst* 117: 619-621.
- Rosseland, B.O., Eldhuset T.D. and Staurnes M. 1990. Environmental effects of aluminium. *Environ. Geochem. Health* 12 (1-2): 17-27.
- Rosseland, B.O., Blakar, I., Bulger, A., Kroglund, F., Kvellestad, A., Lydersen, E., Oughton, D.H., Salbu, B., Staurnes, M. and Vogt, R. 1992. The mixing zone between limed and acidic river waters: complex aluminium chemistry and extreme toxicity for salmonids. *Environ. Pollution* 78: 3-8.
- Traaen, T.S. 1994. Terrengkalking - Tjønnsstrond, s. 88-102. I: Kalking av vann og vassdrag. FoU-virksomheten. Årsrapporter 1992. DN-notat 1994-2.
- Wood, C.M. and McDonald, D.G. 1987. The physiology of acid/aluminium stress in trout. *Annl. Soc. r. zool. Belg.* 117 - supplement 1: 399-410.

NIVA



Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås, 0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00 Fax: 22 18 52 00

ISBN 82-577-2698-2