

Hva skjer med aluminium fra sulfidstein- deponi når avrenningen slippes ut i fjorden

Hans-Christian Teien

03.06.2016

Budskap

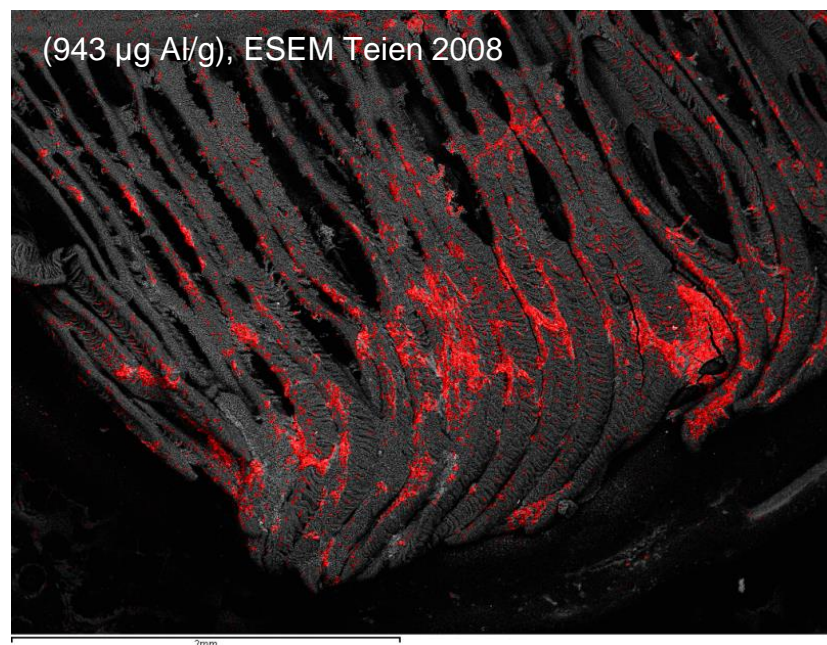
- Metaller som Al foreligger i ulike tilstandsformer i vann, hvorav enkelte former akkumuleres i organismer og medfører til gifteffekt
- Eksisterer betydelig erfaring om hvilke tilstandsformer som er giftige i ferskvann og om grenseverdier.
- I sjøvann er metall konsentrasjonen generell lav
- I blandinger av ferskvann og sjøvann er det prosesser påvirker metallene og kan gjøre dem mer giftig eller mindre giftige- begrenset med erfaring
- Oksidasjon av sulfidholdig bergarter fra Lillesand bidrar til sur avrenning med svært høye Al konsentrasjoner som fortynnes når det blandes i sjøvann, akkumulering i organismer avhengig av konsentrasjon.

Al er akutt giftig for fisk

Al i surt vann er giftig for fisk- avsettes på gjeller til fisken

=> problemer med ioneregulering og/eller respirasjon

=> fiskedød



Forsuring har bidratt til økte konsentrasjoner av Al i vann og vassdrag i Norge som igjen har bidratt til betydelig fiskedød.

- First mortalities of Atlantic salmon before 1900
- Rapid increase in losses of inland fish populations in the 1940s



By 1999:

Atlantic salmon

18 populat

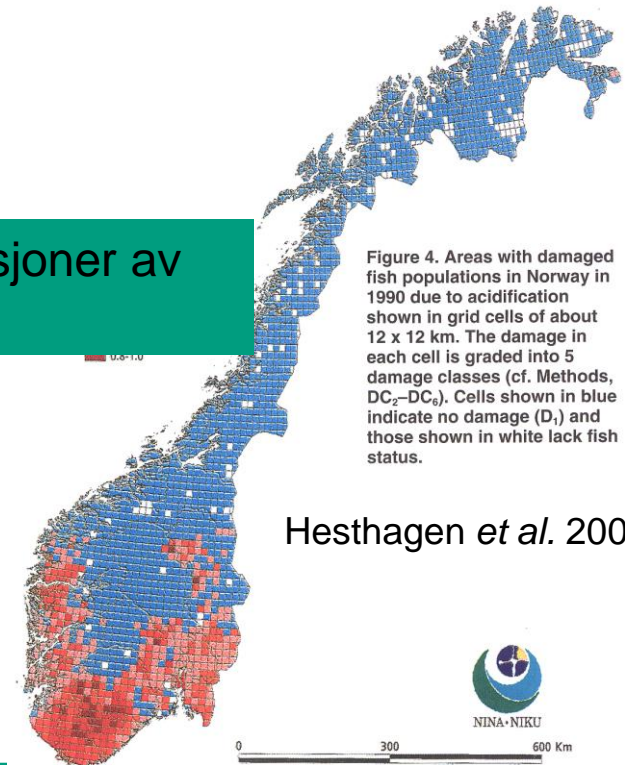
10 populat

Inland populations

9.630 populations lost

5.400 reduced

Årsak – for høye konsentrasjoner av giftig Al i vannet



Al kan foreligge som ulike tilstandsformer



Inorganic/organic
Al ions/hydroxides
Complexes
Molecules

Al polymers
Al associated
with Humic
acids
Clays

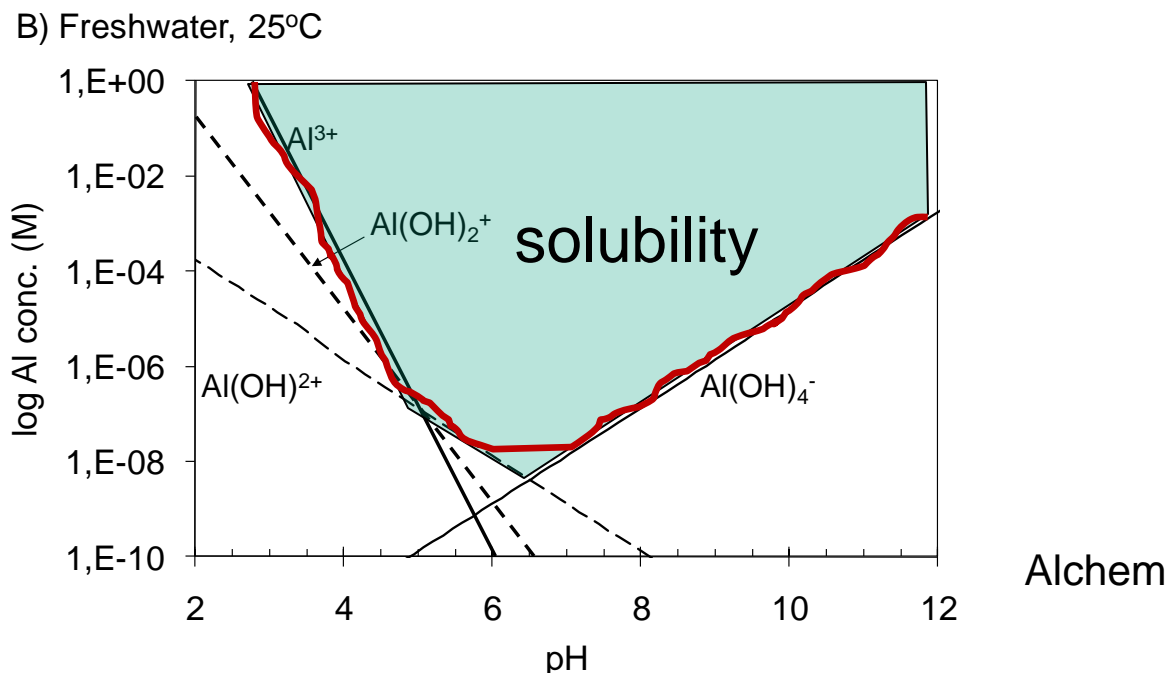
Inorg. Al particles
Clays
Organic particles
Microorganisms

***Mobile and
gill reactive species***

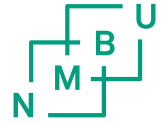
***Species of less
gill reactivity***

Løselighet av Al er avhengig av pH

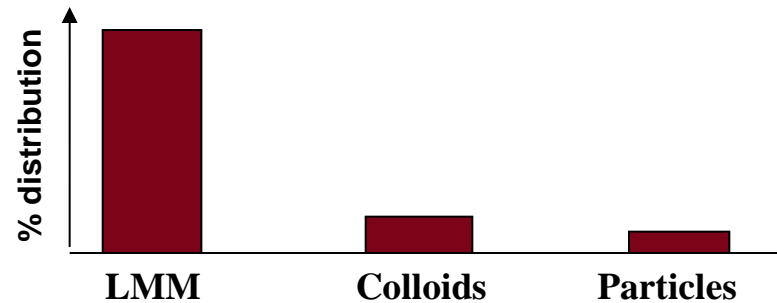
- I surt vann med lav pH (pH <6,5), dominerer positivt ladde Al former ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$)
- In vann med “høy” pH water (pH >6,5), dominerer negativt ladd Al, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$



Fordeling av tilstandsformer avhengig av vannkvalitet

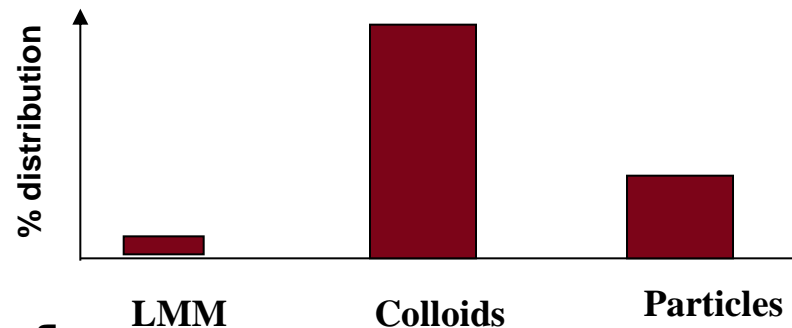


Surt Al rikt vann



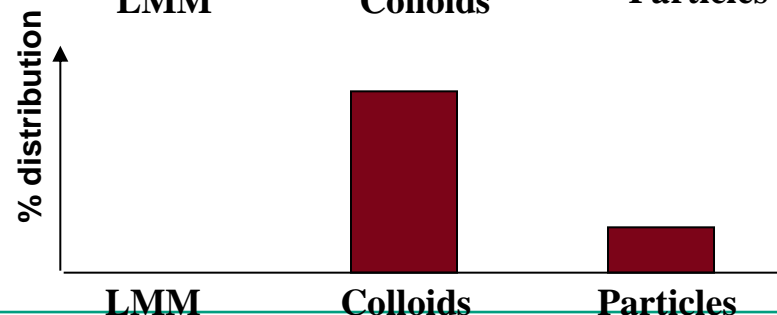
- Høy konsentrasjon av gjelle reaktivt Al

Nøytralt Al rikt vann



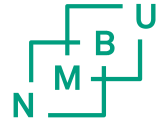
- Amorfe HMM Al tilstandsformer - lav gjellereaktivitet

Surt humøst Al rikt vann

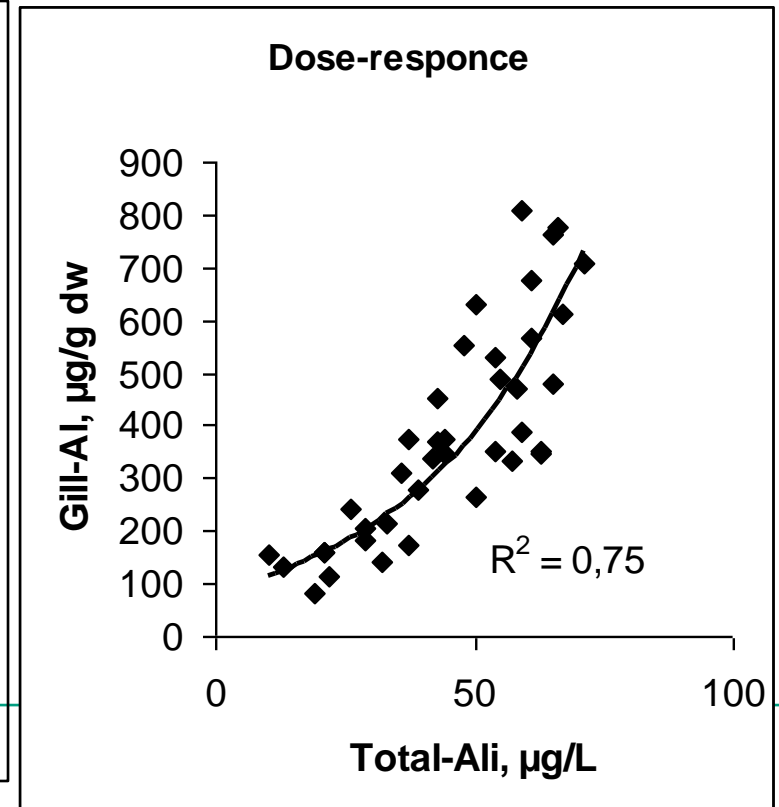
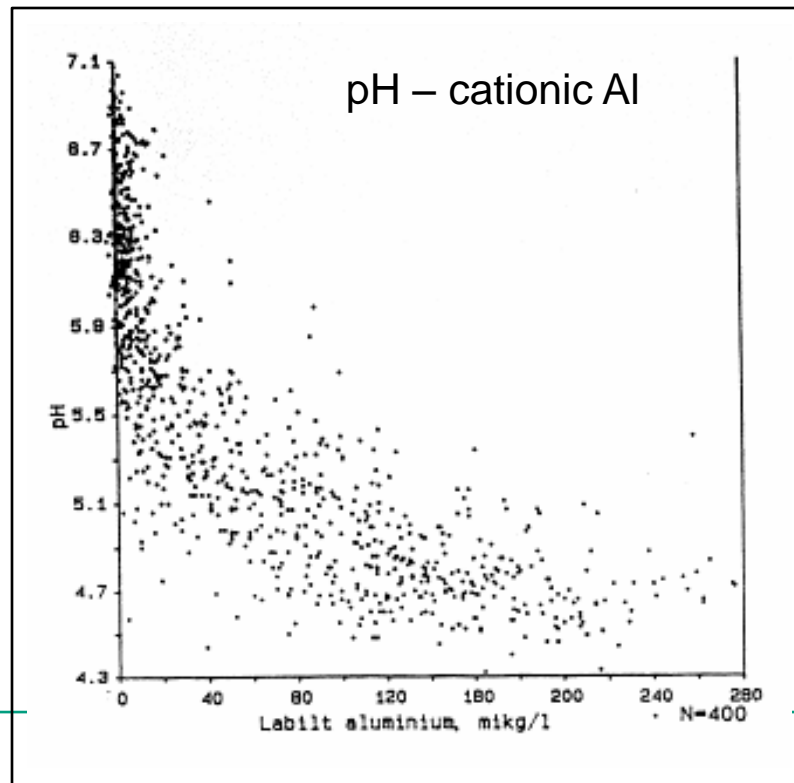


- Høy Al sorpsjon til organisk material -lav gjelle reaktivitet

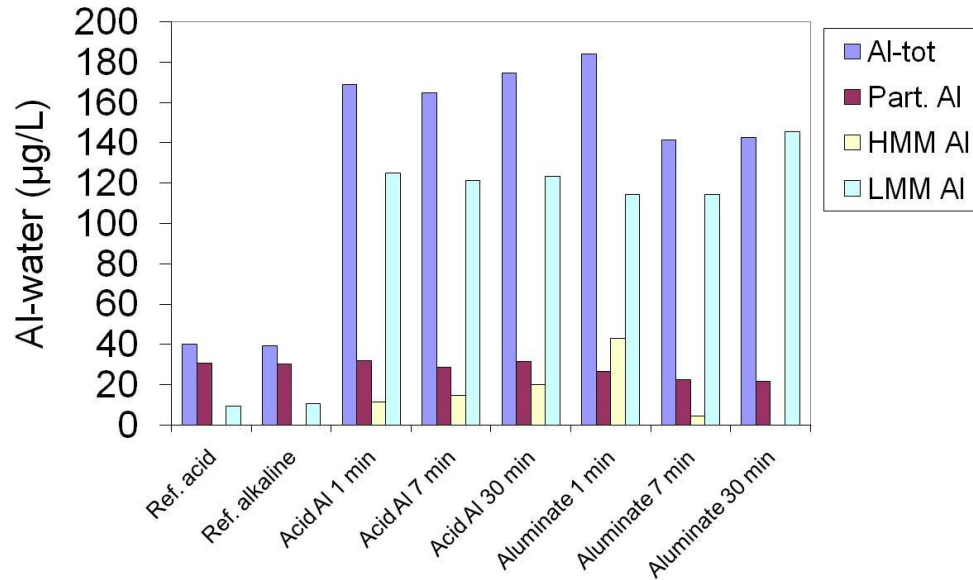
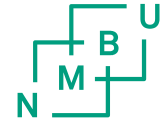
Positivt ladd Al avsettes i gjeller til fisk



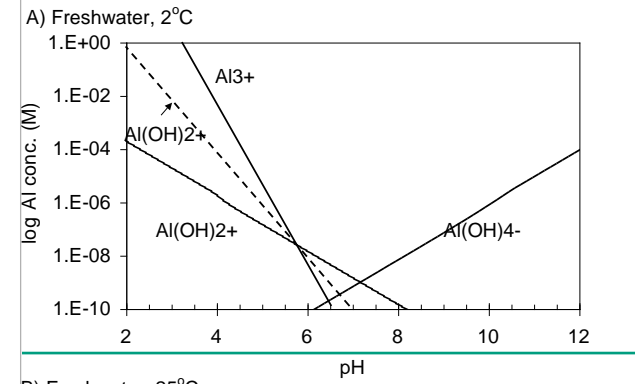
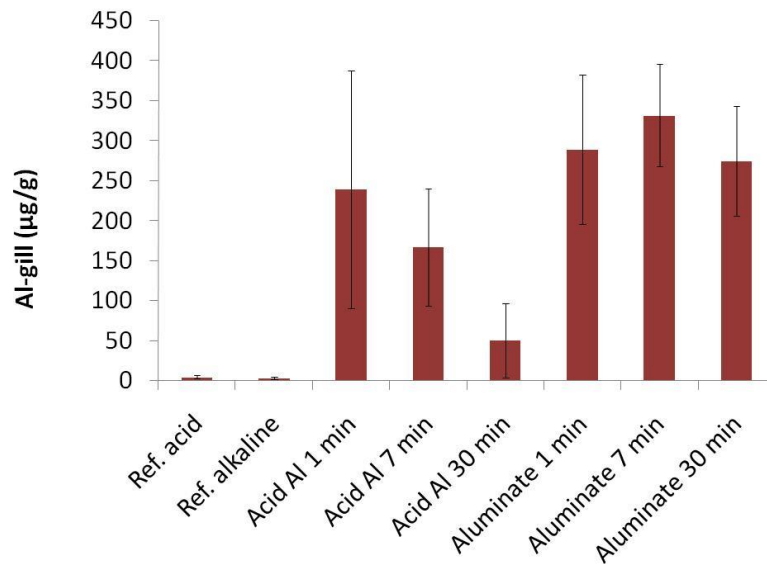
- Total Al konsentrasjon i vannet er av mindre biologisk relevans
- Positivt ladd Al-tilstandsformer avsettes i gjeller til fisk



Negativt ladd Al avsettes også i gjeller til fisk

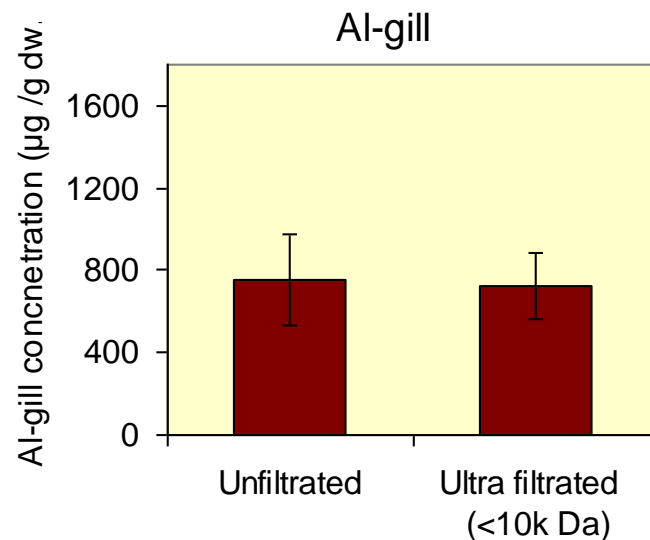
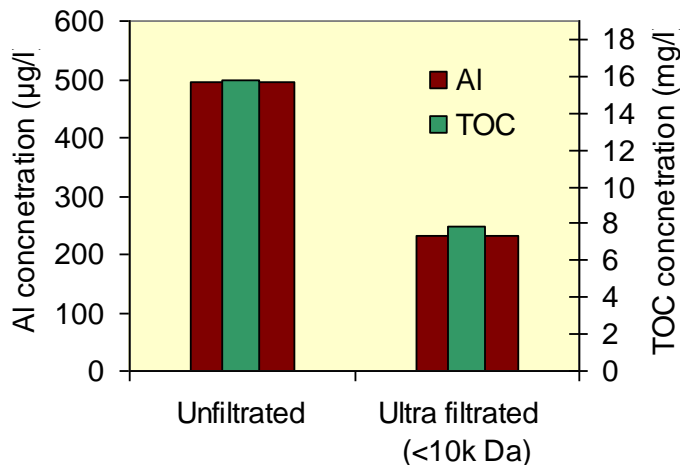


- pH acid Al: 5.4, pH aluminate: 8.8
- Positively charged Al species deposit on gills in acid water
- Negatively charged Al deposit on gills in alkaline water



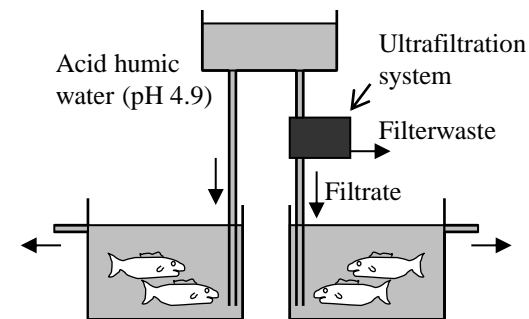
B) Freshwater, 25°C

Kolloidalt og partikulært Al avsettes i liten grad i gjeller til fisk

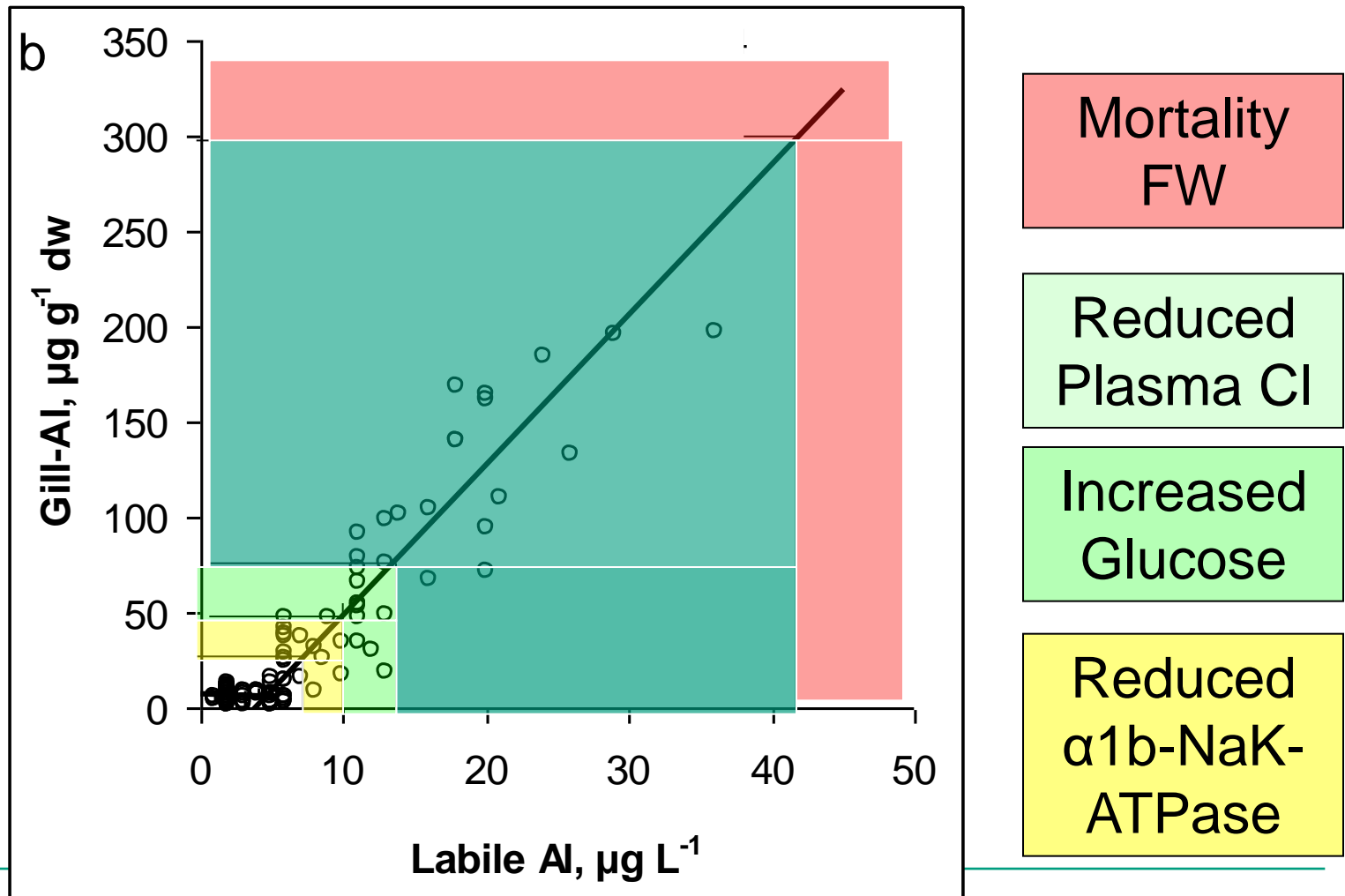
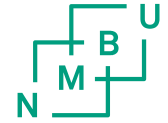


- Samme avsetning av Al i gjeller til fisk eksponert til vann med partikulært og kolloidalt Al som uten!

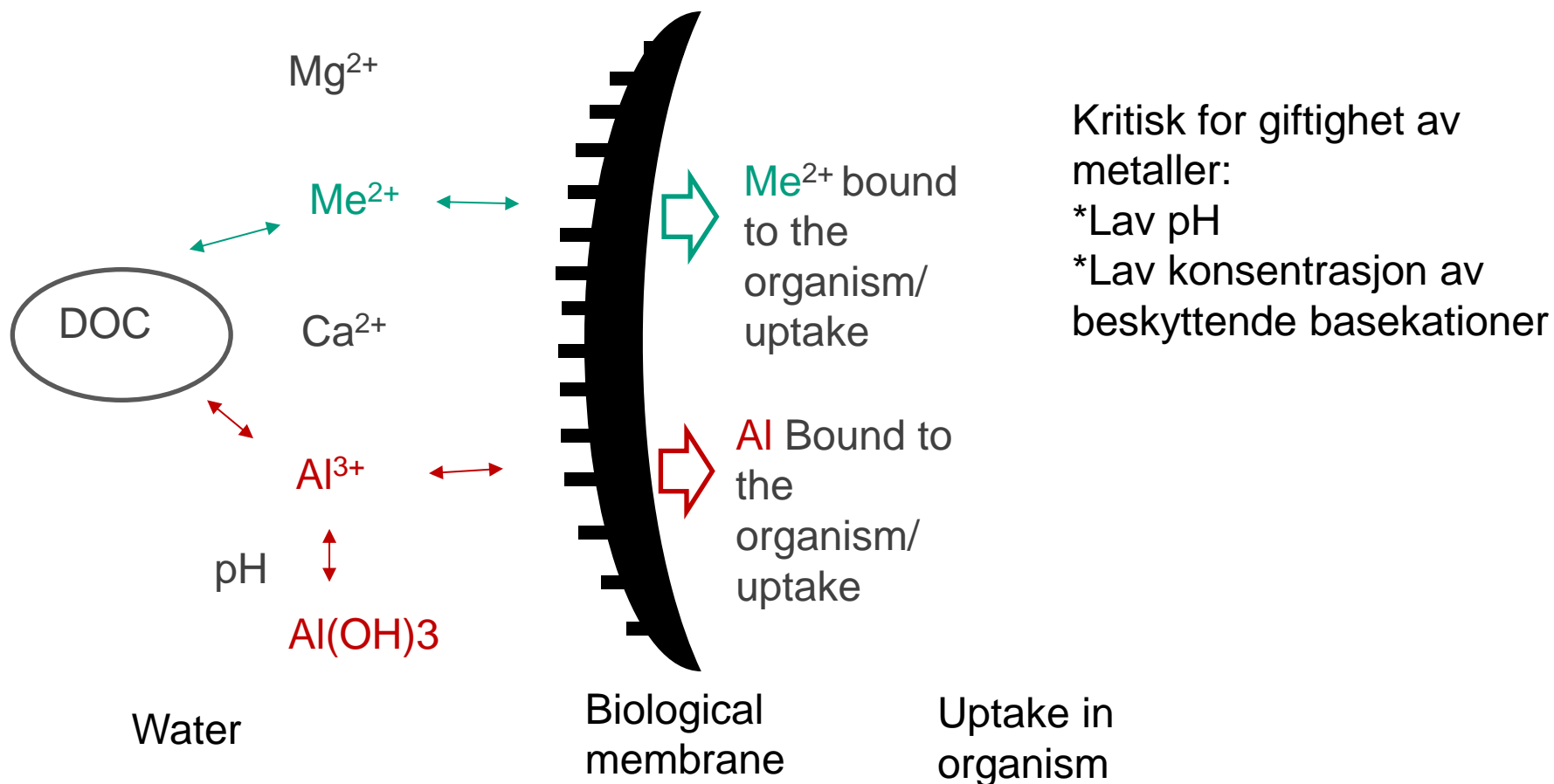
-Total removed: 300 ug Al/l
7 mg TOC/l



Kritiske nivåer av Al i gjeller til fiskerskvann



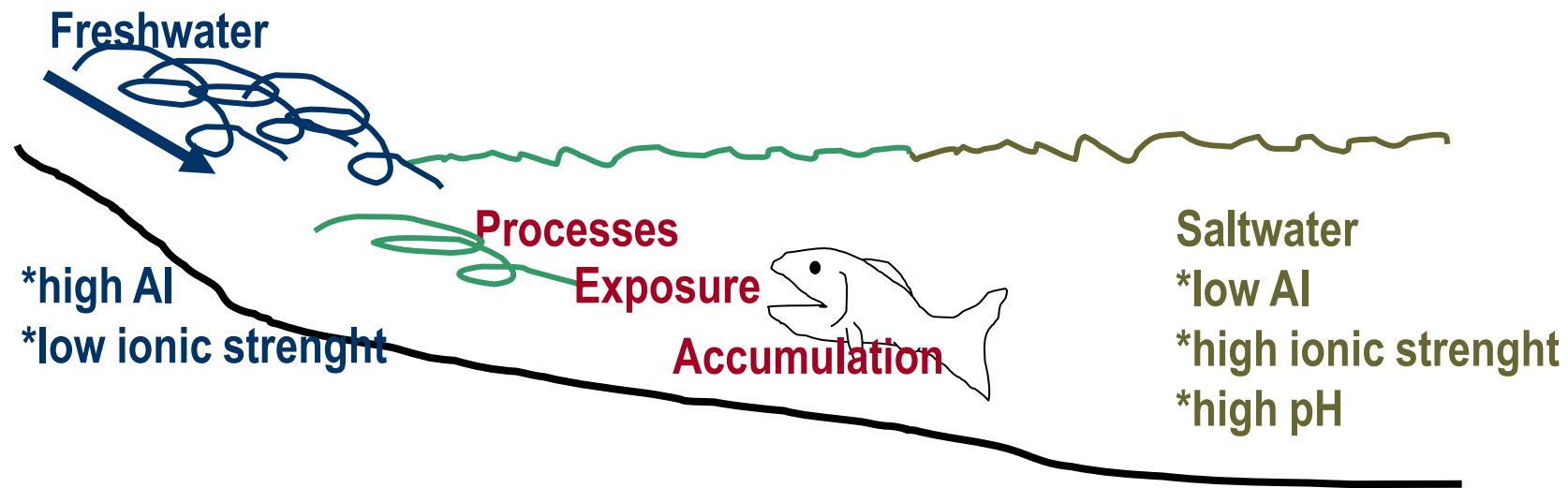
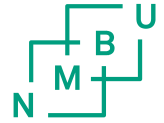
Opptak av metaller- påvirkende faktorer



Hva med sjøvann?

Konsentrasjon av metaller som Al er normalt lav i sjøvann => ingen problemer!

Ved utløp av elver ved kysten er det en blanding av ferskvann og sjøvann (estuarier)

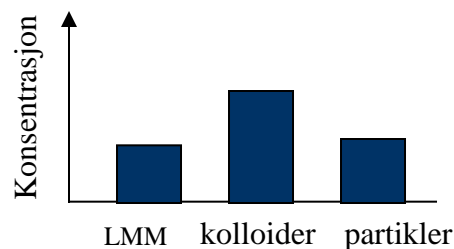


I estuarier er det endringer i konsentrasjon av metaller og i vannkvalitet som medfører til kjemiske prosesser.

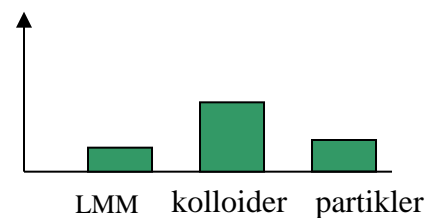
Blanding av ferskvann med sjøvann -fortynning av Al



- Concentration of metals in freshwater decreases after mixing with seawater (dilution) having low levels of metals such as Al



ferskvann



estuarieriet

- Dilution => unchanged distribution of species
- Transformation processes => Changed distribution of species and changed exposure

Increased mobility



LMM



Kolloider



Partikler



Gill reactive

Particle growth

Low gill reactivity

Kjemiske prosesser i estuarier

– fortynning og aggregering av partikler



- Dilution of metal species transported in river water upon mixing with seawater
- Increased ionic strength –aggregation of colloids – sedimentation => reduced mobility of associated metals

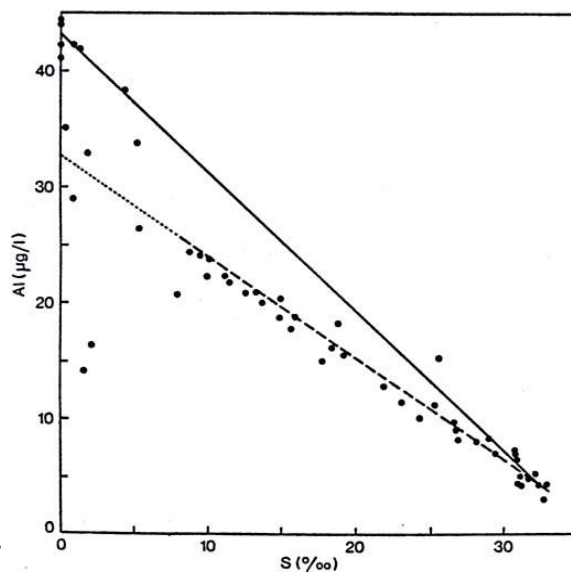
LMM

Colloids

Particles



Sedimentation



Kjemiske prosesser i estuarier

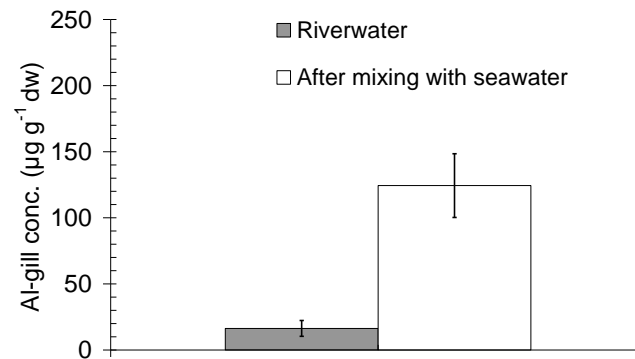
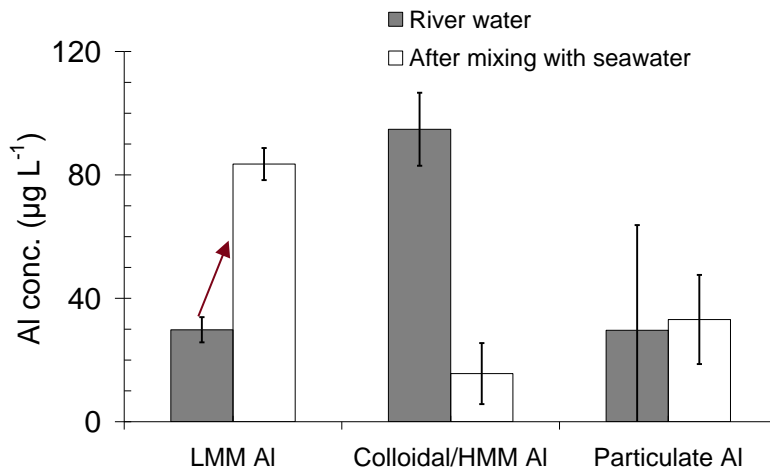
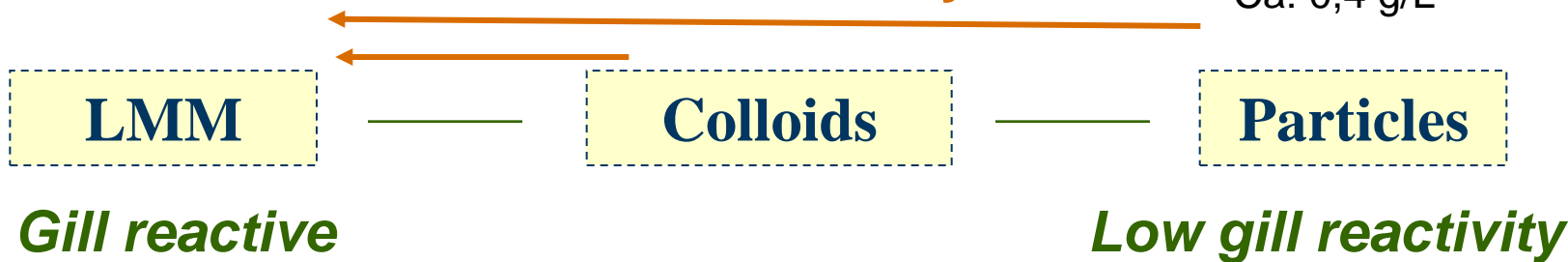
– økt mobilisering av Al



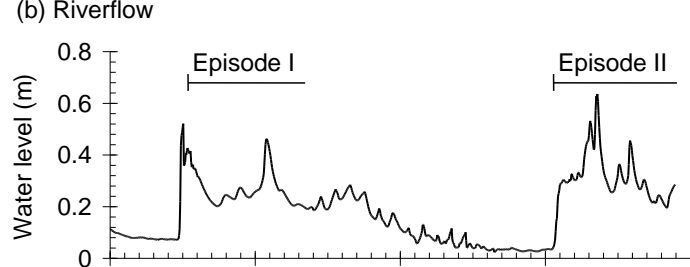
- Increased ionic strength - ion exchanging processes/desorption
=> increased mobility of metals

FW :
Na: 2,5mg /L
Ca: 1,7 mg/L

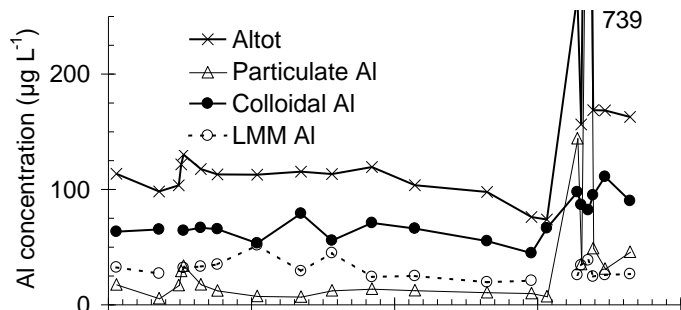
SW 34 ppt:
Na: 10,8 g/L
Ca: 0,4 g/L



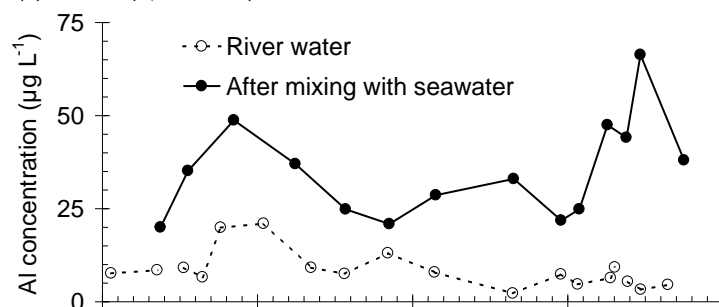
Flommer mest kritisk



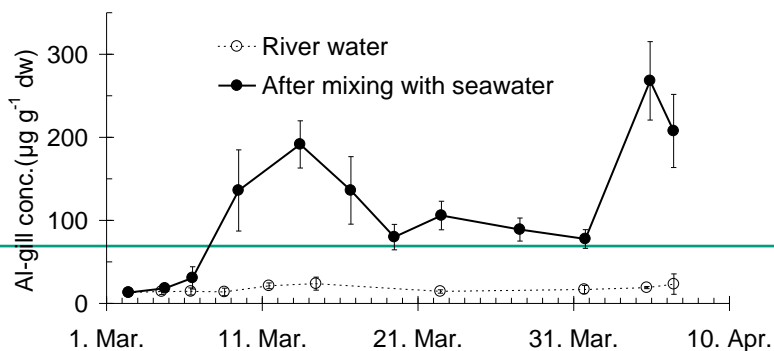
(e) Al-fractions



(c) LMM Al_i (≤ 10 kDa)



(d) Al accumulation in gills



- Increased particle/ colloidal transport
- Increased organic matter transport
- Increased concentration of trace metals in rivers e.q. Al mainly associated with particulate/ colloidal material
- Increased mobilisation of Al upon mixing with seawater
- Increased accumulation on fish gills

Eksempler fra utløpet av Storelva i Sandnesfjorden

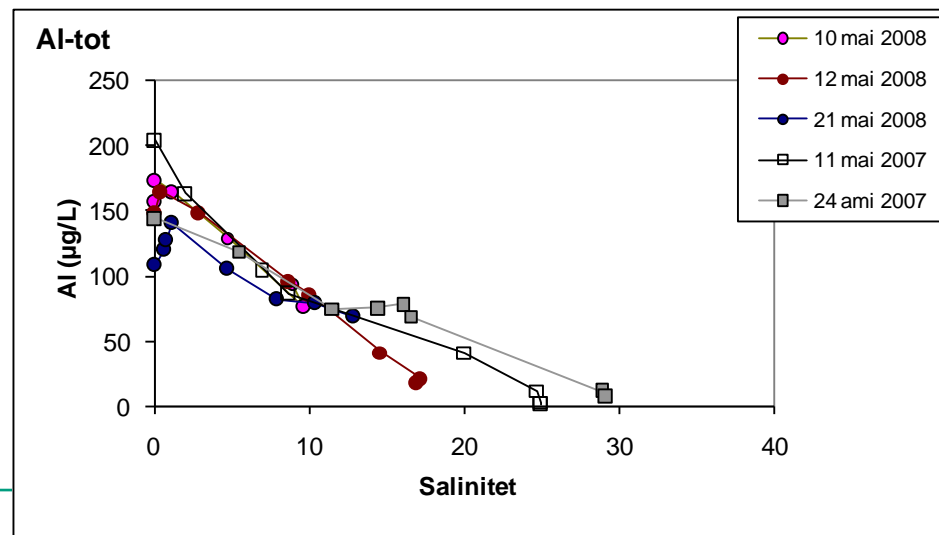
- fortynning av Al



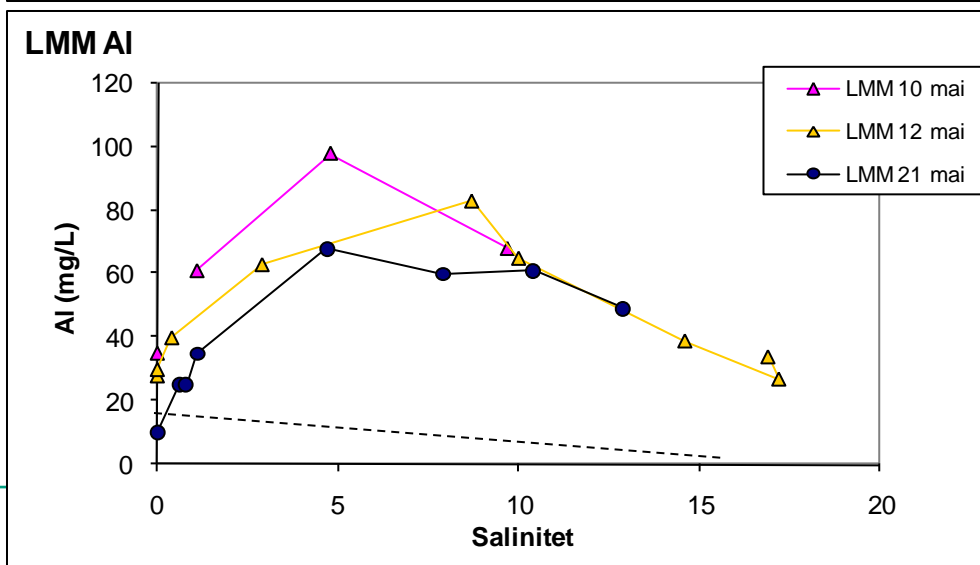
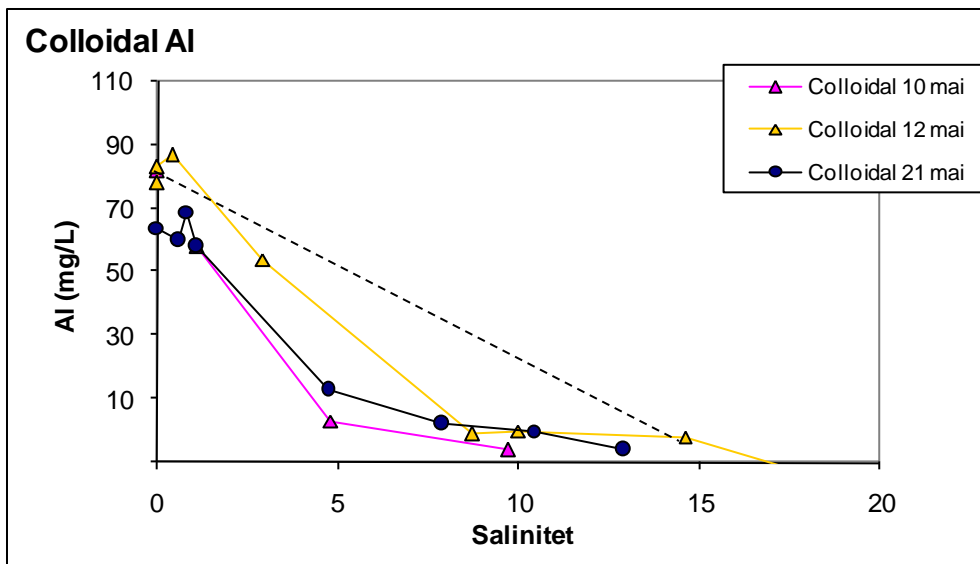
Storelva	pH	Kond (mS/m)	TOC (mg/L)	Al (µg/L)	Ali (µg/L)	Ca (mg/L)
	6.4-6.7	2.8-3.0	3.5-4.6	10-200	5-20	2.1-2.5



- Kalket elv med lav konsentrasjon av positivt ladd Al (LAI)
- Lav konsentrasjon av Al i gjeller til fisk i elva <math><20 \mu\text{g Al/g tørrvekt gjelle}</math>
- Saltinnhold øker med avstand fra innblanding med sjøvann i fjorden
- Al fortynnes

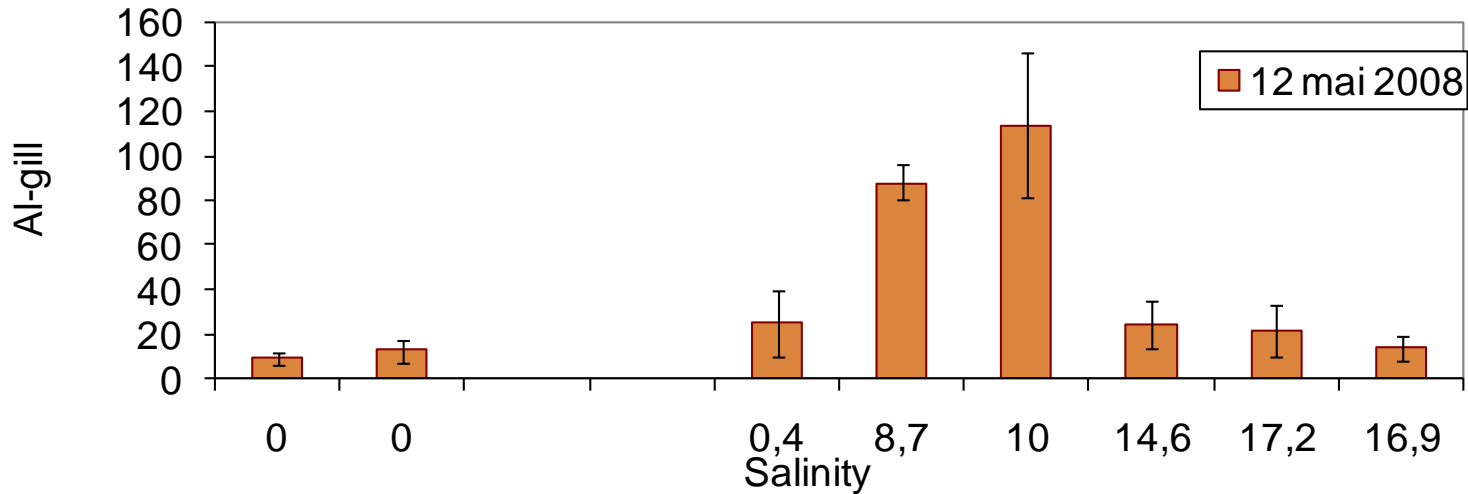
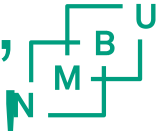


Tilsetning av sjøvann til kalket vann i Storelva -mobilisering av Al

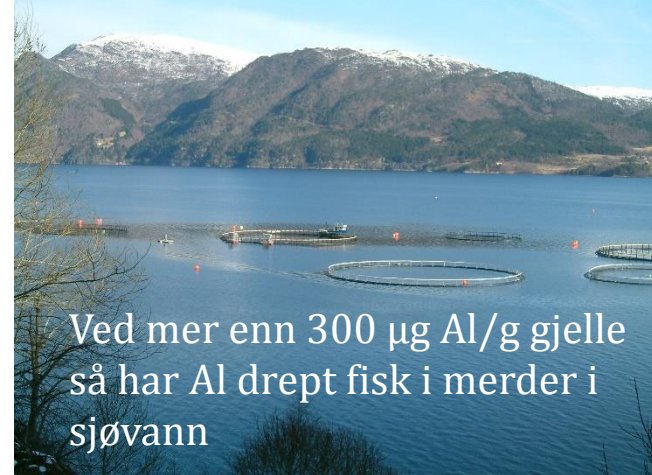
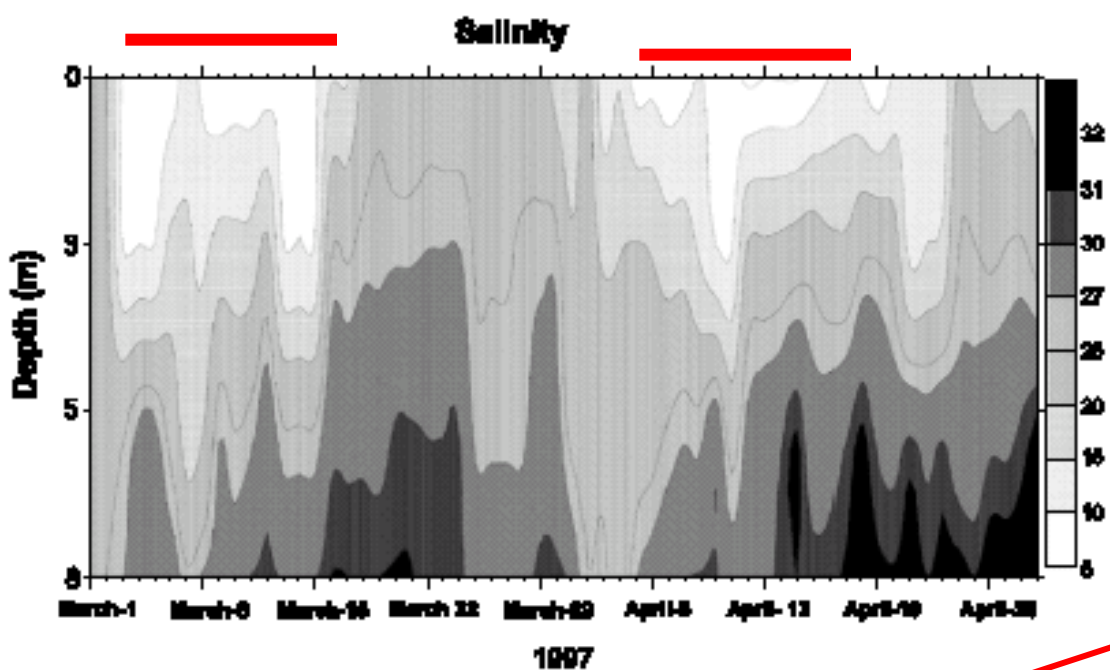


- Konsentrasjon av kolloidalt Al avtar mer enn forventet av fortynning!
- Konsentrasjonen av LMM Al øker selv om vannet fortynnes => Al blir mobilisert fra kolloidalt materiale
- Størst effekt i sjøvann ved 2-10 promille

Al avsettes på gjeller til fisk i brakkevannet, økt avsetning i forhold til kalket ferskvann!

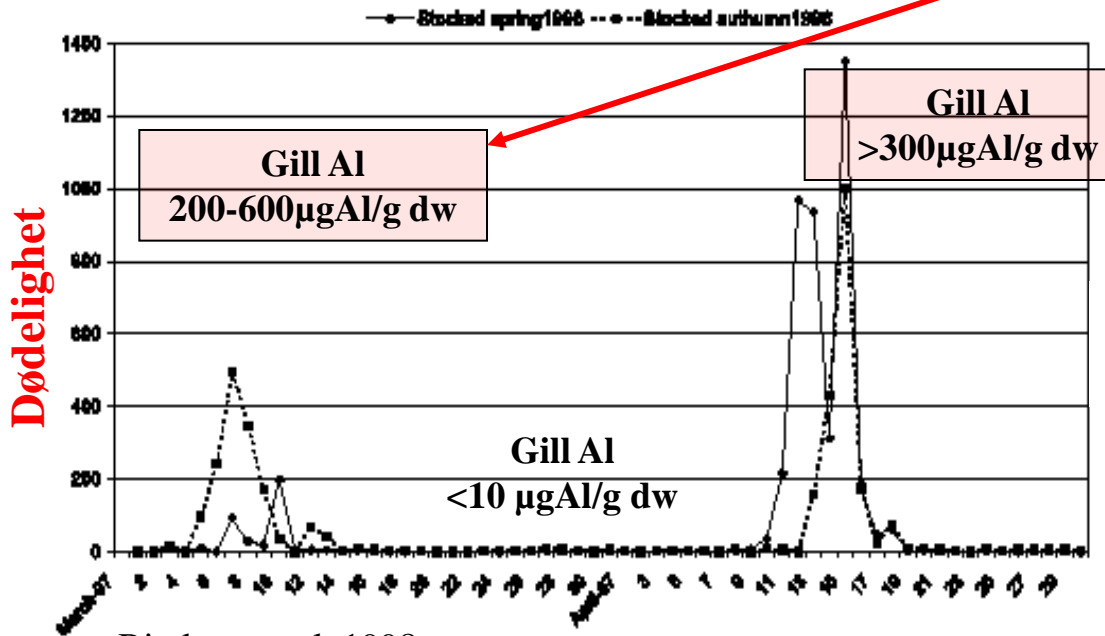


Sandnes Fjord in Norway



Ved mer enn 300 µg Al/g gjelle
så har Al drept fisk i merder i
sjøvann

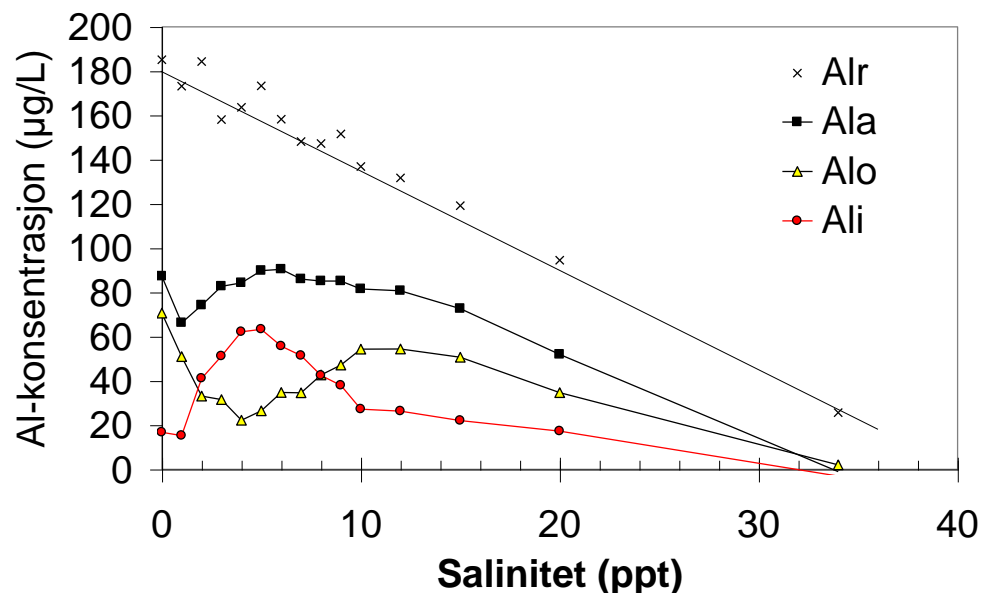
	March 1997 (Autumn stocked)	April 1997 (Autumn stocked)
Dead	225 ± 217	307 ± 70
Sluggish	578 ± 882	
Healthy	16 ± 31	



	December 1997 (Autumn stocked)	January 1998 (Autumn stocked)
Dead		
Sluggish	4 ± 2	5 ± 1
Healthy		

Bjerknes et al. 1998

Laboratorieforsøk- Storelva



- Laboratorieforsøk

- Fortynning av surt humøst Al rikt vann

- Økt konsentrasjon av positivt ladd Al => mobilisering

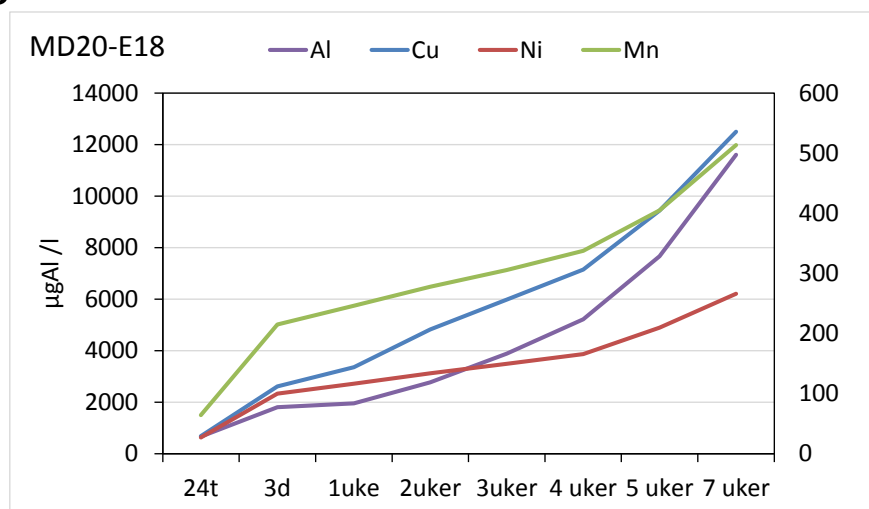
- Mest kritisk 2-10 i salinitet

Utlekking fra sulfidstein-laboratorieforsøk

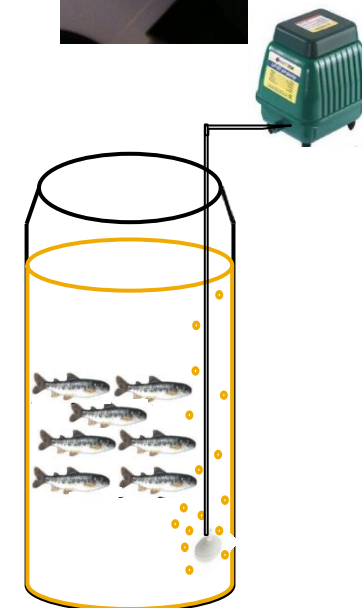
- Knusing av stein -utlekking i regnvann og eksponering av fisk
- Betydelig utlekking som øker med økende tid!



Lav pH (3,3) og lav konsentrasjon av beskyttende basekationer (3,8 mg Ca/L)

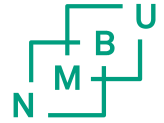


- Fortynning av vannet 100 ganger før eksponering av fisk bidro til dødelighet av fisk innen 96 timer – ferskvann!

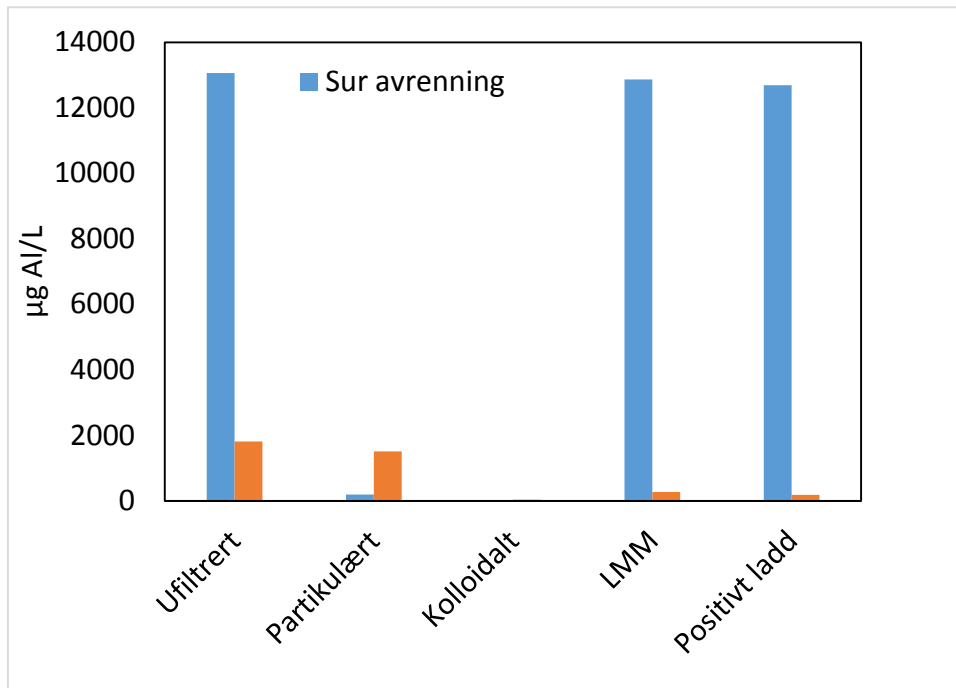


Hjulstad, 2015

Avrenning fra deponi med sulfidstein

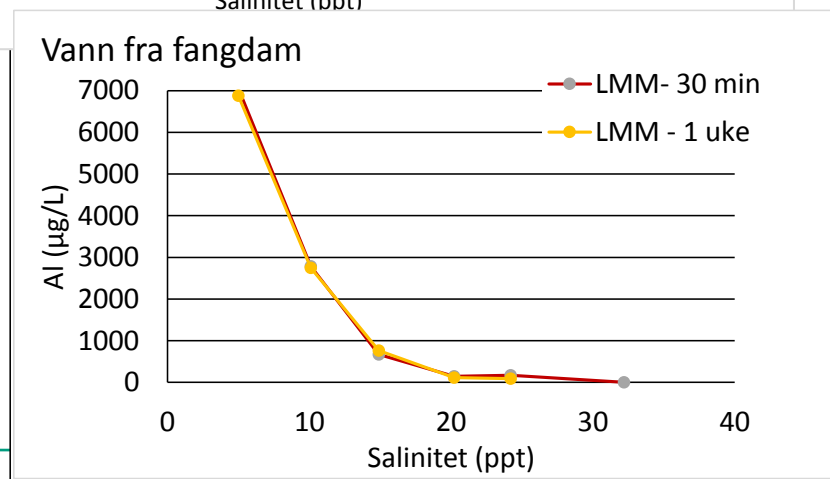
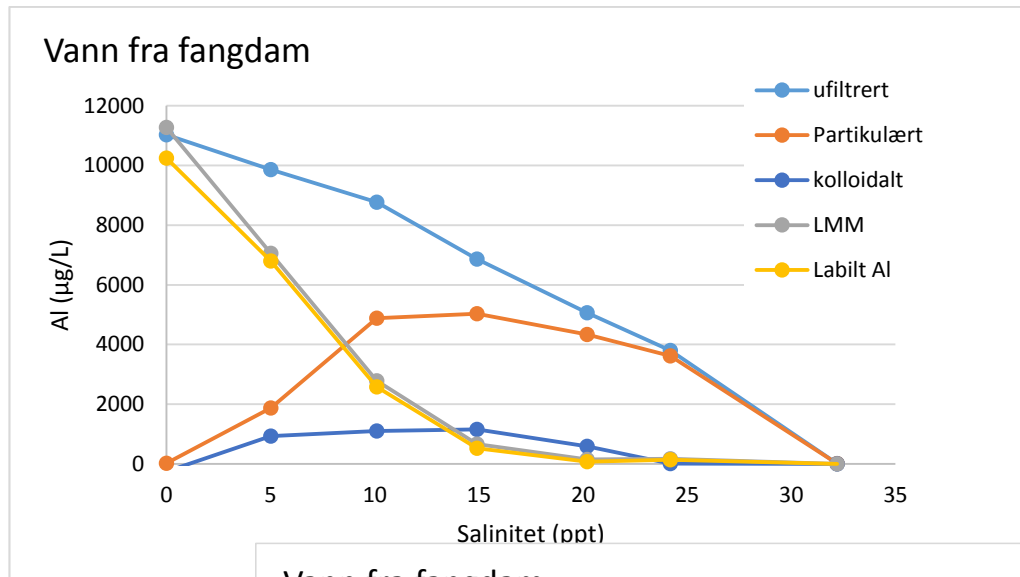
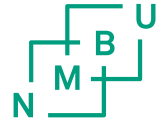


Juni 2014



- I avrenning fra deponi med sulfidstein fra M17 er pH lav og Al foreligger som positivt ladde tilstandsformer
- Etter behandling med lut og felling, så øker pH og konsentrasjonen av Al er betydelig lavere, liten andel foreligger som positivt ladd
- Konsentrasjonen av positivt ladd Al -176 µg/l er imidlertid fortsatt kritisk for fisk.

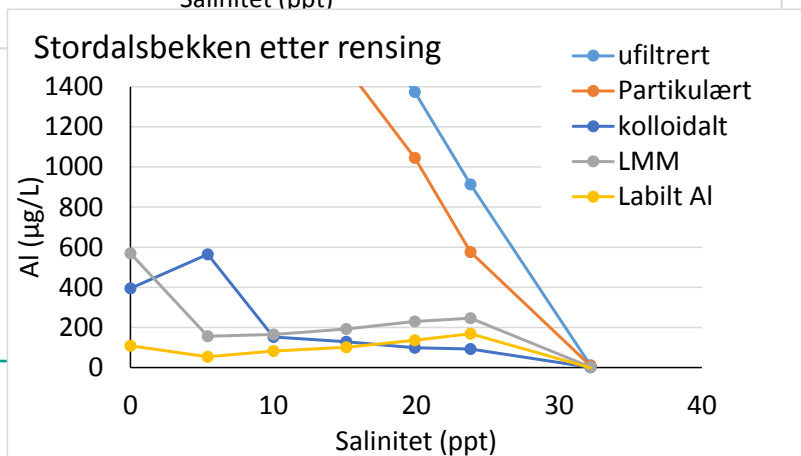
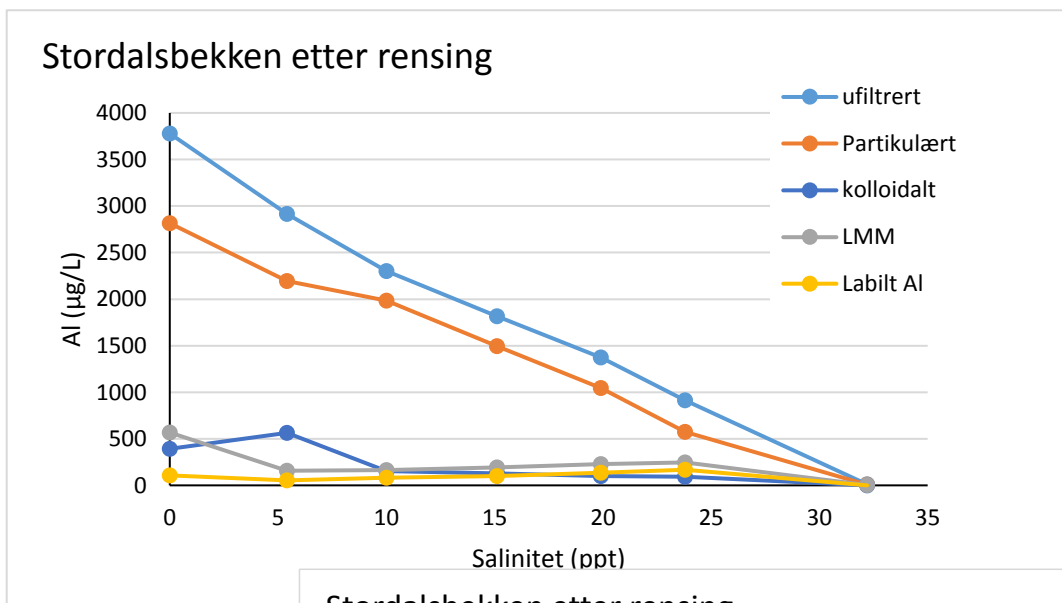
Avrenning fra sulfidstein og innblanding i sjøvann



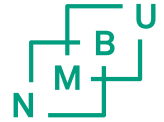
- Al fortynnes
- Konsentrasjon av løst Al avtar mer enn fortynning
- Dannelse av kolloidalt materiale => partikler
- Innholdet av Al er høyt - konsentrasjonen av reaktivt Al vil fortsatt være betydelig også ved 20 ppt sjøvann (80 µg/L)
- Liten forskjell med økt tid etter blanding

Avrenning fra sulfidstein, behandlet med NaOH før innblanding av sjøvann

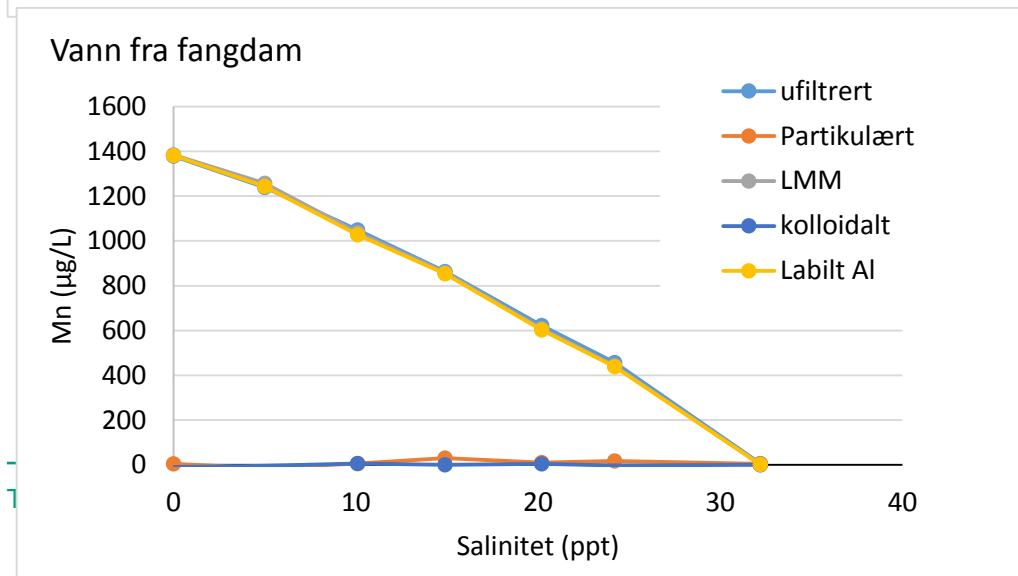
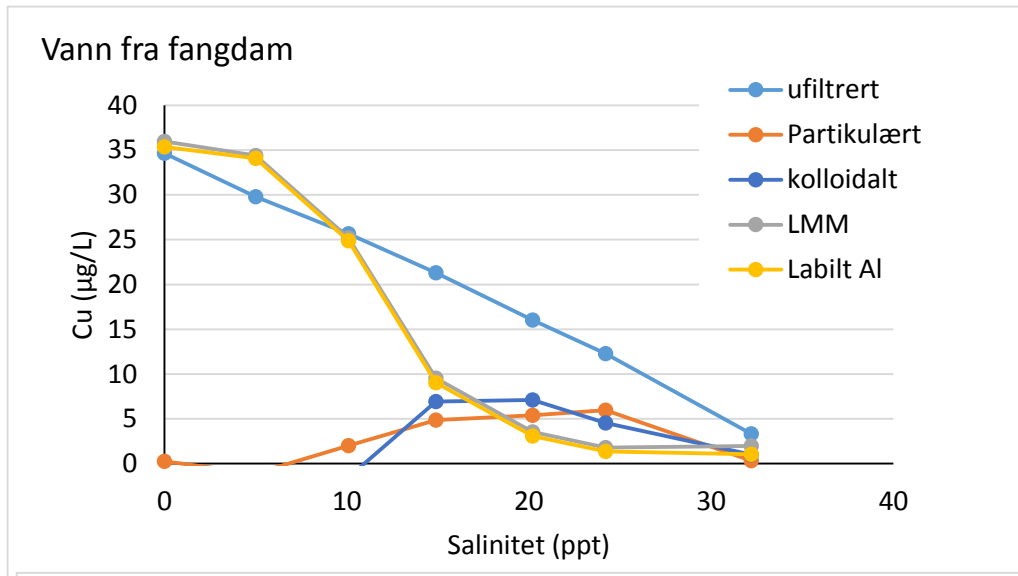
- Al fortynnes
- Konsentrasjon av løst Al avtar
- Fortynning av partikulært Al
- Noe reduksjon av LMM AI



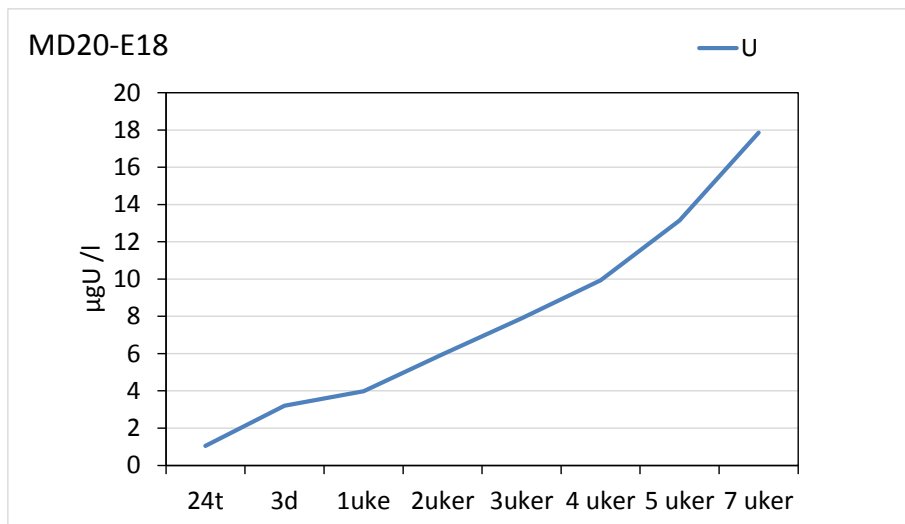
Avrenning fra sulfidstein og innblanding i sjøvann- andre metaller



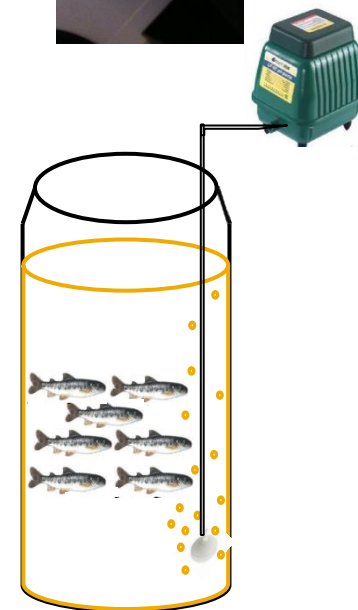
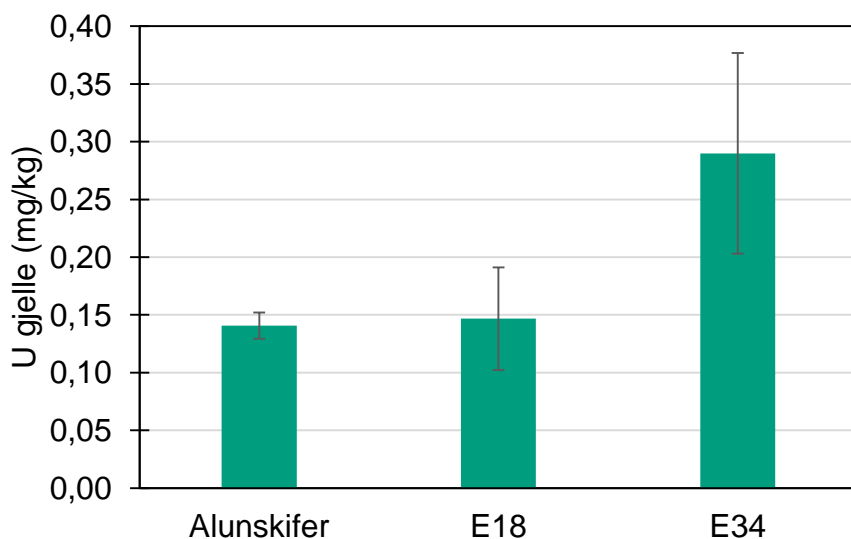
- Konsentrasjonen fortynnes
- Konsentrasjon av metaller avtar mer enn fortynning – avhengig av metal
- Dannelse av kolloidalt materiale => partikler for enkelte metal



Utlekking fra sulfidstein-laboratorieforsøk

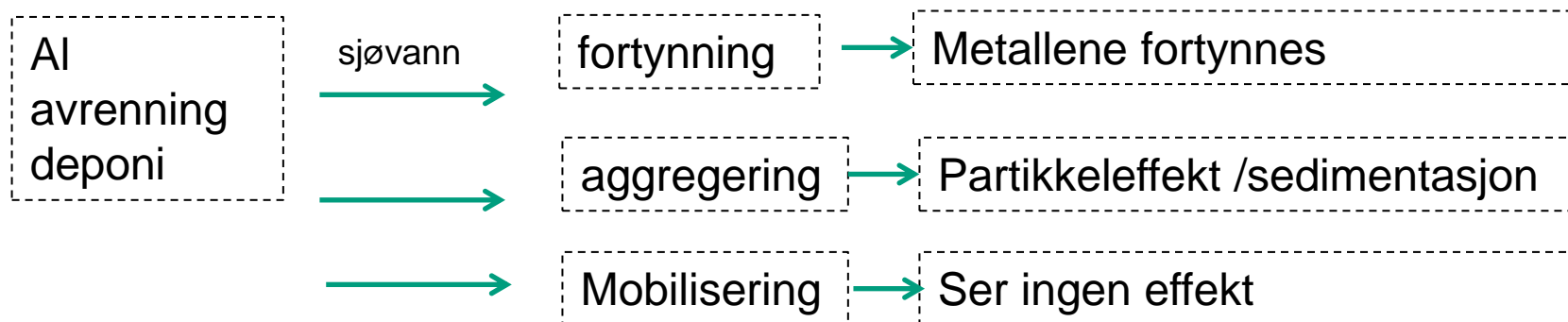


Også uran - radionuklider!



Hjulstad, 2015

Resultater laboratorieforsøk



- Resultater antyder fortynning og aggregering/sedimentering
- Relativt høye konsentrasjoner av reaktivt Al i vann selv ved 20 ppt sjøvann- negative effekter på biota (fisk, blåskjell, fauna)?
- Hvilke nivåer er greit?

Oppsummering

- Sulfidholdig stein kan bidra til sur avrenning med høyt innhold av metaller som bidrar til negative effekter i vannlevende organismer/ død.
- Metallene foreligger på ulike tilstandsformer, ved endring av pH eller innblanding av sjøvann endres fordelingen av tilstandsformene
 - Økning i pH til nøytralt– bidrar til utfelling av Al
 - Økning i saltinnhold bidrar til aggregering og sedimentering
 - Hvis tilførselen til sjøvann er høy kan imidlertid konsentrasjonen i sjøvannet være betydelig selv ved høy fortykning og betydelig sedimentering

Videre arbeid

- Utføre eksponering av fisk i felt ved varierende salinitet
- Dokumentere opptak i fisk
 - total belastning (Al –flere metaller?)
- Vurdere opptak i fisk mot grenseverdier for negative effekter i fisk