

Geokjemisk kartlegging og vurdering av  
mulige kilder og  
mobiliseringsmekanismer for bly i  
Sumstad vannverk, Roan kommune i  
Sør-Trøndelag

**Anne Husby Rosnes**

Tekniske geofag

Innlevert: juni 2015

Hovedveileder: Bjørge Brattli, IGB

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Institutt for geologi og bergteknikk



## Masterkontrakt

### 1. Studentens personalia

Etternavn, fornavn <b>Rosnes, Anne Husby</b>	Fødselsdato <b>22. juni 1989</b>
E-post <b>annerosnes@gmail.com</b>	Telefon <b>92228073</b>

### 2. Studieopplysninger

Fakultet <b>Fakultet for ingeniørvitenskap og teknologi</b>	
Institutt <b>Institutt for geologi og bergteknikk</b>	
Studieprogram <b>Tekniske geofag</b>	Studieretning <b>Miljø- og hydrogeologi</b>

### 3. Masteroppgave

Oppstartdato <b>14. jan 2015</b>	Innleveringsfrist <b>10. juni 2015</b>
Oppgavens tittel <b>Geokjemisk kartlegging og vurdering av mulige kilder og mobiliseringsmekanismer for bly i Sumstad vannverk, Roan kommune i Sør-Trøndelag</b>	
<b>Oppgavetekst</b> Bakgrunn: Grenden Sumstad i Roan kommune har siden 1985 hatt kommunal vannforsyning basert på en grunnvannsbrønn i løsmasser. Vannkvaliteten har siden oppstart av vannverket vært tilfredsstillende. Våren 2014 ble det tidvis påvist høye konsentrasjoner av bly i drikkevann fra Sumstad vannverk og enkelte vannprøver lå langt over drikkevannsforskriftens normer for godt drikkevann. Som følge av dette har Mattilsynet midlertidig trukket godkjenningen av vannverket tilbake inntil årsaken til de sporadisk høye blykonsentrasjonene i drikkevannet er avdekket og eventuelle forurensningskilder fjernet. I nedslagsfeltet oppstrøms grunnvannsbrønnen er det en skytebane som i dag brukes til jakttrening, slik at en mulig årsak til bly i vannet kan være blyholdig rifle- og/eller hagleammunisjon. Denne masteroppgaven skal være et bidrag til økt forståelse av mulige kilder og årsaker til de høye konsentrasjonene av bly registrert i drikkevann fra Sumstad vannverk. Hovedmål Hovedmålet er å besvare problemstillingene; «Er aktiviteten på Sumstad skytebane kilden til de tidvis høye blykonsentrasjonene i drikkevannet til Sumstad vannverk? Hvilke andre kilder kan være årsaken til dette problemet? Hvilke mekanismer forårsaker mobiliseringen av blyet?»	
Hovedveileder ved institutt <b>Professor Bjørge Brattli</b>	Medveiledere(e) ved institutt
Ekstern bedrift/institusjon <b>NGU</b>	Ekstern veileder ved bedrift/institusjon <b>Atle Dagestad</b>
Merknader <b>1 uke ekstra p.g.a. påske.</b>	



## Sammendrag

«Geokjemisk kartlegging og vurdering av mulige kilder og mobiliseringsmekanismer for bly i Sumstad vannverk, Roan kommune i Sør-Trøndelag» er en masteroppgave skrevet av Anne Husby Rosnes våren 2015. Masteroppgaven er skrevet i forbindelse med faget *TGB 4935 – Miljø- og hydrogeologi, masteroppgave*, ved Institutt for geologi og bergteknikk ved NTNU. Masteroppgaven er på totalt 158 sider.

Konsentrasjonen av bly i drikkevann er vanligvis mindre enn 1-5 µg/l, og høyere verdier forekommer sjeldent. I løpet av våren 2014 ble det derimot tidvis påvist svært høye konsentrasjoner av bly i drikkevannet fra Sumstad vannverk i Roan kommune. Samtidig var nedbørsmengden på Sumstad lav sammenlignet med tidligere år. Ene problemstillingen for denne masteroppgaven har vært å vurdere mulige kilder til bly i vannet, og én mulig kilde til blyet kan være deponert blyholdig rifle- og haglammunisjon fra en skytebane like oppstrøms vannverket. Bly er regnet å være relativt immobilt i jord i forhold til andre metaller, slik at den andre problemstilling for oppgaven har vært å gi en mulig forklaring på hvilke mekanismer eller hendelser som har medført denne sporadiske mobiliseringen av bly.

Feltarbeidet i forbindelse med oppgaven har bestått i å samle inn vann- og jordprøver fra området rundt vannverket og skytebanen. Oppgaven innebar også å være deltagende på preparering og gjennomføring av analysene på prøvematerialet, samt å samle inn resultater fra rutinemessige analyser på vannprøver gjennomført av Prebio for Roan kommune, tatt ut både i brønnens akvifer og hos en abonnent. Analyseresultatene av jordprøvene viser at bly er konsentrert rundt skytebanens fangvoller og blinker, og klassifisering for helserisiko knyttet til forurenset grunn, viser at enkelte lokaliteter klassifiseres som «farlig avfall».

Konsentrasjonen av bly og andre tungmetaller i flere av vannprøvene fra abonnent overskrider grenseverdiene i drikkevanns-forskriften, samtidig som tilstanden til råvannet tidvis klassifiseres som «meget sterkt forurenset». Samvariasjonen og forholdet mellom tungmetallene vanlig i rifleammunisjon, viser at korrosjon og utlekking fra deponerte kuler sannsynligvis er kilden til de sporadisk høye konsentrasjonene av bly i drikkevannet.

Mobilisering av bly kan ha vært en følge av tørke og akkumulering av metaller og havsalter i jordsmonnet. Ved nedbør kan dette ha blitt mobilisert og ført til en midlertidig senkning av pH og økt ionebytte.



## **Abstract**

"Geochemical Mapping and Evaluation of possible Sources and mobilisation Mechanisms for lead in Sumstad Waterworks, Roan Municipality in Sør-Trøndelag» is a thesis written by Anne Husby Rosnes spring 2015. The master thesis is written as a part of the course *TGB 4935 - Environmental and hydrogeology, a master thesis*, at Department of Geology and Mineral Resources Engineering at NTNU. The master thesis is a total of 158 pages.

The concentration of lead in drinking water is usually below 5.1 µg/l and higher values rarely occur. However, in the spring of 2014 extremely high concentrations of lead were found in the drinking water from Sumstad waterworks in Roan municipality. At the same time precipitation in Sumstad was low compared with previous years. The main objective of the thesis was to assess possible sources of lead in the water. One possible source of lead may be from spent ammunition from a shooting range located upstream of the waterworks. Lead is considered to be relatively immobile in soil compared to other metals, therefore, a secondary objective was to find a possible explanation for the mechanisms or events that may have led to this mobilisation of lead.

The fieldwork undertaken as part of the thesis included the recovery of soil and water samples from the area local to the waterworks and shooting range and their subsequent laboratory analysis. Additional laboratory data from the same area was obtained from Prebio, whom conduct routine analysis of water samples on behalf of the local council, taken at both the aquifer source and from a local end user. The results from soil sample analysis indicate that the highest lead concentration is around the back-stop and the targets at the shooting range. Based on current classification of human health risks associated with contaminated ground, certain areas of the back-stop would be classified as "hazardous waste". In several of the water samples taken at the "end user" the concentration of lead and other heavy metals exceed the limits of current drinking water standards, while the raw untreated water would on occasion be classified as "very strongly polluted". The correlation between the heavy metals common in rifle ammunition and in the analysed soil and water samples shows that corrosion and leaching from spent ammunition is the probable source of the occasional high concentrations of lead in the drinking water. The mobilisation of lead could be a result of the drought and accumulation of metals and sea salts in the soil. Precipitation can have mobilised these elements and brought along a temporary lowering of pH and increased ion exchange.





## Begrepsforklaringer

DFS	=	Det frivillige Skyttervesen. Den største praktiske og frivillige støtteorganisasjonen i forhold til Forsvaret.
FFI	=	Forsvarets forskningsinstitutt
Georadar	=	En elektromagnetisk målemetode som går ut på registrering av reflekterte elektromagnetiske bølgepulser fra grenseflater i grunnen.
NGU	=	Norges geologisk undersøkelse
NIVA	=	Norsk institutt for vannforskning
NTNU	=	Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
NVE	=	Norges vassdrags- og energidirektorat
SFT	=	Statens forurensningstilsyn (Nå: Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif))
TOC	=	Totalt organisk karbon («total organic carbon»)



## Innholdsfortegnelse

Sammendrag.....	i
Abstract.....	iii
Begrepsforklaringer .....	v
Forord .....	xix
1 Innledning .....	1
1.1 Bakgrunn og formål.....	1
1.2 Informasjonsinnhenting og begrensninger .....	1
1.3 Oppbygging av oppgaven .....	3
2 Teoridel .....	5
2.1 Tidligere relevant arbeid.....	5
2.2 Kilder til bly og andre metaller i drikkevann.....	7
2.2.1 Ammunisjon fra skytebaner .....	7
2.2.2 Vannforsyningssystem i vannverk .....	9
2.2.3 Oppløsning av mineraler i jorda.....	12
2.2.4 Bly i berggrunnen.....	13
2.2.5 Forurensning fra nedbør .....	15
2.2.6 Kontroll av laboratoriene og prøvetaking.....	16
2.3 Løselighet, mobilitet og korrosjon av Pb, Cu, Zn og Sb .....	18
2.3.1 Forhold i jorda som påvirker løselighet av Pb, Cu og Zn .....	18
2.3.2 Korrosjon av deponerte prosjektiler/hagl .....	23
2.4 Mekanismer for mobilisering av metaller fra korrosjon av prosjektiler/hagl .....	27
2.4.1 Fragmentering av prosjektiler .....	28
2.4.2 Naturgitte forhold med stor betydning for metallavrenning.....	28
2.4.3 Nedbør .....	29
2.4.4 Forstyrrelse av fangvoller .....	30

3	Områdebeskrivelse .....	31
3.1	Vannverkets plassering .....	31
3.2	Sumstad vannverk .....	34
3.3	Sumstad skytebane .....	36
3.4	Geologi .....	39
3.5	Georadarmålinger på Sumstad .....	42
3.6	Nedbør og overflatevann .....	45
3.6.1	Nedbør .....	45
3.6.2	Overflatevann .....	47
3.7	Hydrogeologi .....	50
3.8	Kjemiske bakgrunnsverdier .....	53
3.8.1	Jord .....	53
3.8.2	Vann .....	57
4	Metoder .....	59
4.1	Vann- og jordprøver analysert i forbindelse med oppgaven .....	60
4.1.1	Prøvetaking .....	60
4.1.2	Prøvepreparering til analysene .....	64
4.1.3	Beskrivelse av analysene .....	68
4.1.4	Gjennomføring av analysene .....	71
4.2	Andre analyser i forbindelse med oppgaven .....	75
4.2.1	Blyisotopanalyser .....	75
4.2.2	XRF (håndholdt) på leirdue og prøveflaske .....	75
4.3	Tidligere analyseresultat fra vannprøver .....	76
4.3.1	Vannprøver analysert av NGU .....	76
4.3.2	Vannprøver analysert av Prebio .....	76
4.4	Metaller og grenseverdier .....	78
4.4.1	Grenseverdier i Drikkevannsforskriften .....	78

4.4.2	Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann .....	79
4.4.3	Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn.....	80
5	Resultater.....	83
5.1	Jordprøver analysert i forbindelse med oppgaven .....	85
5.1.1	ICP-AES .....	85
5.1.2	XRF – håndholdt .....	95
5.2	Vannprøver analysert i forbindelse med oppgaven.....	96
5.2.1	ICP-MS.....	96
5.2.2	IC.....	101
5.2.3	Fysikalske analyser .....	105
5.3	Andre analyser i forbindelse med oppgaven.....	108
5.3.1	Blyisotopanalyser .....	108
5.3.2	Håndholdt XRF på prøveflaske og leirdue .....	110
5.4	Tidligere analyseresultat av vannprøver .....	112
5.4.1	Vannprøver analysert av NGU (tidligere) .....	112
5.4.2	Vannprøver analysert av Prebio .....	112
5.5	Kontroll av laboratoriene .....	115
5.5.1	Resultatene for vannprøvene på ICP-AES på NGU.....	116
5.5.2	Duplikatprøver .....	118
5.5.3	Sammenligning av pH .....	119
6	Diskusjon.....	121
6.1	Vurdering av kilder til bly i drikkevannet .....	121
6.1.1	Analysene av jordprøver.....	121
6.1.2	Vannprøver .....	127
6.1.3	Blyisotopmålinger .....	131
6.1.4	Kontroll av laboratoriene og prøvetaking.....	133
6.1.5	Oppsummering av mulige kilder.....	136

6.2	Vurdering av mobiliseringsmekanismer for bly og andre metaller.....	139
6.2.1	Mobilisering av tungmetaller og innhold ionebyttere og sorbenter .....	139
6.2.2	Nedbør .....	143
6.2.3	Forstyrrelse av fangvoller .....	146
6.2.4	Oppsummering mobiliseringsmekanismer .....	147
7	Konklusjon .....	149
7.1	Anbefalinger og videre arbeid.....	151
8	Referanseliste .....	153
9	Vedlegg .....	A
9.1	Vedlegg 1: Georadarprofil G15 og sørlige del av G3 .....	A
9.2	Vedlegg 2: Blyisotopanalyse på ett kulefragment, NTNU .....	C
9.3	Vedlegg 3: Resultater fra blyisotopanalyser på 6 kulefragmenter, Prebio .....	E
9.4	Vedlegg 4: Samvariasjon i elementer analysert med ICP-MS.....	H
9.5	Vedlegg 5: Elektroniske vedlegg, Zip-fil .....	I

## Figurliste

Figur 2-1 Transportsystem for drikkevann (Folkehelseinstituttet, 2006).....	10
Figur 2-2 Avsetning av bly i Norge (kg/km <sup>2</sup> i 2000) beregnet ved EMEPs atmosfæriske langtransportmodell (Berg et al., 2003).....	16
Figur 2-3 Eh-pH-forhold i naturlige vandige systemer. Systemer med grønt er de omtalte miljøene (modifisert av Brattli (2009) etter Garrels og Christ (1965)).....	19
Figur 2-4 Stabilitetsdiagram for jern som funksjon av Eh og pH ved 25 °C og 1 atm trykk. Totalt innhold av svovel er 10 <sup>-6</sup> mol/l, mens totalt innhold av løst karbonat er 1mol/l (Modifisert av Brattli (2009) etter Garrels og Christ (1965)).....	22
Figur 2-5 Typisk stabilitetsforhold for bly som funksjon av Eh og pH. Det hvite området til venstre innenfor de stiplede linjene viser hvor metallene er løst. Innholdet av løst, uorganisk C og S er 10 <sup>-3</sup> mol/l (Modifisert av Brattli (2009) etter Bourg og Loch (1995)).....	25
Figur 2-6 Stabilitetsdiagram for bly i et system med CO <sub>2</sub> og H <sub>2</sub> O ved 25 °C og 0,101 MPa trykk (ionestyrke = 5*10 <sup>-3</sup> mol/l, Pb = 1*10 <sup>-6</sup> mol/l) (Cao et al., 2003b).....	25
Figur 2-7 Modell av de viktigste spredningsveier for tungmetallforbindelser fra fangvoller til overflateresipienter og grunnvann i nær tilknytning til skytebaner (FFI, 2010).....	27
Figur 3-1 Avgrensning av Roan kommune og plassering av Sumstad vannverk. ....	31
Figur 3-2 Dalen som Sumstad vannverk ligger i. Bildet til venstre viser Sumstad ved fjorden i nordvest, og dalen strekker seg derfra og inn til Hagaskardet i sørøst. Bildet til høyre viser et nærere bilde av vannverket og Sumstad skytebane.....	32
Figur 3-3 Utsikt mot nordvest fra toppen av moreneryggen. Midt i bildet sees skytebaneanlegget med klubbhus og uthus, og målområdet nærmest. Lenger til høyre, noe over bilen i bildet, skimtes pumpehuset. (Foto: Anne Husby Rosnes). ....	33
Figur 3-4 Utsikt sørover fra toppen av moreneryggen. Bildet viser tjernet på den øverste flaten, samt hvordan dalsidene forenes i Hagaskardet. (Foto: Anne Husby Rosnes). ....	33
Figur 3-5 Sumstad skytebane med leirdueutkaster, standplass og målområde. Pilene peker ut fangvoller og blinker, mens det skraverte området er antatt nedslagsfelt for hagl. ....	36
Figur 3-6 Bildet til venstre er tatt like ved blinkene lenger oppe i moreneryggen, mens bildet til høyre er tatt fra toppen av fangvollene bak målområdet. Like foran målområdet til venstre sees det også i fangvoller. (Foto: Anne Husby Rosnes).....	37
Figur 3-7 Løsmassedekket i dalen hvor vannverket befinner seg. Det grønne området representerer moreneavsetningen, mens de blå, marine strandavsetningene trolig er	

bølgeutvasket materiale fra moreneryggen. Den blå, stiplede linjen viser en modellert marin grense som viser hvor høyt havet har stått (NGU, 2012). .....	40
Figur 3-8 Utsikt fra klubbhuset til skytterlaget og sørover inn i dalen. Bak treklyngene midt i bildet ligger moreneryggen. (Foto: Anne Husby Rosnes) .....	41
Figur 3-9 Georadaropptak G1-G7 og G15 på Sumstad (Utklipp fra kartbilag nr. 2014.024-02 fra Tønnesen ( 2014)). .....	42
Figur 3-10 Nedbørmengder registrert på Bessaker værstasjon. Den blå linjen viser gjennomsnittsnedbøren for hver måned fra 1985 til 2012. Den lilla linjen viser nedbøren per måned i 2013, mens den grønne viser nedbøren per måned i 2014. ....	46
Figur 3-11 Bekkene og grøftene i og nedstrøms nedslagsfeltet til brønnen. Den mørkeblå streken representerer bekker som ble observert i felt, og som er påtegnet kartet. ....	48
Figur 3-12 På bildet sees målområdet med «løpende elg» -bane til høyre, og en fangvoll midt i bildet. Til høyre nedenfor banen møtes bekkene som kommer ned fra moreneryggen, går sammen under målområdet og kommer ut til venstre i bildet.....	49
Figur 3-13 Antatt nedslagsfelt til Sumstad vannverk. ....	50
Figur 3-14 Typiske variasjoner i grunnvannsstanden gjennom året i ulike deler av Norge. Trendene viser hvordan de naturlige variasjonene er avhengig av både klima og geografisk beliggenhet (NGU, 2011). ....	51
Figur 3-15 Lokalitet til 6 prøver nær Sumstad som antas representerer bakgrunnsverdiene i området. ....	54
Figur 4-1 Nummeret til hver jordlokalitet. ....	61
Figur 4-2 Bildene viser lokalitet 1 til venstre og lokalitet 11 til høyre. På lokalitet 1 ble det gravd ned til grunnvannet, mens på lokalitet 11 ble det gravd ned til mineraljordlaget. ....	62
Figur 4-3 Lokalitetene til vannprøvene tatt i felt. ....	63
Figur 4-4 Bildet til venstre viser prøvetaking av vann, mens bildet til høyre viser grunnvannsbrønnen. ....	64
Figur 4-5 Siktene som ble brukt ved sikting av humus- og mineraljordprøvene.....	65
Figur 4-6 Sikting av jordprøvene. ....	66
Figur 4-7 Bildet til venstre viser halvparten med beholderne med innveide jordprøver, før de ble partielt oppsluttet. Bildet til høyre viser filtreringen av løsningsene over på flasker. ....	67
Figur 4-8 Eksempel på splitting av vannprøve. ....	68
Figur 4-9 Lokalitetene det er hentet vannprøver fra av kommunen og som er analysert av Prebio AS.....	77



Figur 5-1 Visuell fremstilling av resultatene for bly fra analysene av humusprøvene. ....	85
Figur 5-2 Øverste plott viser hvordan konsentrasjonen av bly, kobber og sink varierer i humusprøvene, mens nederste plott viser hvordan aluminium, jern, kalsium og mangan varierer. X-aksen viser prøvelokalitet, mens Y-aksen har logaritmisk skala for å få frem variasjonen ved lave konsentrasjoner. ....	87
Figur 5-3 Plott av kobber (Cu) og bly (Pb) i humusprøver samlet inn på Fosen og i Nord-Trøndelag (Finne et al., 2014), og i humusprøvene fra Sumstad. ....	88
Figur 5-4 Visuell fremstilling av resultatene for bly fra analysene av mineraljordprøvene. ....	89
Figur 5-5 Øverste plott viser hvordan konsentrasjonen av bly, kobber og sink varierer i mineraljordprøvene, mens nederste plott viser hvordan aluminium, jern, kalsium og mangan varierer. X-aksen viser prøvelokalitet, mens Y-aksen har logaritmisk skala for å få frem variasjonen ved lave konsentrasjoner. ....	91
Figur 5-6 Plott av kobber (Cu) og bly (Pb) i mineraljordprøver samlet inn på Fosen og i Nord-Trøndelag (Finne et al., 2014), og i mineraljordprøvene fra Sumstad. ....	92
Figur 5-7 Konsentrasjon av sink (Zn) og kobber (Cu) i profilet til lokalitet 1. Bly ble ikke detektert, mens kobber ikke ble detektert på dyp 25-45 cm og 65-75 cm. ....	93
Figur 5-8 Konsentrasjon av bly (Pb) og sink (Zn) i profilet til lokalitet 2. Bly ble ikke detektert på dyp 25-40 cm. ....	94
Figur 5-9 Konsentrasjonen av bly (Pb), sink (Zn) og kobber (Cu) i profilet til lokalitet 3. Bly ble ikke detektert på dyp 20-40 cm. ....	94
Figur 5-10 Øverste plott viser hvordan konsentrasjonen av bly, kobber og sink varierer i prøvene fra pumpestasjonen, mens nederste plott viser hvordan aluminium, jern, kalsium og mangan varierer. X-aksen viser løpenummeret, mens Y-aksene er delt opp for å fremheve variasjoner. ....	97
Figur 5-11 Øverste plott viser hvordan konsentrasjonen av bly, kobber og sink varierer i prøvene fra Frank Solli, mens nederste plott viser hvordan jern, mangan og kalsium varierer. X-aksen viser løpenummeret, mens Y-aksene er delt opp for å fremheve variasjonene. ....	99
Figur 5-12 I øverste plott illustreres variasjon av bly i vannprøvene fra pumpestasjonen, mens i nederste plott vises variasjon av natrium og klorid. ....	103
Figur 5-13 I øverste plott illustreres variasjon av bly i vannprøvene fra Frank Solli, mens i nederste plott vises variasjon av natrium og klorid. ....	104
Figur 5-14 Grafisk fremstilling av pH og ledningsevne i vannprøvene hentet ut fra pumpestasjon og Frank Solli fra juli til desember 2014. ....	106

Figur 5-15 Deformert kule funnet under sikting av humusprøve nr. 7. ....	109
Figur 5-16 Leirdue fra Sumstad skytebane og prøveflaske fra Prebio. ....	110
Figur 5-17 Lokalitet og tilstandsklasse til duplikatprøvene. Humus til venstre og mineraljord til høyre. ....	118
Figur 5-18 Sammenligning av 6 pH-målinger i felt og på laboratoriet. ....	119
Figur 9-1 Georadarprofil G15 .....	A
Figur 9-2 Sørlike del av georadarprofil G3 .....	B
Figur 9-3 Resultatene fra blyisotopanalyse på ett kulefragment, under «Annen prøvetype»....	E
Figur 9-4 Resultatene fra blyisotopanalyser på tre kulefragmenter. ....	F
Figur 9-5 Resultatene fra blyisotopanalyser på to kulefragmenter. ....	G
Figur 9-6 Samvariasjon mellom bly og andre metaller i vannprøvene fra pumpestasjonen. ....	H
Figur 9-7 Samvariasjon mellom bly og andre metaller i vannprøvene fra Frank Solli. ....	H

## Tabelliste

Tabell 2-1 Prosentvis fordeling av bly, kobber, sink og antimon i kuler med kaliber 7,62 mm og 6,5 mm (Rognerud, 2005a). .....	8
Tabell 2-2 Forholdet mellom metallene i de to ammunisjonstypene presentert i Tabell 2-1. ....	8
Tabell 3-1 Analyseresultater for bly på vannprøver hentet fra Per I, analysert av Prebio. ....	34
Tabell 3-2 Månedlig registrerte nedbørsmengder på Bessaker værstasjon fra 1985 til 2014. Alle målingene er i mm. ....	45
Tabell 3-3 Grunnvannsstand i forhold til normalen på Sumstad fra desember 2013 til desember 2014. Periodene klassifiseres/fargelegges etter de mest ekstreme forholdene i den aktuelle perioden. ....	52
Tabell 3-4 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ målt i prøver fra 6 lokaliteter nær Sumstad (Finne et al., 2014). Prøve ID er prøvenavnet i NGU (2015a).....	55
Tabell 3-5 Maksimal-, minimal-, gjennomsnittsverdi og median til forholdet til $^{206}\text{Pb}$ og $^{207}\text{Pb}$ for hele datasettet (Finne et al., 2014, NGU, 2015a).....	55
Tabell 3-6 Konsentrasjon av bly, kobber, sink og antimon i mineraljord og humus fra 6 lokaliteter rundt Sumstad (Finne et al., 2014, NGU, 2015a). ....	56
Tabell 3-7 Maksimal-, minimums-, gjennomsnittskonsentrasjon og median til bly, kobber, sink og antimon for hele datasettet fra Nord-Trøndelag og Fosen (Finne et al., 2014, NGU, 2015a). ....	56
Tabell 3-8 Konsentrasjon av bly, kobber og sink i tre innsjøer i Nord-Sverige. Ransaren har tilsigsområde over tregrensa, Ö.Marssjön-området er hovedsakelig dekket med skog, mens Kultsjön-området er delvis dekket med skog. Verdiene representerer gjennomsnittet i hver innsjø (Steinnes og Salbu, 1995).....	57
Tabell 4-1 Grenseverdi for de parameterne som omtales i oppgaven og som drikkevannsforskriften har grenseverdier for (Modifisert etter Helse- og omsorgdepartementet (2002))...78	78
Tabell 4-2 Tilstandsklasser for kobber, sink og bly i ferskvann (modifisert i Engelstad og Rasmussen (2013) etter Andersen et al. (1997)). ....	79
Tabell 4-3 Tilstandsklasser for miljøgifter med tilhørende fargekoder (Andersen et al., 1997) .....	79
Tabell 4-4 Tilstandsklasse gitt av alkalitet og pH i ferskvann (Andersen et al., 1997).....	80
Tabell 4-5 Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn og beskrivelse av tilstand (Hansen og Danielsberg, 2009).....	81

Tabell 4-6 Tilstandsklasser for forurenset grunn. Konsentrasjonene er gitt i mg/kg TS (modifisert etter (Hansen og Danielsberg, 2009).....	81
Tabell 5-1 Tilstandsklasser for miljøgifter med tilhørende fargekoder (Andersen et al., 1997) .....	83
Tabell 5-2 Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn og beskrivelse av tilstand (Hansen og Danielsberg, 2009).....	83
Tabell 5-3 Konsentrasjonen av bly, kobber og sink i humusprøvene, samt forholdet Cu/Pb og Cu/Zn. Maksimal-, minimal-, gjennomsnittskonsentrasjon og median er også gitt. ....	86
Tabell 5-4 Konsentrasjonen av bly, kobber og sink i mineraljordprøvene, samt forholdet Cu/Pb og Cu/Zn. Maksimal-, minimal-, gjennomsnittskonsentrasjon og median er også gitt. ....	90
Tabell 5-5 Konsentrasjon av bly, kobber og sink i fire referanseprøver, to for humus og to for mineraljord. Alle konsentrasjonene er i tilstandsklasse «meget god».....	92
Tabell 5-6 Konsentrasjonene til utvalgte elementer i mineraljord nedover i profilet på lokalitetene 1, 2 og 3. Enheten til alle konsentrasjonene er mg/kg. ....	93
Tabell 5-7 Konsentrasjon av bly, kobber, sink og antimon i 9 utvalgte jordprøver.....	95
Tabell 5-8 Konsentrasjon av bly, kobber, sink og antimon i de to referanseprøvene. ....	95
Tabell 5-9 Konsentrasjon av bly, kobber, sink, jern, mangan, aluminium og kalsium i vannprøvene fra pumpestasjon.....	96
Tabell 5-10 Maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median for forholdene mellom bly, kobber og sink i vannprøvene fra pumpestasjonen. ....	98
Tabell 5-11 Konsentrasjon av bly, kobber, sink, jern, mangan og kalsium i vannprøvene fra Frank Solli analysert med ICP-MS. ....	98
Tabell 5-12 Maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median for forholdene mellom bly, kobber og sink i vannprøvene fra Frank Solli. ....	100
Tabell 5-13 Konsentrasjon av bly, kobber, sink, jern, mangan, aluminium og kalsium i vannprøver hentet i felt. ....	100
Tabell 5-14 Cu/Pb og Cu/Zn for bly, kobber og sink i vannprøvene fra felt.....	101
Tabell 5-15 Maksimal-, minimums- gjennomsnittskonsentrasjon og median til de 5 anionene fluorid, klorid, nitritt, nitrat og sulfat i vannprøver fra pumpestasjon og Frank Solli.....	101
Tabell 5-16 Konsentrasjon av fluorid, klorid, nitrat og sulfat i vannprøvene fra de 6 vannprøvene hentet i felt.....	102
Tabell 5-17 Na/Cl i vannprøvene fra pumpestasjonen og Frank Solli. ....	102
Tabell 5-18 Na/Cl for vannprøvene hentet i felt. ....	103

Tabell 5-19 Resultat fra målinger av pH og ledningsevne i vannprøver fra pumpestasjon og Frank Solli. Maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median er også gitt. ....	105
Tabell 5-20 Resultatene fra målinger av pH og ledningsevne i vannprøver fra de 6 lokalitetene i felt. ....	106
Tabell 5-21 De 6 lokalitetene med tilhørende verdier av pH, ledningsevne og alkalitet målt i felt. ....	107
Tabell 5-22 Minimum-, maksimal- gjennomsnittsverdi og median for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ registrert i 35 humusprøver og 41 mineraljordprøver. ....	108
Tabell 5-23 Minimum-, maksimal- gjennomsnittsverdi og median for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ registrert i 37 av de 42 vannprøvene. ....	108
Tabell 5-24 Forholdet mellom $^{206}\text{Pb}$ og $^{207}\text{Pb}$ i analysene som ble gjennomført på 6 fragmenter av Prebio. ....	109
Tabell 5-25 Konsentrasjon av bly, kobber, sink og antimon i en prøveflaske, på en leirdue og på leirduefragmenter målt med håndholdt XRF. ....	111
Tabell 5-26 Resultater fra ICP-AES på vannprøver hentet ut i juni-juli 2014. Kalsium er oppgitt i mg/l, mens resten er oppgitt i $\mu\text{g/l}$ . ....	112
Tabell 5-27 Resultatene fra vannprøvene tatt hos Frank Solli og pumpestasjon analysert av Prebio, sammen med maksimal-, minimums-, gjennomsnittskonsentrasjon og median. Analysene for kobber er gjort i et begrenset tidsrom. ....	113
Tabell 5-28 Anion i årlige analyser gjennomført av Prebio. Det ble også analysert for nitritt ( $\text{NO}_2^-$ ), men det ble ikke påvist i noen av prøvene. ....	114
Tabell 5-29 Konsentrasjonen av bly, kobber og antimon i årlige analyser gjennomført av Prebio. pH, turbiditet og ledningsevne er tatt med får å vise variasjon av metallene med disse parameterne. ....	114
Tabell 5-30 Konsentrasjon av bly, kobber, sink, jern, mangan, aluminium og kalsium i vannprøvene fra pumpestasjon. Maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median. ....	116
Tabell 5-31 Konsentrasjon av bly, kobber, sink, jern, mangan og kalsium i vannprøvene fra Frank Solli analysert med ICP-AES. Maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median er også vist. ....	117
Tabell 5-32 Konsentrasjon av bly, kobber og sink i duplikatprøvene til jordprøvene på lokalitet 15 og 30, fra ICP-AES. D står for duplikat. ....	119
Tabell 9-1 Element- og blyisotopanalyse på ett kulefragment på ICP-MS på NTNU. ....	C

Tabell 9-2 Element- og blyisotopanalyse på ett kulefragment på ICP-MS på NTNU,  
fortsettelse. ....D

## Forord

Masteroppgaven «Geokjemisk kartlegging og vurdering av mulige kilder og mobiliseringsmekanismer for bly i Sumstad vannverk, Roan kommune i Sør-Trøndelag» er en masteroppgave skrevet ved NTNU våren 2015. Det var NGU som i juni 2014 ble kontaktet av Mattilsynet for å gjøre nærmere undersøkelser etter at det ble målt ekstreme konsentrasjoner av bly i drikkevannet til Sumstad vannverk i mai. Oppgaven er gjennomført i samarbeid med NGU, og er ment som et bidrag til Roan kommune og NGU for å oppnå en bedre forståelse av situasjonen på vårparten på Sumstad i 2014. Målet med oppgaven har vært å undersøke mulige kilder til bly i drikkevannet til vannverket, samt å kunne gi en vurdering av hvilke mobiliseringsmekanismer som kan ha ført til de tidvis svært høye konsentrasjonene av bly.

Først og fremst vil jeg takke min veileder på NGU, Atle Dagestad, for kritiske spørsmål og givende innspill underveis i oppgaven. Ikke minst vil jeg takke for kjappe og konkrete tilbakemeldinger i slutten av skriveprosessen. Jeg vil også benytte anledningen til å rette en stor takk til alle på grunnvannsavdelingen på NGU for gode råd, og jeg vil spesielt takke Øystein Jæger for hjelp og støtte til feltarbeid, prøvepreparering og organisering på NGU.

En stor takk går også til hovedveileder ved NTNU, Professor Bjørge Brattli, for alltid å være positiv og behjelpelig med verdifulle tilbakemeldinger. Samt vil jeg takke laboratoriene på NGU og NTNU for god opplæring og oppfølging i analyseprosessene.

Sist, men ikke minst, vil jeg rette en stor takk til venner og min kjære familie for oppmuntrende ord og uvurderlig støtte gjennom hele studiet.

Anne Husby Rosnes

Trondheim, 10. juni 2015





## 1 Innledning

### 1.1 Bakgrunn og formål

Gjennom våren og sommeren 2014 ble det tidvis påvist alarmerende høye verdier av bly i drikkevannet fra Sumstad vannverk i Roan kommune. Det ble registrert så høye verdier som 370 µg/l i prøver tatt hjemme hos en forbruker, noe som er langt over Drikkevannsforskriftens grenseverdi på 10 µg/l. Bakgrunnsnivået til bly i Norge er generelt lavt, samtidig som bly er relativt immobilt sammenlignet med andre metaller. Det gjør situasjonen i Sumstad vannverk svært spesiell. Av den grunn ble det slått alarm og Mattilsynet trakk godkjenningen av vannverket midlertidig tilbake, inntil kildene og årsaken til det høye blyinnholdet ble kjent. Det ble i prosessen med å finne mulige kilder tidlig fokusert på at bly i drikkevannet kunne komme av bruk av blyholdig ammunisjon på en aktiv skytebane oppstrøms vannverket. En mulig mobiliseringsårsak kunne være tidvis påfallende lave nedbørsmengder på våren i 2014, noe som bl.a. førte til en grunnvannssenkning i brønnområdet på 4,8 m i mai måned.

Denne masteroppgaven er utført i samarbeid med NGU, og er ment som et bidrag for å sannsynliggjøre kilder og årsaker til de tidvis høye konsentrasjonene funnet i drikkevannet til Sumstad vannverk. Problemstillingene som det er tatt stilling til er; «Er aktiviteten på Sumstad skytebane kilden til de tidvis høye blykonsentrasjonene i drikkevannet til Sumstad vannverk? Hvilke andre kilder kan være årsak til dette problemet? Hvilke mekanismer forårsaker mobiliseringen av blyet?»

### 1.2 Informasjonsinnhenting og begrensninger

Det har under arbeidet med oppgaven vist seg utfordrende å finne hydrogeologisk bakgrunnsmateriale og informasjon om utforming av produksjonsbrønnen til Sumstad vannverk. På tross av søk i kommunens arkiver og telefonsamtale med Torleiv Moseid, som var kommunens hydrogeologiske konsulent under kartlegging av vannressursen, har det ikke vært mulig å framskaffe noe skriftlig materiale. Kunnskap om løsmasseoppbygningen og mineralinnholdet i løsmassene er av samme grunn også svært begrenset. Det eneste som foreligger av skriftlig geologisk informasjon er en NGU-rapport fra georadermålinger gjort i dalen til Sumstad vannverk i 2014 (Tønnesen, 2014). Basert på denne, relevant litteratur om berggrunnen og løsmassene i Trøndelag, samt feltbefaring, er det forsøkt å skape en forståelse av de hydrogeologiske forholdene i området ved Sumstad vannverk. Til dette er det også

benyttet estimerte målinger av grunnvannsstanden i området fra NVEs nettsider, samt nedbørsdata fra eKlima. For innhenting av annet bakgrunnsmateriale, er det hovedsakelig benyttet Bibsys, Compendex og Scopus for informasjonssøk. Det ble også lest gjennom tidligere masteroppgaver som gav tips til nyttige kilder for informasjonsinnhenting. Kartleggingsverktøyet Arcgis er benyttet for en optimal fremstilling av området og feltarbeid. For å kunne trekke konklusjoner om kilder og prosesser som kan forårsake de høye verdiene av bly i drikkevannet, var det viktig å gjøre en grundig befaring av området. Feltarbeidet ble gjennomført i oktober 2014, der vann- og jordprøver ble samlet inn fra dalen som vannverket ligger i. Det ble tatt overflateprøver av humus- og mineraljord for å kartlegge spredningen av bly i overflaten, samtidig som det ble gravet tre sjakter ned til grunnvannet for å undersøke spredning av bly i profilet. Det ble også tatt vannprøver fra ulike lokaliteter i området for å kartlegge eventuell spredning av bly i vannmiljøet. I tillegg, som følge av krav fra Mattilsynet, ble Roan kommune pålagt å ta utvidete prøver fra pumpestasjonen til vannverket, samt nettprøver fra forbruker Frank Solli. Parallelt med uttak av disse prøvene ble det tatt ut vannprøver som ble sendt til NGU og inkludert i prøvesettet for vannprøver. Håpet med disse prøvene var å få tak i vannprøver med tilsvarende høye blykonsentrasjoner som påvist i prøver i mai 2014, og dermed å kunne studere vannkjemien under disse ekstreme forholdene. Det vil gi det beste utgangspunktet for forståelse av situasjonen og mekanismene som er i sving når såpass store konsentrasjoner med tungmetaller mobiliseres.

Både jord- og vannprøvene ble preparert og analysert på både NGU og NTNU. I tillegg til disse prøvene er det også hentet inn analyseresultater tilbake til 2010 fra tidligere rutinemessige pålagte prøveuttak fra vannverket, analysert på Prebio sin lab i Rissa. I de utførte analysene er det stor innbyrdes variasjon i antall elementer og kjemiske stoffer det er analysert på. Av den grunn er det gjort et selektivt utvalg av stoffer som ble ansett som relevant for å belyse den gitte problemstillingen. Da hovedfokuset har vært på å avklare om skytebanen er kilden til bly i grunnvannet, er det fokusert på bly og de tre hovedmetallene som bly er i legering med i prosjektiler; kobber, sink og antimon. I tillegg er det fokusert på innhold av jern, mangan, aluminium og kalsium, siden disse er funnet å ha en viktig rolle i mobilisering/immobilisering av bly og metaller generelt.

Det er også gjort blyisotopanalyser på alle vannprøvene og jordprøvene for om mulig å finne en isotopsignatur som kan vise kildeopprinnelsen til blyet. Resultatene fra jord- og vannprøvene er sammenlignet med blyisotopanalyse på en kule som ble funnet i ene

jordprøven under sikting, samt blyisotopanalyser på kulefragmenter hentet fra skytebanen i regi av kommunen. I 2013 ble det samlet inn humus- og mineraljordprøver fra Nord-Trøndelag og Fosen, som det også ble tatt blyisotopanalyser på (Finne et al., 2014). Resultatene fra studien er brukt som bakgrunnsverdier både for blyisotopanalyser og elementer i jord.

Sammen danner dette et grunnlag for å kartlegge kilden til bly, og da spesielt for å bestemme om bly i drikkevannet har naturlig eller antropogen opprinnelse.

### **1.3 Oppbygging av oppgaven**

Oppgaven starter med et teorikapittel knyttet opp mot kilder til bly i miljøet, korrosjon av prosjektiler og blyhagl, samt løselighet og mobiliseringsmekanismer. Videre følger en beskrivelse av undersøkelsesområdet og forholdene på Sumstad, som også inkluderer bakgrunnsverdier for aktuell stoffer i oppgaven. Etter områdebeskrivelsen kommer en metodedel som oppsummerer prøvetakingen, samt bakgrunn for og gjennomføring av analysene. I denne delen inkluderes også veiledere fra Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif), som er til hjelp når et forurenset område skal vurderes. For å kartlegge miljøtilstanden til jorda er «Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn» brukt. Vannprøvene er klassifisert etter «Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann» brukt, i tillegg at utvalgte verdier er sammenlignet med grenseverdiene i Drikkevannsforskriften.

I resultatdelen er relevante parametere fra alle analysene presentert og klassifisert etter de to veilederne og Drikkevannsforskriften. Til slutt er alle resultater diskutert og mulige feilkilder beskrevet, før det hele oppsummeres og settes inn i sammenheng. Basert på dette vil det forsøkes å besvare problemstillingene til oppgaven, samt å komme med en vurdering og anbefaling for videre arbeid.



## 2 Teoridel

### 2.1 Tidligere relevant arbeid

Tidligere internasjonale studier har vist at en viktig kilde til bly i drikkevann er korrosjon av blyholdige rør i ledningsnett (Schock et al., 2008). Blyrør har historisk blitt mye brukt i engelske og noen amerikanske byer, men det er ikke kjent at dette har vært benyttet i Norge. Andre studier har vist at bly også kan løses ut fra armatur og husinstallasjoner av messing ved oksygenrikt og surt vann (Folkehelseinstituttet, 2004a). Det er også funnet at bly kan nå drikkevannet via atmosfærisk transport og avsetning med nedbør, lokalt eller langtransportert fra biltrafikk eller industri (Berg et al., 2003). Blyhagl og annen ammunisjon har derimot vist seg å være den viktigste lokale kilden for bly til det akvatiske og terrestriske miljø. Flere studier internasjonalt i bl.a. USA, Danmark, Sverige og Finland, har vist at ammunisjon på skytebaner påvirker metallkonsentrasjonen i jorda lokalt og forurenses miljøet etter hvert som kulene korroderer og går i løsning (Cao et al., 2003a, Hardison Jr et al., 2004, Jorgensen og Willems, 1987, Lin et al., 1994, Sorvari et al., 2006). Det er også rapportert om forurensning av grunnvannet på noen skytebaner (Soeder and Miller, 2003).

På grunn av de registrerte miljøproblemene som følge av de store mengdene med blykuler og blyhagl som blir avsatt på skytebaner, har bruken av blyammunisjon fått økende oppmerksomhet. I Danmark var bruken av bly i blyhagl i 1984 omtrent 800 tonn per år (Jorgensen og Willems, 1987), mens i USA har det blitt avsatt over 3 millioner tonn blyammunisjon som følge av jakt og fritidsskyting i løpet av det siste århundret (Craig et al., 1999). Dette fører til høye lokale konsentrasjoner av bly i jordsmonn og vann, noe som utgjør en potensiell fare både for dyr og mennesker. Studier har vist at bly bioakkumuleres i næringskjeden, og kan selv i små konsentrasjoner gi kroniske giftvirkninger hos mange organismer. Dyr lenger oppe i næringskjeden kan bli forgiftet ved inntak av byttedyr som inneholder blyholdig ammunisjon eller lignende, slik at hele næringskjeden bli påvirket (Miljødirektoratet, 2014a). Mennesker kan få i seg bly via drikkevann, kontakt med blyholdige materialer/jord, luft eller mat, og stoffet angriper de røde blodlegemene, nervesystemet og hindrer hjerneutvikling hos barn. Det er knyttet mange problemstillinger til bly og spredning av det i miljøet, noe som gjør arbeidet med å kartlegge og å redusere bruken av bly viktig.

I Norge står bly på den nasjonale listen over helse- og miljøskadelige stoffer, der målet er å redusere bruk og utslipp innen 2020 (Miljødirektoratet, 2014c). Nasjonalt er utslippet av bly redusert fra 600 tonn i 1995 til 110 tonn i 2010, og som et ledd i arbeidet med å redusere bruk og spredning av bly i miljøet ble blyhagl forbudt i 2005 (Østeraas, 2014). Ammunisjon er i dag likevel den største kilden til bly i miljøet bl.a. som følge av aktiviteten til Forsvaret. Påvirkningen som Forsvaret har på miljøet, kartlegges og overvåkes av FFI. Forsvarets forskningsinstitutt gjør fortløpende miljørisikoanalyser av bruk av ammunisjon og våpen, og de forsker på og utvikler ny ammunisjon uten bly og andre ikke-ønskelige stoffer (FFI, 2014). De har gjort undersøkelser på flere skytebaner og øvingsfelt som benyttes av Forsvaret, og er en viktig norsk instans for forskning og kunnskap på spredning av bly og andre metaller til miljøet. Også Forsvarsbygg har, ved hjelp av NIVA, bidratt til undersøkelser angående metallkonsentrasjoner i militære skytefelt (Rognerud, 2005b). Kunnskapen om avrenning fra sivile skytebaner (både for rifle- og leirduebaner) har derimot vært mangelfull i Norge. Først i 2005 ble det gjennomført systematiske miljømålinger av tidligere SFT og NIVA som til sammen kartla nesten 100 skyte- og leirduebaner i hele landet for å undersøke korrosjonseffektiviteten og spredning av forurensning fra deponerte kuler. Resultatene fra denne kartleggingen er oppsummert i de to rapportene Rognerud (2005a) og Rognerud og Rustadbakken (2007), som viste at bekker/sig lokalisert nær kuledeponiene var betydelig forurenset av bly, kobber og sink.

## 2.2 Kilder til bly og andre metaller i drikkevann

Drikkevannets kvalitet kan bli påvirket av både naturlige og antropogene kilder. Av mulige naturlige kilder er det fokusert på salter fra havvann, oppløste stoffer fra mineraler i jorda og bly fra radioaktivitet i grunnen, mens av antropogene kilder er det fokusert på utlekking fra ledningsnett, sur nedbør og kontaminering ved prøvetaking eller i laboratoriet.

### 2.2.1 Ammunisjon fra skytebaner

På grunn av Sumstad vannverk sin nærhet til en sivil skytebane, er fokuset i dette arbeidet rettet mot aktiviteter på skytebaner som kan knyttes til utlekking og spredning av metaller. De viktigste metallene i blyholdig ammunisjon er Pb (bly), Cu (kobber) og Zn (sink), i tillegg til halvmetallet Sb (antimon) (Engelstad og Rasmussen, 2013). Et skytebaneområde inkluderer normalt en eller flere skytebaner, standplass og et målområde. På sivile skytebaner skytes det vanligvis mot faste målskiver og/eller leirduer, og vanlige våpen er hagle og rifle. Ammunisjon kan derfor deles opp i to hovedkategorier; haglammunisjon til haglegevær og kuleammunisjon til rifle. Begge typene kan inneholde bly.

#### *Kuler til rifle*

Kuler/patroner til bruk i rifler er sammensatt av 5 hovedkomponenter. Alle 5 komponentene har flere mulige utforminger som varierer avhengig av leverandør og formål. Det finnes mange leverandører, og dermed mange ulike typer kuler. En patron består av følgende deler; prosjektil, hylse, krutt, rand og tennhette.

Det er prosjektilet som normalt inneholder bly. Prosjektilet kan være blyfritt, men selv om bly er under utfasing, er det likevel blyholdige prosjektiler som benyttes mest på sivile skytebaner (Engelstad og Rasmussen, 2013). Bakgrunnen for dette er bly sine spesielle egenskaper og hvordan bly optimaliserer og gjør jakten mer human enn ved bruk av andre metaller. Bly er et metall som har høy tetthet, seighet og myk konsistens, noe som gjør at gjennomtrengningsevnen til prosjektilet opprettholdes både over lengre avstander, og at prosjektilet deformeres når det treffer målet (Jegernes interesseorganisasjon, 2014). Bruk av bly gir heller ikke rikosjett (at prosjektilet spretter tilbake etter anslag mot en gjenstand) som kan gjøre prosjektilet uberegnelig og farlig. Samtidig er blyholdige prosjektiler billigere enn andre metaller/metallegeringer.

Et rifleprosjektil er bygget opp av en kjerne med en mantel rundt. For blyammunisjon består kjernen av bly (Pb) legert med antimon (Sb), mens mantelen består av kobber (Cu) legert med

sink (Zn). Bly er et veldig bløtt metall, slik at for å herde bly må det legeres med antimon. Legeringene benyttes for å gi riktig hardhet på prosjektilet for å optimalisere dets egenskaper når det blitt skutt ut og treffer et bytte. Det er mange prosjektiltyper og kalibere, slik at forholdet i legeringene varierer (Engelstad og Rasmussen, 2013).

I 2005 og 2006 ble det tatt prøver fra nesten 100 skyte- og leirduebaner tilhørende DFS. I rapportene av Rognerud (2005a) og Rognerud og Rustadbakken (2007) ble metallkonsentrasjonen i vannprøver fra skytebanene sammenlignet med prosentvis fordeling av Pb, Cu, Zn og Sb i ammunisjon fra DFS. DFS leverer kuler/ammunisjon av kaliber 7,62 mm (tung kule = 9,3 g) og 6,5 mm (lett kule = 6,5 g), og den prosentvise fordelingen av metallene for disse to kulene er som gitt i Tabell 2-1. I Tabell 2-2 er også forholdet mellom metallene i Tabell 2-1 gitt. Forholdet brukes til sammenligning med resultater og naturlige bakgrunnsverdier i diskusjonsdelen.

*Tabell 2-1 Prosentvis fordeling av bly, kobber, sink og antimon i kuler med kaliber 7,62 mm og 6,5 mm (Rognerud, 2005a).*

<b>Fordeling [%]</b>				
<b>Kule</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Sb</b>
7,62 mm	69,90	25,16	2,79	2,15
6,5 mm	67,15	27,69	3,08	2,07

*Tabell 2-2 Forholdet mellom metallene i de to ammunisjonstypene presentert i Tabell 2-1.*

<b>Kule</b>	<b>Cu/Pb</b>	<b>Sb/Pb</b>	<b>Cu/Zn</b>
7,62 mm	0,360	0,03076	9,018
6,5 mm	0,412	0,03083	8,990

### ***Blyhagl***

Etter innføring av forbudet mot bly i haglammunisjon, vil fangvoller og deponier på nyere anlegg hovedsakelig bestå av stålhagl. I tillegg kan det være brukt annen ammunisjon bestående av vismut (Bi), wolfram (W), arsen (As), tinn (Sn) og kobber (Rognerud 2005). Ved eldre baneanlegg har derimot bruken av blyhagl vært dominerende. Blyhagl består av 97 % Pb, 2 % Sb, 0,5 % As og 0,5 % Ni (Lin et al., 1994). En lignende blyhaglsammensetning ble funnet i en undersøkelse gjort av Hall og Fisher Jr. (1985).

Ut fra litteratur om tema ammunisjon og blydeponering i miljøet, er det uenighet om blyhagl korroderer og går i løsning, og om bruk av blyammunisjon av den grunn faktisk utgjør et



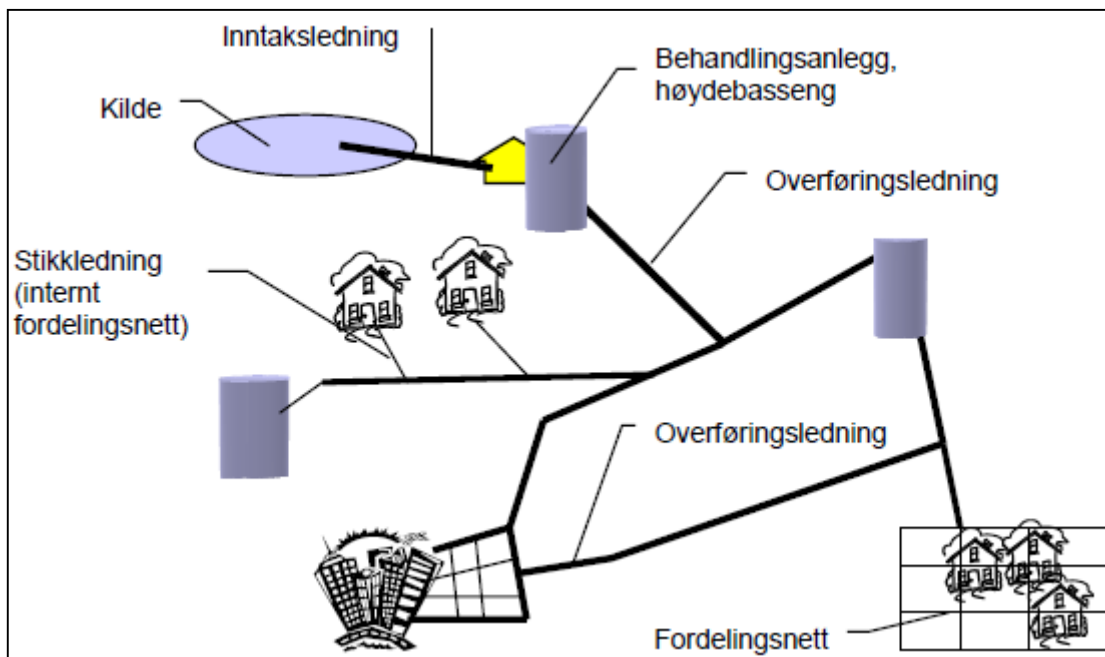
miljøproblem. Studier av Rognerud (2005a) har konkludert med at blyhagl korroderer og går i løsning, men at korrosjonshastigheten varierer avhengig av bl.a. pH, vanngjennomstrømning og vannets kvalitet. Andre undersøkelser viser også at blyhagl har bidratt til en betydelig andel av blyforurensningen i Forsvarets skytefelt med leirduebaner (Rognerud og Bækken, 2002). Ved bruk av hagle avfyres mange små prosjektiler (blyhagl) i en sverm, og blyhagl har av den grunn en stor korrosjonstilgjengelig overflate. Fordi blyhagl er små og mange, er utelekkingspotensialet fra blyhagl større enn fra ett prosjektil som i riflekuler. Kuler i fangvoller vil derimot oppleve en kontinuerlig avskrapning og fragmentering som følge av repeterte kollisjoner mellom nye skudd og deponerte kuler, noe som fører til en økt overflate og økt korrosjonshastigheten.

Forurensning på skytebaner kan også lekke ut fra leirduer som blir liggende igjen i miljøet. Det er funnet at en rekke leirduetype inneholder PAH, og det i konsentrasjoner mellom 30 og 40 000 mg/kg (Sorvari, 2007). Det er ikke rapportert om utlekking av bly fra leirduer.

### **2.2.2 Vannforsyningsystem i vannverk**

Når vann strømmer/står i ledninger mellom brønn og kran, kan vannkvaliteten bli forandret på grunn av prosesser som skjer i ledningen, for eksempel korrosjon eller slamdannelse. Hva som vil skje med vannet i ledningen avhenger av kvaliteten på råvannet og ledningsmaterialet, og det er derfor viktig å redegjøre for materialet benyttet både i brønn og i transportnett.

Inntaksordningen og vannforsyningsnett utgjør til sammen transportsystemet. For å få vann fra kilde til forbruker må transportsystemet utformes, drives og vedlikeholdes på en tilfredsstillende måte. Eksempler på utforming er overtrykk for å hindre innlekking utenfra gjennom ujevnheter i ledninger, samt at materiale som benyttes i både ledninger, inntaksordningen og armatur har de riktige egenskapene (Folkehelseinstituttet, 2006). I Figur 2-1 vises et eksempel på et transportsystem og de nødvendige komponentene.



Figur 2-1 Transportsystem for drikkevann (Folkehelseinstituttet, 2006).

Drift og oppfølging av vedlikehold er også avgjørende for systemets funksjon. Både i brønn og kran, og under overføring fra brønn til kran, kan det skje kjemiske endringer i grunnvannet på grunn av (Banks et al., 2000):

- i. Inntrengning av overflatevann
- ii. Utfelling av mineraler og metaller
- iii. Utløsning av grunnstoff fra rør i ledningsnett

### ***Inntaksordning***

Type inntaksordning varierer med kilde. For grunnvann i løsmasser er hovedregelen at tilsig av overflatevann til produksjonsbrønnen skal unngås for å hindre kontaminering av grunnvannet nær brønnen. Brønnen må derfor ikke plasseres i flomutsatte områder eller i lavtliggende deler av terrenget, og brønner i hellende terreng må ha grøfter som avleder overflatevannet. Det er også viktig å tette toppen av brønnen for å hindre eventuell tilrenning den veien (Folkehelseinstituttet, 2004b).

Det er i hovedsak tre typer brønner som brukes i løsmasser; sjaktebrønn, sandspiss og rørbrønn (Folkehelseinstituttet, 2004b). Hver har sine egenskaper og sin utforming, og benyttes alt etter type løsmasseavsetning og kapasitet. Felles er at det brukes varierende typer materiale til utforming av brønnen. Dette materialet kan bestå av plast eller annet råstoff som kan lekke ut bly eller andre tungmetaller.

### ***Vannforsyningsnett***

Vannforsyningsnettets omfatter hele systemet som skal frakte vann fra kilde til forbruker. Det inneholder flere typer installasjoner, slik som ulike typer ledninger, armatur og ventiler. Målet er å ha korrekt og god utforming, materialvalg, utførelse og oppfølging for å opprettholde forsyningen og god vannkvalitet (Folkehelseinstituttet, 2006).

### ***Rørmaterialer***

I vannverk er det tre hovedgrupper av rør som benyttes; metalliske rør, sementbaserte rør og plastrør. (Folkehelseinstituttet, 2006):

- **Metalliske rør** (typisk støpejern). Støpejernsrør var mye brukt frem til midten av 70-tallet. Metalliske rør er tunge og kan korrodere i aggressivt vann.
- **Sementbaserte rør** (betong, asbestsement med eller uten innvendig asfaltbelegg). Asbestsement ble mye brukt på 1950- og 60-tallet. Betongrør benyttes i ledninger i store vannverk, men korroderer i kalkfattig vann og kan sprekke.
- **Plastrør** (f. eks. polyvinylklorid (PVC), polyetylen (PE) og glassfiberarmert umettet polyester (GUP)). PVC og PE ble mer vanlig i mindre anlegg fra 1970. Plastrør er lette og motstandsdyktige mot korrosjon. Flyktige organiske forbindelser (VOC) kan lekke ut fra plast, men ellers er det lite litteratur om fremmedstoffer fra PVC-rør, selv om det har blitt bekreftet at plastrør kan avgi bly (Folkehelseinstituttet, 2004a).

I 2001 var PVC-rør på forbrukstoppen. Jern/stål-rør er vanlig ved større dimensjoner, mens plast er mest vanlig i små vannverk. I dag brukes hovedsakelig PE eller kobber i stikk-ledninger, mens i eldre installasjoner ble ofte galvaniserte stålrør brukt (Folkehelseinstituttet, 2006).

### ***Høydebasseng***

Høydebasseng er en viktig komponent i vannforsyningssystemet. Hovedfunksjonen er å sikre god vannforsyning ved stort vannforbruk, og å utjevne trykket på ledningsnettets for å hindre undertrykk og mulig innsug av vann (Folkehelseinstituttet, 2006). Det fungerer også som en sikkerhetsreserve om det er fare for nedsatt kapasitet. Materialet det bygges i er betong, glassfiberarmert polyester eller rustfritt stål. Normalt vil ikke vann behandles etter opphold i bassenget, slik at det er viktig å gjennomføre tiltak for å minimere forurensning av vannet i høydebassenget. Det innebærer bl.a. overbygg, ikke for lang oppholdstid, temperaturkontroll,

bruk av riktig materiale for å hindre korrosjon og jevnlig spyling og vedlikehold (Folkehelseinstituttet, 2006).

### **Korrosjon**

Korrosjon kan foregå både i inntaksordningen og i vannforsyningsnett. Korrosjon av jern og kobber kan gi rødlig farge på vannet og avsetning av jern(hydr)oksider, og korrosjon av galvaniske rør kan frigi sink (Folkehelseinstituttet, 2004a). I Norge brukes ikke blyrør, men bly kan løses fra armatur, husinstallasjoner av messing eller fra loddemetaller i skjøter innomhus. Også antimon, kobber og sink kan løses ut fra armatur i ledningsnett. Antimon danner harde legeringer med kobber, bly og tinn, noe som betyr at antimon-tinn-legeringer kan brukes som loddemetall istedenfor bly (Folkehelseinstituttet, 2004a). Generelt har norske vannverk en tendens til å ha høyere konsentrasjoner av bly og andre metaller (spesielt kobber) i renvann (kranvann) enn råvann (vann fra kilde), noe som tyder på korrosjon i ledningsnett. Mengdene av bly er derimot ikke høye; vanligvis mindre enn 1-5 µg/l, og høye konsentrasjoner forekommer sjeldent. Potensialet for korrosjon avhenger imidlertid mye av den kjemiske sammensetningen på råvannet (Folkehelseinstituttet, 2006).

### **2.2.3 Oppløsning av mineraler i jorda**

Innholdet av grunnstoff og mineraler i berggrunn og løsmasser reflekteres i elementer funnet i grunn- og overflatevann. Grunnvann i løsmasser i Norge er funnet å være mindre hydrogeokjemisk modent enn grunnvann i krystalline bergarter, med bl.a. lavere pH og ledningsevne (Frengstad, 2002), som følge av løsmassenes høye innhold av forvittringsbestandige mineraler som kvarts og feltspat. Hvor mye mineraler som løses avhenger av hastigheten på forvittringsreaksjonene i det aktuelle miljøet. Det er 5 hovedtyper av reaksjoner og prosesser mellom vann, løsmasser og berggrunn som fører til utløsning av stoffer til vannfasen. Dersom tungmetaller er låst i gitteret til mineralene, frigis også disse under oppløsning. Disse 5 reaksjonene er (Banks et al., 2000):

- **Rene oppløsningsreaksjoner.** Mineraler har varierende løselighetsgrad, og de fleste går sakte i oppløsning. Et eksempel på det motsatte er vanlig bordsalt (NaCl) som er lett løselig.
- **Syre-base reaksjoner.** Dersom vannet er surt (inneholder CO<sub>2</sub> og H<sup>+</sup>) går flere reaksjoner fortere og bidrar til økt oppløsning av mineraler. Typiske eksempler er oppløsning av kalsitt (CaCO<sub>3</sub>) og noen silikatmineraler.

- **Redoksreaksjoner.** Oppløst oksygen i vann kan reagere med mineraler, f.eks. metallsulfider (f.eks. PbS og FeS<sub>2</sub>), og frigjøre sulfat, metall og syre. I oksygenfattig vann og reduserende miljø vil frie metallioner bindes i sulfider.
- **Ionebyttereaksjoner.** Spesielt zeolitter og leirmineraler kan fjerne metaller fra vannfasen ved å bytte dem ut med Ca, Na og K sorbert på mineraloverflaten. Glimmer, apatitt og amfiboler kan fungere som ionebyttere for anioner.
- **Desintegrasjon av radioaktive stoffer.** Naturlige radioaktive grunnstoffer finnes i alle typer bergarter, der nuklidene sakte brytes ned til andre grunnstoffer. Eksempler på radioaktive grunnstoffer er uran og thorium, som er mest vanlig i gneis og granitter. Bly er datterisotopet av radioaktivt uran og thorium, og et radioaktivt område kan derfor ha høye konsentrasjoner av bly som potensielt kan løses opp og transporteres i løsnings ut av profilet.

I hvor stor grad disse reaksjonene skjer avhenger av flere faktorer, og spesielt avgjørende er pH og oksygeninnhold i vannfasen. Overflatenære forhold er normalt sure og oksygenrike, noe som øker oppløsningen av mineraler. Nydannet grunnvann kan også være surt og oksiderende dersom oppholdstid, nedbør og forhold i jorda tillater det (Banks et al., 2000). Dette gjør at blyholdige mineraler og andre elementer, både i overflaten og mot dypet, kan gå i oppløsning gjennom mineralforvitring.

Bly forekommer sjeldent i høye naturlige konsentrasjoner (konsentrasjon < 0,1 % i litosfæren). Bly opptrer likevel i over 200 mineraler, gjerne som en del av gitterstrukturen ved å erstatte andre metaller (Østeraas, 2014). Sink opptrer generelt i større konsentrasjoner i den øvre delen av kontinentalskorpen enn kobber og bly. Andersson et al. (2011) fant at medianinnholdet av sink i berggrunnen i Norge er ca. 40 mg Zn/kg, mens innholdet av bly og kobber er henholdsvis 2,2 mg Pb/kg og 9 mg Cu/kg. I løsmasser er medianverdien til sink også høyere; sink 45 mg Zn/kg, bly 16 mg Pb/kg og kobber 22 mg Cu/kg (Andersson et al., 2011). Ut fra disse observasjonene er det forventet å finne høyere naturlig innhold av sink i jord og vann enn bly og kobber.

#### 2.2.4 Bly i berggrunnen

Som nevnt kan gneis og granitt inneholde radioaktivt uran (U) og thorium (Th). Det finnes totalt tre radioaktive serier, og hver serie har en blyisotop som sitt stabile datterprodukt; <sup>238</sup>U gir <sup>206</sup>Pb, <sup>235</sup>U gir <sup>207</sup>Pb og <sup>232</sup>Th gir <sup>208</sup>Pb. I tillegg til disse tre isotopene finnes det primordiale nuklidet <sup>204</sup>Pb, som har en ikke-radioaktiv opprinnelse, slik at det til sammen er 4

naturlige stabile isotoper av bly (Doe, 1970). Siden  $^{204}\text{Pb}$  ikke er dannet ved radioaktiv nedbrytning eller andre prosesser, har mengden  $^{204}\text{Pb}$  nærmest vært konstant 1,4 % siden jordens opprinnelse. Dette gjelder ikke de tre andre isotopene hvor mengdeinnholdet varierer avhengig av flere forhold, deriblant mengdene med av U og Th da malmen ble dannet (Cheng og Hu, 2010).

Blyisotopene er ofte blitt brukt i miljøstudier til å bestemme kilden til bly. Blyisotopforholdet kan bidra til å avgjøre om blyet har en naturlig opprinnelse fra den lokale berggrunnen og løsmasser, eller skyldes antropogen aktivitet. Kilden til bly kan bestemmes med utgangspunkt i hver blyforekomst unike isotopforhold, som bestemmes ut fra de 4 isotopkonsentrasjonene og forholdet dem imellom (Morrison og Murphy, 2006). Dette forholdet forblir uendret selv ved smelting og annen industriell prosessering (Sangster et al., 2000). Hver kilde kan ha sitt individuelle isotopforhold pga. de store variasjonene i geokjemisk oppførsel mellom U, Th og Pb. Samtidig er hver av de tre radioaktive seriene  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  og  $^{232}\text{Th}$  uavhengig av hverandre, noe som vil si at ingen av de radioaktive datterisotopene forekommer i mer enn én radioaktiv serie. Dette bidrar til stor variasjon i sammensetningen av de tre, stabile datterisotopene, og følgelig gir hver kilde til bly en unik signatur. I Sangster et al. (2000) er det oppsummert 151 blyforekomster, hver med sin unike signatur. For  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  varierer verdien mellom 0,9811 og 1,4060.

For å finne den unike isotopsignaturen er det i miljøstudier vanlig å bruke forholdet mellom  $^{206}\text{Pb}$  og  $^{207}\text{Pb}$  (Monna et al., 1997). Innen andre fagområder, slik som f.eks. i geologisk ressurskartlegging, benyttes alle blyisotopene i forhold til  $^{204}\text{Pb}$  siden dette gir en større presisjon enn bare bruk av  $^{206}\text{Pb}$  og  $^{207}\text{Pb}$  (Cheng og Hu, 2010).  $^{204}\text{Pb}$  er derimot vanskelig å bestemme pga. små mengder og lav sensitivitet, mens mengdene av  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  og  $^{208}\text{Pb}$  er større og følgelig kan måles mer nøyaktig. (Morrison og Murphy, 2006). I miljøstudier er ikke kravet til presisjon like stort som i geologifaget, slik at det er funnet tilstrekkelig å rapportere  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , siden  $(^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})/(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) = ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ .

Til tross for unike blyisotopsignaturer kan det være utfordrende å identifisere en kilde i miljøstudier. Mennesket har benyttet bly i lange tider, og siden blyholdig bensin ble introdusert på 1920-tallet, har utvinning og bruk av bly vært enorm. Dette har ført til store blyutslipp til atmosfæren, og bly fra ulike kilder har dermed blitt spredd over store deler av jordens overflate. Av den grunn er det ikke usannsynlig at et område er tilført bly fra mer enn én blykilde (Bryson, 2003). Det gjør prosessen med å identifisere blykildene utfordrende,

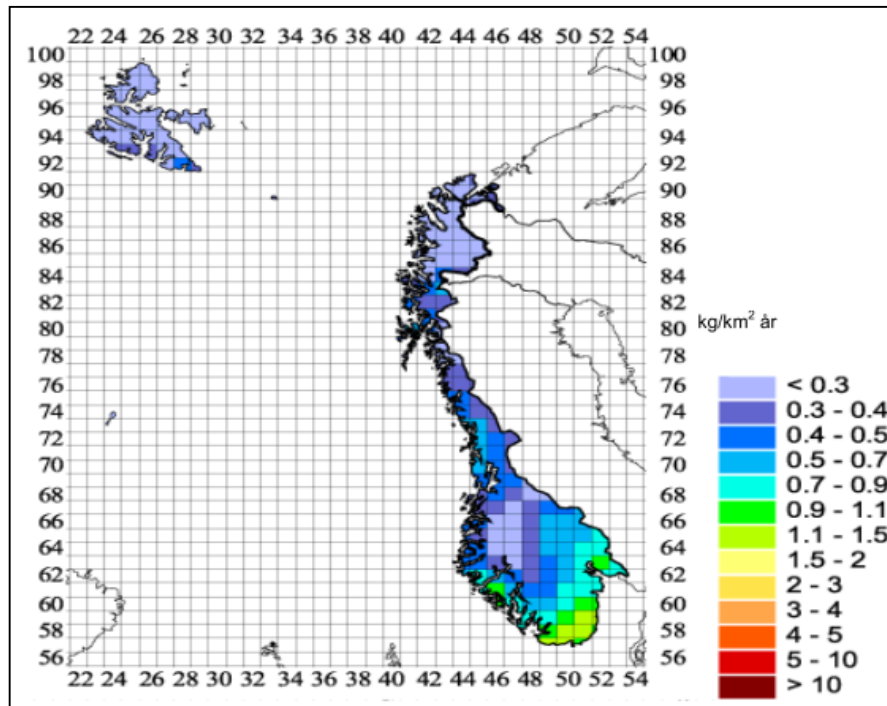
siden isotopsignaturen blir forstyrret gjennom blanding med bly fra andre kilder. Likevel kan fingeravtrykket til hovedkilden skinne igjennom, eller de ulike kildene kan identifiseres med omfattende statistiske analyser av store datasett. På den måten kan både kildene og deres transportvei sannsynliggjøres (Cheng og Hu, 2010).

### **2.2.5 Forurensning fra nedbør**

Nedbør er en blanding av vann, oppløste naturlige gasser og forurensning fra industri.

Havsalter kan også utgjøre en viktig komponent i nedbørens sammensetning avhengig av avstand fra kysten (Banks et al., 2000). Typiske elementer fra havsalter er Cl, Na, Mg, S, Ca og K, som transporteres via luftstrømmer og avsettes på land. Av oppløste naturlige gasser er det hovedsakelig CO<sub>2</sub> som har innvirkning på vannsystemet, gjennom oppløsning og forsurening av regnvann og overflatevann. Forurensning fra industri, typisk NO<sub>x</sub> og SO<sub>2</sub>, bidrar også til vannkjemien (Banks et al., 2000).

Norge får tilført bly via luft både fra norske og utenlandske kilder. Av norske blyutslipp avsettes nesten halvparten innenfor norske landegrenser, og kildene til dette er hovedsakelig prosessindustri og stasjonære og mobile forbrenningsanlegg (Berg et al., 2003). Beregning viser at Norge totalt fikk tilført 168 000 kg bly fra utenlandske kilder i år 2000, og at norske kilder kun bidro med 5 500 kg. Dette er betydelige mengder bly, og modelleringer, slik som vist i Figur 2-2, viser at hoveddelen av dette blir avsatt lengst sør i landet, for så å minke gradvis nordover. Figur 2-2 viser også at blykonsentrasjonen øker noe igjen i Trøndelag-området, og da spesielt langs kysten.



Figur 2-2 Avsetning av bly i Norge (kg/km<sup>2</sup> i 2000) beregnet ved EMEPs atmosfæriske langtransportmodell (Berg et al., 2003).

Det samme blyfordelingsmønsteret som i Figur 2-2, er også funnet i prøver av overflatevann fra 1995 (Berg et al., 2003). De høyeste blyverdiene var registrert sør i landet med verdier i intervallet 0,07-2,5 µg Pb/l, men også her ble høye blykonsentrasjoner registrert langs kysten av Trøndelag. Foruten sørlige strøk lå blykonsentrasjonen mellom 0,07 og 0,32 µg Pb/l. Sink i jord og vann har også et vesentlig bidrag fra forurensning fra atmosfæriske utslipp, og har det samme typiske avsetningsmønsteret som bly (Berg et al., 2003).

Kobber i overflatevann og jord har et mye mer uklart langtransportmønster. Det skyldes at kopper ofte bindes til større partikler som avsattes nærmere kilden. For kobber er det lokale variasjoner i det geokjemiske bidraget som stort sett dominerer kobberkonsentrasjonene (Berg et al., 2003).

### 2.2.6 Kontroll av laboratoriene og prøvetaking

Alle typer prøver skal sikres for å hindre kontaminering, forbytning eller annet som kan ha betydning for analyseresultatet. Dette gjelder både under prøvetaking og i laboratorier, noe som krever gode rutiner.



### ***Prøvetaking***

Målet med prøvetaking er å sikre at en størst mulig del av forurensningen avdekkes, og at prøvene er representative for de faktiske forholdene. Prøvetakingsmetode må også tilpasses prøvetype og parameterne det skal analyseres for. Det er derfor svært verdifullt å ha kjennskap til tidligere virksomhet i området, og hvilken type forurensning denne kan ha skapt (Hansen og Danielsberg, 2009). Prøvetaking av jord- og vannprøver skal gjøres slik at prøveflaske/pose, transport og lagring ikke medfører kontaminering eller endring av kjemien i prøvematerialet (Hanke et al., 2009). For å teste vannkvaliteten i kilden tas vanligvis prøven direkte i brønnen. Prøvetaking hos forbruker tas normalt i kranvann, og det er da viktig å la vannet renne i 3-5 minutter før prøven tas (ValdresLab AS).

### ***Laboratoriet***

Det er ikke mulig for et laboratorium å gi et absolutt nøyaktig svar på innholdet av et stoff i en prøve. Det vil alltid være en analyseunøyaktighet til tross for strenge rutiner. Det kan også bli gjort menneskelige feil på et laboratorium. Analysefeil gjør det derfor krevende å sammenligne forskjellige analyseresultater, spesielt når analysemetode er forskjellig og det er benyttet ulike laboratorier (NGU, 2015b). Likevel bør resultater fra ulike analyser og laboratorier være innenfor et visst prosentavvik. Sammenligning av resultater fra ulike laboratorier kan derfor være en måte å kontrollere resultatene på.

En måte å kontrollere et laboratoriums nøyaktighet er å benytte duplikatprøver. De to prøvene skal ifølge rutine behandles helt likt, og i teorien ha like konsentrasjoner, forutsatt at det er vannprøver eller homogeniserte jordprøver. Duplikatprøver benyttes til å se på usikkerheten knyttet til selve prøvetakingen, i tillegg til å kunne indikere hvor jevnt fordelt forurensningen er i massene.

Sammenligning av pH i laboratoriet og i felt er en måte å kontrollere målingene gjort i felt på. Antatt at pH målt i laboratoriet er korrekt, kan korrelasjon med pH i felt bekrefte at feltmålingene er gjort på en riktig måte. Det indikerer at andre målinger i felt også er gjennomført korrekt.

Inkludert i en analyserunde er også standarder med kjent konsentrasjon til kalibrering og kontroll. Standardene settes med jevne mellomrom i hele prøveserien for å kontrollere hvor mye instrumentet varierer utover i analysen og for kvalitetssikring av resultatene. Det kan også avdekke uønskede brudd eller tidstrender på analyseserien (NGU, 2015b).

### 2.3 Løselighet, mobilitet og korrosjon av Pb, Cu, Zn og Sb

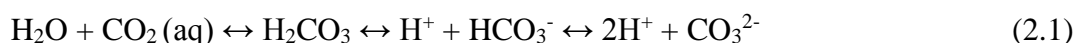
Løselighet og mobilisering av Pb, Cu, Zn og Sb i miljøet avhenger av flere forhold. De viktigste er surhetsgrad (pH), tilgangen på oksygen og ionebytte- og sorpsjonsprosesser. Innholdet av organisk materiale og hydroksider av jern, mangan og aluminium i jorda er også vesentlig for mobilitet av stoffer (Østeraas, 2014). Dette har følgelig også betydning for bindingskapasiteten til bly, der flere undersøkelser har vist at forekomsten av organisk materiale er den viktigste ved blyadsorpsjon (Østeraas, 2014).

#### 2.3.1 Forhold i jorda som påvirker løselighet av Pb, Cu og Zn

Forholdene i umettet sone er ekstremt viktige og avgjørende for om forurensning fra overflaten kan transporteres ned til grunnvannet. Ofte er innholdet av uorganisk materiale og humus høyere i umettet enn i mettet sone, samtidig som avstanden mellom forurensning og jordpartikler er mindre og kontakttiden større (Brattli, 2009).

#### *pH i overflatevann, grunnvann og myr*

pH er en viktig parameter for oppløsning og utfelling av stoffer som Fe, Mn og Al. Dette er stoffer med gode sorpsjonsegenskaper for bl.a. tungmetaller, og er derfor viktig for løseligheten til metaller. pH i overflatevann bestemmes normalt av oppløste stoffer i regnvann. pH i regnvann synker gjennom at CO<sub>2</sub> i gassform reagerer med vandrdåper i atmosfæren og danner H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (karbonsyre). H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dissosierer til H<sup>+</sup> og HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (bikarbonat) som igjen dissosierer videre til 2H<sup>+</sup> og CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (karbonat) avhengig av pH (Brattli, 2009). Likevekten som oppstår er som følger:

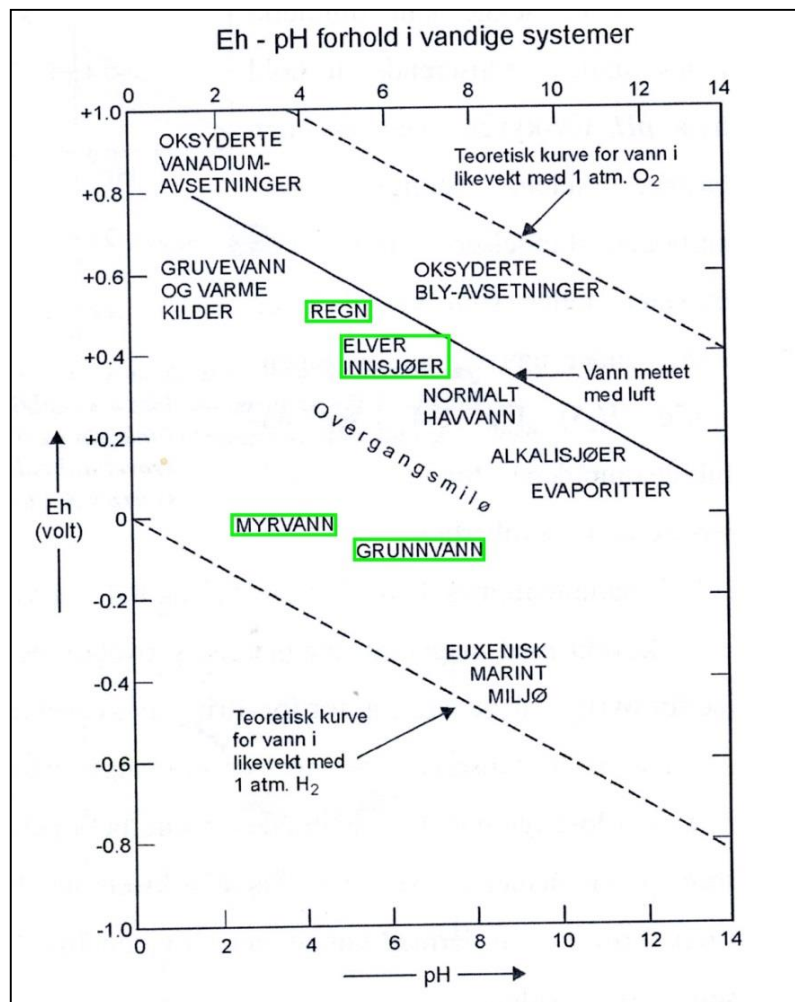


Oppløsning av atmosfærisk CO<sub>2</sub> gjør at regnvann har en pH på rundt 5,6 (Folkehelseinstituttet, 2004a). For alle vannforekomster som står i direkte kontakt med atmosfæren vil likevekten i ligning 2.1, gjøre at det alltid løses mer CO<sub>2</sub> så lenge H<sup>+</sup> og karbonsyre forbrukes. Noen steder kan det være surere pga. tilstedeværelse av svovel- eller nitrogenoksider eller avsatte havsalter. Surere vann har høyere korrosive egenskaper.

Akviferer står vanligvis ikke i direkte kontakt med atmosfæren. Det gjør at selv om CO<sub>2</sub>-innholdet er lavt, vil det ikke løses mer CO<sub>2</sub> selv om pH stiger. Av den grunn vil pH-intervallet til grunnvann ligge i området 6,5-9, slik som vist i figur Figur 2-3. Nydannet grunnvann kan likevel være surt og oksiderende. Det kommer av at grunnvann dannes av at nedbør siger gjennom jordsmonnet og fyller sprekker og porerom i løsmasser og fjell.

Grunnvannets sammensetning vil av den grunn avhenge av nedbørens sammensetning, prosesser i jordsmonnet, forurensning, marine salter og reaksjoner med mineraler i grunnen (Banks et al., 1998). I begynnelsen vil grunnvannet inneha mye oksygen og syre fra overflaten. Etter hvert som vannet trekker nedover vil det reagere med mineraler og bryte ned organisk materiale, noe som fører til en økning i pH.

I tillegg til overflatevann og grunnvann, er også myr vanlig i norsk natur. Karakteriserende for myr og myrvann er at det skjer nedbryting av planterester i et vått, oksygenfattig miljø. Nedbrytingen skjer ved hjelp av anaerobe bakterier. Gjennom nedbrytningsprosessene senkes pH i vannet, slik at myrvannet blir surere enn annet overflatevann. I Figur 2-3 under er det en oversikt over naturlige vannmiljø og de typiske Eh- og pH-verdiene som er å forvente i de ulike systemene. Miljøene som er diskutert her er omringet med grønn farge.



Figur 2-3 Eh-pH-forhold i naturlige vandige systemer. Systemer med grønt er de omtalte miljøene (modifisert av Brattli (2009) etter Garrels og Christ (1965)).

Figur 2-3 viser at overflatevann, som regnvann, elver og innsjøer, vanligvis har et høyere innhold av oppløst O<sub>2</sub> enn myr- og grunnvann. På grunn av nevnte prosesser både i myr og i atmosfæren, har myrvann og regnvann lavere pH enn elver, innsjøer og grunnvann. Figuren gir et generelt inntrykk av hvordan forholdene er i de ulike systemene, men det kan variere fra sted til sted og over tid.

### ***Kompleksdannelse***

Kompleksdannelse er viktig for mobilisering/immobilisering av stoffer, spesielt pga. humus sin evne til å kompleksbinde metaller. I kompleksdannelse bindes ligander til metallioner og danner et kompleks-ion. Ligander er anion i nær tilknytning til metallkationer, og eksempler på uorganiske anion er OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> og PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Fetter, 1994). Av organiske anion er humus den viktigste liganden.

Av den grunn er innholdet av humus og organisk materiale avgjørende for binding av metaller. Selv bare et humusinnhold på to prosent øker jordartens evne til å binde opp metaller betraktelig (Brattli, 2014). Humus kan enten være fast eller oppløst organisk materiale, og består av en komplisert blanding av organiske forbindelser. Det meste av dette kommer fra plantemateriale under nedbrytning i den øverste delen av jordsmonnet, og kan bli tilført overflatevann fra jordsmonn og organismer. Noe av humusen når også grunnvannet avhengig av forholdene i umettet sone, men denne delen er normalt liten. Det organiske materialet i overflatevann består normalt av store, komplekse molekyler, og benevnes akvatisk humus (Folkehelseinstituttet, 2013). Akvatiske humusstoffer kan deles inn i humussyrer (store molekyl, løst i basisk miljø) og fulvosyrer (mindre, lavmolekylære og lettløselige) (Rognerud, 2005b). Humusstoffer har svakt sure egenskaper, noe som gjør humusvann surt. Fast humus i jord består av uløselige huminer og/eller humussyrer i surt miljø.

Fra pH ca. 3 og oppover, har humus økende negativ ladning og økende løselighet. Det gjør at humus effektivt kompleksbinder kation i nær nøytralt til basisk miljø. For metall som kompleksbindes til fulvosyrer, er kompleksene mest stabile i følgende rekkefølge (Sparks, 1995):



Bly bindes sterkere til større, mer komplekse molekyler, slik som huminer. Rekkefølgen for bindingsstyrke mellom metallene og disse uløselige humusforbindelsene i jord er (Forstner og Wittmann, 1979):



Kompleksdannelse mellom metall og humus kan enten øke mobiliteten til metallene, eller binde dem opp i fast fase. Det må uansett tas med i betraktningen at organisk materiale brytes ned av organismer, noe som ikke gjør humus til permanente tilbakeholdere av metaller (Rognerud, 2005b).

Humus sin evne til å binde opp metaller kommer av at det består av humussyrer av store organiske molekyler med negativt ladde COOH og OH – grupper, samt at det kan ha et høyt spesifikt overflateareal. Humus har også pH-avhengig overflateladning som følge av dannelse av hydroksylgrupper (OH<sup>-</sup>) på overflaten. Ved lav pH er det overskudd på H<sup>+</sup>, slik at hydroksylgruppene tar opp H<sup>+</sup> og får positiv overflateladning. Partikkelen vil ved positiv ladning ta opp/bytte ut anioner. Ved høy pH er det overskudd på OH<sup>-</sup>, slik at hydroksylgruppene vil ta til seg andre hydroksylgrupper og få negativ overflateladning. Partikkelen vil ta opp/bytte ut kationer (Brattli, 2014). Begge egenskapene, stort overflateareal og overflateladning, gjør sammen at humus er en effektiv oppsamler for metaller, og da spesielt ved høyere pH.

### ***Sorpsjon og ionebytte***

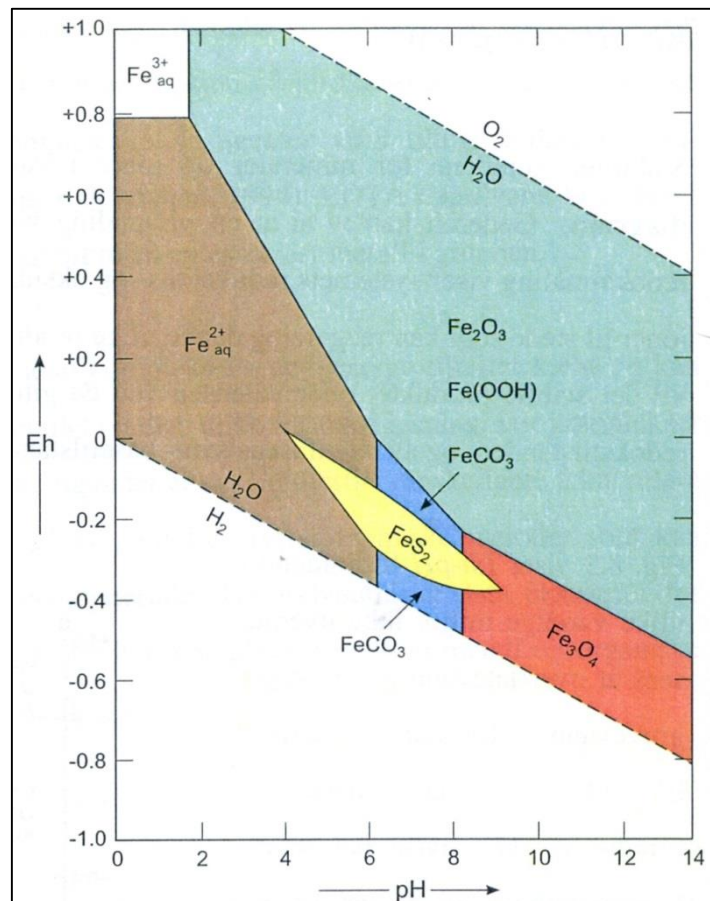
Sorpsjon innebærer prosesser der ioner i løsning blir byttet ut/bundet til overflater. Dette kan skje ved ionebytte, som vil si at ioner på partikkeloverflaten blir byttet med ioner i løsning. Det som foretrekkes er ioner med liten hydrert radius og høy valens. Et hydratisert ion er omgitt av en sky av vannmolekyler, i motsetning til et «nakent» ion som ikke er det. Unntaket fra regelen er H<sup>+</sup>. H<sup>+</sup> har den egenskapen at den oppfører seg som et treverdige ion med svært liten radius, og de fleste metaller vil derfor byttes ut med H<sup>+</sup> dersom H<sup>+</sup> er tilstede (Brattli, 2009). Sorpsjon skjer også ved adsorpsjon til partikkeloverflater. Partikler med høyt spesifikt overflateareal har derfor gode muligheter for adsorpsjon av metaller, noe som er grunnen til den viktige rollen hydroksider og oksider for Fe, Mn og Al har for immobilisering av metaller.

Jord har en sterk bindingskapasitet for blyioner, og spesielt i nøytralt til svakt basisk miljø er sannsynligheten svært liten for at bly blir mobilt og kan nå grunnvann eller overflatevann

(Sauve et al., 2000). Den sterke bindingskapasiteten kommer som følge av tilstedeværelse av hydroksider og oksider av Fe, Mn og Al, og leirmineraler. Hydroksider av disse metallene er vanlig, og det spesielt i jordsmonnet i den øverste delen av grunnen (Østeraas, 2014).

Leirmineraler har en negativ overflateladning pga. substitusjon av  $\text{Al}^{3+}$  for  $\text{Si}^{4+}$  i gitteret, noe som gjør dem mottakelig for kationer og bytte av dem. Også kobber og sink bindes til leirmineraler, hydroksider og oksider, men ikke i like høy grad som bly som nesten regnes som immobilt i jord sammenlignet med andre metaller.

Oppførselen til jern og mangan er ganske like i vandige miljø. Under er stabilitetsdiagrammet for jern gitt, se Figur 2-4. Aluminium er minst løselig ved pH 6-7, og har økende løselighet både ved lavere og høyere pH.



Figur 2-4 Stabilitetsdiagram for jern som funksjon av Eh og pH ved 25 °C og 1 atm trykk. Totalt innhold av svovel er  $10^{-6}$  mol/l, mens totalt innhold av løst karbonat er 1 mol/l (Modifisert av Brattli (2009) etter Garrels og Christ (1965)).

I surt vann vil oksidene av jern og mangan løses opp, og ofte danne komplekser med humus, såkalte Fe/Mn-humuskomplekser. På den måten holdes de i løsning og vil ikke felles ut. Økte konsentrasjoner av Fe/Mn-humuskomplekser i vann gir mulighet for mobilisering av

tungmetaller. Høy konsentrasjon av bly og kobber i bekker sammen med høyt innhold av jern og humus ble funnet av Rognerud (2005b).

### 2.3.2 Korrosjon av deponerte prosjektiler/hagl

Korrosjonen av prosjektiler starter umiddelbart etter at de treffer jord/fangvoller og kommer i kontakt med vann og poreluft. I den prosessen løses det ut Pb, Cu, Zn og Sb, og evt. også noe arsen (As) og nikkel (Ni) for blyhagl. Hastigheten på korrosjonsprosessen avhenger av jordsmonnets egenskaper som bestemmer tilgangen på korrosjonsprodukter. Egenskapene til jorda bestemmer også mobiliteten til korrosjonsproduktene. Forholdene og egenskapene til jordsmonnet er derfor avgjørende for hva som skjer med deponert ammunisjon og oppløste produkter fra det. Ved korrosjon av deponerte kuler og hagl er det funnet at spesielt surhetsgrad og humus bestemmer graden av korrosjon og utlekking av metaller fra deponerte prosjektiler på skytebaner (Rognerud, 2005b). Korrosjon av kuler og hagl i sure, humusrike miljøer går likevel sent og fører til at utlekking av metaller pågår over svært lang tid (Rognerud, 2005a).

De løste metallene vil reagere med stoffer i jorda, slik som oksygen, sulfider og karbonater. For bly vil korrosjonsproduktene danne en beskyttende oksidhinne på metalloverflaten og forhindre videre forvitring (Soeder og Miller, 2003). Noe som viser betydningen av et slikt oksidlag for videre korrosjon, er at funn av kuler brukt i kriger for flere hundre år siden fortsatt er intakt pga. slike beskyttende lag rundt kulene (Rimstidt og Craig, 2000). Prosessen og korrosjonsproduktene som danner dette laget, varierer avhengig av om det er i tørt eller vandig miljø, og av tilgangen på atmosfærisk forurensning (Black og Allen, 1999). Ved korrosjon av bly i luft vil det dannes et tynt, beskyttende lag av lite løselige blysalter, som kan beskrives på følgende måte (Rognerud, 2005b):



Ligning 2.4 viser at metallisk bly oksiderer til PbO, for deretter å reagere med CO<sub>2</sub> i et fuktig miljø. Det fører til dannelsen av 2PbCO<sub>3</sub> Pb(OH)<sub>2</sub>, som med videre tilgang på CO<sub>2</sub>, danner blykarbonat, PbCO<sub>3</sub>. Avhengig av tilgang på svoveldioksid, SO<sub>2</sub>, vil blykarbonat omdannes til blyulfitt, PbSO<sub>3</sub>, som ved hjelp av UV-lys, vil omdannes til blyulfat, PbSO<sub>4</sub> (Black og Allen, 1999). Det vil også dannes oksider og salter av kobber og sink. Disse løses derimot lettere enn oksidene og saltene av bly, og en god del vil løses opp ved regn. Antimon korroderer derimot sent i luft, og det vites lite om korrosjonsproduktene (Filella et al. 2002).

I fuktig miljø vil det dannes metallhydroksider som dissosierer til løste metallioner, som vist i de følgende fire ligningene (Rognerud, 2005b):



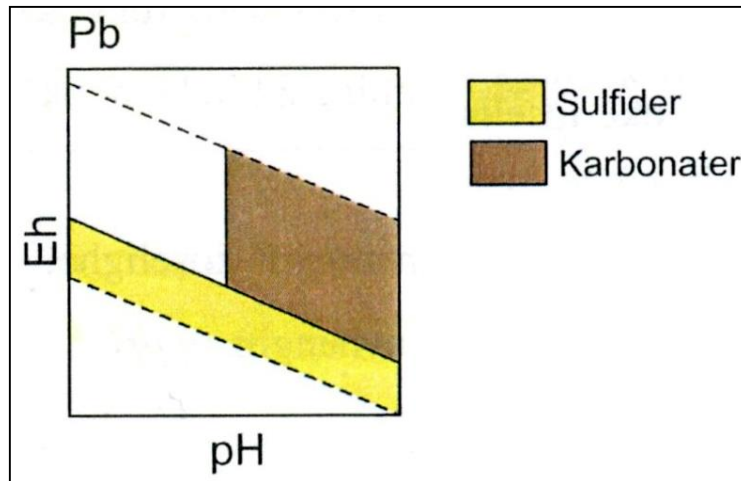
De fire ligningene viser hvordan metallene blir løst fra fast fase til vannfase, og det sees at antimon oppfører seg annerledes enn de tre andre metallene. Antimon eksisterer i miljøet normalt som Sb(III) eller Sb(V), og med frigjørelse vil antimon danne oxyanioner i surt miljø. I oksiderende miljø dominerer  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ , mens under anaerobe forhold kan derimot  $\text{Sb}(\text{OH})_3^-$  opptre (Østeraas, 2014). I motsetning til de fleste andre metaller øker mobiliteten til antimon med økende pH (Johnson et al., 2005).

Pb, Cu og Zn oppfører seg relativt likt og danner toverdige kationer, mens Sb har en annen oppførsel og danner anioner. Korrosjon av de tre metallene er raskest i surt miljø, siden ulike syrer både uorganiske og organiske, driver reaksjon 2.5-2.7 mot høyre. Med nøytral til basisk pH, kan det etter hvert dannes en skorpe med blykarbonater og blyulfater som i de tre følgende ligningene (Rognerud, 2005b):



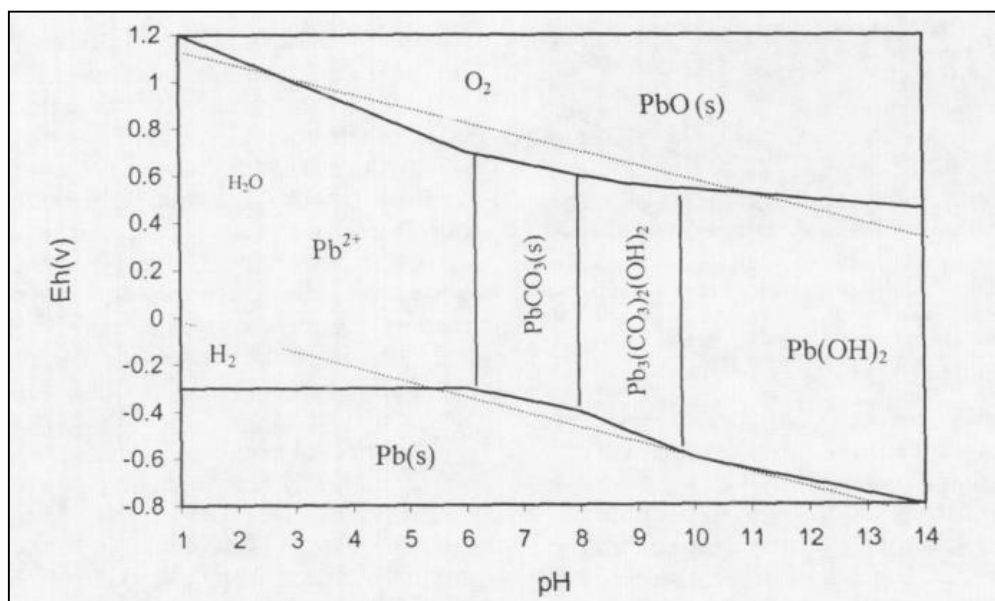
Dette er flere av de samme produktene som dannes ved korrosjon i luft. De samme korrosjonsproduktene av bly ( $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$  og  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) ble også funnet av Cao et al. (2003b) som vanlige forvitningsprodukter i naturlige miljø i overflatejord. Selv om forvitningsproduktene er relativt uløselige og danner et beskyttende lag som hindrer videre korrosjon av blyfragmentene, er løseligheten til bly kontrollert av prosesser som kan overgå denne passiviteten og bly kan igjen frigis til miljøet. Spesielt lav pH er en av de viktigste faktorene for oppløsning av det beskyttende oksidlaget rundt metallproduktene (Soeder og Miller, 2003).





Figur 2-5 Typisk stabilitetsforhold for bly som funksjon av Eh og pH. Det hvite området til venstre innenfor de stiplede linjene viser hvor metallene er løst. Innholdet av løst, uorganisk C og S er  $10^{-3}$  mol/l (Modifisert av Brattli (2009) etter Bourg og Loch (1995)).

Figur 2-5 illustrerer grovt stabilitetsdiagrammene for sulfider og karbonater av bly, og det kommer frem at metallsulfatene er uavhengig av pH. Karbonatene er derimot pH-avhengig og vil løses opp med  $\text{pH} < 6$ . Dette kommer tydeligere frem i Figur 2-6, som viser et mer detaljert diagram for et system med karbonat og vann.



Figur 2-6 Stabilitetsdiagram for bly i et system med  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$  ved  $25^\circ\text{C}$  og  $0,101\text{ MPa}$  trykk (ionestyrke =  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l,  $\text{Pb} = 1 \cdot 10^{-6}$  mol/l) (Cao et al., 2003b).

Figur 2-6 viser at med pH under 6 øker mengden  $\text{Pb}^{2+}$  i løsning med størrelsesorden to ganger per pH-enhet, mens med pH ca. 7-8, vil bly felles ut og svært lite blyioner forblir i løsning (Rognerud, 2005b). Figuren viser også stabilitetsområdene for flere av korrosjonsproduktene.

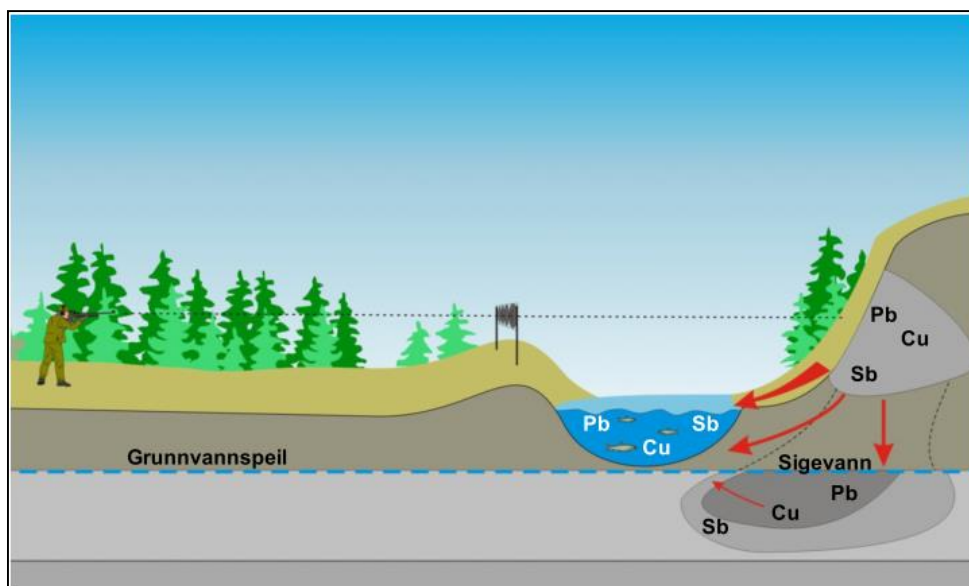
Figur 2-6 indikerer at et surt, oksiderende miljø fremskynder korrosjon av blyfragmenter, mens alkaliske, anaerobe forhold reduserer den. Denne vurderingen stemmer overens med observasjoner gjort i skytefelt også fra andre land (Rognerud, 2005b).

Dannelsen av den lite oppløselige oksidhinna rundt fragmenter med bly, er også viktig for oksidasjon av antimon. Siden bly er legert med antimon, vil en slik hinne også hindre videre korrosjon av antimon. Kobber- og sinkfragmenter har som nevnt mer lettoppløselige korrosjonsprodukter, og vil sannsynligvis korrodere raskere enn legeringen av bly og antimon. Oppløst kobber og sink vil ofte forekomme som komplekser med løst jern-humus-forbindelser i vann (Nriagu og Coker, 1980). Ved frigjørelse av antimon vil det ofte bindes sterkt til jernhydroksider- og oksider (Blay, 2000), men også mangan og organisk materiale er viktig. Oppløsningen av mangan/jern-oksider under anaerobe forhold har vist seg å løse ut antimon i vannfasen, som ofte bindes til lavmolekylære humusstoffer (Chen et al., 2003). Også mineraler av kalsium kan være viktige absorpsjonsflater for antimon. Spesielt ved høyt innhold av kalsium kan  $\text{Ca}(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2$  felles ut (Johnson et al., 2005).

Undersøkelser har vist fosfatinnholdet også påvirker mobiliteten til bly (Traina og Laperche, 1999). Tilstedeværelse av apatitt og andre fosfatholdige mineraler, bidrar til dannelse av Pb-fosfater som er opp til 44 ganger mindre løselig, og stabile over et større pH-område, enn oksider, sulfater og karbonater av bly.

## 2.4 Mekanismer for mobilisering av metaller fra korrosjon av prosjektiler/hagl

I Figur 2-7 illustreres et klassisk oppsett av en riflebane, med standplass, målområde og fangvoll, samt typiske spredningsveier for metaller. Både overflate- og grunnvann kan påvirkes av korrosjon av deponert ammunisjon på skytebanen. I hvilken grad metaller korroderer og mobiliseres avhenger av variasjon i naturgitte forhold, fragmentering av prosjektiler, hvor lenge feltene har vært i bruk, grad av fortykning og hvor mye fangvollene/deponiene har vært mekanisk forstyrret (Rognerud, 2005b). Fragmentering av prosjektiler er ikke en mobiliseringsmekanisme i seg selv, men øker overflaten til prosjektilene og dermed tilgjengelig korrosjonsflate.



Figur 2-7 Modell av de viktigste spredningsveier for tungmetallforbindelser fra fangvoller til overflateresipienter og grunnvann i nær tilknytning til skytebaner (FFI, 2010).

Alle de nevnte mobiliseringsmekanismene fører ikke nødvendigvis alene til økt utlekking eller tidvis økt utlekking av bly og andre metaller. Det er i en kompleks kombinasjon av flere forhold og mekanismer at det avgjøres hva som bindes og hva som lekker ut.

#### **2.4.1 Fragmentering av prosjektiler**

Det er tidligere diskutert hvordan metallgjenstander som inneholder bly kan danne en beskyttende hinne av forvitningsprodukter og forhindre videre korrosjon. Av den grunn er korrosjon og korrosjonshastigheten av deponerte prosjektiler avhengig av oppløsning og transport av korrosjonsproduktene bort fra prosjektilet, men også av etterfølgende kollisjon og oppskrapning fra nye kuler. Det er funnet at kollisjon mellom kuler kan produsere blypartikler med diameter mindre enn 5  $\mu\text{m}$ , og at denne størrelsen kan transporteres gjennom porene i en akvifer og ned til grunnvannet (Tierney et al., 2006). Hvor stor overflate som eksponeres for korrosjon som følge av fragmentering, bestemmes av hva som blir beskyttet og hva fangvollene består av. Dersom det blir skutt på blinker/målområder med stein eller voller av hard jord bak, kan det skje en fragmentering og forstøving av blyprosjektilene. På grunn av bly sin myke karakter kan prosjektilkollisjon mot stein føre til at bly «smøres» utover og øke overflaten og tilgjengeligheten for oksidasjon. Harde voller bidrar derfor til at en større prosentandel av kulene er tilgjengelig for korrosjon enn fangvoller av mykere jord, siden kulene kan penetrere disse hele uten å ta skade (Interstate Technology and Regulatory Council, 2003).

Fangvoller for rifleammunisjon innehar normalt de største mengdene med metaller på en skytebane. Det indikerer at bruk av rifle generelt gir stort utlekkingspotensiale for metaller. Hagl blir derimot skutt opp i lufta og faller tilnærmet hele på bakken. Etter kort tid vil den uløselige blyoksidhinna dannes, og haglet vil være beskyttet mot videre korrosjon. Det er likevel funnet at også blyhagl korroderer og utgjør en forurensningskilde (Rognerud, 2005a).

#### **2.4.2 Naturgitte forhold med stor betydning for metallavrenning**

Det er funnet at spesielt pH og innhold av kalk påvirker korrosjonshastigheten og utlekking av bly, kobber og sink (Sauve et al., 2000), mens mobiliteten til metaller avhenger mest av tilstedeværelse og konsentrasjon av humus og ulike hydroksider og oksider. Myr har høyt innhold av disse elementene. Myr har også sur karakter, noe som kommer av de sure egenskapene til løste humuskomplekser. I tillegg har bly stor bindingskapasitet til humus, slik at når humuskompleksene brytes ned til løste fulvosyrer, kan disse ta med seg bly og andre metaller via markvannet ut av jordprofilet. På denne måten fjernes korrosjonsproduktene fra fragmentet, noe som bidrar til økt korrosjonshastighet. En kombinasjon av surt vann og mye humus ser dermed ut til å gi stor utlekking av metaller (Rognerud, 2005b).

Innhold av kalsium fører til at oppløst organisk materiale koagulerer og følgelig minker antall tilgjengelige sorpsjonsplasser (Römkens og Dolfing, 1998). Mye kalsium, sammen med andre kationer, er også konkurrenter til de sorpsjonsplassene som finnes. Både koagulering av organiske stoffer som følge av høyt kalsiuminnhold, og kamp om sorpsjonsplasser med andre kationer, er faktorer som fører til økt løselighet av metaller. I en undersøkelse av Røgnerud (2005b) ble de høyeste konsentrasjonene av Pb, Cu og Zn gjort i et kalkfattig miljø med  $\text{Ca} < 5000 \mu\text{g Ca/l}$ . I kalkrike miljø med  $\text{Ca} > 10\,000 \mu\text{g Ca/l}$ , ble det derimot ikke målt konsentrasjoner over  $2 \mu\text{g Pb/l}$ ,  $8 \mu\text{g Cu/l}$  og  $8 \mu\text{g Zn/l}$ . Resultatene fra undersøkelsen viste at metallioner er mindre mobile i kalkrike miljø, samt at prosjektilrester korroderer senere. Det ble også funnet at bly først får høyere konsentrasjoner når  $\text{Ca} < 5000 \mu\text{g Ca/l}$ , selv om kobber og sink viser høyere konsentrasjoner med et innhold av  $\text{Ca} > 5000 \mu\text{g Ca/l}$ . Det er som forventet siden bly danner sterkere korrosjonsprodukter enn kobber og sink

### 2.4.3 Nedbør

Det er en sammenheng mellom økt vannføring og høyere konsentrasjoner av metaller i avrenning fra forsvarrets skytebaner (Heier et al., 2004), noe som vises gjennom at pH og ledningsevne blir lavere når vannføringen i bekker som drenerer skytefelt øker. Lavere pH i nedbørsperioder kommer trolig av at en større andel av vannet som når bekker og grunnvann, påvirkes av surt overflatevann. Det økte innholdet av  $\text{H}^+$  vil løse opp oksider og hydroksider og delta i ionebytteprosesser, og vil dermed bidra til frigjørelse av bundne og sorberte metaller (Brattli, 2009). I tørrere perioder vil vann i bekker derimot være mer påvirket av markvann. Markvann har et høyere innhold av løste ioner enn overflatevann, og vil av den grunn gi bekker og avrenning høyere ledningsevne enn ved påvirkning av overflatevann. På grunn av lavere påvirkning av markvann og høyere fortynning, vil ledningsevnen normalt være lavere med mye nedbør.

Det motsatte kan derimot også være tilfelle. I undersøkelsen til Heier et al. (2004) var gjennomsnittsledningsevnen til en innsjø i innlandet på  $39 \mu\text{S/cm}$ , noe som stemmer med antydningen at ledningsevnen i norske overflatevann vanligvis er lavere enn  $50 \mu\text{S/cm}$ . Påvirkning fra sjøvann vil derimot gjøre at kystnære overflate- og grunnvann ofte har høyere ledningsevne enn innlandet (Banks et al., 1998). Sjøsalter kan avsettes gjennom utfelling i nedbør eller som tørravsetning ved å feste seg til ruhets-elementer på overflater, og vil effektivt fjernes ved fallende nedbør (Hindar et al., 1993). Salter, og spesielt natrium (Na), som føres med overflatevann ned i jordsmonnet, bidrar til «sjøsalteffekten». Tilsetning av

basekationer som  $\text{Na}^+$ , kan frigjøre  $\text{H}^+$ -ioner gjennom ionebytte, som midlertidig vil øke surheten i jord- og avrenningsvann (Wiklander, 1975). Klorid ( $\text{Cl}^-$ ) er derimot et såkalt mobilt anion som vil passere relativt upåvirket gjennom jordsmonnet.

Om overflate- og grunnvann er påvirket av sjøsalter, kommer frem ved å studere forholdet  $\text{Na}/\text{Cl}$ . I tillegg til havvann kan natrium ha sitt opphav fra forvitring av natriumrike mineraler, som f.eks. feltspat, mens klorid ikke har det (Banks et al., 1998). I mer modent vann med lenger oppholdstid, er det derfor et overskudd av natrium sammenlignet med klorid. Forholdet mellom natrium og klorid i saltvann er omtrent 1, slik at vann med dette forholdet viser kun et begrenset bidrag av natrium fra berggrunn og løsmasser. Dersom  $\text{Na}/\text{Cl}$  er lavere enn 1 kan det skyldes ionebytting, en antropogen klorid-kilde eller analytiske feil (Banks et al., 1998).

#### **2.4.4 Forstyrrelse av fangvoller**

Undersøkelser har vist at fysiske inngrep, eksempelvis graving, flytting av jordmasser eller generelt endre på tingenes fysiske tilstand, kan være en mobiliseringsmekanisme (Rognerud, 2005b). Dette var tilfelle for flere av de militære skytebanene som ble undersøkt av Rognerud (2005b), og det ble funnet økt utlekking av metaller fra deponier med deponerte kuler som ble forstyrret.

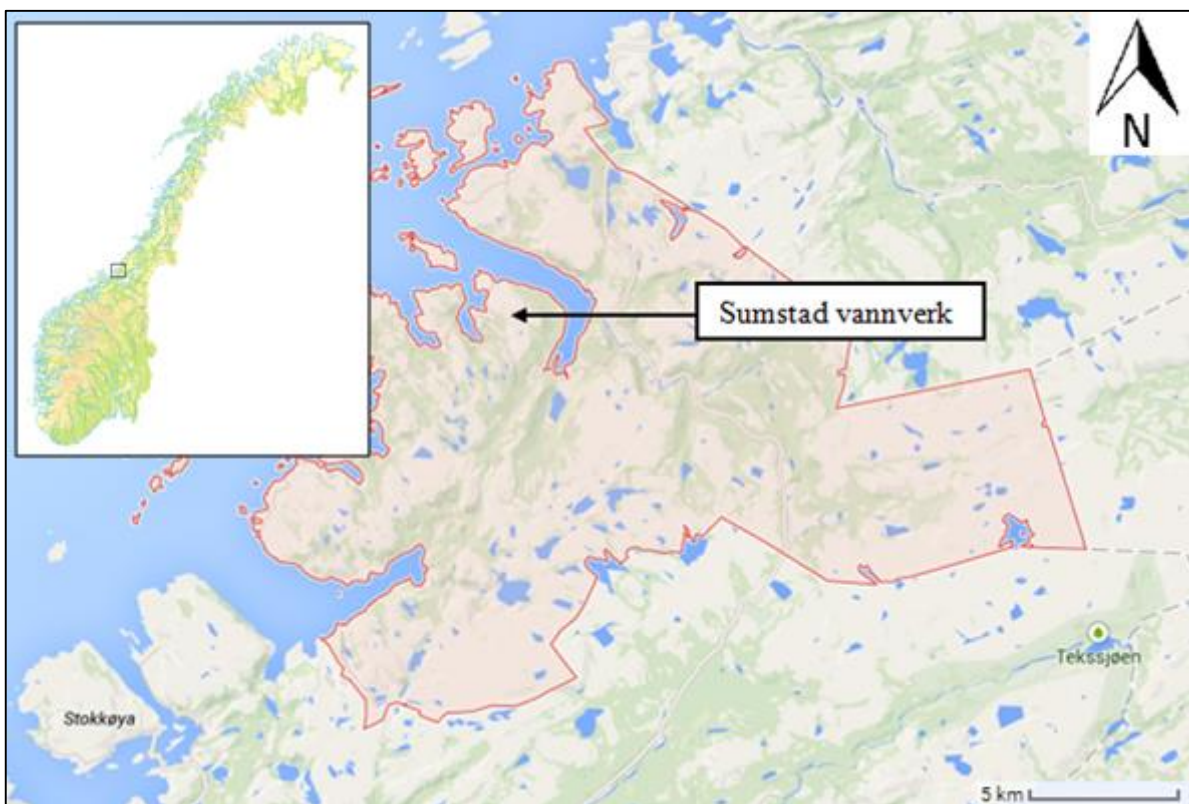
På skytebaner brukes det fangvoller av sand, jord eller annet materiale til kulefangere. Dette er naturlige «deponi» for prosjektiler, og følgelig vil kuler og forurensning oppkonsentreres i disse. Ved skyting på målskiver plassert ulike steder på området, vil skudd og dermed forurensningen bli mer spredd (Engelstad og Rasmussen, 2013). På grunn av denne oppkonsentreringen av prosjektiler og metaller, er fangvoller ekstra utsatt og sårbare ovenfor omrokking eller flytting. Det kan føre til mobilisering og utlekking av oppkonsentrerte metaller. Som rapportert fra Rognerud (2005b), kan økt utlekking av metaller i sigevannet enten være en episodisk hendelse, eller en langsiktig negativ konsekvens av en forstyrrelse. Hvor mye som lekker ut etter en mekanisk forstyrrelse, er funnet å avhenge av mengden av korrosjonsprodukter i vollen, og hvor bundet metallene var i jorda. Det vil si innholdet av kompleksende materiale som stedbinder bly, samt stabiliteten til de sekundære mineralene (Lin et al., 1995). Skytefelt og voller som har blitt brukt i lengre tid, ofte 50 år, har vist seg å ha evne til å lekke ut metaller i lang tid etter en mekanisk forstyrrelse.

### 3 Områdebeskrivelse

I dette kapittelet vil det aktuelle området og faktorer som kan være relevante i forhold til kilder, spredning og mobilisering av bly gjennomgås.

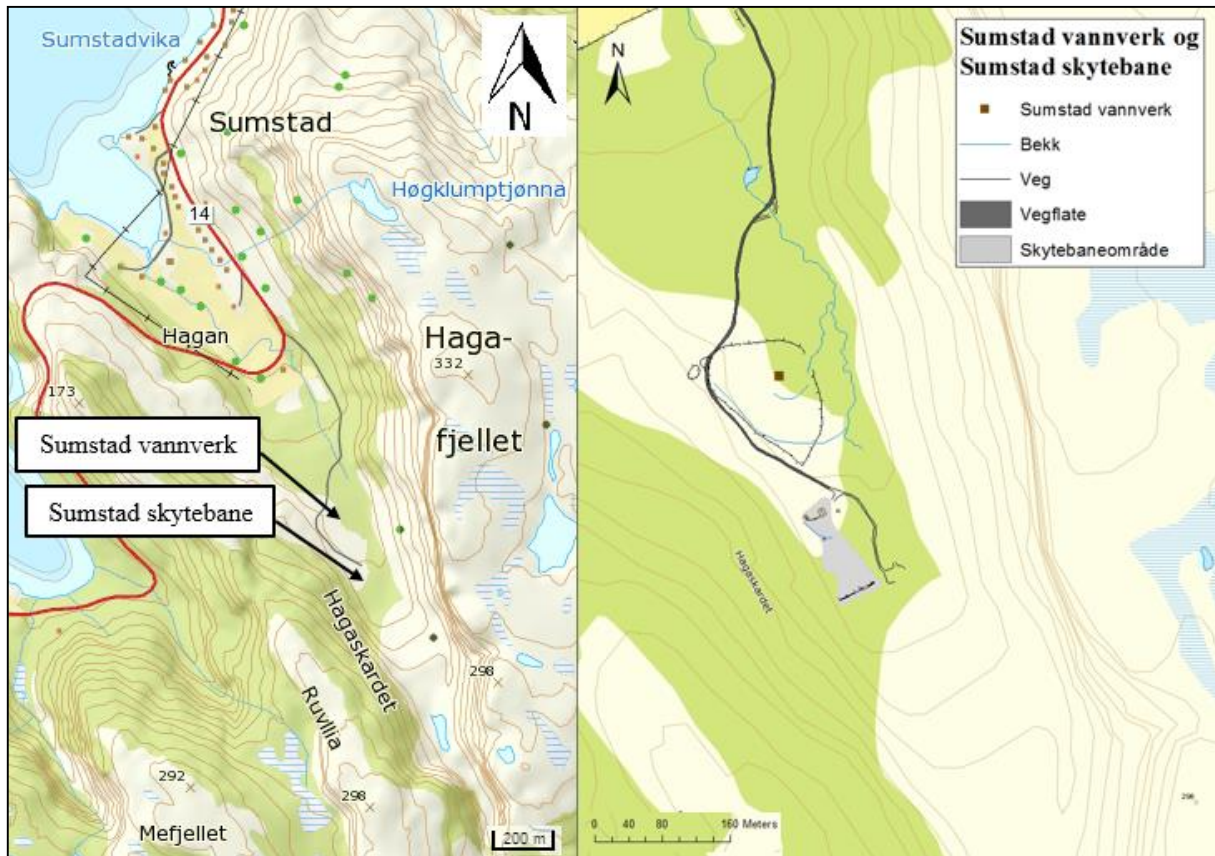
#### 3.1 Vannverkets plassering

Sumstad vannverk er plassert i bunnen av en botndal ovenfor bygden Sumstad i Roan kommune. Roan kommune er en kystkommune nord i Sør-Trøndelag fylke omtrent 90 km nord for Trondheim. Figur 3-1 viser kart over kommunen, samt beliggenheten til vannverket.



Figur 3-1 Avgrensning av Roan kommune og plassering av Sumstad vannverk.

Dalen som vannverket befinner seg i er avgrenset av havet i nordvest, av Hagafjellet i nordøst og av Hagaskardet i sørvest. Hagafjellet og Hagaskardet møtes i sørøst og avgrenser med det dalføret, se Figur 3-2. De høyereliggende områdene består av mye bart fjell med stedvis tynt dekke av humus eller torv, over varierende tykkelse av stein/grus/sand.



Figur 3-2 Dalen som Sumstad vannverk ligger i. Bildet til venstre viser Sumstad ved fjorden i nordvest, og dalen strekker seg derfra og inn til Høgskardet i sørøst. Bildet til høyre viser et nærrere bilde av vannverket og Sumstad skytebane.

Fra havet og innover i dalen er det en slak stigning til området der vannverket ligger. På denne flaten er det lokalisert et skytebaneanlegg sørøst for vannverket. Skytebanen er vendt sørover slik at all skyting i hovedsak foregår i motsatt retning av beliggenheten til vannverket, se Figur 3-2. Området fungerer også som et turområde for lokalbefolkningen.

Like bak skytebanen og videre innover er det en brattere rygg, trolig en morenerygg fra siste istid, før terrenget flater ut lenger inne. På denne flaten er det lokalisert et lite tjern. Bak tjernet møtes fjellene i Høgskardet. Se Figur 3-3 og Figur 3-4 for bilder av området.





*Figur 3-3 Utsikt mot nordvest fra toppen av moreneryggen. Midt i bildet sees skytebaneanlegget med klubbhus og uthus, og målområdet nærmest. Lenger til høyre, noe over bilen i bildet, skimtes pumpehuset. (Foto: Anne Husby Rosnes).*



*Figur 3-4 Utsikt sørover fra toppen av moreneryggen. Bildet viser tjernet på den øverste flaten, samt hvordan dalsidene forenes i Hagaskardet. (Foto: Anne Husby Rosnes).*

## 3.2 Sumstad vannverk

### *Bakgrunn*

Sumstad vannverk ble startet opp i 1985. I begynnelsen var vannverket privat eid, før kommunen overtok driften i 1988 (Halvorsen, G., 2015. Personlig medl.). Som forklart i innledningen, har det vært utfordrende å få tak i bakgrunnsdata om undersøkelser og utforming i forbindelse med vannverket. Det foreligger heller ikke noen oversikt over rørnettverket og den historiske bakgrunnen er minimal. Det meste av det historiske bakgrunns materialet kommer derfor fra samtale med Geir Halvorsen som er teknisk ansvarlig for vannverkene i Roan kommune.

Sumstad vannverk tar sitt vann fra en grunnvannsbrønn i løsmasser. Grunnvannskjemien preges av nedbørens kjemi, mineralogien i de geologiske formasjonene vannet befinner seg i, men også av organisk materiale og sjøsalter. Det ble under rutinemessige analyser av drikkevannskvaliteten tidvis påvist ekstremt høye verdier av bly hjemme hos to brukere; Frank Solli og Per I. Terning. Kommunen prøvetar vanligvis fra kran hos Per I. Terning, og det var her de høye konsentrasjonene med bly først ble påvist i mai 2014, se Tabell 3-1.

*Tabell 3-1 Analyseresultater for bly på vannprøver hentet fra Per I, analysert av Prebio.*

<b>DATO (2014)</b>	<b>Sted</b>	<b>Bly [µg/l]</b>
2.6.	Per I. Terning	< 1,0
26.5.	Per I. Terning	<b>51</b>
19.5.	Per I. Terning	<b>240</b>
12.5.	Per I. Terning	< 1,0

I forbindelse med disse urovekkende funnene, ble det også besluttet å ta vannprøver hos abonnent Frank Solli, hvor det 26. mai 2014 ble målt en blykonsentrasjon på hele 370 µg/l. Den 2. og 16. juni ble det også tatt ut prøver fra 4 andre lokaliteter, både i bekker og hos andre forbrukere, men det ble ikke påvist bly i disse prøvene.

### **Vannforsyningsnettet**

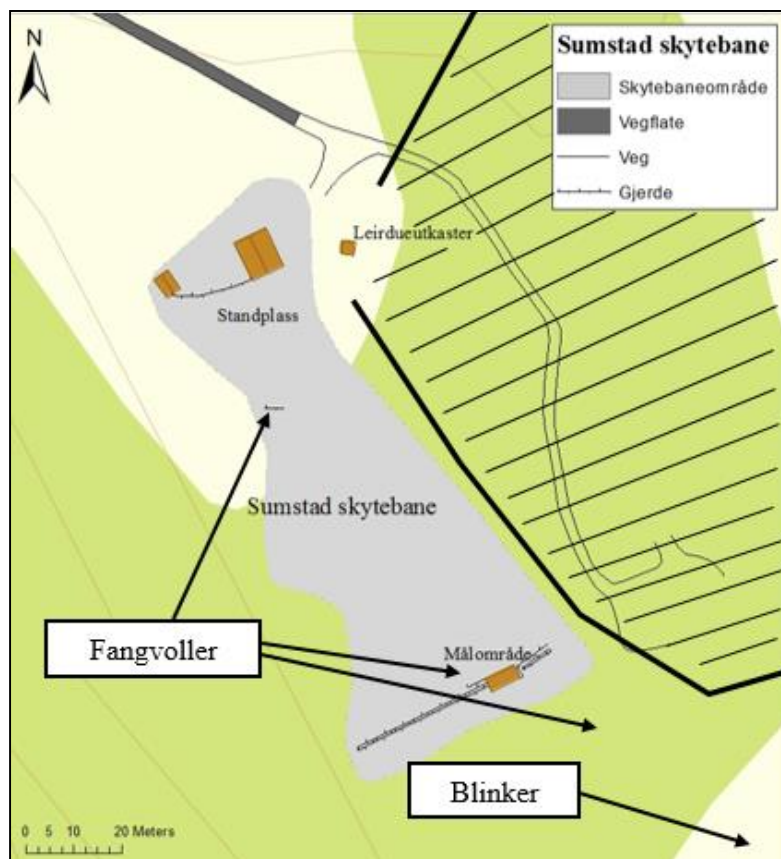
I følge vannverksregisteret spesifikasjoner for Sumstad vannverk i 2013 består ledningsnettet av ca. 2000 m PVC og 200 m PE (Folkehelseinstituttet, 2015). Samme år opplevde vannverket ikke-planlagte avbrudd, én lekkasjereparasjon og en total produksjon på 3190 m<sup>3</sup>/år. Nøkkeltall for vannverket ellers er at totalt magasin volum er estimert til 30 m<sup>3</sup>,

kapasiteten på inntaket er 3 l/s og nedbørsfeltet er på 0,6 km<sup>2</sup>. I 2013 forsynte vannverket totalt 94 personer, noe som er en svak økning fra 70 personer i 2004 (Folkehelseinstituttet, 2015).

Vann fra brønnen til vannverket blir pumpet opp til et høydebasseng og lagret i tanker. Derfra renner det rett ut på nett etter behov – uten noen form for vannbehandling. Vedlikehold av vannverket innebærer vanlige vaskerutiner, som nedtapping og spyling av tanker og rør (Halvorsen, G., 2015. Personlig medl.). Vannverket har ikke vært ute av drift siden oppstart og har alltid hatt tilstrekkelig kapasitet. Det var først sommeren 2014 at kommunen opplevde kapasitetsproblemer. Etter både en tørr vinter og vår var det på grensen til at vannverket ikke klarte å dekke etterspørselen (Halvorsen, G., 2015. Personlig medl.).

### 3.3 Sumstad skytebane

Vannverket ligger langt fra industri og storbyaktivitet, men det har vært skytebane der fra siden før 2. verdenskrig. Skytebanen var ikke i bruk på 70-80-tallet, men kom i stand igjen på 90-tallet og har vært i bruk siden (Halvorsen, G., 2015. Personlig medl.). På Roan kommune sine hjemmesider er skytterlagene i Roan listet opp, og der står Roan Jeger- og fiskeforening oppført, stiftet i 1993 (Hauknes, 2008). Etter informasjon fra Geir Halvorsen i Roan kommune, var dalen og skytebanen et område tyske styrker hadde stor aktivitet og nytte av under krigen. Av den grunn er det vanskelig å vite hva som kan ligge nedgravet i grunnen og som eventuelt kan forurense grunnvannet. På grunn av det tynne humusdekket på brønnområdet og den ellers ujevne overflaten, kom det frem under feltarbeidet at topplaget på store deler av myrområdet kan ha blitt skrapet av. Dette finnes ingen dokumentasjon på dette, men det er mulig at avskrapningen kan ha vært for å fjerne ammunisjonsrester og andre mulige kilder til forurensning fra krigen (Halvorsen, G., 2015. Personlig medl.).



Figur 3-5 Sumstad skytebane med leirdueutkaster, standplass og målområde. Pilene peker ut fangvoller og blinker, mens det skraverte området er antatt nedslagsfelt for hagl.

På Figur 3-5 vises skytebaneområdet med klubbhus, selve skytebanen og målområdet. I tillegg er det også en leirdueutkaster, der det skraverte området viser omtrentlig nedslagsfeltet til hagl, basert på hvor det ble observert leirduer under befaring. På skytebanen er det 4 skiver på 100 m og en løpende elgbane (Hauknes, 2008). I målområdet og like bak det, er det oppbygde voller av jord som fungerer som fangvoller for kuler skutt fra standplass, se Figur 3-6. Skyting foregår trolig mest i denne retningen og mot disse. Fangvollene ble trolig satt i stand ved oppstarten av skytebanen i 1993, og kan bestå av overflatejord hentet fra deler av brønnområdet eller fra det avgrensede området til høyre for målområdet i Figur 3-5.

Det er vanlig både å ta med egen ammunisjon eller å kjøpe av skytterlaget, noe som gjør variasjonen av typer merker og produsenter stor. Det er rimelig å anta at det meste inneholder bly. Målområdet og fangvollene er plassert i bunn av den utvaskede moreneryggen, men lenger oppe i røysa er det også blinker, se Figur 3-6.



*Figur 3-6 Bildet til venstre er tatt like ved blinkene lenger oppe i moreneryggen, mens bildet til høyre er tatt fra toppen av fangvollene bak målområdet. Like foran målområdet til venstre sees det også i fangvoller. (Foto: Anne Husby Rosnes)*

Ammunisjonen i vollene vil være mindre fragmentert enn ammunisjon skutt mot blinkene i steinrøysa. I steinrøysa vil skudd mot stein ha knust kulene og gjort dem mer mottakelig for forvitring og oppløsning, og steinrøysa vil antagelig utgjøre en større forurensningskilde enn fangvollene.

Like ved standplass og klubbhuset er det også plassert en utkaster for leirduer. Leirduene blir kastet i retning østover, noe som kommer tydelig frem i de omkringliggende leirduene som ligger strødd på den østlige siden av dalen. Leirduene som brukes er farget oransje og lett å observere. Til leirdueskyting brukes det haglpatroner som kan ligge igjen i grunnen i lang tid. I tillegg kan det ha blitt benyttet blyhagl selv etter forbudet ble innført.

### 3.4 Geologi

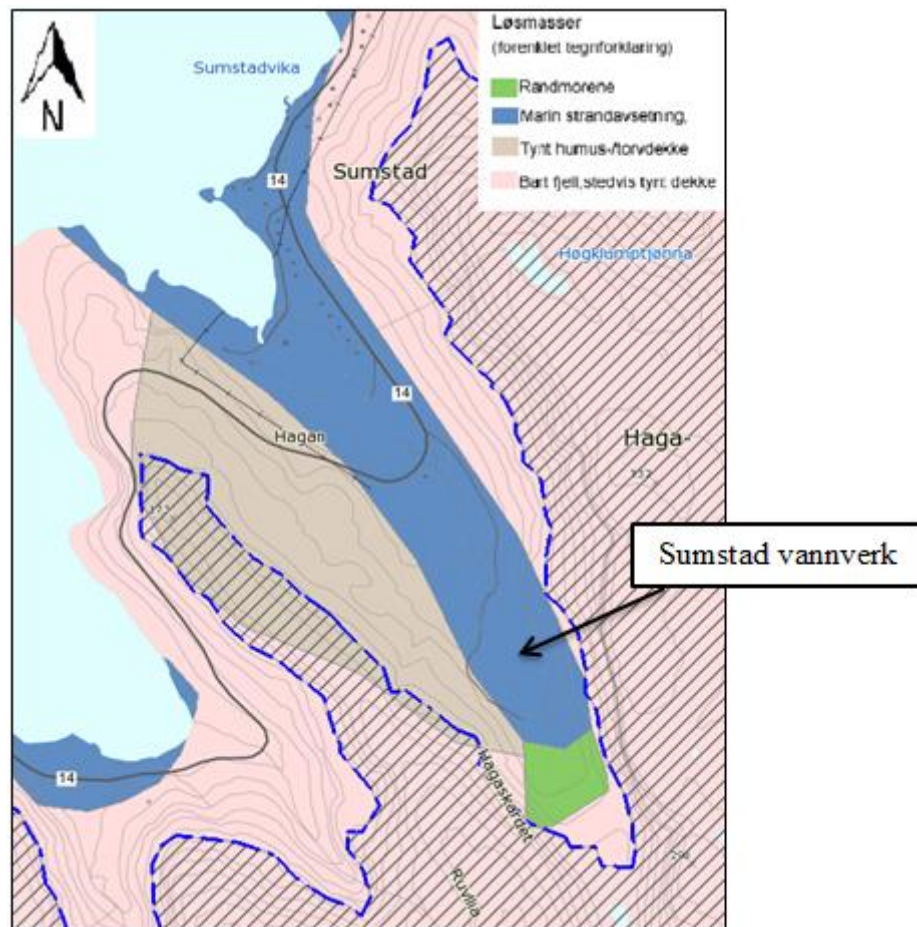
Store deler av berggrunnen i Trøndelag ble dannet for 400-500 millioner år siden som en del av den Kaledonske fjellkjeden. Selve utformingen av landskapet slik vi ser det i dag, startet under istidene i Kvartærtiden for ca. 2,5 millioner år siden. Frem til den tid hadde den Kaledonske fjellkjeden vært ferdig formet og utsatt for vær og vind i 400 mill. år. I løpet av istidene ble fjellkjeden videre bearbeidet, skuret og formet av is og vann til landskapet fikk dagens utforming (Sveian og Solli, 1997b). Isen og smeltevannet førte løsmasser ut i havet mot vest og bygget opp deler av kontinentalsokkelen (Vorren og Mangerud, 2007), og fjernet dermed det meste av eldre løsmasseforekomster i Trøndelag. Løsmassene som vi finner i Trøndelag i dag er av den grunn hovedsakelig avsatt i løpet av siste istid, under og i tidlig fase etter at isen smeltet ned for 10 000 år siden (Sveian og Solli, 1997b).

#### *Siste istid og etter-istidens utforming av landskapet*

Sumstad vannverk er lokalisert på en berggrunn bestående av granittisk og kvartsmonzonittisk rødlig til rød-grå gneis (NGU, 2012). Retningen på dalen er nordvest-sørøst, som er den typiske retningen på dalførene fra Stokksund i sør og nordover til Folda og Nærøysund. Denne regelmessigheten skyldes hovedtrekkene i berggrunnen, og kommer av tidligere store sprekkesystem i berget (Sveian og Solli, 1997a). Da breene kom bearbeidet de videre disse sprekke og dannet dalene med de bratte dalsidene som vi ser i dag. Dette sees ved at retningen på dalene stemmer overens med brebevegelsen under siste istids maksimum (Vorren og Mangerud, 2007). Dette gjelder også for Sumstad med sine bratte fjellskråninger og tydelige rasmateriale langs sidene av fjellet, noe som kommer av jevnlig ras og steinsprang.

Etter hvert som siste istid gikk mot sin slutt, ble brekappa gradvis mindre og tynnere, og flere landområder kom frem. De ytterste kystområdene ble først isfrie, mens isen ble liggende igjen i de største dalene og fjordene. Det er i kystområdene helt ute ved Roan og Sumstad at man finner det vestligste av de 6 hovedbrerandlinjene som ble dannet etter hvert som isen trakk seg tilbake (Sveian og Solli, 1997b). Dette første trinnet ble sannsynligvis dannet av at breen hengte seg opp på fjellterskler og innsnevring ved øyer og sund. Det førte til at brekanten lå rolig en kortere periode og avsatte materialer. Datering av dette trinnet gir en alder på drøyt 12 000 år. Dette trinnet går rett gjennom Sumstad, og bekrefter dermed at moreneryggen lokalisert i dalen er en 12 000 år gammel randmorene (Sveian og Solli, 1997b).

Moreneryggen vises i Figur 3-7, sammen med marin grense og bølgeutvasket materialet fra samme rygg.



*Figur 3-7 Løsmassedekket i dalen hvor vannverket befinner seg. Det grønne området representerer moreneavsetningen, mens de blå, marine strandavsetningene trolig er bølgeutvasket materiale fra moreneryggen. Den blå, stiplede linjen viser en modellert marin grense som viser hvor høyt havet har stått (NGU, 2012).*

Moreneryggen ved Sumstad er tydelig i landskapet, se Figur 3-8. Randmorener er dannet av morenemateriale foran en brefront avsatt når breen stopper opp (Reite, 1990). Moreneryggen kan derfor ha blitt dannet slik ved at isen trakk seg tilbake fra havet i nordvest og inn i dalen. Isen kan ha hengt seg opp i Hagaskardet innerst i dalføret, slik som tidligere nevnt var tilfelle flere steder langs kysten i Trøndelag (Sveian og Solli, 1997b). Her kan den ha stått og bygget opp mengdene med materiale.



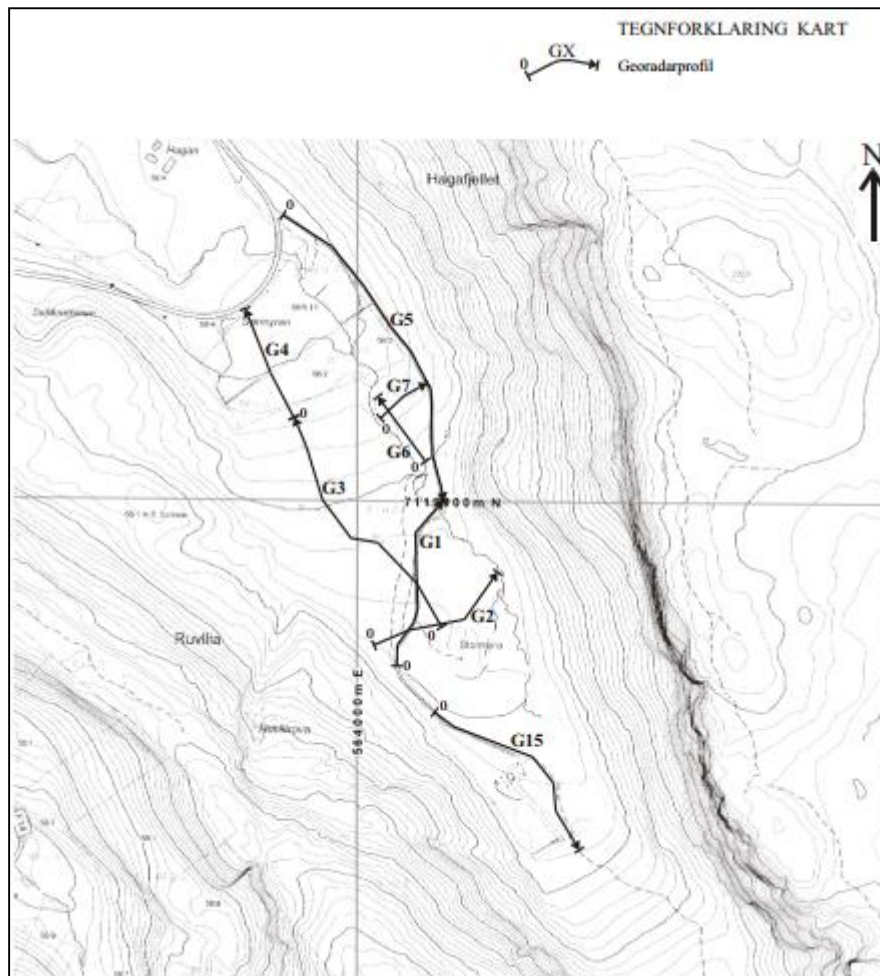


*Figur 3-8 Utsikt fra klubbhuset til skytterlaget og sørover inn i dalen. Bak treklyngene midt i bildet ligger moreneryggen. (Foto: Anne Husby Rosnes)*

Ettersom isen smeltet ned fulgte havet etter og sto opp til moreneryggen. I Figur 3-7 kommer det frem at den høyeste strandlinjen går over moreneryggen. Fra den tid og frem til i dag har landheving ført til at havet gradvis har trukket seg tilbake ned gjennom dalen til det nivået det ligger på i dag. I løpet av denne perioden ble moreneryggen utvasket av bølgeaktivitet, og strukturen på og fordelingen av løsmassene som ligger i dalen i dag bestemt. Det er denne bølgevaskingen og sortering av løsmassene som kan ha gitt opphav til akviferen til brønnen.

### 3.5 Georadarmålinger på Sumstad

En oversikt over lag og strukturer i grunnen kan skaffes ved bruk av georadar. I 2012 ble det gjennomført en kartlegging med georadar i dalen der vannverket ligger. Målingene ble gjennomført i forbindelse med løsmassekartlegging innenfor kartblad 1623 III Roan (M 1:50 000) (Tønnesen, 2014). Ved Sumstad ble det gjennomført 8 profil med georadarmålinger (G1-G7 og G15), se Figur 3-9:



Figur 3-9 Georadaropptak G1-G7 og G15 på Sumstad (Utklipp fra kartbilag nr. 2014.024-02 fra Tønnesen (2014)).

Georadarmålingene kan bidra med en viktig oversikt over strukturer og fallretning på lagene i løsmassene i dalen, og kan gi et bilde av hvor sannsynlig det er at forurensning kan transporteres via grunnen til vannkilden. Det gjelder spesielt på og oppstrøms brønnområdet. Av georadarmålingene vist i Figur 3-9, er det profil G1, G2, G15 og den sørligste delen av G3 som er av størst interesse, siden disse dekker flaten med brønn- og skytebaneområdet. I

rapporten av Tønnesen (2014) er det gitt en tolkning av profilene, og profil G15 og sørlige del av G3 er gitt i Vedlegg 1, i henholdsvis Figur 9-1 og Figur 9-2.

Georadarmålingene G1, G2 og deler av G3 på nordre del av den mellomste flaten, har et refleksjonsmønster som varierer fra kaotisk til slake skrålagsstrukturer med fall mot nord. Dette indikerer en israndrygg på tvers av dalen under den mellomste flaten, som antas å bestå av både morenemateriale og smeltevannsavsetninger (sand/grus) (Tønnesen, 2014). Ingen av profilene ser ut til å avbilde selve ryggen, men ved å sammenligne sørlige del av profil G3 og nordre del av profil G15, ser det ut til at lagene i disse to faller i motsatt retning av hverandre. På G3 faller lagene mot nordvest og ser ut til å bygge seg oppover mot enden av profilet i sørvest. Helt mot sørøst kan det se ut at lagene flater ut og at de dermed utgjør isranden. På G15 ser lagene derimot ut til å falle mot sørøst og de er muligens noe brattere enn lagene på G3. Disse lagene kan komme av bølge- og strømerodert materiale fra israndranden (Tønnesen, 2014).

Lenger sør/bak israndryggen indikerer profil G15 tilstedeværelse av et gjenfylt bassengområde. Størstedelen av avsetningene i bassenget har avsetningsretning hovedsakelig med fall mot nord, og består trolig av smeltevannsavsetninger fra breen som stod i sør (Tønnesen, 2014).

### ***Tolkning av istids- og etteristidsforløpet på Sumstad***

Det antas at isbreavsetningene i dalen ble dannet av en isbre som kom fra sørøst over Hagaskardet. Ut fra georadarmålingene ser det ut til at breen gjorde et kort stopp nord i dalen og bygget opp en mindre isrand, før den hadde et lengre stopp lenger sør da den store randmorenen ble avsatt. Det lengre oppholdet var som nevnt muligens en følge av at breen «hang igjen» på fjellet.

Ut fra marin grense i Figur 3-7 skal havet ha stått over moreneryggen, og bølgevasking vil derfor ha hatt en betydelig innvirkning på den endelige fordelingen av løsmassene fra den store moreneryggen. Muligens har grus og sandfraksjonen fra denne ryggen hovedsakelig blitt avsatt i bassenget, mens den finere fraksjonen har blitt avsatt lenger ut mot dagens strandlinje. Strøm- og bølger kan ha erodert på den mindre randryggen også, men pga. roligere forhold, vil denne trolig ikke være påvirket av smeltevann.

Denne tolkningen medfører at akviferen til brønnen kan være det omtalte bassenget, og at brønnen er plassert på sørsiden av den lille israndryggen. Slik står den gunstig lokalisert for

tilførsel av vann som kommer strømmende sørfra og ned gjennom moreneryggen og løsmassene. Som det ble funnet ved graving under feltarbeidet, består løsmassene hovedsakelig av sand og grus som har permeable egenskaper.

### 3.6 Nedbør og overflatevann

#### 3.6.1 Nedbør

Meteorologisk Institutt's klimadatabase eKlima og nærmeste værstasjon Bessaker med stasjonsnummer 71900, ble benyttet for å få statistikk over nedbør på Sumstad. Værstasjonen står plassert på Bessaker på nordsiden av Brandsfjorden, ca. 6,0 km nord for Sumstad, og vil følgelig gi en god indikasjon på nedbørsmengdene på Sumstad. Værstasjonen registrerer ikke temperatur, noe heller ingen annen nærliggende værstasjon til Sumstad gjør.

Tabell 3-2 viser nedbøren registrert på Bessaker værstasjon fra vannverket ble startet opp i 1985. Den første kolonnen viser den gjennomsnittlige månedsverdien fra 1985 til 2012, mens de to neste kolonnene gir den minste og høyeste registrerte månedsverdien i løpet av disse 28 årene. Disse dataene er inkludert for at det skal være mulig å gjenkjenne anomalier i nedbørsmønsteret på Sumstad i 2014. Deretter viser Tabell 3-2 den gjennomsnittlige månedsverdien for nedbør i 2013 og 2014. De høye blymålingene ble gjort på våren i 2014, og det er derfor også av interesse å se på nedbørsmønsteret på slutten av året i 2013.

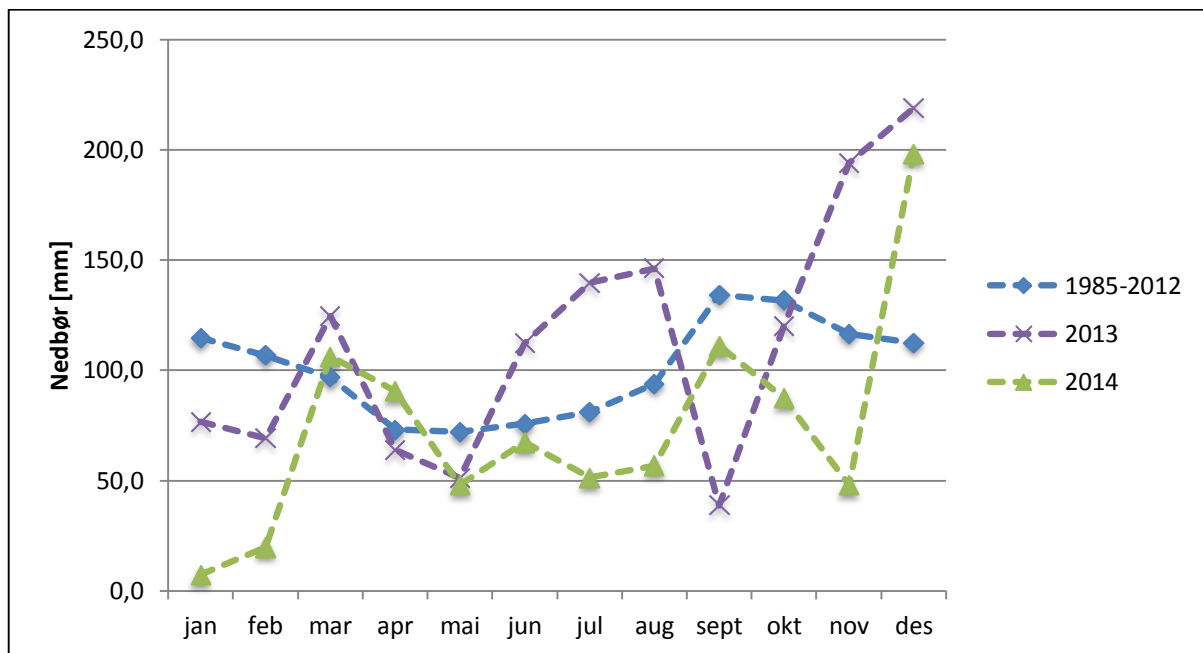
*Tabell 3-2 Månedlig registrerte nedbørsmengder på Bessaker værstasjon fra 1985 til 2014. Alle målingene er i mm.*

Måned	Gj. snitt 1985-2012	Minste nedbørsmengde	Høyeste nedbørsmengde	2013	2014
Januar	114,7	12,4	255,4	76,6	<b>7,2</b>
Februar	106,7	15,3	248,5	69,2	<b>19,8</b>
Mars	96,8	25,9	217	124,5	106,3
April	73,2	19,5	195,2	63,9	90,6
Mai	72,0	17,9	174,9	51,2	48,0
Juni	75,8	20,6	149,1	112,2	67,4
Juli	81,2	38,4	205,1	139,6	51,4
August	93,9	16,6	202,7	146,2	56,7
September	134,3	27,8	247,2	38,8	111,2
Oktober	131,7	16,7	224,5	120	87,4
November	116,6	2,5	237,3	194	47,9
Desember	112,6	27,7	228,6	219,1	198,2

Registreringene for januar og februar i 2014 er uthevet pga. unormalt lite nedbør. Verdien for januar er den laveste registrerte verdien for januar måned på Bessaker siden oppstarten av vannverket. Den nest laveste verdien for januar var 12,4 mm i 1996. Verdien i februar er den

nest laveste registrerte verdien i februar måned siden oppstarten. Den lavest registrerte nedbørsmålingen er fra 2003 og var på 15,3 mm. I mars og april 2014 var månedsnedbøren derimot litt over gjennomsnittet for 1985-2012. I mai var det igjen lite nedbør, og det var på denne tiden at den laveste grunnvannsstanden ble målt i peilebrønnen like ved brønnen. Gjennom resten av 2014 er nedbørsmengden under gjennomsnittet, bortsett fra i desember som hadde nedbør godt over normalen.

I Figur 3-10 er nedbørsmålingene illustrert, og det kommer tydelige frem at januar og februar 2014 hadde lite nedbør i forhold til normalt. Hele 2014 er generelt et mer nedbørfattig år. Dessuten var nedbøren i november og desember 2013 unormalt høy. Desember 2013 var den mest nedbørsrike desembermåneden siden oppstarten av vannverket.

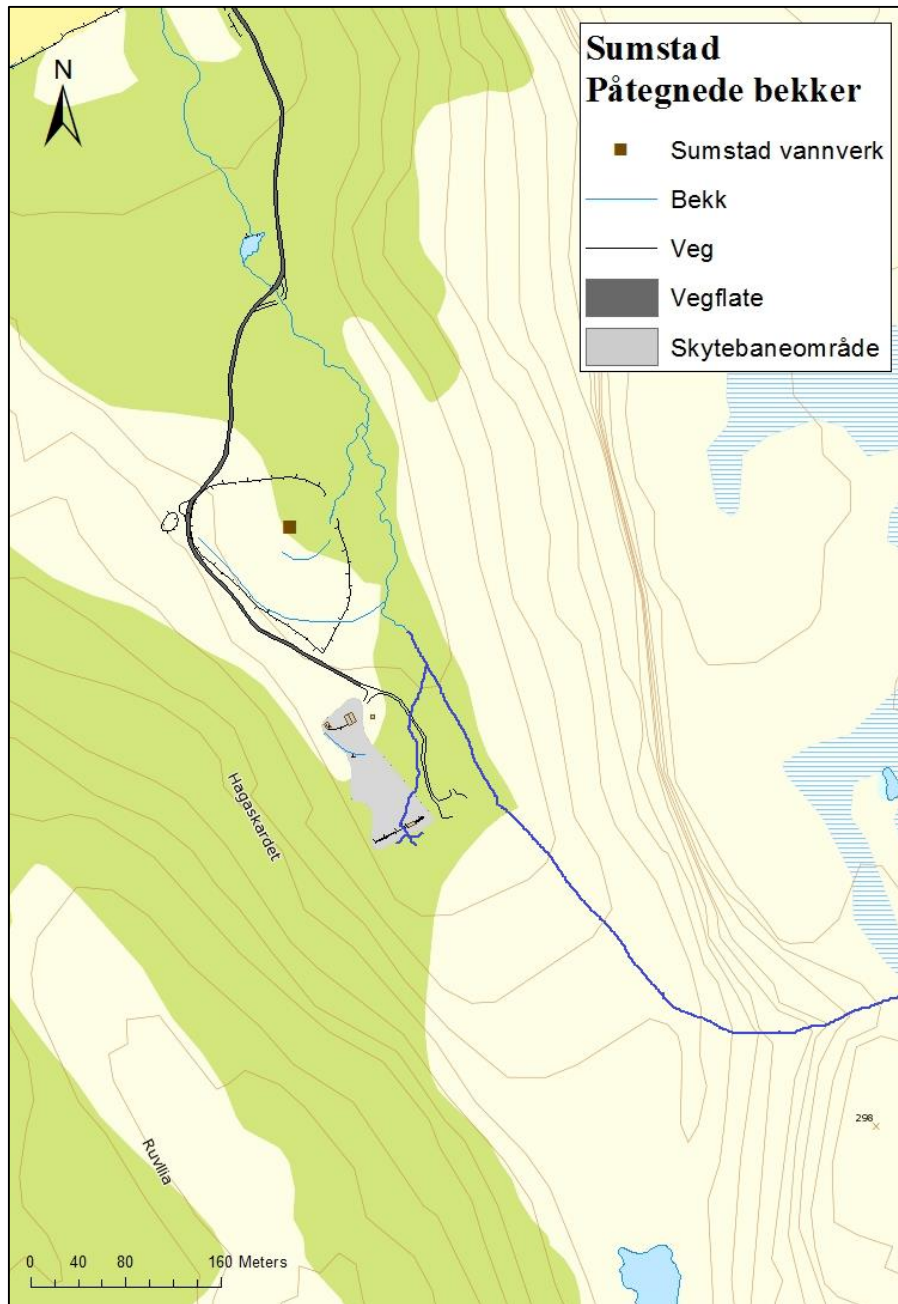


Figur 3-10 Nedbørsmengder registrert på Bessaker værstasjon. Den blå linjen viser gjennomsnittsnedbøren for hver måned fra 1985 til 2012. Den lilla linjen viser nedbøren per måned i 2013, mens den grønne viser nedbøren per måned i 2014.

### 3.6.2 Overflatevann

Figur 3-11 viser overflatevann og bekker i dalen, både slik det er inntegnet på kart og slik som det ble observert i felt. Det eneste vannet er et lite tjern på toppen av moreneryggen. Like nord-øst for tjernet kommer hovedbekken ned fra fjellet og går gjennom moreneryggen og følger østre side av dalen. Fra Figur 3-11 sees det at hovedbekken får bidrag fra flere steder lenger nede fra vest, noe som også var tydelig under befarings i oktober 2014. Det var mye vann som strømmet ned fjellveggen på vestsiden og som havnet i en grøft/bekk som følger den inngjerdete grensen til brønnen i sør.

Grøften/bekken kan være en naturlig bekk i landskapet, men det er også mulig at det er en menneskeskapt grøft, etablert for å hindre vann fra sør, øst og vest fra å strømme inn mot brønnfeltet. Med fallende terreng slik som på Sumstad, er det viktig å hindre tilsig av overflatevann for å hindre kontaminering av brønnområdet, noe som kan forklare årsaken til at disse skal være anlagt i forbindelse med bygging av vannverket. Under samme befarings i oktober 2014 var vannstanden rundt brønnen høy, og som det kommer frem fra tegningen i Figur 3-11, går det et eget løp derfra og til hovedløpet.



*Figur 3-11 Bekkene og grøftene i og nedstrøms nedslagsfeltet til brønnen. Den mørkeblå streken representerer bekker som ble observert i felt, og som er påtegnet kartet.*

Under feltbefaringen var det en tydelig bekk som rant gjennom målområdet og videre til hovedbekken i øst, se Figur 3-11. På baksiden av målområdet kom det frem at bekken ble matet av tre forskjellige løp som etter en kort strekning forsvant inn i moreneryggen. Målområdet og bekken vises i Figur 3-12.



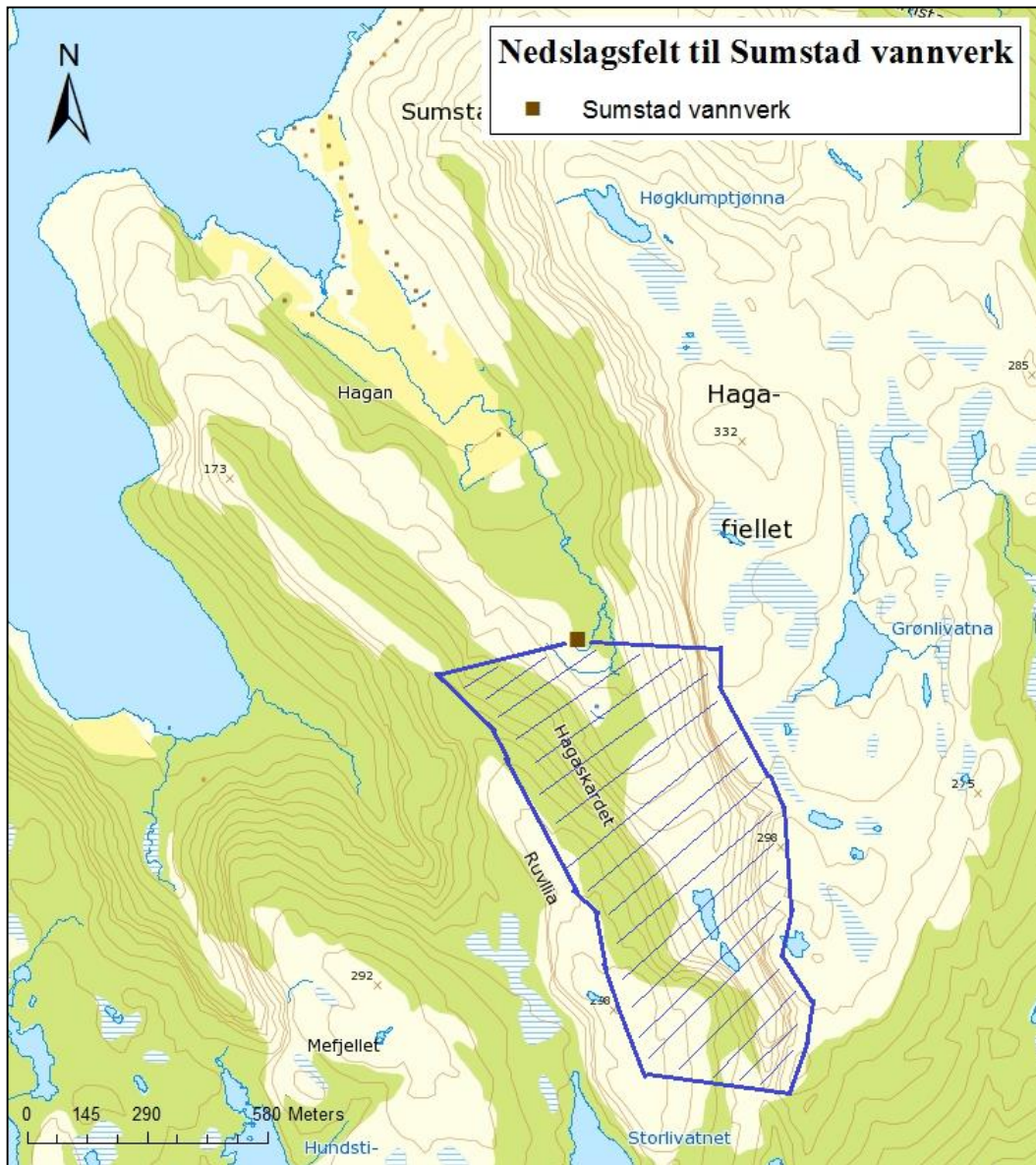


*Figur 3-12 På bildet sees målområdet med «løpende elg» -bane til høyre, og en fangvoll midt i bildet. Til høyre nedenfor banen møtes bekkene som kommer ned fra moreneryggen, går sammen under målområdet og kommer ut til venstre i bildet.*

Figur 3-12 viser området hvor bekkene møtes til høyre for fangvollen og «løpende elg» -banen. Videre går hovedløpet rett gjennom fangvollen, før den renner videre til venstre i bildet. Målområdet har sannsynligvis en høy konsentrasjon av prosjektiler og blyhagl både i fangvollene og i området rundt. Lenger øst krysser løpet til bekken over veien, og forenes med hovedbekken på den østlige siden av dalen.

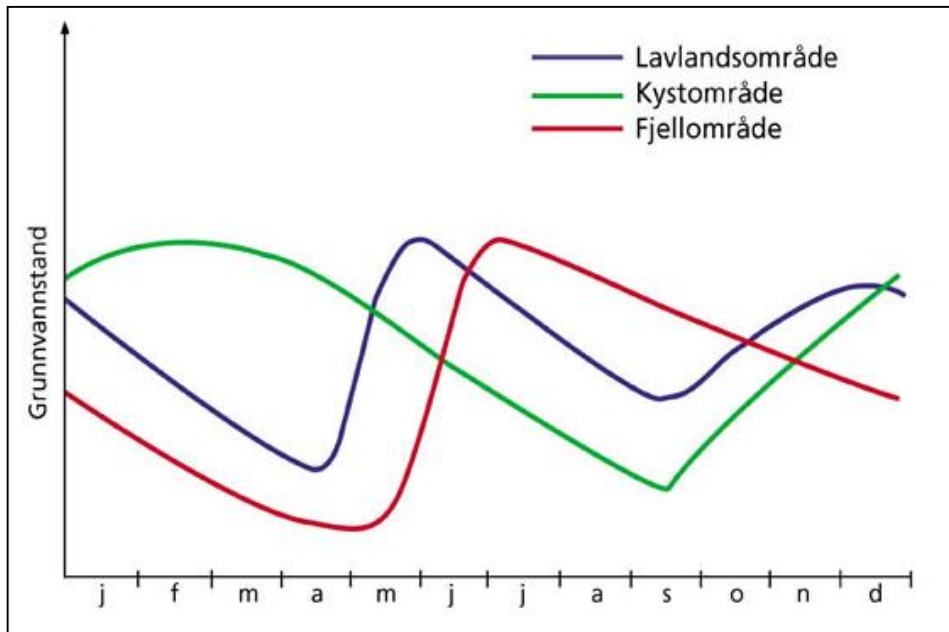
### 3.7 Hydrogeologi

Brønnen til Sumstad vannverk står i løsmasser i kontakt med grunn- og overflatevann som kommer fra øvre del av nedslagsfeltet til dalen. Det antatte nedslagsfeltet til vannverket er tegnet inn i Figur 3-13.



Figur 3-13 Antatt nedslagsfelt til Sumstad vannverk.

Grunnvannsnivået endres med årstidene, men også geografisk beliggenhet og klima vil påvirke grunnvannsnivået. Figur 3-14 illustrerer de tre hovedtrendene til hvordan grunnvannsnivået varierer avhengig av om man er i lavlands-, kyst- eller fjellområde.



Figur 3-14 Typiske variasjoner i grunnvannsstanden gjennom året i ulike deler av Norge. Trendene viser hvordan de naturlige variasjonene er avhengig av både klima og geografisk beliggenhet (NGU, 2011).

Sumstad vannverk er lokalisert ved kysten, og vil normalt ha hovedmengden av nedbøren om vinteren. Det sees også i nedbørsdata fra Bessaker målestasjon i Figur 3-10. Teledannelsen er vanligvis liten i kyststrøkene, og den høye vinternedbøren vil normalt føre til at grunnvannsstanden stiger gjennom vinteren, og når maksimalnivå tidlig på våren. Deretter vil nedbøren og grunnvannsstanden gradvis avta til de når sitt laveste punkt utover høsten (NGU, 2011).

Den umettede sonen er gjennomgående liten i området rundt Sumstad vannverk, noe som kom tydelig frem under graving ved innhenting av prøvemateriale til analyser. Under prøvetakingen i tre jordprofil ble grunnvannsstanden målt til mellom 0,4 m og 0,8 m under overflaten. Dette stemmer overens med målinger gjort av teknisk ansvarlig i kommunen ved normal grunnvannsstand i en peilebrønn like ved pumpehuset. Målinger har vist at grunnvannsspeilet normalt er 0,5 m under bakkenivå (Halvorsen, G., 2015. Personlig medl.). Lite nedbør over lenger tid på vårparten i 2014 (se Figur 3-10), førte derimot til en betydelig senkning av grunnvannsstanden i akviferen til vannverk. Grunnvannsstanden var på sitt laveste i mai, og var da ca. 4,8 m under normalen (Halvorsen, G., 2015. Personlig medl.).

Målinger av grunnvannsstand utført av Roan kommune, underbygges av den simulerte grunnvannsstanden for området Sumstad i 2014, utført av NVE et al. (2015). De presenterer et

kart over landet som illustrerer grunnvannsstanden på et valgt sted i forhold til gjennomsnittlig grunnvannsstand for samme dato i referanseperioden 1981-2010.

Under er en oversikt over det simulerte grunnvannsnivået for ulike perioder fra desember 2013 til desember 2014. Grunnvannstanden beregnes ut fra registrerte nedbørsmengder og temperatur, som vanligvis korrigeres opp mot LGN-målinger (Landsomfattende mark- og grunnvannsnett). Det er ingen LGN-stasjon nær Sumstad, slik at grunnvannsstanden i Tabell 3-3, kun er gitt av beregninger.

*Tabell 3-3 Grunnvannsstand i forhold til normalen på Sumstad fra desember 2013 til desember 2014. Periodene klassifiseres/fargelegges etter de mest ekstreme forholdene i den aktuelle perioden.*

<b>Tidsperiode</b>	<b>Grunnvannsstand</b>
3.12.2013-11.01.2014	Normal til svært høy
12.01-20.03	Lav til svært lav
21.03-30.03	Normal til høy
31.03-13.04	Lav til svært lav
14.04-28.04	Normal til høy
29.04-21.06	Lav til svært lav
22.06-23.06	Normal
24.06-15.09	Lav til svært lav. Mest lav
16.09-28.09	Lav til svært lav
29.09-5.10	Normal til lav
6.10-26.10	Lav til svært lav
27.10-3.12	Normal til lav
4.12-31.12	Normal til høy

Tabell 3-3 viser at gjennom hele januar og februar var nedbøren generelt lav til ekstremt lav, noe som kommer frem i den lave simulerte grunnvannsstanden fra januar til mars. Fra slutten av mars til slutten av april er det derimot en mer fluktuerende grunnvannssituasjon. Fra slutten av april til slutten av juni er det en lengre periode med lavt grunnvannsnivå som følge av de lave nedbørsmengdene så langt i 2014. Et lavere grunnvannsnivå gjelder for nesten hele det resterende av 2014.

### **3.8 Kjemiske bakgrunnsverdier**

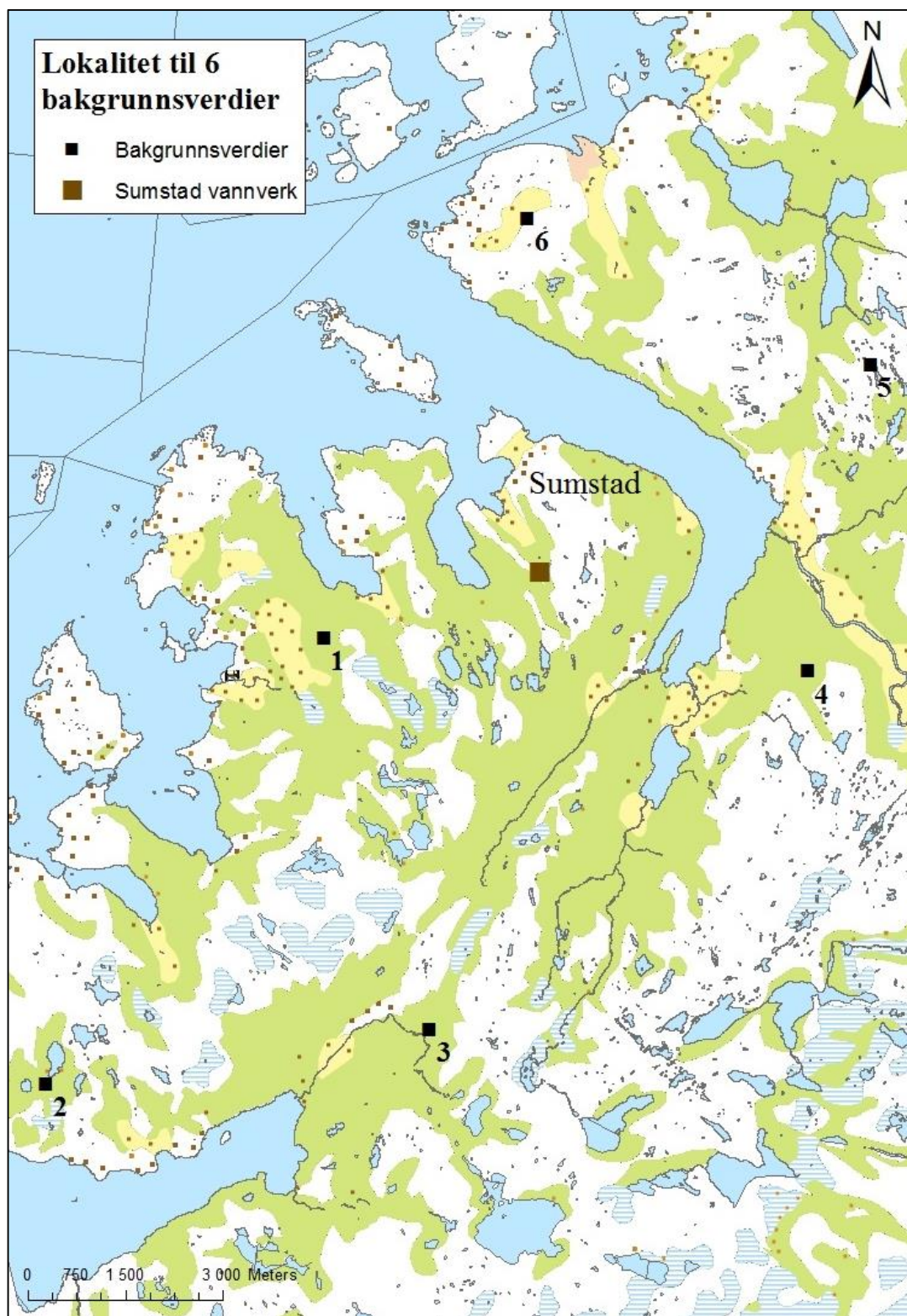
Kjemiske bakgrunnsverdier er det naturlige innholdet av stoffer i naturen. Det vil si den mengden man finner i naturen upåvirket av menneskelig aktivitet. For å kunne vurdere om og i så fall i hvor stor grad et område er forurenset, er det nødvendig å ha kunnskap om den naturlige bakgrunnskonsentrasjonen. Det kan vise om høye konsentrasjoner er gitt av naturlig forhøyede verdier i grunnen, eller om det er gitt av antropogen aktivitet.

Naturlige bakgrunnsnivå kan være vanskelig å bestemme. Det kan tas referanseprøver under feltarbeidet fra antatt upåvirkede områder, eller man kan sammenligne med prøver fra andre undersøkelser fra nærområdet eller områder med antatt liknende geologiske og klimatiske forhold.

#### **3.8.1 Jord**

Alle bakgrunnsverdiene for jord for Sumstadorrådet er hentet fra en undersøkelse gjort av Finne et al. (2014). Alle resultatene er gitt av NGU (2015a). I undersøkelsen ble det samlet inn mineraljord- og humusprøver fra Nord-Trøndelag og Fosen.

Mineraljordprøvene ble hentet fra C-laget i podsolprofilet, mens organisk materiale ble hentet fra topplaget. Alle prøvene ble analysert for 57 grunnstoff. Totalt ble det hentet ut prøver fra 752 lokaliteter, og av disse er det valgt ut 6 lokaliteter som ligger spredt i området rundt Sumstad, se Figur 3-15. Maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median for hele datasettet på 752 lokaliteter er også inkludert.



Figur 3-15 Lokalitet til 6 prøver nær Sumstad som antas representerer bakgrunnsverdiene i området.

### **Blyisotopmålinger**

For å kunne avgjøre om kilden til bly i drikkevannet i Sumstad vannverk er lokal, må man ha informasjon om blyisotoper i berggrunnen eller løsmassene i området. I studien av Finne et al. (2014) ble det også gjennomført blyisotopanalyse.

I Tabell 3-4 er forholdet mellom  $^{206}\text{Pb}$  og  $^{207}\text{Pb}$  i hver jordart på de 6 utvalgte lokalitetene listet opp. Til sammenligning er maksimal-, minimal-, gjennomsnittsforsholdet og median mellom  $^{206}\text{Pb}$  og  $^{207}\text{Pb}$  for hele datasettet på 752 lokaliteter gitt i Tabell 3-5.

*Tabell 3-4  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  målt i prøver fra 6 lokaliteter nær Sumstad (Finne et al., 2014). Prøve ID er prøvenavnet i NGU (2015a).*

<b>Prøve ID</b>	<b>10395</b>	<b>10594</b>	<b>10699</b>	<b>10097</b>	<b>10738</b>	<b>10417</b>
<b>Lokalitet</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Mineral	1,345	1,184	1,293	1,312	1,204	1,219
Humus	1,185	1,122	1,149	1,178	1,134	1,201

*Tabell 3-5 Maksimal-, minimal-, gjennomsnittsverdi og median til forholdet til  $^{206}\text{Pb}$  og  $^{207}\text{Pb}$  for hele datasettet (Finne et al., 2014, NGU, 2015a).*

	<b>Mineraljord</b>	<b>Humus</b>
Maks	1,963	1,258
Min	1,066	1,040
Gj. snitt	1,286	1,152
Median	1,268	1,151

**Bly, kobber, sink og antimon**

I Tabell 3-6 er mengdene av bly, kobber, sink og antimon på hver av de 6 lokalitetene listet opp, mens i Tabell 3-7 er maksimal-, minimums-, gjennomsnittskonsentrasjon og median til disse grunnstoffene for hele datasettet.

*Tabell 3-6 Konsentrasjon av bly, kobber, sink og antimon i mineraljord og humus fra 6 lokaliteter rundt Sumstad (Finne et al., 2014, NGU, 2015a).*

Prøvetype	Nr.	Pb [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Sb [mg/kg]
Mineraljord	1	2,412	22,25	34,58	0,04
	2	4,606	0,76	1,97	< 0,02
	3	7,598	15,04	32,64	0,06
	4	8,071	7,31	7,59	0,02
	5	12,301	1,22	2,04	0,08
	6	4,120	1,00	3,01	0,03
Humus	1	18,582	8,16	45,60	0,23
	2	28,723	7,56	21,49	0,33
	3	25,413	6,55	11,57	0,26
	4	40,091	19,98	24,05	0,42
	5	44,418	8,77	23,65	0,41
	6	31,978	8,37	19,55	0,32

*Tabell 3-7 Maksimal-, minimums-, gjennomsnittskonsentrasjon og median til bly, kobber, sink og antimon for hele datasettet fra Nord-Trøndelag og Fosen (Finne et al., 2014, NGU, 2015a).*

Prøvetype		Pb [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Sb [mg/kg]	Cu/Pb	Cu/Zn
Mineral -jord	Maks	79,962	346,14	248,99	0,90	158,59	26,752
	Min	0,432	0,05	0,17	0,01	0,007	0,017
	Gj. snitt	7,366	17,93	28,57	0,05	3,612	0,638
	Median	6,612	12,91	26,64	0,04	1,879	0,481
Humus	Maks	3511,402	305,50	246,53	122,54	42,096	13,483
	Min	3,103	2,74	3,38	0,05	0,003	0,046
	Gj. snitt	33,812	10,66	40,86	0,52	0,482	0,318
	Median	27,033	7,86	38,29	0,33	0,302	0,211



### 3.8.2 Vann

I Tabell 3-8 vises data fra tre innsjøer i Nord-Sverige. De tre innsjøene er lokalisert i Västerbottenprovinsen, ca. 250 km nordøst for Roan, og er antatt å være lite påvirket av langtransporterte forurensninger (Steinnes og Salbu, 1995).

*Tabell 3-8 Konsentrasjon av bly, kobber og sink i tre innsjøer i Nord-Sverige. Ransaren har tilsigsområde over tregrensa, Ö.Marssjön-området er hovedsakelig dekket med skog, mens Kultsjön-området er delvis dekket med skog. Verdiene representerer gjennomsnittet i hver innsjø (Steinnes og Salbu, 1995).*

Innsjø	pH	Pb [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	Cu/Pb	Cu/Zn
Ransaren	7,41	0,08	0,39	0,60	4,88	0,65
Ö.Marssjön	7,13	0,10	0,30	0,75	3,00	0,40
Kultsjön	7,29	0,10	0,45	2,3	4,50	0,20

Det ble ikke analysert for antimon i disse tre innsjøene. Det ble det derimot gjort i en undersøkelse av små kilder til innsjøer i Sverige. I Sør-Sverige var gjennomsnittskonsentrasjonen av antimon 0,14 µg/l, mens i Nord-Sverige var den 0,13 µg/l, noe som vitner om liten variasjon mellom nord og sør.



## 4 Metoder

Det er samlet inn eget materiale til kjemisk analyse, samt allerede eksisterende analyseresultat, for å kunne svare på problemstillingene til oppgaven. Formålet med vannprøvene var å analysere for ulike elementer (spesielt bly), og for å se om det var en endring gjennom årstider og/eller ulike vær-situasjoner. Målet var også å kunne gjøre en vurdering av vannkjemien når konsentrasjonen av bly var tilsvarende høy som målt tidligere i 2014. Formålet med jordprøvene var å kartlegge forurensningssituasjonen i dalen og for derigjennom å vurdere kilder til forurensningen. Leirduefragmentene ble inkludert i prøveuttaket for å undersøke elementinnholdet. Hoveddelen av materialet ble hentet inn gjennom feltarbeid over to dager, og inkluderer noen av vannprøvene, alle jordprøvene og leirduefragmentene. Resten av vannprøvene er samlet inn av teknisk ansvarlig i Roan kommune, og består av en prøveserie fra juli til desember 2014. Vannprøvene samlet inn under feltarbeidet og av Roan kommune, har alle blitt analysert med samme metode og prosedyre som beskrevet i dette kapitlet. I tillegg er ferdige analyseresultat fra tidligere prøvetakingsrunder inkludert. Dette gjelder 14 prøver fra juni 2014 analysert av NGU, samt prøver tatt i tidsrommet 2010-2014 analysert av Prebio på Rissa.

## **4.1 Vann- og jordprøver analysert i forbindelse med oppgaven**

Feltarbeid ble utført én gang over to dager fra 27. – 28. oktober 2014. I løpet av disse dagene ble det tatt 6 vannprøver og 76 jordprøver, 35 humusprøver og 41 mineraljordprøver, samtidig som ulike parametere i vann ble målt på de 6 lokalitetene det ble tatt vannprøver.

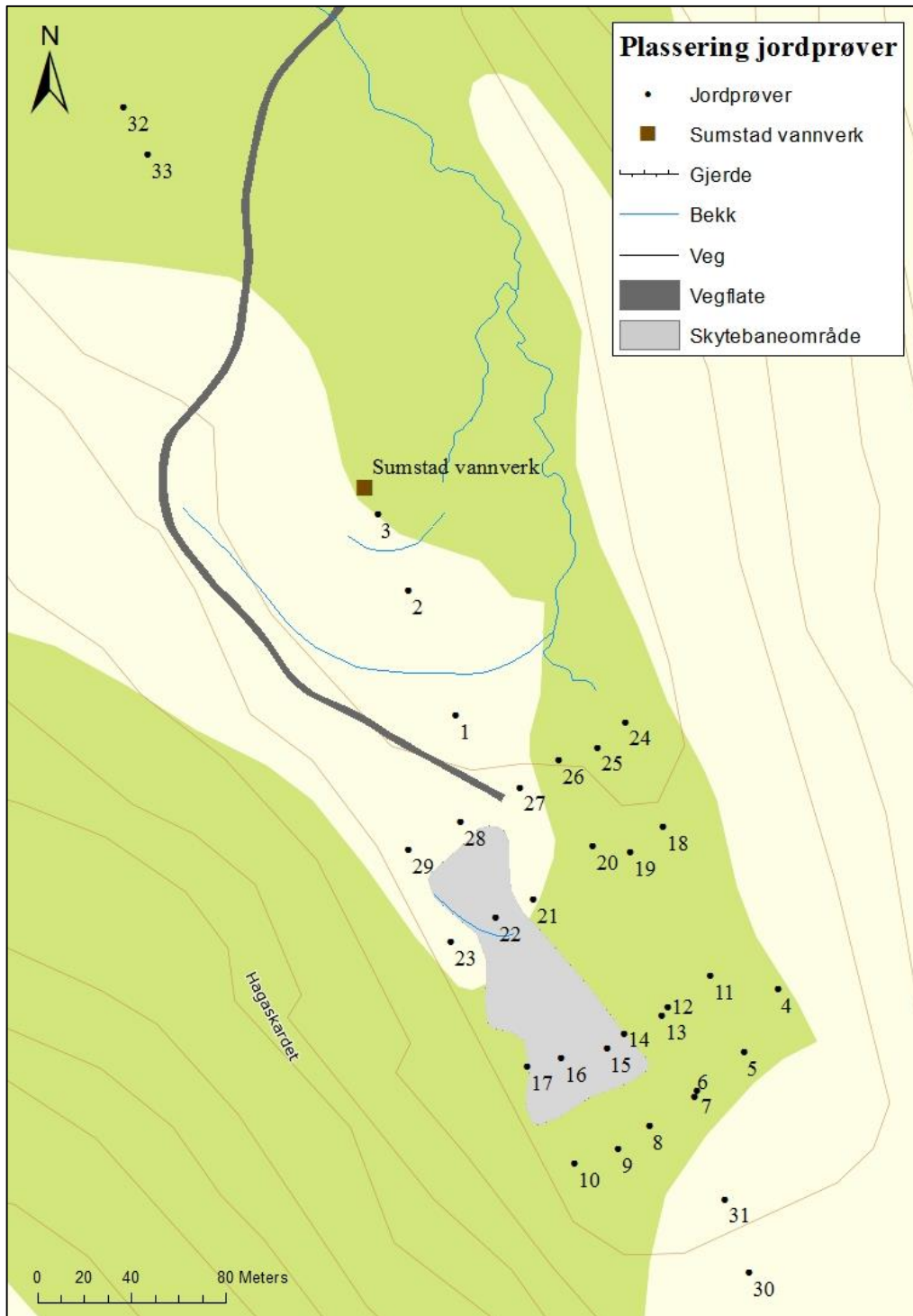
### **4.1.1 Prøvetaking**

#### *Jordprøver*

Ut fra tydelig aktivitet på selve skytebanen, blinker lenger oppe i moreneryggen og leirduer på hele den nordøstre siden av dalen, ble det besluttet å ta jordprøver på følgende måte:

- Fire profiler på tvers av dalen med 6-7 lokaliteter på hvert profil. Profilene skulle dekke hovedområdet for påvirkning fra skytebanen.
- To lokaliteter lenger oppe i moreneryggen pga. utplasserte blinker i dette området.
- Tre lokaliteter med vertikale profiler ned til grunnvannet på selve brønnområdet.
- To referanselokaliteter lenger nord i dalen nedstrøms vannverket. Disse er antatt å representere bakgrunnsverdiene av metaller i området.
- To duplikatprøver på lokalitet 15 og 30. Det ble tatt duplikat av både humus og mineraljord.
- På alle lokalitetene ble det tatt én humus og én mineraljordprøve. Unntaket var i de vertikale profilene der det ble tatt mellom 2 og 4 mineraljordprøver avhengig av dybden til grunnvannet.
- Det ble også samlet en pose med leirduefragmenter som lå strødd rundt på den østlige siden av dalen.

Det ble tatt mineral- og humusprøver fra totalt 33 lokaliteter, og lokalitetene er vist i Figur 4-1.



Figur 4-1 Nummer og lokalitet til hver jordprøve.

På hver lokalitet ble det tatt fem prøver av humus som ble blandet til én prøve. På lokalitet 1, 2 og 3 ble det gravet et snitt ned til grunnvannsspeilet for å få tre vertikale jordprofil. I hvert profil ble det tatt mellom to og fire prøver. På de 30 gjenværende lokalitetene ble det gravet gjennom det organiske topplaget ned til sand, der det ble tatt én prøve av mineraljord. I Figur

4-2 viser bildet til venstre graving av profilet på lokalitet 1, mens bildet til høyre viser lokalitet 11 som eksempel på hvordan mineralprøvene ble tatt.

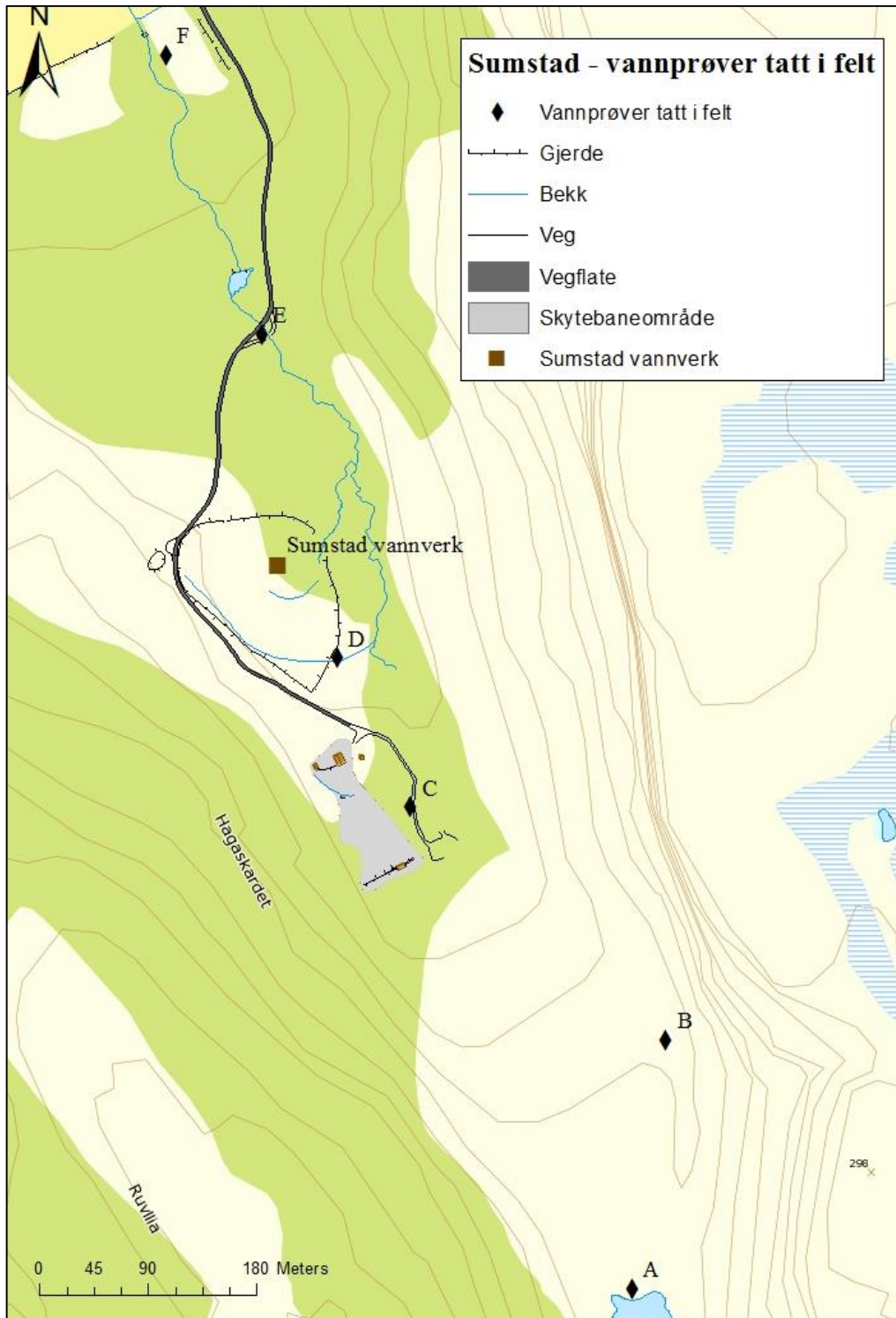


*Figur 4-2 Bildene viser lokalitet 1 til venstre og lokalitet 11 til høyre. På lokalitet 1 ble det gravd ned til grunnvannet, mens på lokalitet 11 ble det gravd ned til mineraljordlaget.*

Prøvene ble gravet frem og helt i poser med redskaper som ble skylt og tørket mellom prøvetaking på hver lokalitet.

### ***Vannprøver***

Under feltarbeidet ble det tatt seks vannprøver fra seks lokaliteter; fem overflatevannprøver og en grunnvannsprøve. De seks lokalitetene er vist i Figur 4-3. Grunnvannsprøven på lokalitet F ble tatt fra en nyboret, artesisk fjellbrønn som kommunen hadde etablert som en alternativ kilde til Sumstad vannverk. Prøveflaskene ble skylt og ristet godt før prøvene ble tatt.



Figur 4-3 Lokaltetene til vannprøvene tatt i felt.

Samtidig som vannprøvene ble tatt ble også pH, ledningsevne og temperatur målt. Alkalitet ble målt på lokalitet A i tjernet på toppen av moreneryggen, men denne var så lav at det ble besluttet ikke å måle denne parameteren videre på overflatevann. Alkalitet ble også målt i

vann fra den nye, artesisk grunnvannsbrønnen. Figur 4-4 viser prøvetaking av overflatevann på lokalitet A og grunnvannsbrønnen på lokalitet F.



*Figur 4-4 Bildet til venstre viser prøvetaking av vann, mens bildet til høyre viser grunnvannsbrønnen.*

I tillegg til vannprøvene fra feltarbeidet tok Roan kommune 36 vannprøver fra 7. juli til 15. desember 2014. Det ble tatt 2 prøver ca. hver uke; én hos Frank Solli (abonnet) og én i grunnvannsbrønnen (pumpestasjonen). Disse prøvene er inkludert i dataserien sammen med de 6 vannprøvene tatt i løpet av feltarbeidet. Totalt er det tatt ut og analysert 42 vannprøver.

#### **4.1.2 Prøvepreparering til analysene**

Jordprøvene ble preparert for analyse på ICP-AES på NGU, og vannprøvene ble preparert til analyse på ICP-AES og IC på NGU. De samme preparerte vann- og jordprøvene ble benyttet til analyse på ICP-MS på NTNU. De ulike analysemetodene beskrives i kapittel 4.1.3.

##### ***Preparering av jordprøver***

###### *Tørking*

Jordprøvene ble tørket i tre tørkeskap på NTNU, med en temperatur på ca. 35 °C og god ventilasjon. Prøvene ble tørket i tre omganger da det ikke var plass til å tørke alle på én gang. Alle prøvene ble fordelt utover i bakker som ble vasket mellom hver omgang. De tørre

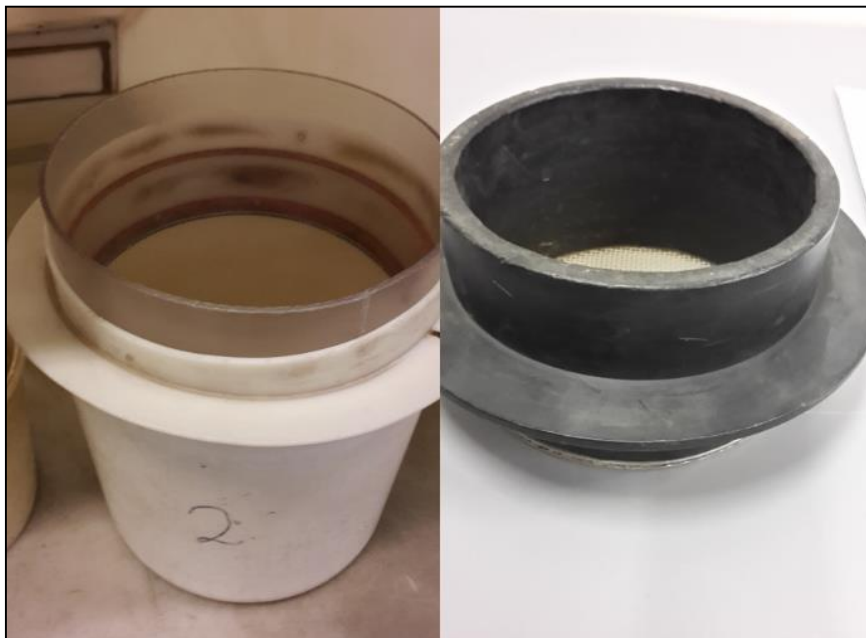


prøvene ble lagret i papirposer med ziplock-poser utenpå i romtemperatur til alle var ferdig og klar for frakting til NGU.

### *Sikting*

Siktingen ble gjennomført på NGU. Prosedyren bestod i å sikte en prøve i gangen og å gjennomføre hver sikting i steg avhengig av hvor mye materiale prøven inneholdt.

Humusprøvene ble siktet på større, hvite sifter siden dette materialet er mer klumpete og har større volum. For mineraljordprøvene var det tilstrekkelig med mindre, svarte sifter. Siktene vises i Figur 4-5. Begge prøvetypene ble siktet gjennom nylonsikt og hadde maskeåpning på 2 mm. Etter hver sikteomgang ble alt utstyr og arbeidsområdet blåst rent før det ble begynt på neste prøve. Humusprøvene ble også slått/banket på før sikting for å løsne opp materialet.



*Figur 4-5 Siktene som ble brukt ved sikting av humus- og mineraljordprøvene.*

Materialet under 2 mm ble samlet i ziplock-poser og nummerert. Under siktingen ble munnbind, øreklokker, briller og frakk brukt pga. mengdene av støv som ble produsert, se Figur 4-6. Viftene gikk konstant for å hindre for mye spredning av støv, og både viftene, støvsuger og luftrykksblåser lager mye støy slik at verneutstyr for dette var nødvendig.



*Figur 4-6 Sikting av jordprøvene.*

### *Innveining*

Hver humusprøvene ble veid til 0,500 g, mens hver mineraljordprøvene ble veid til 1,000 g. Innveiningen av prøvematerialet ble gjort med en nøyaktighet på  $\pm 1$  mg. Etter innveining var det totalt 89 prøver, inkludert 4 standardprøver (to for humus og to for sediment), 9 replikater av hver tiende prøve, 35 humusprøver og 41 sedimentprøver.

### *Partiell opplutning*

Metoden benyttet her følger prosedyren i Norsk Standard – NS 4770 for analyse av metaller i vann, slam og sedimenter etter ekstraksjon i ca. 7 M  $\text{HNO}_3$ . Jordprøvene ble partielt oppluttet i to omganger; først humus og deretter mineraljord. Til kontroll av opplutningsprosessen og prøvebearbeiding under fremstilling av løsningene, ble det satt inn fem referanseprøver og en blankprøve som gjennomgikk den samme partielle opplutningen som humus- og mineraljordprøvene.

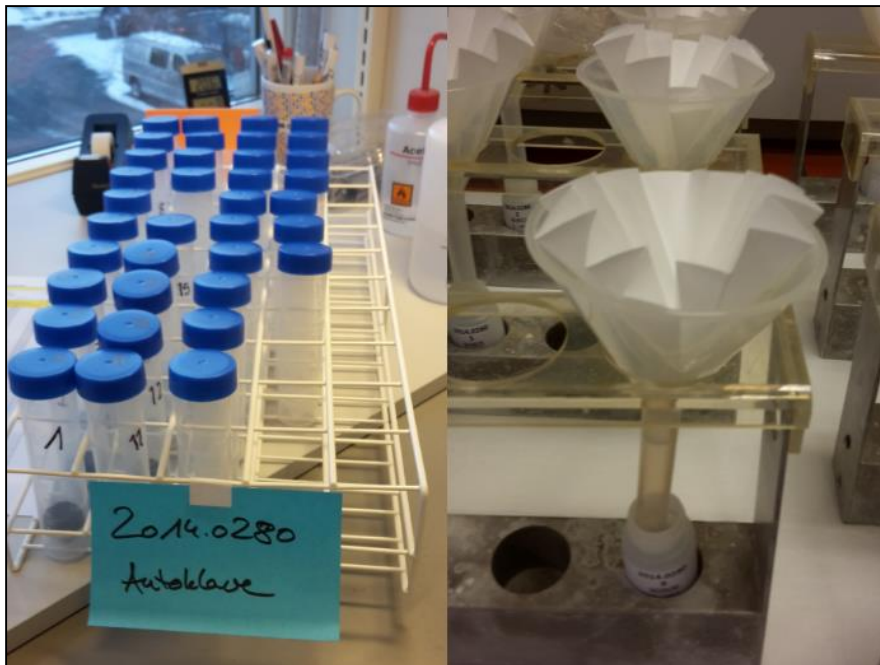
De innveide humusprøvene, referanseprøvene og blankprøven ble tilsatt 20 ml 7  $\text{HNO}_3$ , før humusprøvene ble varmet opp i vannbad i tre omganger. I hver omgang stod prøvene i vannbad i 5 minutter og ble avkjølt i 5 minutter. Prøvene plasseres i vannbad for å blande syre og humus, og for å få ut alle gasser. Etter hver omgang ble derfor lokket på hver prøve skrudd opp og igjen for å slippe ut gassene. Alle de innveide mineraljordprøvene, referanseprøvene og blankprøven ble også tilsatt 20 ml 7  $\text{HNO}_3$ , men ble ikke satt i vannbad siden det ikke forventes vesentlig med gassutvikling i prøver med lavt humusinnhold.

Etter tilsetting av syre og ferdigutvikling av gasser ble prøvene plassert i autoklav med ca. 1,5 l vann til oppvarming. Ved nådde 97 °C ble dampventilen stengt og ved nådde 120 °C ble

tiden registrert og autoklaven stod ved denne temperaturen i 30 minutter. Etter avkjøling ble vannet kontrollert med pH-papir for å sjekke at ingen av beholderne hadde åpnet seg under varmebehandlingen.

Etter at beholderne ble kjølt ned til romtemperatur etter ca. 1 time, ble prøveløsningene filtrert over på små, prøvenummererte plastflasker. Før dette ble prøvene ristet godt for å blande inn væske kondensert på beholderveggen, og for å få ikke-oppløste partikler i suspensjon. Etter 30 min ble traktene og filterpapiret fjernet, og prøvene ble lagret i kjøleskap ( $4 \pm 4$  °C). Under hele den partielle oppslutningen ble det benyttet frakk, vernebriller og hansker.

Figur 4-7 viser de innveide prøvene før oppslutning, sammen med hvordan prøvene ble filtrert over på mindre flasker.



*Figur 4-7 Bildet til venstre viser halvparten med beholderne med innveide jordprøver, før de ble partielt oppsluttet. Bildet til høyre viser filtreringen av løsningene over på flasker.*

### **Preparering av vannprøver**

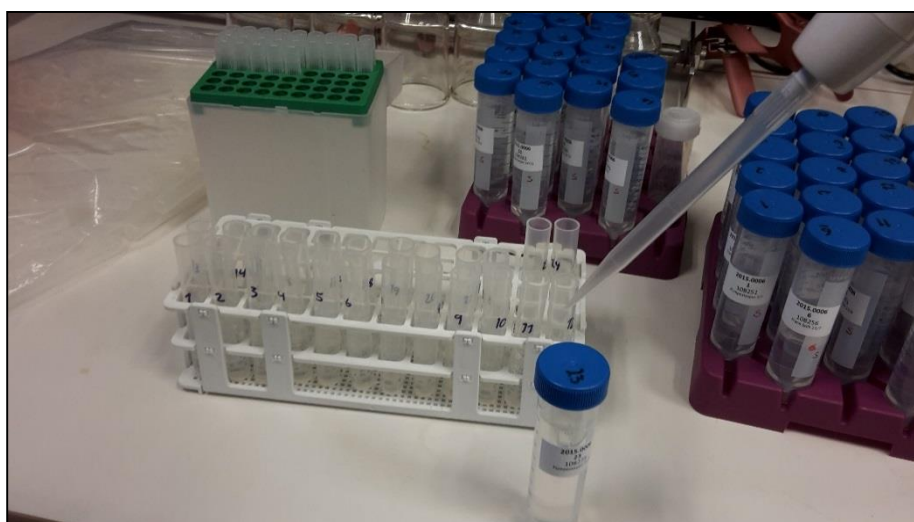
#### *Ultralydbad*

Prøvepreparering av vannprøvene ble innledet ved å sette alle prøvene i ultralydbad. Det ble gjort for å løse opp eventuell utfelling og det som hadde absorbert på flaskeveggen. Formålet med ultralydbad er å homogenisere prøvene før splitting slik at man får en mest mulig uniform væskeprøve som gir et likt utgangspunkt for alle analysene. Dersom det går for lang

tid før analysene blir gjennomført må prøvene settes i ultralyd på nytt. Tre prøver (nr. 9, 17 og 27) stod 20 min ekstra siden disse hadde tydelig rødlig utfelling.

#### *Splitting og surgjøring*

Når prøvene var tilstrekkelig oppløst ble prøvene splittet for prøveuttak til kationanalyse, IC og fysikalske analyser, se Figur 4-8. Vann til kationanalyse ble helt over i 50 ml beholdere, ca. 47 ml av hver prøve. Det gjaldt alle prøvene bortsett fra nr. 6 som fikk ca. 30,0 ml. Dette pga. et uhell slik at omtrent 0,25 ml av innholdet ble tømt ut. Deretter ble prøvene surgjort ved å tilsette en mengde  $\text{HNO}_3$  som utgjorde ca. 0,5 % av vannvolumet, dvs. 0,250 ml. Til å måle ut denne mengden ble det brukt en automatpipette som ble kalibrert på forhånd.



*Figur 4-8 Eksempel på splitting av vannprøve.*

Fra de originale vannprøvene ble det tatt ut vann til IC-analyse. Dersom vannprøvene hadde farge eller løste partikler ble det brukt filter og sprøyte. I noen av prøvene ble det registrert noe utfelling slik at de fikk en ny omgang i ultralydbadet. Resten av vannet fra vannprøvene ble brukt til fysikalske analyser på NTNU

#### **4.1.3 Beskrivelse av analysene**

Det er gjort fem hovedtyper av analyser på vann- og jordprøvene (originalprøvene); ICP-MS, ICP-AES, XRF (håndholdt), IC og fysikalske analyser. Analysene er gjort både på NGU og NTNU. NGU er et akkreditert laboratorium, mens laboratoriet på NTNU er et forskningslaboratorium.

To kationanalyser ble gjennomført på vannprøvene; ICP-AES på NGU og ICP-MS på NTNU for kontroll av laboratoriene ved å sammenligne resultatene. Hovedfokuset har vært på ICP-MS siden denne metoden har lavere deteksjonsgrense.

### ***ICP-AES og ICP-MS (kationanalyser)***

Analysemetodene induktivt koblet plasma emisjonsspektrometri (ICP-AES) og induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS) benyttes begge for elementanalyse. De gir hurtige og nøyaktige analyser på lave konsentrasjonsnivå. Metodene kan benyttes til analyse av vann og ekstrakter av faste prøver (NGU, 2005).

Begge metodene har samme utgangspunkt; ICP. ICP går ut på at atomene i en prøve tilføres energi i et induktivt koblet plasma. Plasmaet dannes når elektron blir strippet fra argon-atomer og oppnår temperaturer på 8000 - 10 000 K. Når en løsning blir introdusert vil den bli omgjort til en aerosol og deretter ført inn i plasmaet (Evans Analytical Group, 2015). Når dette skjer vil atomene eksiteres og sende ut karakteristisk lys. En ICP-AES registrerer lyset og, siden intensiteten til dette lyset er proporsjonal med konsentrasjonen av det aktuelle grunnstoffet, bestemmes konsentrasjonen (NGU, 2005). En ICP-MS samler ionene generert i plasmaet, før et magnetfelt og et elektrostatisk felt separerer dem etter masse og elektrisk ladning. De ionene som slipper gjennom går til massedetektoren og antall «treff» registreres. Ut fra foregående kalibrering kan konsentrasjonen bestemmes fra den registrerte intensiteten (Evans Analytical Group, 2015). ICP-MS kan også brukes til målinger av isotopforhold.

### ***XRF – håndholdt***

Håndholdt XRF (røntgenfluorescens) er en ikke-destruktiv målemetode for kvantifisering av grunnstoff i tørre prøver. Apparatet sender ut røntgenstråling av høy energi på materialet slik at elektroner fra de innerste skallene i elementene sparkes ut. Elektroner fra ytre skall hopper inn og fyller tomrommet etter de utsparkede elektronene, og frigjør ved det energi som kalles fluorescensstråling. Fluorescens er karakteristisk for hvert enkelt element, slik at innholdet av de ønskede elementene kan bestemmes (NGU, 2008).

### ***IC (anionanalyse)***

Ionekromatografi er en metode for å bestemme innholdet av hovedanionene  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  og  $SO_4^{2-}$  i vannprøver av typen rent vann. Det er en teknikk som er basert på kromatografisk separasjon ved ionebyttekromatografi. Hovedelementene i prosessen er den mobile og den stasjonære fasen. Den mobile fasen er vannprøven som skal analyseres, mens

den stasjonære fasen er en ionebyttemasse i separasjonskolonnen. I separasjonskolonnen bindes anionene til ionebyttemassen med ulik styrke, slik at de blir forsinket i ulik grad gjennom kolonnen. Ionene blir med dette skilt i tid før de når en dempningskolonne og til slutt blir registrert i en detektor. Signalet fra detektoren måles kontinuerlig til alle anionene er registrert (Kjøsnes et al., 2014). Det man får ut er en graf med tid plottet på horisontalaksen, og elektrisk ledningsevne på vertikalaksen. Ulike topper til ulike tid indikerer de forskjellige anionene, og høyden på toppene brukes til kvantitativ bestemmelse av anioner i vannprøven.

### ***Fysikalske analyser***

Av fysikalske parametere er det pH og ledningsevne som er målt i vannprøvene. Begge parameterne ble målt både i felt og på laboratoriet, men med forskjellig utstyr. Alkalitet ble også målt på to lokaliteter i felt. Både pH og ledningsevne varierer med temperatur siden høyere temperatur fører til flere ioner i løsning, samtidig som det øker mobiliteten til ionene.

pH ble målt med et pH-meter. Hovedelementet til et pH-meter er elektroden, som er en kombinasjonselektrode av en glasselektrode og en referanseelektrode. Nedre del av glasselektroden består av en glassboble som er følsom for hydrogenkonsentrasjonen i vannet. Mellom ionene i glassboblen og hydrogenene i vannet oppstår en likevekt som skaper et elektrisk potensial over kontaktflaten. Dette potensialet blir sammenlignet med potensialet til referanseelektroden. Ut fra forskjellen kan man regne ut pH etter Nernsts formel (Westcott, 1978).

Ledningsevne ble målt med en konduktivitetsmåler. Det er flere mulige oppsett for sensoren, men både i felt og på lab ble det brukt en 4-elektrodesensor. Det er én sensor med 4 elektroder i; to ytre og to indre. De to ytre vil påtrykkes en vekselspanning som danner en strømstyrke tilsvarende ioneaktiviteten i løsningen sensoren befinner seg i. Strømstyrken fanges opp av de to indre elektrodene, og ioneaktiviteten (ledningsevnen) kan beregnes (Fladberg, 2013).

Alkaliteten ble målt trimetrisk med titreringspipette. Prosedyren varierer noe avhengig av type vann og i hvilket område pH-verdien er forventet å ligge. Det tas ut 5 ml av vannet som skal analyseres og tilsetter en indikatorveske, for deretter å tilsette syre til man får fargeomslag. Mengden syre som må tilsettes for å få fargeomslag tilsvarer alkaliteten i vannet. Det er to indikatorvæsker, en for pH 4,3 og en for pH 8,2. Det kommer av at de to hovedkomponentene som utgjør alkalitet er  $\text{HCO}_3^-$  og  $\text{CO}_3^{2-}$ . Dersom pH er under 8,2 må indikatorveske for pH 4,3 brukes, og dersom pH er under 4,3 kan ingen av dem brukes. pH under 4,3 har omtrent ingen buffringkapasitet (Merck Millipore, 2015).

#### 4.1.4 Gjennomførelse av analysene

Ved gjennomføring av analyser er det viktig med sertifisert standardmateriale til kalibrering og kontroll av prosessen. Dette gjøres både før og etter originalprøvene analyseres, og er viktig for å kvalitetssikre resultatene.

##### *Jordprøver*

##### *ICP-AES*

Før analysen av de originale prøvene ble 2 ml av hver prøveløsning pipettert over i nye prøverør. Hver prøve ble fortynnet 5 ganger ved at det ble tilsatt 8,00 ml av 12,5 mg/l Rh (fortynningsmiddel). Dette er en blanding av en utgangsløsning med konsentrasjon 10 000 mg Rh/l og ultrarent vann. Etter fortynningen ble rørene ristet godt før de ble satt i maskinen. Én gjennomkjøring av alle prøvene, inkludert kalibrering og kontrollering, tok ca. 6 timer.

Hver dag ble maskinen kalibrert, kontrollert og standardprøvene analysert før analysene på prøvene kunne begynne:

- Kalibreringen ble gjort med 5 syntetisk fremstilte kalibreringsløsninger i form av multielementstandarder. Hver løsning inneholder 5-8 elementer. I tillegg ble det kalibrert mot én prøve bestående av ultrarent vann, salpetersyre og 10 000 mg Rh/l.
- Til kontroll av kalibreringen ble det brukt 3 syntetiske kontrolløsninger, i tillegg til en nullprøve av fortynningsmiddel, salpetersyre og ultrarent vann.
- Matrikseffekter ble undersøkt og kontrollert. For humusprøvene ble det sjekket mot 6 matriksløsninger, mens for mineraljordprøvene ble det sjekket mot to.
- Deretter gjennomgås 5 referansematerialer/husstandarder for kontroll av hele analyseprosessen, i tillegg til en blindprøve av salpetersyre. Disse har blitt oppluttet, oppbevart og fortynnet sammen med og på samme måte som de ukjente prøvene.
- Etter gjennomkjøring av originalprøvene, ble de 6 kalibreringsløsningene gjennomgått på nytt. Deretter ble replikater av hver tiende originalprøve analysert.
- Mellom hvert sett beskrevet over gjennomgikk måleinstrumentet en vask.

##### *XRF - håndholdt*

XRF ble benyttet for å bestemme tilstedeværelse av antimon i utvalgte jordprøver, siden opplutningsprosedyren for ICP-AES ikke gjør det mulig å analysere antimon. Bruk av

håndholdt XRF gir ikke like nøyaktige resultater som ved stasjonær XRF, men ble i dette tilfellet vurdert som tilstrekkelig.

Målet er å finne om tilstedeværelse av antimon henger sammen med tilstedeværelse av bly. Derfor ble de 10 jordprøvene fra ICP-AES med høyest blykonsentrasjon valgt ut, sammen med to referanseprøver med forventet lavt innhold av antimon. Totalt var det 11 humusprøver og én mineraljordprøve. Selve gjennomførelsen ble gjort ved å helle en del av prøven i en skål, for så å holde XRF-en mot prøven i 180 sekunder. I løpet av denne tiden ble prøven analysert for ulike elementer i flere omganger. Første prøve ble analysert tre ganger for å se om resultatet ble likt, i tillegg til at apparatet gjennomgikk en selvsjekk.

### ***Vannprøver***

#### *ICP-MS*

ICP-MS ble gjennomført i tre omganger over to dager på NTNU. Det ble tatt ut 7 ml surgjort vann til analyse første dagen, og 6 ml til dag to. Første dagen ble det tatt ut mer for å ha nok væske til to omganger. I hver omgang ble det analysert for nye grunnstoff, slik at det totalt ble analysert for over 60 grunnstoff.

Før analysene av originalprøvene måtte instrumentet kalibreres og kontrolleres. Dette ble gjort ved å analysere en blankprøve, 6 kalibreringsprøver og en kontrollprøve før hver av de 3 omgangene. Hver kalibreringsprøve og kontrollprøve var forskjellig i hver omgang avhengig av hvilke elementer det ble analysert for. De 6 kalibreringsprøvene i hver omgang inneholdt de samme elementene, men i varierende konsentrasjon. Konsentrasjonen var 100, 250, 500, 1000, 2000 og 4000 µg/l. Slik får man 6 punkter som ønskelig skal skjære i en rett linje gjennom null ved plotting i en graf. Dersom dette ikke er tilfelle kan punktene justeres eller utelukkes. En slik graf får man for hvert element som analyseres og som brukes til å bestemme konsentrasjonen i de analyserte originalprøvene.

#### *ICP-AES*

Før analysen av de 42 ukjente vannprøvene, ble ca.10 ml filtret over til nye reagensrør. Det ble laget 2 kopier av hver vannprøve. Alle vannprøvene ble analysert med ICP-AES i løpet av én dag. Før analysen kunne begynne måtte maskinen kalibreres, kontrolleres og standardprøvene analyseres:

- Kalibreringen ble gjort med 6 syntetisk fremstilte kalibreringsløsninger. Hver løsning inneholder 1-8 elementer. I tillegg ble det kalibrert mot én blankprøve. En blankprøve



består av 0,5 ml salpetersyre fortynnet med utlarent vann til 100 ml. En nullprøve lages på samme måte.

- Til kontroll av kalibreringen ble 7 syntetiske kontrollprøver brukt, i tillegg til en nullprøve. Gjennomgangen av kontrolløsningene tok ekstra tid fordi to av løsningene var nye, slik at disse måtte kontrolleres mot gamle.
- De 20 første ukjente vannprøvene, samt blankprøven, ble deretter analysert. Før de resterende 22 prøvene ble analysert, ble både kalibreringsløsningene og noen av kontrolløsningene analysert på nytt flere ganger. Deretter ble replikatene av hver tiende originalprøve analysert.
- Mellom hvert sett gjennomgikk måleinstrumentet en vask.

### *IC*

På forhånd var utvalgte prøver filtrert på grunn av synlig brunere/gulere farge på vannløsningene. I analysesekvensen var det 4 prøvetyper som inngikk: Blankprøver, kalibreringsløsninger, kontrollprøver og originalprøvene. Blankprøvene bestod av ultrarent vann, kalibreringsløsningene er standardløsninger som til sammen inneholder alle de 7 anionene og til kontrollprøver ble mono- og multielement standardmaterialer benyttet (Kjøsnes et al., 2014). Før analysene ble alle prøvene klargjort og fortynnet til nødvendig konsentrasjon ved behov.

### *Fysikalske analyser på NTNU*

Målingene av pH og ledningsevne i alle de 42 vannprøvene ble gjennomført på laboratoriet på NTNU. Det ble benyttet et pH/konduktivitet-meter (WTW multiparametermåler pH/Cond 340i) som måler pH, temperatur og konduktivitet. Målingene ble gjennomført i romtemperert vann (20-25°C). På forhånd ble pH-elektroden kalibrert mot to buffere med kjent pH; pH 7 og pH 4. Kalibreringen er for å sikre korrekt spenning ved ulike forhold mellom H<sup>+</sup> og OH<sup>-</sup> (Westcott, 1978).

Måling av pH tok mellom 5 og 15 minutter per prøve. Ved nedsettelse av elektroden i vannet endret verdien seg raskt i begynnelsen, for så å avta etterhvert. Når det var gått over ett minutt uten endring ble pH-verdien avlest. Bestemmelse av ledningsevne gikk raskt og tok under ett minutt per prøve. Mellom hver prøve ble pH-elektroden og ledningsevнемåleren vasket med destillert vann og tørket.

*Fysikalske analyser i felt*

Målingene av pH og konduktivitet i felt ble gjennomført med annet, men tilsvarende utstyr som på NTNU. Målingene ble gjort på de 6 lokalitetene det ble hentet vannprøver fra. Til måling av pH ble det brukt et håndholdt pH-meter (Model IQ125 professional pH meter with silicon chip sensor), som ble kalibrert mot pH 7, 10 og 4 før bruk. Måling av ledningsevne ble gjort ved et konduktivetsmåleapparat (WTW handheld conductivity meter, cond 315i), sammen med en konduktivitetselektrode (WTW standard conductivity cell, TetraCon 325). Måling av temperatur ble gjort parallelt med måling av ledningsevne. Etter hver måling ble hvert apparat vasket og tørket.

Alkalitet ble målt på to lokaliteter i felt, men ikke i lab. Alkalitet ble målt i grunnvannsprøve F og på overflatevannsprøve A. Lokalitet A hadde så lav alkalitet at det ikke ble ansett som nødvendig å gjennomføre målinger på resten av overflatelokalitetene.

Alkaliteten ble målt trimetrisk med titreringspipette av merket Aquamerck 1.11109.0001 Alkalinity Test. pH ble målt til å ligge mellom 4,3 og 8,2, slik at det ble brukt indikatorvæske for pH 4,3. Først ble 5 ml av vannet sprøytet over i en liten beholder, før to dråper av indikatorvæsken ble tilsatt og fargen på vannet skiftet til blå. Deretter ble syre tilsatt til fargen skiftet til rød. Testen ble gjennomført to ganger på den første lokaliteten, og en gang av grunnvannet.

## 4.2 Andre analyser i forbindelse med oppgaven

### 4.2.1 Blyisotopanalyser

#### *Vann- og jordprøvene*

Alle løsningene av vann- og jordprøvene ble analysert med ICP-MS på NTNU for å finne blyisotopinnholdet. Prosessen med ICP-MS var tilsvarende som beskrevet over for ICP-MS på vannprøvene.

#### *Kulefragmenter*

Under sikting av jordprøvene på NGU ble det funnet et deformert prosjektil i humusprøve nr. 7, og det ble valgt å gjøre en element- og blyisotopanalyse på denne på ICP-MS på NGU. For å kunne gjennomføre analysen ble det laget et ekstrakt av kulen ved å løse den opp i salpetersyre. Denne syren var ikke sterk nok til å løse opp alt, slik at saltsyre ble også benyttet. Deretter ble løsningen analysert med ICP-MS på samme måte som beskrevet for vannprøvene.

Kommunen har tidligere hentet inn fragmenter/prosjektiler fra Sumstad skytebane og sendt til Prebio, avdeling Namsos, for blyisotopanalyse. Totalt ble det gjort analyser på 6 fragmenter.

### 4.2.2 XRF (håndholdt) på leirdue og prøveflaske

Håndholdt XRF ble benyttet til å analysere prøveflasker som brukes av Roan kommune til prøvetaking av drikkevann, i tillegg til en hel leirdue hentet fra Sumstad skytebane. Det er av interesse å analysere disse med håndholdt XRF for å kunne gjøre en rask vurdering av elementinnholdet. Av spesiell interesse er innholdet av bly, men også av kobber, sink og antimon. Analysen ble gjennomført ved å holde XRF-en mot prøven i 180 sekunder for å stabilisere konsentrasjonen og eventuell feilmargin.

### **4.3 Tidligere analyseresultat fra vannprøver**

#### **4.3.1 Vannprøver analysert av NGU**

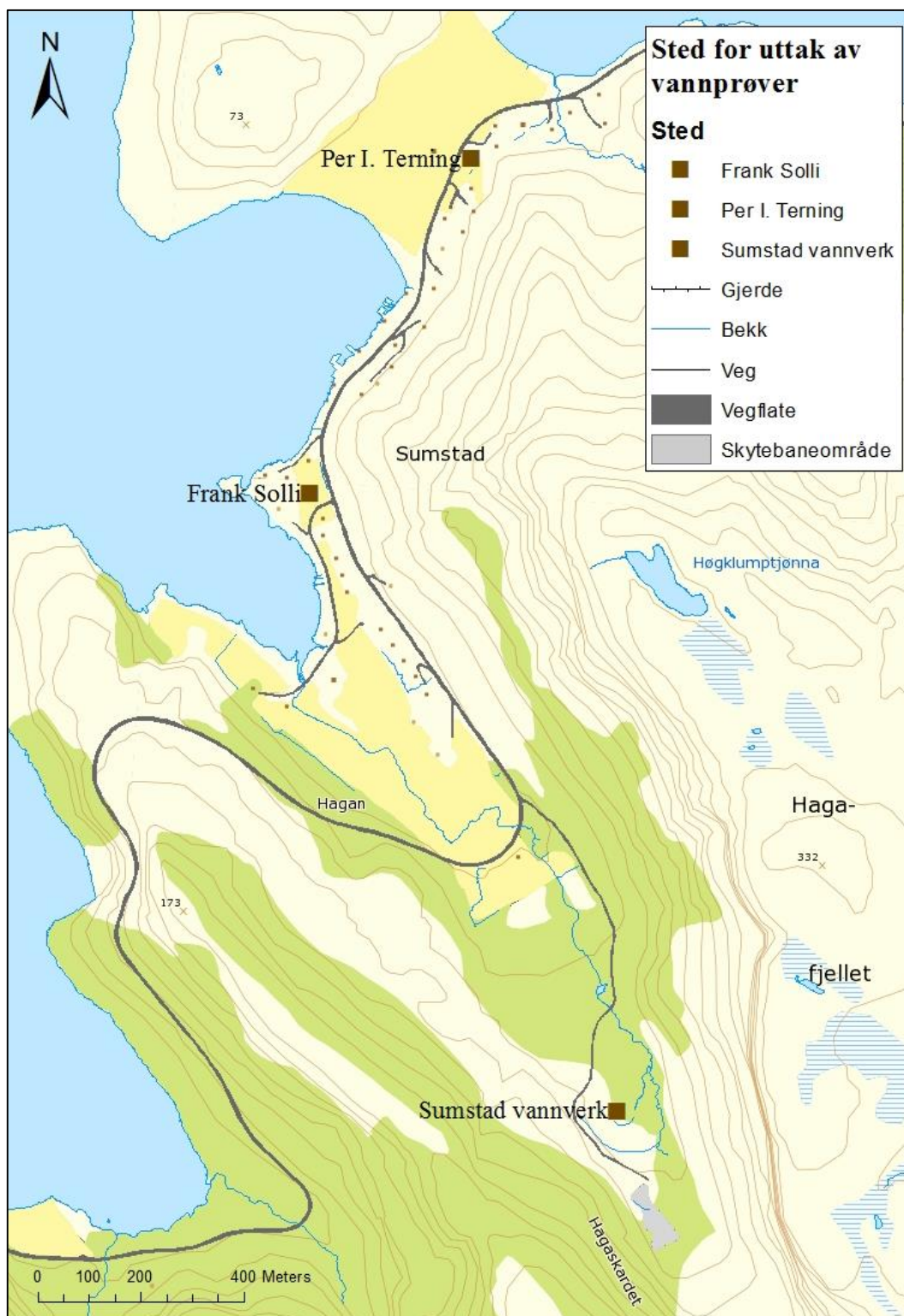
Det ble tatt 14 prøver i perioden 16.juni – 2.juli som ble analysert med ICP-AES på NGU i juli 2014, og det er resultatene fra pumpestasjon, Frank Solli og Per I. Terning som er inkludert. Figur 4-9 viser beliggenheten til de tre lokalitetene. Prøvene fra Frank Solli og Per I. Terning er tappet fra kran i hus. Huset til Frank Solli ble bygget før 1920, men helrestaurert på 70-tallet. Rørene i huset er trolig fra den tid. Huset til Per I. Terning ble bygget rundt 1980.

#### **4.3.2 Vannprøver analysert av Prebio**

Roan kommune har rutinemessig tatt prøver fra vannverket og hos en rekke forbrukere over lengre tid. Alle prøvene har blitt analysert av Prebio på Rissa, som er et akkreditert laboratorium. Det er gjort en utvidet analyse av metaller og anion én gang i året, men i forbindelse med funn av de høye blyverdiene våren 2014 ble analysefrekvens og analyseprogram utvidet etter krav fra Mattilsynet.

Med unntak av de 6 vannprøvene som ble tatt under feltarbeidet, er alle vannprøvene som er diskutert i denne oppgaven, hentet ut av Roan kommune. Det betyr at alle de 36 prøvene som er inkludert i analysene beskrevet i kapittel 4.1 over, samt de 14 prøvene som er analysert av NGU i juli 2014, også er analysert av Prebio. Resultatene fra Prebio for disse periodene er også inkludert for å kunne sammenligne med resultatene oppnådd på NGU og NTNU. I tillegg er tidligere analyseresultat fra Prebio tatt med. Totalt har Prebio analysert vannprøver fra Sumstad vannverk fra april 2010 til dags dato. Det er inkludert prøver fra Prebio frem til 15. desember 2014. Alle resultatene er hentet fra Prebio sine nettsider.

Alle prøvene fra Prebio er hentet ut fra de samme tre lokalitetene; pumpestasjon, Frank Solli og Per I. Terning. Før prøvetakingen har flaskene blitt skylt, og vann fra kran har fått renne i flere minutter. I tillegg har andre gjennomført prøvetakingen for å sikre at det ikke er menneskelige feil som kontaminerer prøvene (Halvorsen, G., 2015. Personlig medl.).



Figur 4-9 Lokalitetene det er hentet vannprøver fra av kommunen og som er analysert av Prebio AS.

#### 4.4 Metaller og grenseverdier

For en bedre forståelse av omfanget av forurensningssituasjonen på Sumstad, er det i resultatdelen valgt å sammenligne analyseresultater med grenseverdier og tilstandsklasser for jord og vann. Grenseverdier er inkludert for utvalgte parametere fra drikkevannsforskriften, samt at utvalgte parametere fra «Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann» av Andersen et al. (1997) er tatt med. Det er også inkludert utvalgte parametere fra jordprøvene fra «Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn» av Hansen og Danielsberg (2009).

##### 4.4.1 Grenseverdier i Drikkevannsforskriften

I Forskrift om vannforsyning og drikkevann er det gitt bestemmelser og krav for kvalitet til vann brukt som drikkevann og til næringsmiddelformål. Kravene gjelder for drikkevann levert til mottaker (Helse- og omsorgdepartementet, 2002).

I Tabell 4-1 er utvalgte parametere og respektive grenseverdier gitt. Dette er parametere som det er analysert for og kommentert i oppgaven.

*Tabell 4-1 Grenseverdi for de parameterne som omtales i oppgaven og som drikkevannsforskriften har grenseverdier for (Modifisert etter Helse- og omsorgdepartementet (2002)).*

Parameter	Grenseverdi	Enhet
<b>Fysikalske</b>		
pH (Surhetsgrad)	6,5 - 9,5	
Ledningsevne	2500	µS/cm ved 25 °C
<b>Metaller</b>		
Bly	10	µg/l Pb
Kobber	0,1	mg/l Cu
Antimon	5	µg/l Sb
Aluminium	0,2	mg/l Al
Jern	0,2	mg/l Fe
Mangan	0,05	mg/l Mn
<b>Anion</b>		
Nitrat (NO <sub>3</sub> -N)	10	mg/l N
Nitritt (NO <sub>2</sub> -N)	0,05	mg/l N
Klorid	200	mg/l Cl
Bromat	5	µg/l BrO <sub>3</sub> -
Fluorid	1,5	mg/l F
Sulfat	100	mg/l SO <sub>4</sub> 2-

\* Grenseverdien er 1 FNU ut fra behandlingsanlegget og 4 FNU hos abonnent.

Drikkevannsforskriften har grenseverdier for de parameterne som vanligvis gir problemer i drikkevann. Sink er et metall som ikke har grenseverdi i drikkevann, men konsentrasjoner over 1 mg/l indikerer at korrosjonen fra ledningsnettet er høy.

#### 4.4.2 Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann

For klassifisering av ferskvannsmiljøers tilstand og egnethet til ulike bruksområder, er det laget en veileder: «Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann» av Andersen et al. (1997). Tilstanden klassifiseres ut fra målte verdier av ulike parametere i en vannforekomst, mens egnethet bygger på en vurdering gjort av miljø- og helsemyndighetene ut fra nødvendig krav for ulike bruksområder for vannforekomsten. Her vil det legges vekt på klassifisering for å få et inntrykk av forholdene i vannforekomstene på Sumstad.

Veilederen ser på virkningen av flere stoffer, men i denne oppgaven fokuseres det på klasseinndelingen til bly, kobber og sink, i tillegg til utvalgte forsurende stoffer. Med vannforekomster menes naturlige vannforekomster, altså gjelder klassifisering for råvann.

#### *Bestemmelse av tilstandsklasse basert på innhold av bly, kobber og sink*

Det er valgt å se på tilstandsklassen basert på innhold av bly, kobber og sink, se Tabell 4-2. Antimon er utelatt siden veilederen «Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann» ikke baserer klassifisering av tilstand på konsentrasjon av antimon. Tilstandsgrensene skal forstås slik at midlere årskonsentrasjon av f.eks. kobber på 0,59 µg Cu/l tilsvarer tilstandsklasse I, mens en konsentrasjon på 0,6 µg Cu/l og opp til og med 1,49 µg Cu/l gir tilstandsklasse II osv. I Tabell 4-3 vises graden av forurensning for hver tilstandsklasse.

Tabell 4-2 Tilstandsklasser for kobber, sink og bly i ferskvann (modifisert i Engelstad og Rasmussen (2013) etter Andersen et al. (1997)).

	Parametere	Tilstandsklasser				
		I	II	III	IV	V
[µg/l]	Kobber, Cu	<0,6	0,6-1,5	1,5-3	3-6	>6
	Sink, Zu	<5	5-20	20-50	50-100	>100
	Bly, Pb	<0,5	0,5-1,2	1,2-2,5	2,5-5	>5

Tabell 4-3 Tilstandsklasser for miljøgifter med tilhørende fargekoder (Andersen et al., 1997)

Tilstandsklasser				
I	II	III	IV	V
Ubetydelig forurenset	Moderat forurenset	Markert forurenset	Sterkt forurenset	Meget sterkt forurenset

I følge Miljødirektoratet (2014b) er miljøgifter beskrevet som «kjemikalier som er lite nedbrytbare, kan hope seg opp i levende organismer (bioakkumulere) og er giftige. Når vi bruker begrepet giftig her, omfatter dette også langtidsvirkninger som kreft, reproduksjonsskader og arvestoffskader. Også stoffer som er svært lite nedbrytbare og som svært lett hoper seg opp i levende organismer regnes som miljøgifter, selv om de ikke har kjente giftvirkninger». Tungmetaller er en miljøgift som kan inngå i flere kjemiske forbindelser. I miljøsammenheng er bly en av de mest problematiske tungmetallene siden det kan skade levende organismer og har lang lagringstid både i vev og miljø (Miljødirektoratet, 2014b).

#### **Bestemmelse av tilstandsklasse basert på innholdet av forsurende stoffer**

pH og alkalitet er to viktige parametere for å kunne gjøre en god vurdering av miljøtilstanden til en vannforekomst, og tilstandsklassene for disse parameterne er tatt med i Tabell 4-4. Tilstandsgrensene skal forstås på samme måte som for miljøgiftene.

Tabell 4-4 Tilstandsklasse gitt av alkalitet og pH i ferskvann (Andersen et al., 1997).

Virkninger av:	Parametere:	Tilstandsklasser				
		I «Meget god»	II «God»	III «Mindre god»	IV «Dårlig»	V «Meget dårlig»
Forsurende stoffer	Alkalitet [mmol/l]	>0,2	0,05-0,02	0,01-0,05	<0,01	0,00
	pH	>6,5	6,0-6,5	5,5-6,0	5,0-5,5	<5,0

#### **4.4.3 Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn**

Å kunne fatte riktige beslutninger avgående forurenset grunn, er viktig for fremtidig bruk og helse til brukere av området. Av den grunn har tidligere SFT (nå Miljødirektoratet) utarbeidet en veileder for å gjøre det lettere å vurdere og å ta beslutninger om et område har tilfredsstillende lave konsentrasjoner av miljøgifter eller ikke.

Veilederen bygger på tilstandsklasser. Det er totalt 5 tilstandsklasser som hver gir et uttrykk for faren human helse utsettes for ved økende innhold av miljøgifter i grunnen. I Tabell 4-5 er de ulike tilstandsklassene oppsummert med tilførende farge.



Tabell 4-5 Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn og beskrivelse av tilstand (Hansen og Danielsberg, 2009).

Tilstandsklasse	1	2	3	4	5
Beskrivelse av tilstand	Meget god	God	Moderat	Dårlig	Svært dårlig
Øvre grense styres av	Normverdi	Helsebaserte akseptkriterier	Helsebaserte akseptkriterier	Helsebaserte akseptkriterier	Nivå som anses å være farlig avfall

Ulik bruk av områder har varierende krav til grunnen. Det betyr at et område med såkalt følsom bebyggelse, slik som barnehager og boliger, må ha tilstandsklasse 2 eller bedre i toppjord. Både tilstandsklasse 3 og 4 kan aksepteres på arealer til industri eller trafikk, og til og med klasse 5 kan godkjennes dersom det kan dokumenteres at risikoen er akseptabel og ligger dypere enn 1 m (Hansen og Danielsberg, 2009).

I Tabell 4-6 er grensene til tilstandsklassene for bly, kobber og sink gitt. Det er utarbeidet tilstandsklasser til flere stoffer, men de er ikke inkludert her. Grensene for hver klasse er regnet ut ved hjelp av risikoberegningsverktøy og kvalitetssikret gjennom norske helsemyndigheter (Hansen og Danielsberg, 2009).

Tabell 4-6 Tilstandsklasser for forurenset grunn. Konsentrasjonene er gitt i mg/kg TS (modifisert etter (Hansen og Danielsberg, 2009))

Tilstandsklasse/ stoff	1	2	3	4	5
	Meget god	God	Moderat	Dårlig	Svært dårlig
Bly	< 60	60-100	100-300	300-700	700-2500
Kobber	< 100	100-200	200-1000	1000-8500	8500-25000
Sink	< 200	200-500	500-1000	1000-5000	5000-25000

Det er også viktig å ta hensyn til spredningsmulighetene og helsefaren i forbindelse med spredning. Om et område ligger i klasse 1, 2 eller 3 er det generelt ikke krav om risikovurdering for spredning og/eller helse. I spesielle tilfeller kan det være nødvendig med utvidete undersøkelser i klasse 3 (Hansen og Danielsberg, 2009). Om jorda derimot ligger i tilstandsklasse 4 eller 5, må risikoen for spredning til omkringliggende resipienter vurderes. I klasse 5 må også faren for påvirkning på helse vurderes. Etter bygging skal ikke grunn over

klasse 5 ligge igjen siden det karakteriseres som farlig avfall. Farlig avfall er pålagt å fraktes til godkjente mottak. Bare i spesielle tilfeller kan masser i klasse 5 bli liggende.

## 5 Resultater

Alle resultater fra vannprøver på råvann (hentet i pumpestasjon og i felt) er sammenlignet med tilstandsklassene for bly, kobber og sink i veilederen «Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann». Ulike tabeller gjennom kapittel 5 viser forskjellige analyseresultater fra vannprøvene fargelagt etter tilstandsklassen som konsentrasjonen faller under. Fordi deteksjonsgrensen for bly og kobber i flere analyser er høyere enn nedre grense i tilstandsklasse I, fargelegges ikke disse siden man ikke vet under hvilken klasse resultatet ligger. Fargene for de ulike tilstandsklassene er vist i Tabell 5-1. Resultater fra prøver hentet hos forbruker/abonnet er sammenlignet med grenseverdiene i drikkevannsforskriften. Uthevde resultater for bly, kobber, jern, mangan og aluminium har en høyere verdi enn grenseverdien i drikkevann. Sink har ingen grenseverdi.

Tabell 5-1 Tilstandsklasser for miljøgifter med tilhørende fargekoder (Andersen et al., 1997)

Tilstandsklasser				
<b>I</b> <b>Ubetydelig</b> <b>forurenset</b>	<b>II</b> <b>Moderat</b> <b>forurenset</b>	<b>III</b> <b>Markert</b> <b>forurenset</b>	<b>IV</b> <b>Sterkt</b> <b>forurenset</b>	<b>V</b> <b>Meget sterkt</b> <b>forurenset</b>

Alle resultater fra jordprøver er sammenlignet med tilstandsklasser for bly, kobber og sink i veilederen «Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn». Kart og tabeller gjennom kapittel 5 viser forskjellige analyseresultater fra jord, fargelagt etter tilstandsklassen som konsentrasjonen faller under. Det er kun resultatene for bly som er presentert i kart med farge basert på tilstandsklassene. Fargene for de ulike tilstandsklassene er vist i Tabell 5-2.

Tabell 5-2 Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn og beskrivelse av tilstand (Hansen og Danielsberg, 2009).

Tilstandsklasse	1	2	3	4	5
Beskrivelse av tilstand	<b>Meget god</b>	<b>God</b>	<b>Moderat</b>	<b>Dårlig</b>	<b>Svært dårlig</b>
Øvre grense styres av	Normverdi	Helsebaserte akseptkriterier	Helsebaserte akseptkriterier	Helsebaserte akseptkriterier	Nivå som anses å være farlig avfall

Det er også sett på sammenhenger mellom bly, kobber og sink basert på forholdet dem imellom, siden korrosjon av prosjektiler vil medføre økte konsentrasjoner av bly, kobber, sink og antimon både i jordprofilet og i vannforekomster. Dette vil føre til at forholdet mellom konsentrasjonene av disse elementene blir forskjellige fra det naturlige forholdet i jord og vann; en egen metallsignatur. Korrosjonsproduktene vil blandes med det naturlige innholdet i grunnen og bli fortynnet av vann fra «renere» områder, men denne metallsignaturen kan likevel komme frem i resultatene. Av den grunn er det sett nærmere på forholdene Cu/Pb og Cu/Zn fra analysene på vann- og jordprøvene.

Det er også undersøkt om det er en sammenheng mellom innholdet av bly og kobber i jordprøvene fra Sumstad som ikke er tilstede i bakgrunnsverdiene i jord fra Nord-Trøndelag og Fosen i Finne et al. (2014) (Tabell 3-7). Det er gjort ved å plote egne resultater fra ICP-AES-analysen i samme figur som konsentrasjonene av bly og kobber i jordprøvene fra Nord-Trøndelag og Fosen, både for humus og mineraljord.

I analysene med ICP-AES og ICP-MS har det blitt analysert for mange elementer. Alle originale analyseresultat er tatt med som vedlegg, men resultatene for flere av disse grunnstoffene er utelatt i denne oppgaven da de ikke er funnet aktuelle for å belyse problemstillingen. I alle tabeller er resultater under deteksjonsgrensen vist som «mindre enn», men i statistiske beregninger av gjennomsnitt og median er alle målinger under deteksjonsgrensen satt til halve deteksjonsgrensen.

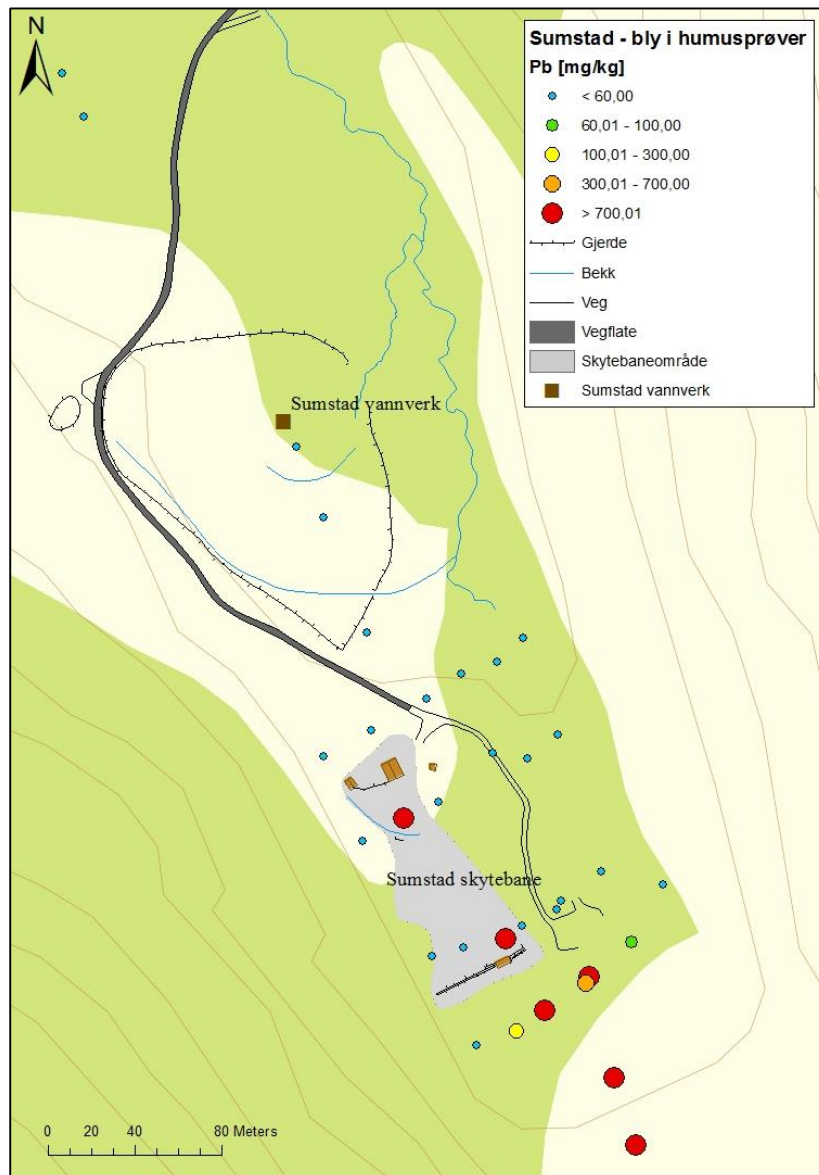
## 5.1 Jordprøver analysert i forbindelse med oppgaven

I alle resultater er humusprøvene navnsatt med «prøvenummer – HU», mens mineraljordprøvene er navnsatt kun med «prøvenummer».

### 5.1.1 ICP-AES

#### *Humusprøvene*

I Figur 5-1 er et kart over prøveområdet med konsentrasjonen av bly i hver humusprøve klassifisert etter tilstandsklassene for forurenset grunn.



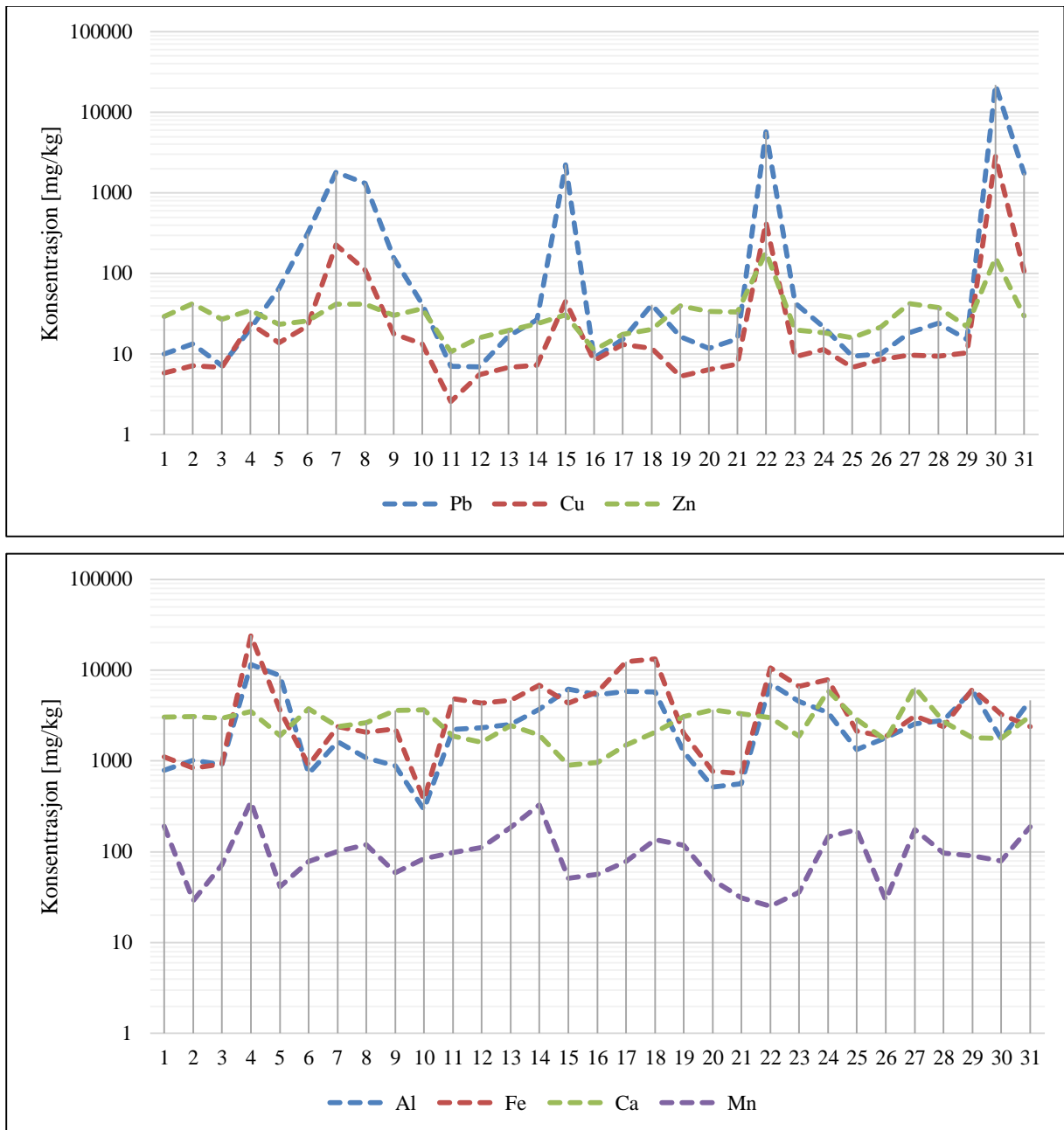
Figur 5-1 Visuell fremstilling av resultatene for bly fra analysene av humusprøvene.

Det ble påvist bly i alle humusprøvene. Fra figuren kommer det frem at det er 6 lokaliteter som ligger i eller over tilstandsklasse «Svært dårlig» for bly. I Tabell 5-3 vises konsentrasjonen av bly, kobber og sink i humusprøvene, samt forholdene dem imellom. En fullstendig oversikt over esultater for humusprøvene er gitt i Vedlegg 5.1.

Tabell 5-3 Konsentrasjonen av bly, kobber og sink i humusprøvene, samt forholdet Cu/Pb og Cu/Zn. Maksimal-, minimal-, gjennomsnittskonsentrasjon og median er også gitt.

	<b>Pb</b> [mg/kg]	<b>Cu</b> [mg/kg]	<b>Zn</b> [mg/kg]	<b>Cu/Pb</b>	<b>Cu/Zn</b>
1 - HU	10	5,8	29,2	0,580	0,199
2 - HU	13,3	7,2	42,2	0,541	0,171
3 - HU	7,2	6,9	27,3	0,958	0,253
4 - HU	20,6	23,8	34,8	1,155	0,684
5 - HU	65,4	13,8	23,4	0,211	0,590
6 - HU	314	22,4	25,8	0,071	0,868
7 - HU	1810	227	42	0,125	5,405
8 - HU	1320	110	41,9	0,083	2,625
9 - HU	157	17,8	30,1	0,113	0,591
10 - HU	41,6	13,5	36,8	0,325	0,367
11 - HU	7,1	2,6	10,7	0,366	0,243
12 - HU	7	5,6	15,9	0,800	0,352
13 - HU	16,7	6,9	19,7	0,413	0,350
14 - HU	26,7	7,3	24	0,273	0,304
15 - HU	2240	45,1	30,8	0,020	1,464
16 - HU	9	8,3	11,2	0,922	0,741
17 - HU	15,3	13,2	17,6	0,863	0,750
18 - HU	40,9	11,8	20,4	0,289	0,578
19 - HU	16,4	5,3	39,7	0,323	0,134
20 - HU	11,8	6,4	34	0,542	0,188
21 - HU	15,4	7,6	33,4	0,494	0,228
22 - HU	5730	431	183	0,075	2,355
23 - HU	43,3	9,3	20,1	0,215	0,463
24 - HU	21,5	11,4	18,5	0,530	0,616
25 - HU	9,4	6,8	15,9	0,723	0,428
26 - HU	10	8,6	21,7	0,860	0,396
27 - HU	18,5	9,7	42,5	0,524	0,228
28 - HU	24,2	9,5	37,7	0,393	0,252
29 - HU	15,2	10,3	22	0,678	0,468
30 - HU	22000	2840	158	0,129	17,975
31 - HU	1760	107	29,7	0,061	3,603
32 - HU	29,2	5,8	18,3	0,199	0,317
33 - HU	14,3	5,2	38	0,364	0,137
<b>Maks</b>	22000,0	2840,0	183,0	1,155	17,975
<b>Min</b>	7,0	2,6	10,7	0,020	0,134
<b>Gj. snitt</b>	1154,8	129,4	36,8	0,431	1,343
<b>Median</b>	20,6	9,7	29,2	0,366	0,428

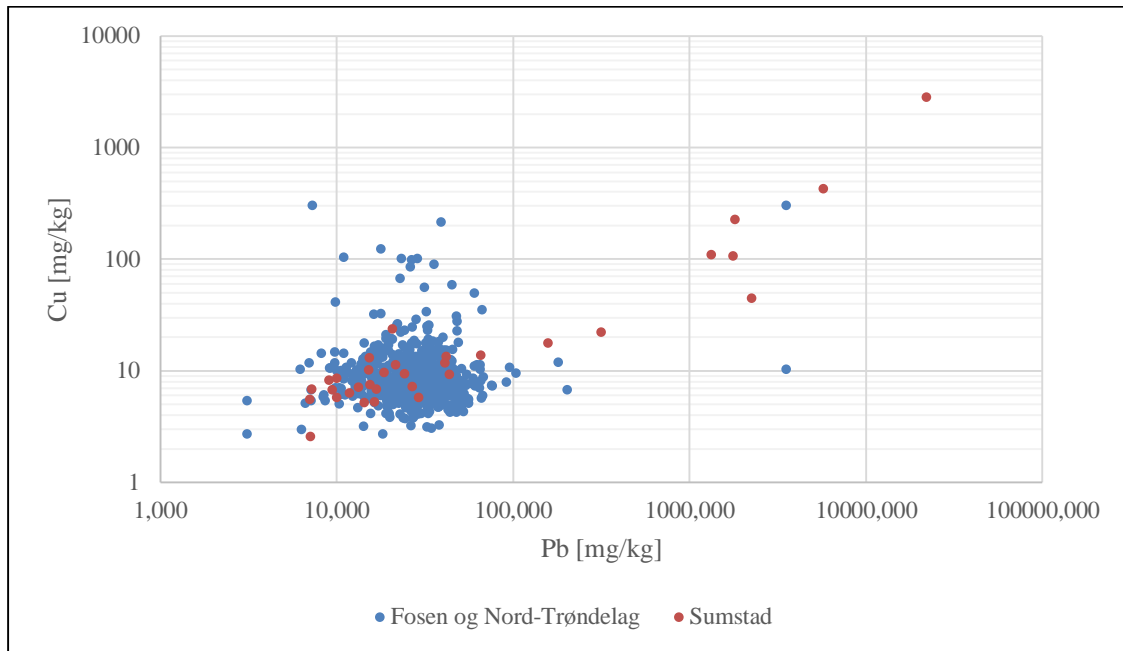
Variasjonen til bly, kobber og sink kommer frem i Figur 5-2, sammen med variasjon av aluminium, jern, kalsium og mangan.



Figur 5-2 Øverste plott viser hvordan konsentrasjonen av bly, kobber og sink varierer i humusprøvene, mens nederste plott viser hvordan aluminium, jern, kalsium og mangan varierer. X-aksen viser prøvelokalitet, mens Y-aksen har logaritmisk skala for å få frem variasjonen ved lave konsentrasjoner.

Figur 5-2 viser at bly, kobber og sink har en tydelig samvariasjon, mens samvariasjonen mellom aluminium, jern, kalsium og mangan er mer udefinert.

I Figur 5-3 er konsentrasjonen av bly og kobber i humusprøver sammenlignet.

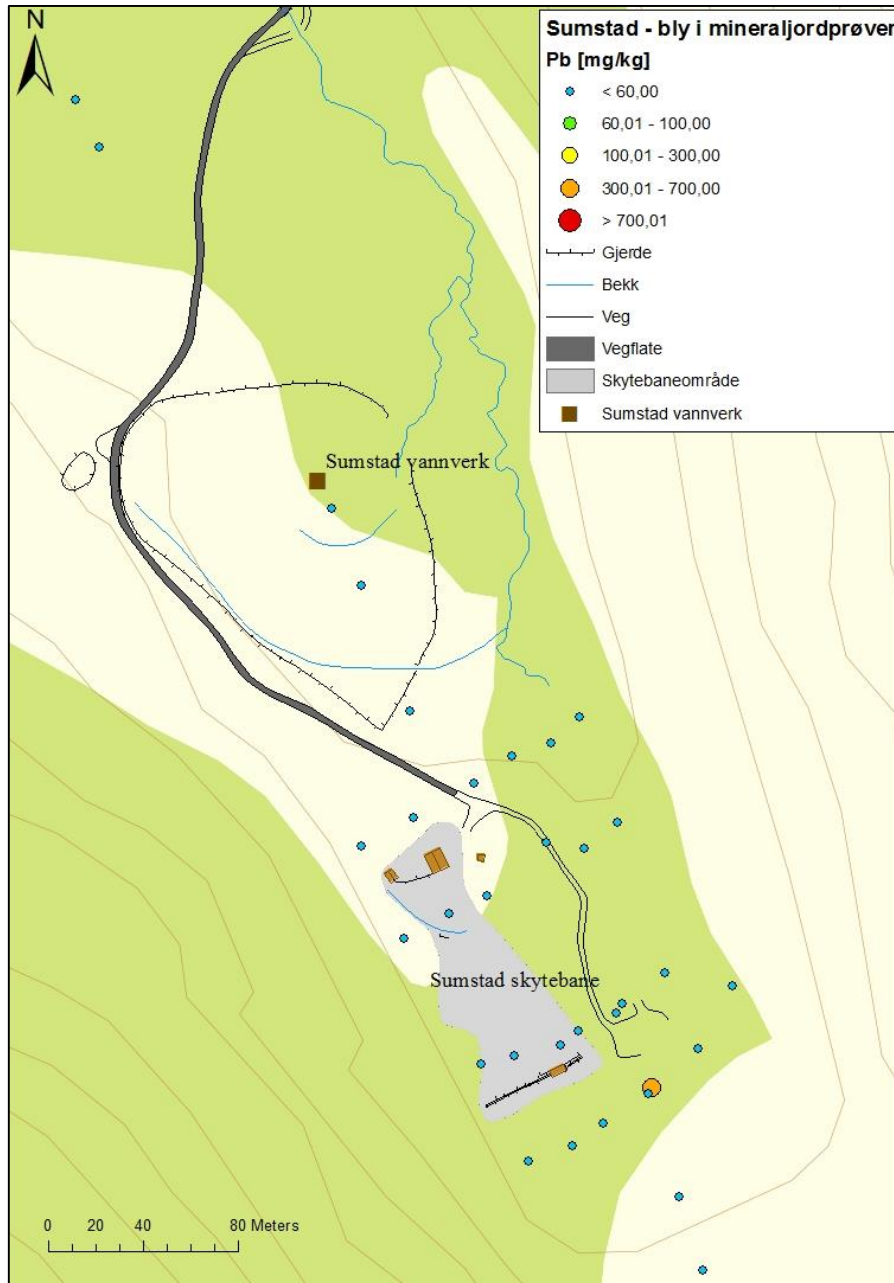


Figur 5-3 Plott av kobber (Cu) og bly (Pb) i humusprøver samlet inn på Fosen og i Nord-Trøndelag (Finne et al., 2014), og i humusprøvene fra Sumstad.



### Mineraljordprøvene

I Figur 5-4 er et kart over prøveområdet med konsentrasjonen av bly i hver mineraljordprøve klassifisert etter tilstandsklasse for forurenset grunn.



Figur 5-4 Visuell fremstilling av resultatene for bly fra analysene av mineraljordprøvene.

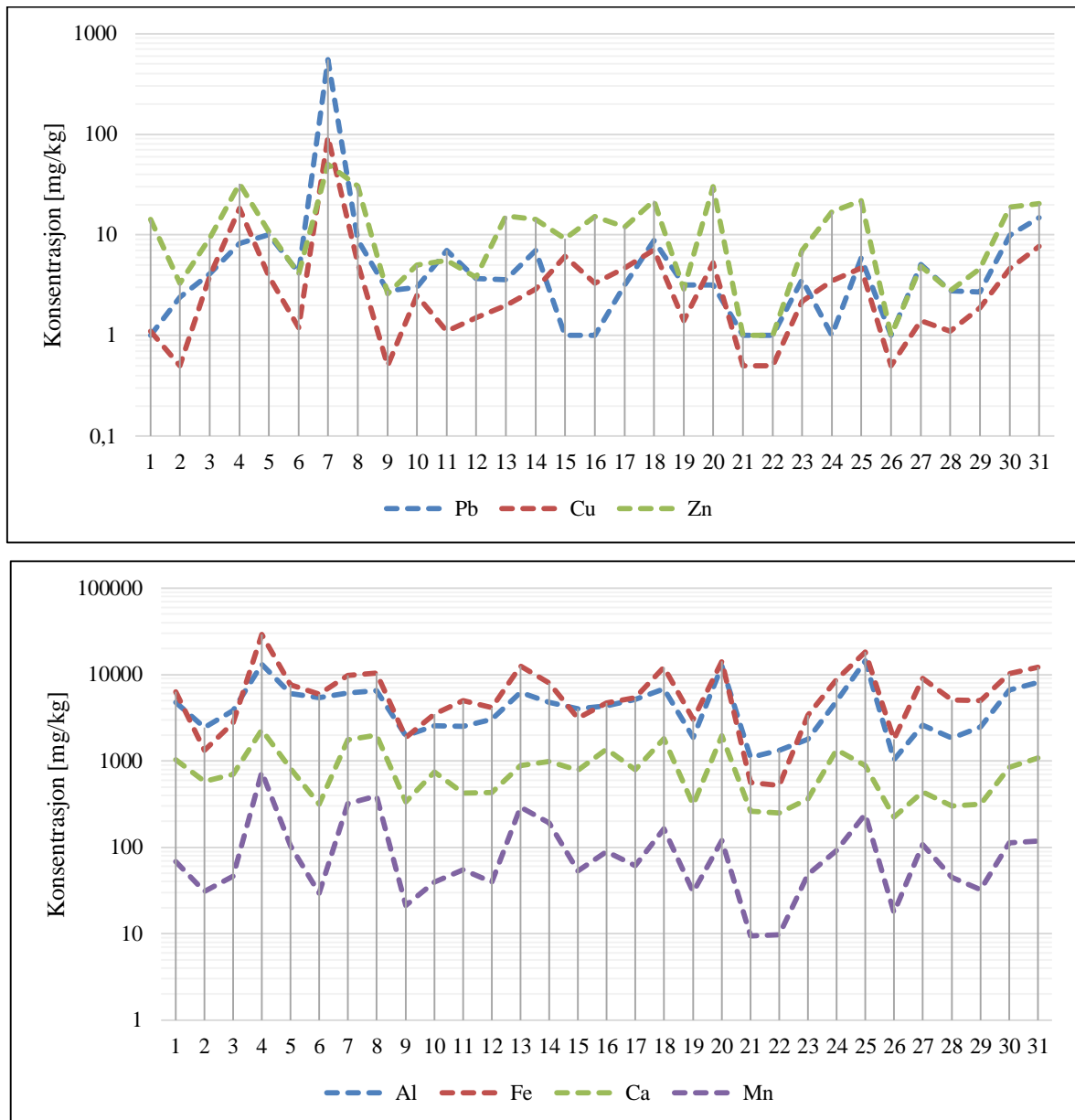
Figuren viser at kun lokalitet 7 har konsentrasjon over laveste tilstandsklasse. Bly ble derimot påvist på 26 av 33 lokaliteter, og resultatene for bly, kobber og sink er presentert i Tabell 5-4. For lokalitet 1, 2 og 3 ble det tatt mineraljordprøver i profiler, og parentesene viser dybden prøvene ble tatt ut i cm. Jordprofilene er presentert nærmere lenger nede.

Tabell 5-4 Konsentrasjonen av bly, kobber og sink i mineraljordprøvene, samt forholdet Cu/Pb og Cu/Zn. Maksimal-, minimal-, gjennomsnittskonsentrasjon og median er også gitt.

	Pb [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Cu/Pb	Cu/Zn
1 (05-25)	< 2	1,1	14,2	1,100	0,077
1 (25-45)	< 2	< 1	13,9	0,500	0,036
1 (45-65)	< 2	1,1	12,8	1,100	0,086
1 (65-75)	< 2	< 1	13	0,500	0,038
2 (01-25)	2,4	< 1	3,3	0,208	0,152
2 (25-40)	< 2	< 1	8,3	0,500	0,060
3 (01-20)	4,1	3,9	9,3	0,951	0,419
3 (20-40)	< 2	2,4	7,6	2,400	0,316
3 (40-55)	3	3,4	18	1,133	0,189
4	8,2	18,4	32,1	2,244	0,573
5	10	3,9	10,7	0,390	0,364
6	4,2	1,2	4,1	0,286	0,293
7	555	94,3	50,1	0,170	1,882
8	8,9	5,2	30,5	0,584	0,170
9	2,8	< 1	2,6	0,179	0,192
10	3	2,5	5	0,833	0,500
11	7	1,1	5,6	0,157	0,196
12	3,7	1,5	3,8	0,405	0,395
13	3,6	2	15,4	0,556	0,130
14	7	2,9	14,3	0,414	0,203
15	< 2	6,1	9,2	6,100	0,663
16	< 2	3,3	15,2	3,300	0,217
17	3,2	4,7	11,9	1,469	0,395
18	8,8	7,1	21,8	0,807	0,326
19	3,2	1,4	2,9	0,438	0,483
20	3,2	5,3	30,3	1,656	0,175
21	< 2	< 1	< 2	0,500	0,500
22	< 2	< 1	< 2	0,500	0,500
23	3,6	2,2	7	0,611	0,314
24	< 2	3,5	17	3,500	0,206
25	5,9	4,7	22	0,797	0,214
26	< 2	< 1	< 2	0,500	0,500
27	5,1	1,4	4,9	0,275	0,286
28	2,8	1,1	2,8	0,393	0,393
29	2,7	1,9	4,6	0,704	0,413
30	9,9	4,6	19	0,465	0,242
31	14,9	7,7	20,5	0,517	0,376
32	4,4	< 1	9,8	0,114	0,051
33	2	< 1	3,8	0,250	0,132
<b>Maks</b>	555,0	94,3	50,1	6,100	1,882
<b>Min</b>	1,0	0,5	1,0	0,114	0,036
<b>Gj. snitt</b>	22,3	6,3	12,7	0,962	0,325
<b>Median</b>	3,6	2,5	9,3	0,500	0,286

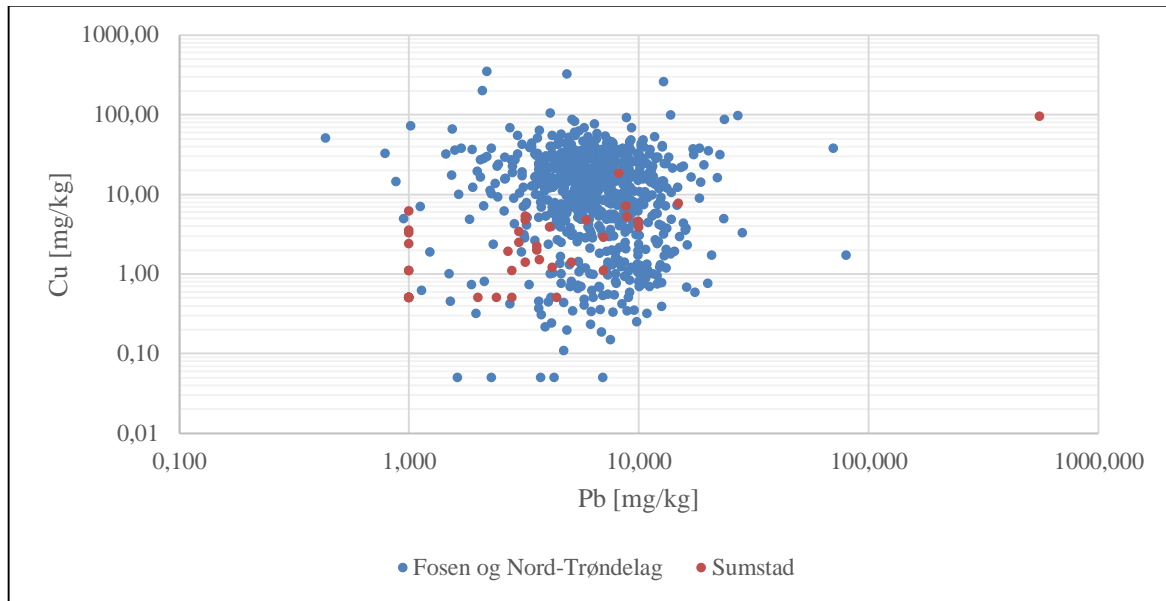
En fullstendig oversikt over utvidete resultater for mineraljordprøvene er gitt i Vedlegg 5.1.

Variasjonen til bly, kobber og sink er vist i Figur 5-5, sammen med variasjon av aluminium, jern, kalsium og mangan. Det samvarierer mellom tungmetallene i Figur 5-5, selv om korrelasjonen er lavere enn for tungmetallene i humus (Figur 5-2).



Figur 5-5 Øverste plott viser hvordan konsentrasjonen av bly, kobber og sink varierer i mineraljordprøvene, mens nederste plott viser hvordan aluminium, jern, kalsium og mangan varierer. X-aksen viser prøvelokalitet, mens Y-aksen har logaritmisk skala for å få frem variasjonen ved lave konsentrasjoner.

I Figur 5-6 er konsentrasjonen av bly og kobber i mineraljordprøver sammenlignet.



Figur 5-6 Plott av kobber (Cu) og bly (Pb) i mineraljordprøver samlet inn på Fosen og i Nord-Trøndelag (Finne et al., 2014), og i mineraljordprøvene fra Sumstad.

### Referanseprøver

Omtrent 150 m nordvest for vannverket ble området vurdert som lite påvirket av aktivitet fra skytebanen. Av den grunn ble det valgt å ta referanseprøver herfra, se Figur 4-1. Det ble tatt referanseprøver fra lokalitet 32 og 33. Resultatene er gitt i Tabell 5-5

Tabell 5-5 Konsentrasjon av bly, kobber og sink i fire referanseprøver, to for humus og to for mineraljord. Alle konsentrasjonene er i tilstandsklasse «meget god».

Prøve nr.	Pb [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]
32 - HU	29,2	5,8	18,3
33 - HU	14,3	5,2	38,0
32	4,4	<1	9,8
33	2,0	<1	3,8

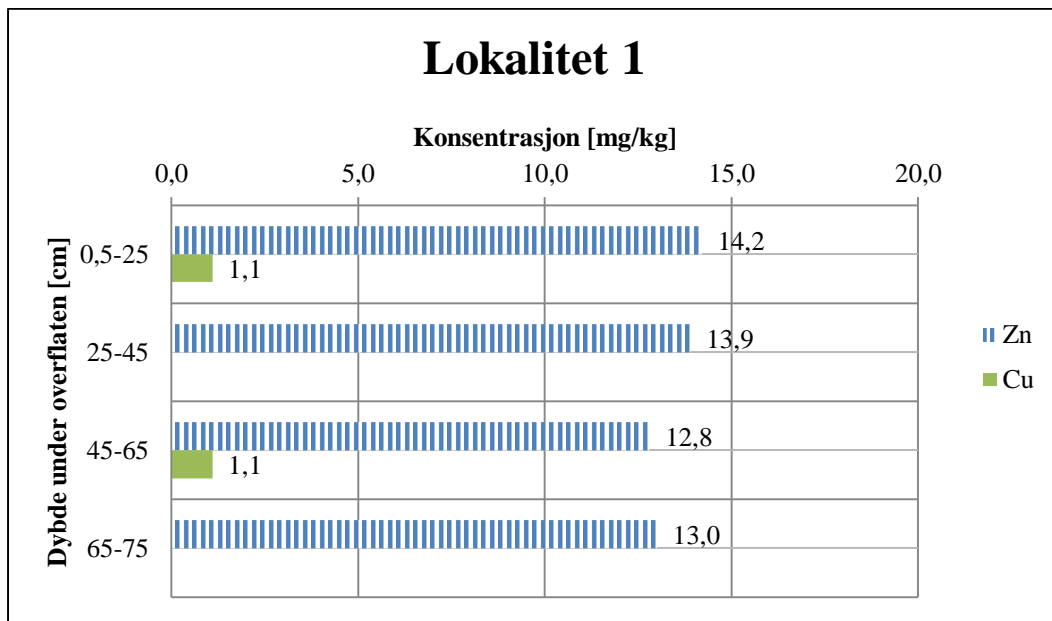
### 3 profiler - mineraljord

På lokalitet 1, 2 og 3 ble det tatt prøver av mineraljord på ulike dyp ned til grunnvannsspeilet. I Tabell 5-6 er dybde og konsentrasjon til bly, kobber, sink, jern, mangan, aluminium og kalsium vist. Konsentrasjonene til bly, kobber og sink er i tilstandsklasse «Meget god».

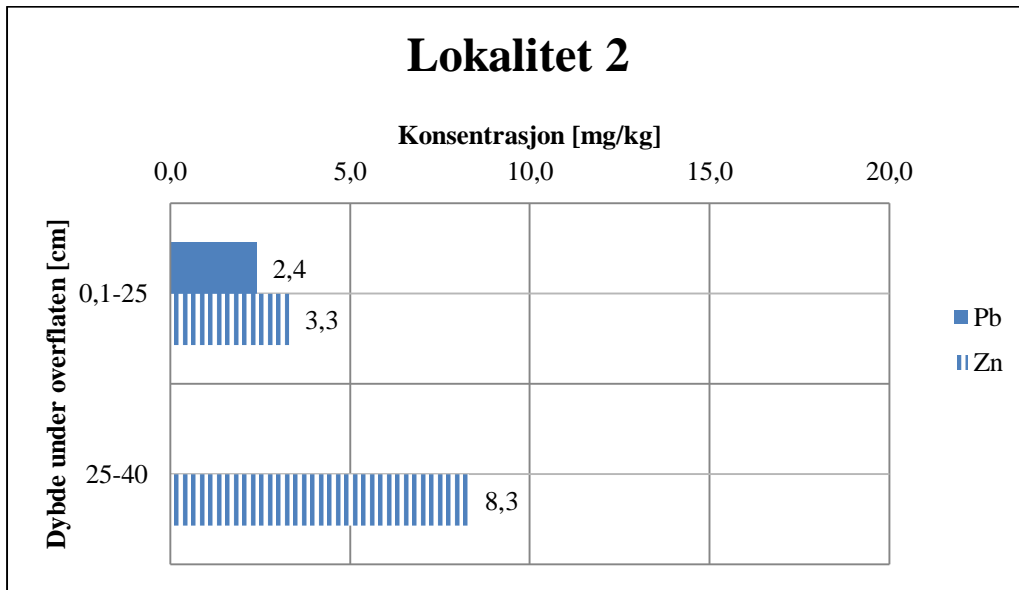
Tabell 5-6 Konsentrasjonene til utvalgte elementer i mineraljord nedover i profilet på lokalitetene 1, 2 og 3. Enheten til alle konsentrasjonene er mg/kg.

Lokalitet	Dybde [cm]	Pb	Cu	Zn	Fe	Mn	Al	Ca
1	0,5-25	<2	1,1	14,2	6310	68,2	4770	1030
1	25-45	<2	<1	13,9	5790	70,2	4280	1300
1	45-65	<2	1,1	12,8	4350	52,6	4760	1190
1	65-75	<2	<1	13,0	4180	55,3	3720	1210
2	0,1-25	2,4	<1	3,3	1330	30,8	2450	577
2	25-40	<2	<1	8,3	3380	44,3	3620	1010
3	0,1-20	4,1	3,9	9,3	2750	46,6	3850	705
3	20-40	<2	2,4	7,6	2200	46,5	3320	595
3	40-55	3,0	3,4	18,0	5660	74,6	5510	1020

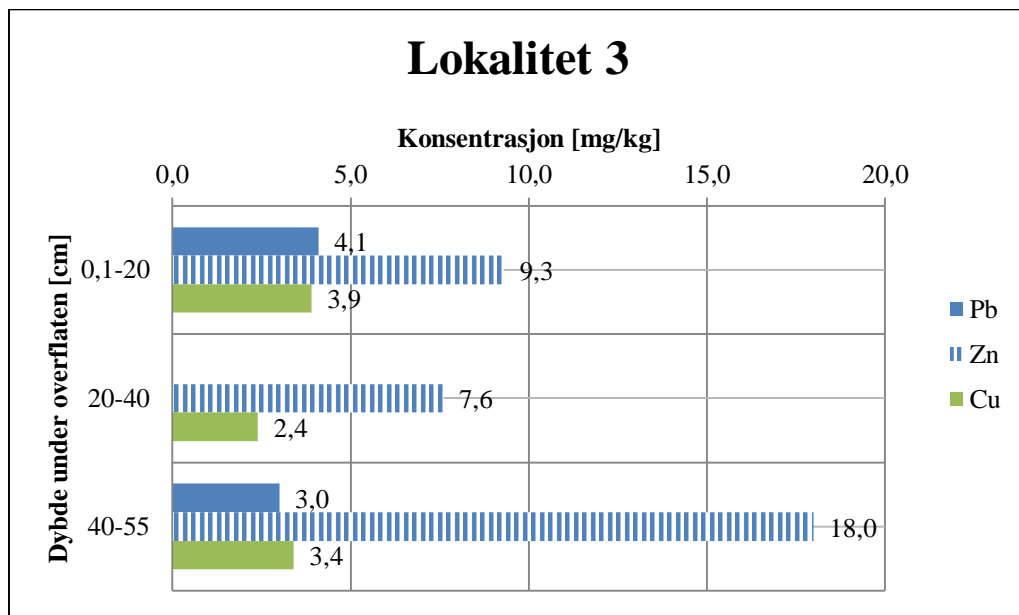
Figur 5-7 til Figur 5-9 viser konsentrasjonene for bly, kobber og sink fra Tabell 5-6 i dybdeprofil. Det ble ikke detektert bly på lokalitet 1, og ikke kobber på lokalitet 2.



Figur 5-7 Konsentrasjon av sink (Zn) og kobber (Cu) i profilet til lokalitet 1. Bly ble ikke detektert, mens kobber ikke ble detektert på dyp |25-45 cm og 65-75 cm.



Figur 5-8 Konsentrasjon av bly (Pb) og sink (Zn) i profilet til lokalitet 2. Bly ble ikke detektert på dyp 25-40 cm.



Figur 5-9 Konsentrasjonen av bly (Pb), sink (Zn) og kobber (Cu) i profilet til lokalitet 3. Bly ble ikke detektert på dyp 20-40 cm.

### 5.1.2 XRF – håndholdt

Håndholdt XRF ble benyttet på 12 jordprøver; 9 originalprøver, to referanseprøver og en duplikatprøve. Målet med analysen var å avdekke tilstedeværelse av antimon. I Tabell 5-7 er resultatene av håndholdt XRF på de 9 originale jordprøvene vist, mens en fullstendig oversikt over resultatene er gitt i Vedlegg 5.2.

Tabell 5-7 Konsentrasjon av bly, kobber, sink og antimon i 9 utvalgte jordprøver.

	Pb [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Sb [mg/kg]
6 – HU*	452,4	41,5	52,6	0
7 - HU	3340,8	662,77	109,2	0
7 - MIN	482,0	37,33	58,7	11,1
8 - HU	1833,8	243	90,8	0
9 - HU	181,6	32,8	56,3	0
15 - HU	26,2	0	30,5	0
22 - HU	5800,0	252,9	38,6	0
30 - HU	33236,9	2221,7	113,1	236,4
31 - HU	2637,2	206,4	63,2	0

\*6-HU er snittet av tre målinger. Dette var første prøven som ble analysert, slik at det ble gjort tre ganger for å sjekke at målingene stemte noenlunde overens.

#### Referanseprøver

Håndholdt XRF ble brukt på de to referanseprøvene, se Tabell 5-8. Bly, kobber og sink er alle i tilstandsklasse «Meget god».

Tabell 5-8 Konsentrasjon av bly, kobber, sink og antimon i de to referanseprøvene.

	Pb [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Sb [mg/kg]
32 - HU	36,5	0	34,2	0
33 - HU	24,6	0	90,9	0

## 5.2 Vannprøver analysert i forbindelse med oppgaven

Resultatene fra analysene som er presentert her er fra ICP-MS, IC og fysikalske analyser. Til identifikasjon av prøvene er det brukt løpenummeret gitt av laboratoriet på NGU.

### 5.2.1 ICP-MS

#### *Pumpe-stasjon*

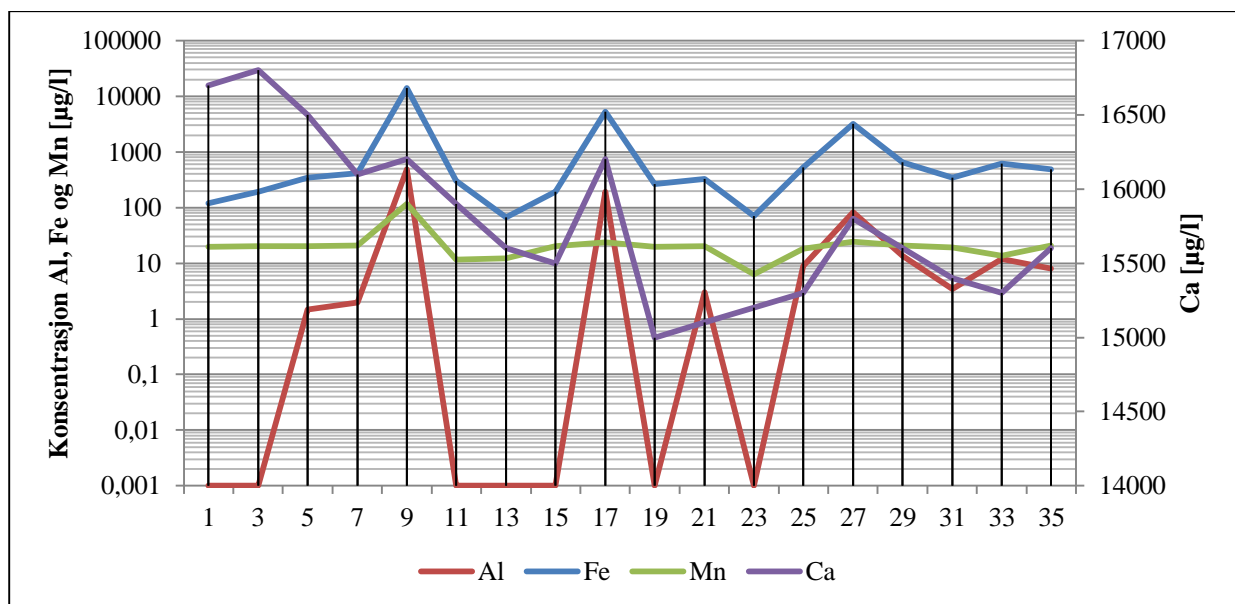
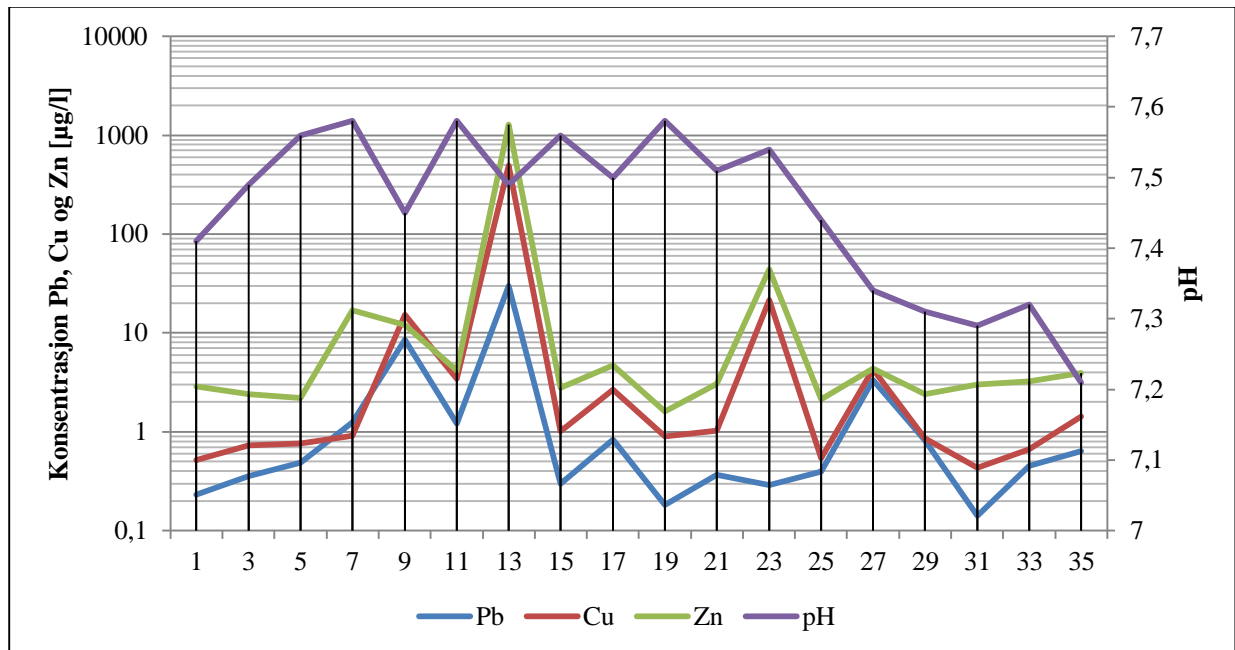
Analyseresultatene for ICP-MS på vannprøvene fra pumpe-stasjonen er oppsummert i Tabell 5-9, Tabell 5-10 og Figur 5-10. Konsentrasjonene for bly, kobber og sink er over tilstandsklasse I flere ganger i løpet av høsten. For en fullstendig oversikt over analyseresultatene på vannprøvene fra pumpe-stasjonen, se Vedlegg 5.3.

*Tabell 5-9 Konsentrasjon av bly, kobber, sink, jern, mangan, aluminium og kalsium i vannprøvene fra pumpe-stasjon.*

Løpe Nr.	Dato	Pb [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	Fe [µg/l]	Mn [µg/l]	Al [µg/l]	Ca [µg/l]
1	7.7.	0,233	0,52	2,87	119	19,9	0,001	16700
3	14.7.	0,354	0,73	2,42	191	20,1	0,001	16800
5	21.7.	0,487	0,76	2,19	346	20,4	1,45	16500
7	28.7.	1,25	0,91	17,0	410	20,8	1,96	16100
9	4.8.	8,50	15,20	12,0	14200	117	489	16200
11	11.8.	1,20	3,44	4,20	303	11,6	0,001	15900
13	18.8.	29,8	493,00	1270	66,6	12,3	0,001	15600
15	1.9.	0,300	1,02	2,80	194	20,3	0,001	15500
17	15.9.	0,831	2,67	4,71	5350	23,9	193	16200
19	6.10	0,181	0,90	1,61	264	19,9	0,001	15000
21	13.10	0,367	1,04	3,06	328	20,5	2,98	15100
23	27.10	0,291	21,50	43,8	71,0	6,40	0,001	15200
25	3.11	0,393	0,54	2,12	523	18,3	8,88	15300
27	10.11	3,33	4,3	4,35	3170	24,5	81,6	15800
29	17.11	0,818	0,86	2,39	660	21,1	13,6	15600
31	24.11	0,142	0,44	3,00	341	19,4	3,46	15400
33	1.12	0,454	0,67	3,24	623	13,7	12,1	15300
35	15.12	0,640	1,43	3,93	493	21,0	7,96	15600
<b>Maks</b>		29,760	493,43	1270,00	14200	116,6	488,55	16800
<b>Min</b>		0,142	0,44	1,61	67	6,4	0,001	15000
<b>Gj.snitt</b>		2,750	30,58	76,98	1536	23,9	45,29	15766
<b>Median</b>		0,471	0,96	3,15	344	20,2	2,47	15600



Variasjonen for bly, kobber, sink og pH er vist i Figur 5-10, sammen med variasjon av aluminium, jern, mangan og kalsium. Resultatene for pH er også presentert.



Figur 5-10 Øverste plott viser hvordan konsentrasjonen av bly, kobber og sink varierer i prøvene fra pumpestasjonen, mens nederste plott viser hvordan aluminium, jern, kalsium og mangan varierer. X-aksen viser løpenummeret, mens Y-aksene er delt opp for å fremheve variasjoner.

I Tabell 5-10 vises maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median for forholdene mellom bly, kobber og sink i vannprøvene.

Tabell 5-10 Maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median for forholdene mellom bly, kobber og sink i vannprøvene fra pumpestasjonen.

	<b>Cu/Pb</b>	<b>Cu/Zn</b>
<b>Maks</b>	74,017	1,272
<b>Min</b>	0,723	0,053
<b>Gj. snitt</b>	7,040	0,445
<b>Median</b>	2,226	0,361

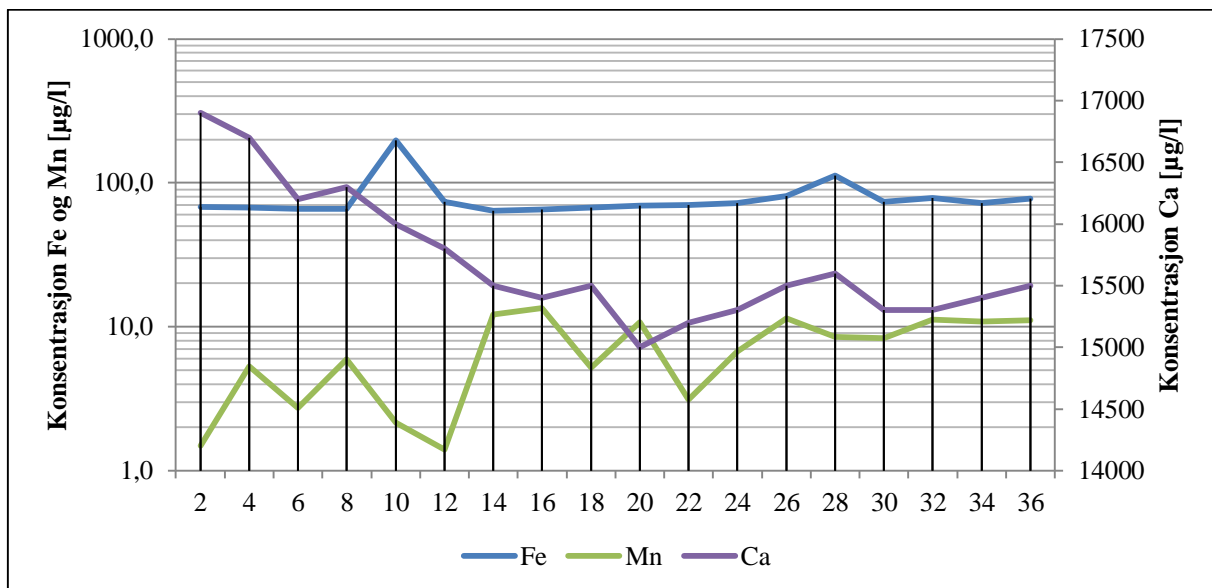
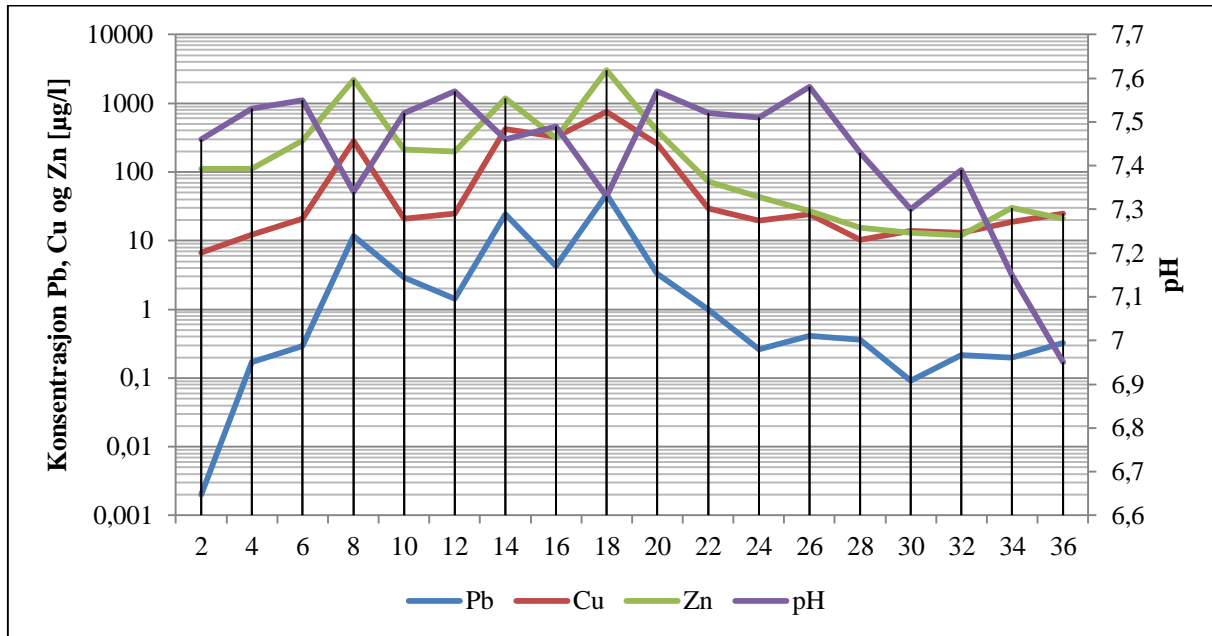
**Uttaks abonnent Frank Solli**

I Tabell 5-11, Tabell 5-12 og Figur 5-11 er resultatene for ICP-MS på vannprøvene fra Frank Solli oppsummert. Som vist i Figur 5-11 samvarierer høye verdier av bly, kobber og sink. For en fullstendig oversikt over analyseresultatene på vannprøvene fra Frank Solli, se Vedlegg 5.3

Tabell 5-11 Konsentrasjon av bly, kobber, sink, jern, mangan og kalsium i vannprøvene fra Frank Solli analysert med ICP-MS.

<b>Løpe nr.</b>	<b>Dato</b>	<b>Pb [µg/l]</b>	<b>Cu [µg/l]</b>	<b>Zn [µg/l]</b>	<b>Fe [µg/l]</b>	<b>Mn [µg/l]</b>	<b>Ca [µg/l]</b>
2	7.7.	0,002	6,7	111	68,1	1,49	16900
4	14.7.	0,170	12,3	111	67,6	5,29	16700
6	21.7.	0,291	21,0	288	66,0	2,74	16200
8	28.7.	<b>11,6</b>	<b>277,0</b>	2200	66,1	5,91	16300
10	4.8.	2,90	20,7	212	198	2,17	16000
12	11.8.	1,42	24,9	198	73,7	1,40	15800
14	18.8.	<b>24,3</b>	<b>423,0</b>	1170	64,1	12,20	15500
16	1.9.	4,28	<b>325,0</b>	312	65,3	13,50	15400
18	15.9.	<b>47,5</b>	<b>758,0</b>	3040	67,1	5,20	15500
20	6.10	3,31	<b>257,0</b>	392	69,2	10,70	15000
22	13.10	0,996	29,1	72	69,8	3,13	15200
24	27.10	0,262	19,7	43	72,2	6,70	15300
26	3.11	0,410	24,5	27	81,0	11,40	15500
28	10.11	0,358	10,2	15	112	8,54	15600
30	17.11	0,091	13,8	13	73,5	8,31	15300
32	24.11	0,218	13,0	12	78,7	11,20	15300
34	1.12	0,199	18,8	30	72,2	10,90	15400
36	15.12	0,324	24,6	21	77,5	11,00	15500
<b>Maks</b>		47,480	757,7	3040	198,2	13,52	16900
<b>Min</b>		0,002	6,7	12	64,1	1,40	15000
<b>Gj. snitt</b>		5,480	126,6	459	80,1	7,32	23533
<b>Median</b>		0,384	22,7	111	71,0	7,50	15500

Variasjonen for bly, kobber og sink er visuelt fremstilt i Figur 5-11, sammen med variasjon av jern, kalsium og mangan. For bly, kobber og sink er det også inkludert pH-målinger gjort på laboratoriet. Resultatene for pH er presentert nærmere i kapittel 5.2.4.



Figur 5-11 Øverste plott viser hvordan konsentrasjonen av bly, kobber og sink varierer i prøvene fra Frank Solli, mens nederste plott viser hvordan jern, mangan og kalsium varierer. X-aksen viser løpenummeret, mens Y-aksene er delt opp for å fremheve variasjonene.

I Tabell 5-12 vises maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median for forholdene mellom bly, kobber og sink i vannprøvene fra forbruker Frank Solli.

Tabell 5-12 Maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median for forholdene mellom bly, kobber og sink i vannprøvene fra Frank Solli.

	<b>Cu/Pb</b>	<b>Cu/Zn</b>
<b>Maks</b>	3333,000	1,168
<b>Min</b>	7,131	0,060
<b>Gj. Snitt</b>	238,155	0,516
<b>Median</b>	65,906	0,431

Totalt ble det analysert for 63 grunnstoff ved ICP-MS, og flere av disse viser en tydelig samvariasjon med bly. Figur 9-6 og Figur 9-7 i Vedlegg 4 viser denne samvariasjon mellom bly og utvalgte metaller. Det er enda flere metaller fra ICP-MS-analysen som viser tilsvarende samvariasjon, se Vedlegg 5.3.

### Seks vannprøver fra felt

Fra felt ble det tatt ut prøver fra 6 lokaliteter, se oversiktskartet i Figur 4-3. I Tabell 5-13 er resultatene for ICP-MS på vannprøvene oppsummert, mens resten av resultatene er gitt i Vedlegg 5.3. Bly, kobber og sink ligger stort sett i nederste tilstandsklasse.

Tabell 5-13 Konsentrasjon av bly, kobber, sink, jern, mangan, aluminium og kalsium i vannprøver hentet i felt.

<b>Lokasjon</b>	<b>Løpe nr.</b>	<b>Pb [µg/l]</b>	<b>Cu [µg/l]</b>	<b>Zn [µg/l]</b>	<b>Fe [µg/l]</b>	<b>Mn [µg/l]</b>	<b>Al [µg/l]</b>	<b>Ca [µg/l]</b>
A	37	< 0,004	0,357	0,905	61,5	2,24	135	912
B	38	< 0,004	0,400	0,792	72,3	2,76	126	978
C	39	0,146	0,674	1,03	99,4	5,67	147	1710
D	40	0,203	0,594	2,19	258	11,6	321	583
E	41	0,010	0,544	1,00	93,4	4,46	138	1700
F	42	< 0,004	0,156	1,12	95,9	2,28	< 0,002	19800

I Tabell 5-13 kommer det frem at prøven fra lokalitet D skiller seg ut. Denne prøven ble hentet ut på myrområdet rett ved brønnen. I Tabell 5-14 vises maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median for forholdene mellom bly, kobber og sink i vannprøvene fra felt.

Tabell 5-14 Cu/Pb og Cu/Zn for bly, kobber og sink i vannprøvene fra felt.

	Cu/Pb	Cu/Zn
<b>A</b>	178,50	0,39
<b>B</b>	200,00	0,51
<b>C</b>	4,62	0,65
<b>D</b>	2,93	0,27
<b>E</b>	54,40	0,54
<b>F</b>	78,00	0,14

### 5.2.2 IC

I IC-analysen ble det analysert for anionene fluorid (F<sup>-</sup>), klorid (Cl<sup>-</sup>), nitritt (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), bromid (Br<sup>-</sup>), nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) og sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Det ble ikke funnet bromid og fosfat i noen av prøvene, og er av den grunn utelatt fra presentasjon av resultatene i Tabell 5-15. Nitritt overstiger grenseverdien i drikkevann for forbruker Frank Solli. For en fullstendig oversikt over analyseresultatene fra IC-analysen, se Vedlegg 5.4.

Tabell 5-15 Maksimal-, minimums- gjennomsnittskonsentrasjon og median til de 5 anionene fluorid, klorid, nitritt, nitrat og sulfat i vannprøver fra pumpestasjon og Frank Solli.

Lokalitet		F <sup>-</sup> [mg/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]
<b>Pumpe- stasjon</b>	Maks	0,0688	16,7	0,13	1,15	6,47
	Min	0,0569	16,0	0,05	0,125	5,94
	Gj. snitt	0,0627	16,3	0,07	0,39	6,20
	Median	0,0630	16,3	0,11	0,58	6,19
<b>Frank Solli</b>	Maks	0,0673	16,8	<b>0,20</b>	0,60	6,43
	Min	0,0553	16,1	<b>0,05</b>	0,125	5,95
	Gj. snitt	0,0616	16,3	<b>0,09</b>	0,30	6,19
	Median	0,0620	16,3	<b>0,05</b>	0,125	6,18

I Tabell 5-16er konsentrasjonen av fluorid, klorid, nitrat og sulfat i vannprøvene tatt ut under feltarbeidet gitt. I tillegg til bromid og fosfat ble heller ikke nitritt påvist i disse. Fluorid ble bare påvist på lokalitet F.

Tabell 5-16 Konsentrasjon av fluorid, klorid, nitrat og sulfat i vannprøvene fra de 6 vannprøvene hentet i felt.

Lokalitet	Løpe nr.	F <sup>-</sup> [mg/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]
A	37	<0.05	17,7	1,01	4,08
B	38	<0.05	18,5	0,936	4,18
C	39	<0.05	25,0	0,459	4,68
D	40	<0.05	23,1	0,512	4,64
E	41	<0.05	21,6	0,748	4,95
F	42	0,307	17,5	0,477	47,7

I Tabell 5-17 og Tabell 5-18 er det også sett nærmere på forholdet mellom natrium og klorid siden dette forholdet kan avdekke i hvilken grad vannet er påvirket av havsalter. Na-konsentrasjonen er hentet fra ICP-MS i Vedlegg 5.3. Konsentrasjonen av natrium og klorid er omregnet til mekv/l.

Tabell 5-17 Na/Cl i vannprøvene fra pumpe-stasjonen og Frank Solli.

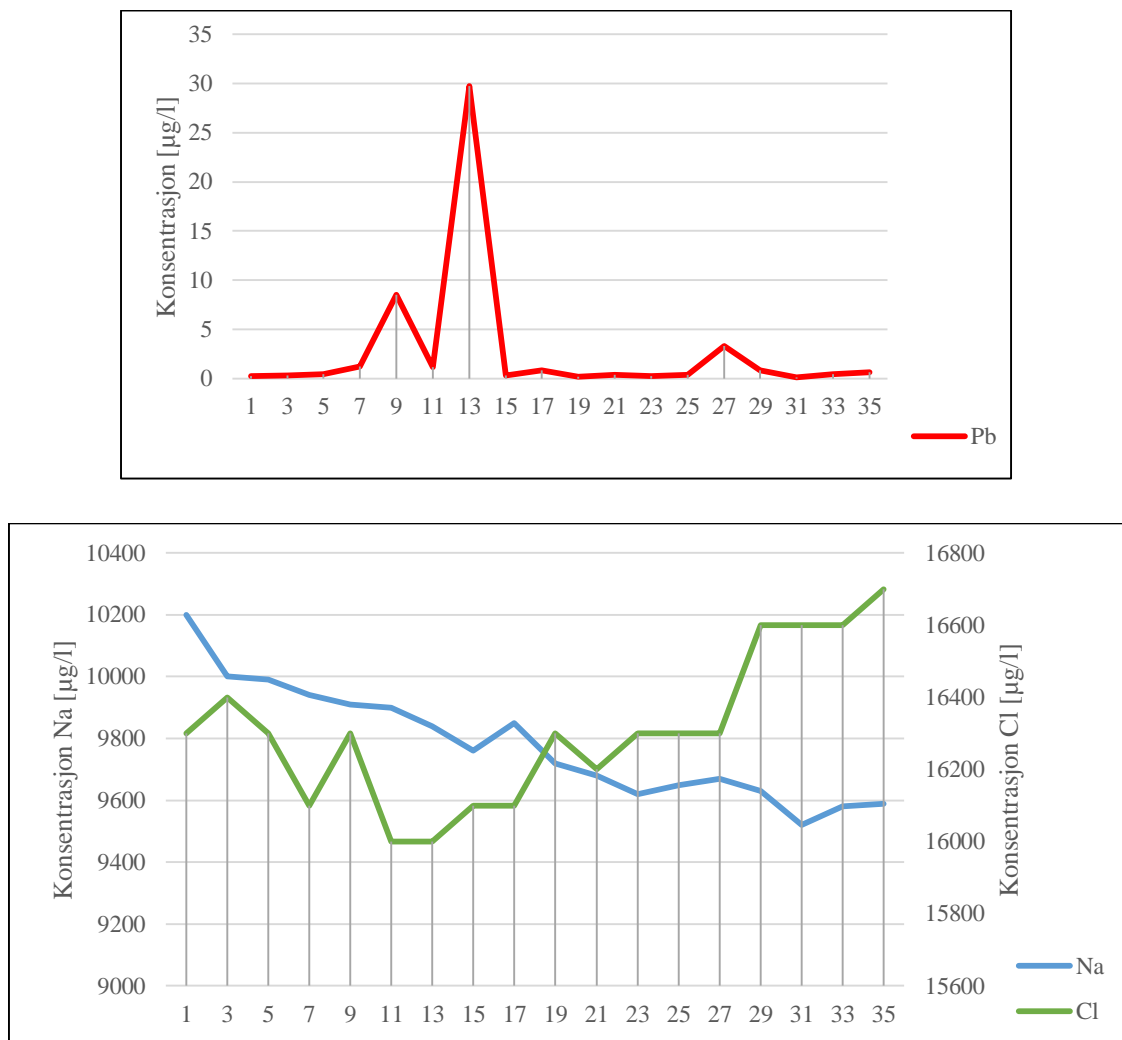
Pumpe-stasjon		Frank Solli	
Løpe nr.	Na/Cl	Løpe nr.	Na/Cl
1	0,966	2	0,956
3	0,941	4	0,956
5	0,946	6	0,921
7	0,953	8	0,953
9	0,938	10	0,951
11	0,955	12	0,942
13	0,949	14	0,935
15	0,936	16	0,926
17	0,944	18	0,935
19	0,920	20	0,884
21	0,922	22	0,920
23	0,911	24	0,911
25	0,914	26	0,911
27	0,916	28	0,910
29	0,895	30	0,901
31	0,885	32	0,882
33	0,891	34	0,886
35	0,886	36	0,879

Tabell 5-18 Na/Cl for vannprøvene hentet i felt.

Lokalitet	Løpe nr.	Na/Cl
A	37	0,812
B	38	0,813
C	39	0,790
D	40	0,808
E	41	0,807
F	42	2,046

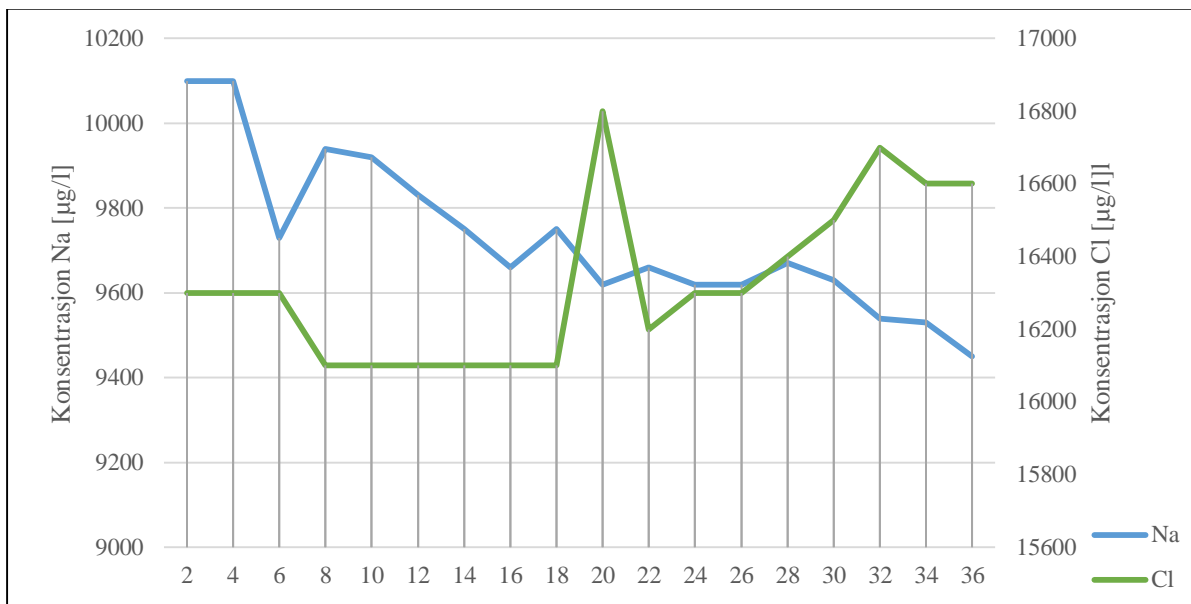
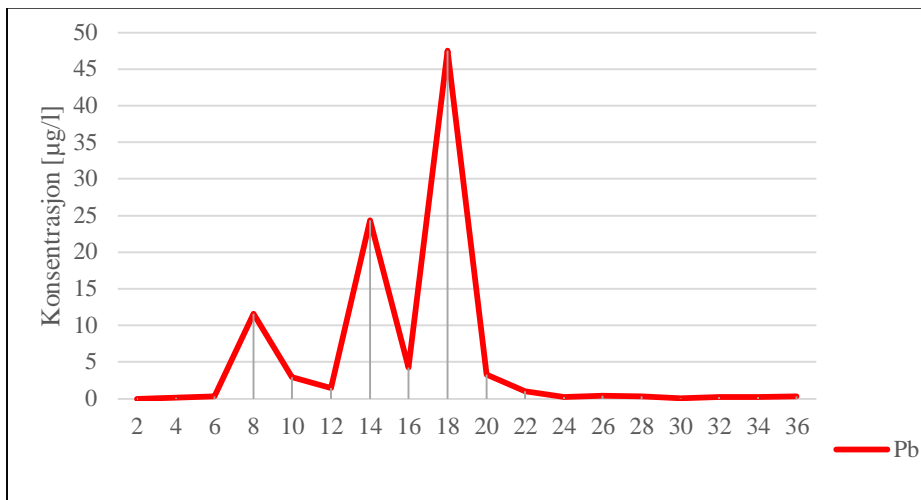
For å styrke vurderingsgrunnlaget om natrium og tilførsel av salter fra havvann kan ha bidratt til frigjørelse av bly, er konsentrasjonen av bly, natrium og klorid i vannprøvene fra pumpestasjonen og Frank Solli sammenlignet i Figur 5-12 og Figur 5-13.

### Pumpestasjonen



Figur 5-12 I øverste plott illustreres variasjon av bly i vannprøvene fra pumpestasjonen, mens i nederste plott vises variasjon av natrium og klorid.

**Frank Solli**



Figur 5-13 I øverste plott illustreres variasjon av bly i vannprøvene fra Frank Solli, mens i nederste plott vises variasjon av natrium og klorid.



### 5.2.3 Fysikalske analyser

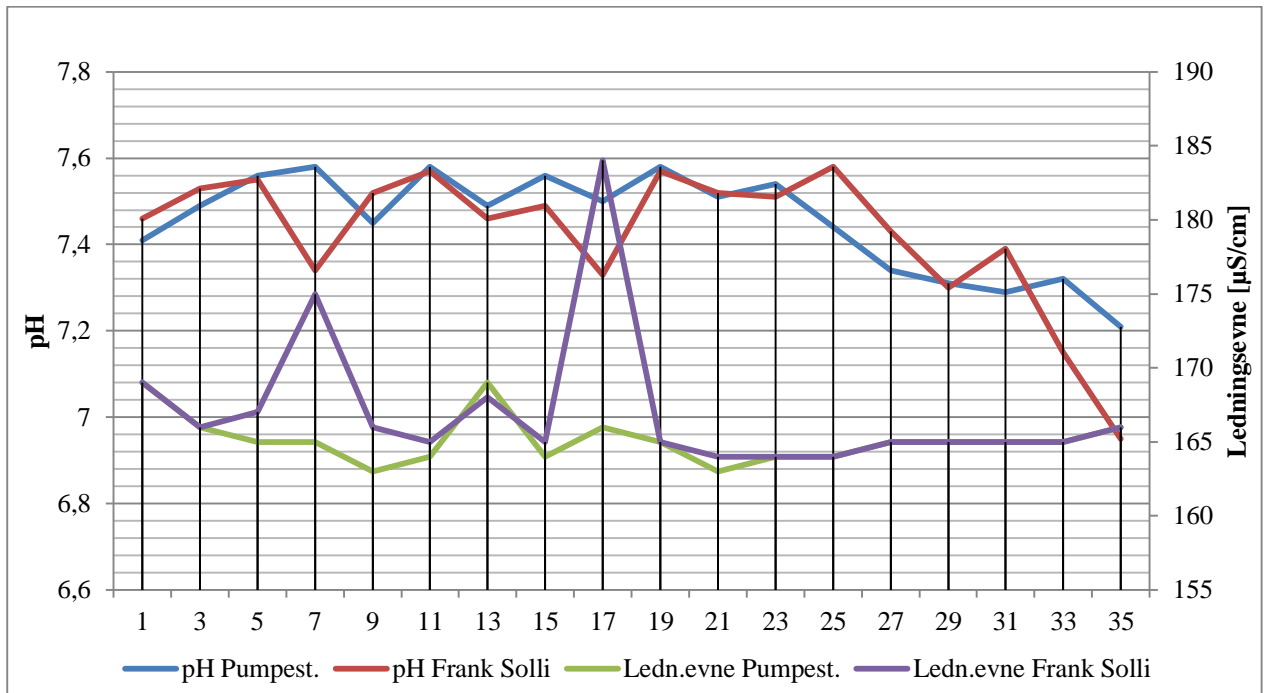
#### *Målinger på laboratoriet*

I Tabell 5-19 er resultatene for pH og ledningsevne i vannprøvene listet opp, og fremstilt grafisk i Figur 5-14. Temperaturen i prøvene var ca. 20 °C.

*Tabell 5-19 Resultat fra målinger av pH og ledningsevne i vannprøver fra pumpestasjon og Frank Solli. Maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median er også gitt.*

Dato	Pumpestasjon			Frank Solli		
	Løpe nr.	pH	Led.evne [µS/cm]	Løpe nr.	pH	Led.evne [µS/cm]
7.7.	1	7,41	169	2	7,46	169
14.7.	3	7,49	166	4	7,53	166
21.7.	5	7,56	165	6	7,55	167
28.7.	7	7,58	165	8	7,34	175
4.8.	9	7,45	163	10	7,52	166
11.8.	11	7,58	164	12	7,57	165
18.8.	13	7,49	169	14	7,46	168
1.9.	15	7,56	164	16	7,49	165
15.9.	17	7,50	166	18	7,33	184
6.10	19	7,58	165	20	7,57	165
13.10	21	7,51	163	22	7,52	164
27.10	23	7,54	164	24	7,51	164
3.11	25	7,44	164	26	7,58	164
10.11	27	7,34	165	28	7,43	165
17.11	29	7,31	165	30	7,30	165
24.11	31	7,29	165	32	7,39	165
1.12	33	7,32	165	34	7,15	165
15.12	35	7,21	166	36	6,95	166
	<b>Maks</b>	7,58	169	<b>Maks</b>	7,58	184
	<b>Min</b>	7,21	163	<b>Min</b>	6,95	164
	<b>Gjsnitt</b>	7,45	165	<b>Gjsnitt</b>	7,00	167
	<b>Median</b>	7,46	165	<b>Median</b>	7,48	165

I Figur 5-14 representerer X-aksen hvilken dag prøvene er hentet ut, og løpenummeret til pumpestasjonen er brukt som identifikasjon på X-aksen. I Tabell 5-19 kan man se hvilken prøve fra Frank Solli som er hentet ut samme dag som fra pumpestasjonen.



Figur 5-14 Grafisk fremstilling av pH og ledningsevne i vannprøvene hentet ut fra pumpestasjon og Frank Solli fra juli til desember 2014.

Tabell 5-20 viser resultatene fra målingene gjort på lab på vannprøvene tatt ut i felt. Alle overflatelokalitetene har forholdsvis lav pH, men prøven fra lokalitet D peker seg ut med svært lav pH.

Tabell 5-20 Resultatene fra målinger av pH og ledningsevne i vannprøver fra de 6 lokalitetene i felt.

Lokalitet	Løpe nr.	pH	Ledn. evne [µS/cm]
A	37	5,86	80
B	38	5,43	83
C	39	5,84	109
D	40	4,35	108
E	41	5,7	98
F	42	7,77	282

### Målinger i felt

I Tabell 5-21 er det gitt en oversikt over de 6 lokalitetene og verdiene som ble målt av pH og ledningsevne i felt. Alkalitet ble kun målt på to lokaliteter, og temperaturen var rundt 6 °C. Tabellen viser at pH er lav på både lokalitet D og de andre overflatelokalitetene.

Tabell 5-21 De 6 lokalitetene med tilhørende verdier av pH, ledningsevne og alkalitet målt i felt.

Lokalitet	pH	Ledningsevne [ $\mu$ S/cm]	Alkalitet [mmol/l]
A	5,6	78	<0,2*
B	5,6	82,5	
C	5,9	108,7	
D	4,4	108,3	
E	5,9	98,1	
F	8,4	285	1,15

\*Alkalitet fra lokalitet A har tilstandsklasse II eller dårligere.

### 5.3 Andre analyser i forbindelse med oppgaven

#### 5.3.1 Blyisotopanalyser

##### *Jordprøvene*

Det ble gjort blyisotopanalyser på samtlige jordprøver med ICP-MS på NTNU. Tabell 5-22 oppsummerer resultatet for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , mens original analyseresultat er gitt i Vedlegg 5.5.

*Tabell 5-22 Minimum-, maksimal- gjennomsnittsverdi og median for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  registrert i 35 humusprøver og 41 mineraljordprøver.*

Prøvetype	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$			
	Min	Maks	Gj. Snitt	Median
Humus	1,121	1,2111	1,168	1,168
Mineraljord	1,128	1,324	1,221	1,214

##### *Vannprøvene*

Det ble gjort en blyisotopanalyse på de 42 vannprøvene med ICP-MS på NTNU. I 5 av de 42 prøvene lykkes det ikke å gjøre en blyisotopanalyse. Tabell 5-23 oppsummerer resultatene, mens originale resultater er gitt i Vedlegg 5.3.

*Tabell 5-23 Minimum-, maksimal- gjennomsnittsverdi og median for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  registrert i 37 av de 42 vannprøvene.*

Lokalitet	Antall prøver		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$			
	Totalt	Med Pb-isotoper	Min	Maks	Gj. snitt	Median
Pumpestasjon	18	16	1,094	1,427	1,189	1,174
Frank Solli	18	18	1,035	1,237	1,151	1,154
Felt-overflate	5	3 (A, D, E)	1,030	1,130	1,087	1,103

##### *Fragmenter/prosjektiler, NTNU*

Figur 5-15 viser bilde av den deformerte kula det er gjort en element- og blyisotopanalyse på. Resultatene viste at flere av elementene lå under deteksjonsgrensen, men det var også mange elementer det ble registrert sporstoff av i kula. Det var hovedsakelig 5 grunnstoff det ble funnet mest av: bly, kobber, sink, antimon og svovel. Se Tabell 9-1 og Tabell 9-2 i Vedlegg 2 for originale analyseresultat.

Isotopanalysen gav at forholdet mellom  $^{206}\text{Pb}$  og  $^{207}\text{Pb}$  ble funnet å være **1,2198**.



*Figur 5-15 Deformert kule funnet under sikting av humusprøve nr. 7.*

### ***Fragmenter/prosjektiler, Prebio***

Alle fragmentene/prosjektilene er fra Sumstad skytebane og er analysert på Prebio.

Resultatene er oppsummert i Tabell 5-24, mens de originale analyseresultatene er gitt i Figur 9-3, Figur 9-4 og Figur 9-5 i Vedlegg 3.

*Tabell 5-24 Forholdet mellom  $^{206}\text{Pb}$  og  $^{207}\text{Pb}$  i analysene som ble gjennomført på 6 fragmenter av Prebio.*

<b>Prøve nr.</b>	<b>206/207</b>	<b>Referanse Prebio</b>
1	1,14	2014-5205-4
2	1,15	2014-5966-1
3	1,16	2014-5966-2
4	1,15	2014-5966-3
5	1,16	2014-5966-4
6	1,19	2014-5966-5

### 5.3.2 Håndholdt XRF på prøveflaske og leirdue

Håndholdt XRF ble brukt på en hel leirdue og en prøveflaske benyttet til prøvetaking av vann av Roan kommune, se Figur 5-16. Leirduen ble brakt med fra Sumstad skytebane.



*Figur 5-16 Leirdue fra Sumstad skytebane og prøveflaske fra Prebio.*

Ut fra utseende ser prøveflasken ut til å være av lignende type som benyttes på NGU. Flaskene på NGU har blitt testet tidligere og er rene (Ottesen, R. T., 2015. Personlig medl.).

I Tabell 5-25 vises utvalgte resultater fra analysen med håndholdt XRF, mens resten av resultatene er gitt i Vedlegg 5.6. Håndholdt XRF ble også benyttet på utvalgte jordprøver tidligere i kapittel 5.2, der det også ble analysert på leirduefragmenter. Utvalgte resultater for disse leirduene er også gitt i Tabell 5-25, mens resten av resultatene er gitt i Vedlegg 5.2.

Tabell 5-25 Konsentrasjon av bly, kobber, sink og antimon i en prøveflaske, på en leirdue og på leirduefragmenter målt med håndholdt XRF.

	<b>Pb</b> [mg/kg]	<b>Cu</b> [mg/kg]	<b>Zn</b> [mg/kg]	<b>Sb</b> [mg/kg]	<b>Kommentar</b>
Plastflaske 1	0	0	0	0	
Plastflaske 2	0	0	0	0	
Leirdue 1	10,47	0	36,77	0	På farge
Leirdue 2	7,28	0	19,07	0	På farge
Leirdue 3	9,79	0	14,54	0	Inni
Leirduedel 4	14,47	18,6	0	7,54	Inni
Leirduedel 5	9,51	24,47	0	0	Inni

Som det kommer frem fra tabellen gir antimon utslag på leirduedel 4. Feilen til den målingen er på over 50 % av konsentrasjonen på 7,54 mg/kg, noe som ikke gjør det til en troverdig måling, se Vedlegg 5.2.

## 5.4 Tidligere analyseresultat av vannprøver

### 5.4.1 Vannprøver analysert av NGU (tidligere)

I juli 2014 ble 14 prøver analysert med ICP-AES på NGU. I Tabell 5-26 under vises resultat fra utvalgte grunnstoff. Antimon ble ikke påvist, mens aluminium kun ble registrert hos Frank Solli den 16. juni, med en konsentrasjon på 85,0 µg/l. For en fullstendig oversikt over resultatene, se Vedlegg 5.7.

Tabell 5-26 Resultater fra ICP-AES på vannprøver hentet ut i juni-juli 2014. Kalsium er oppgitt i mg/l, mens resten er oppgitt i µg/l.

STED	DATO 2014	Pb [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	Fe [µg/l]	Mn [µg/l]	Ca [mg/l]
Pumpestasjon	16.6.	< 5,0	10,6	13,1	92,6	21,6	18,7
	18.6.	< 5,0	< 5,0	16,4	68,9	21,4	18,9
	23.6.	< 5,0	< 5,0	8,3	99,8	24,7	18,8
	25.6.	< 5,0	< 5,0	8,1	104,0	24,1	19,0
	30.6.	< 5,0	< 5,0	7,0	133,0	23,7	18,9
	2.7.	< 5,0	< 5,0	5,2	129,0	22,7	18,9
Frank Solli	16.6.	10,9	119,0	302,0	1710,0	10,1	19,2
	18.6.	< 5,0	23,7	42,0	7,5	7,6	18,9
	23.6.	< 5,0	120,0	266,0	21,4	9,4	19,1
	25.6.	< 5,0	56,8	97,6	173,0	3,4	18,9
	30.6.	8,9	73,7	207,0	188,0	10,5	18,9
	2.7.	< 5,0	60,2	62,6	21,8	9,4	18,6

Det kommer frem i Tabell 5-26 at bly ble påvist hos Frank Solli, sammen med noen høye verdier av kobber og sink. I analysen ble det også analysert på flere elementer, og flere av disse ble bare påvist eller hadde høyest konsentrasjon da den høyeste verdien av bly ble registrert hos Frank Solli den 16.juni.

### 5.4.2 Vannprøver analysert av Prebio

#### *Bly- og kobberanalyser 16. juni – 15. desember 2014.*

Vannprøvene fra denne perioden er hovedsakelig hentet fra forbruker Frank Solli og pumpestasjonen, og er presentert i Tabell 5-27. Fra og med 7. juli er prøvene tatt ut på samme dag som prøvene som ble sendt til NGU og NTNU. Det foreligger flest resultater for bly, men også noen for kobber. Alle resultatene er hentet fra Prebio sine hjemmesider.



Tabell 5-27 Resultatene fra vannprøvene tatt hos Frank Solli og pumpestasjon analysert av Prebio, sammen med maksimal-, minimums-, gjennomsnittskonsentrasjon og median. Analysene for kobber er gjort i et begrenset tidsrom.

DATO (2014)	Bly [µg/l]	Bly [µg/l]	Kobber [µg/l]	Kobber [µg/l]
	Frank Solli	Pumpestasjon	Frank Solli	Pumpestasjon
2.6.	5,1	3,1		
16.6.	2,5	7,4		
23.6.	<b>13</b>	2,8	<b>920</b>	< 5,0
25.6.	< 1,0	< 1,0	44	< 5,0
30.6.	< 1,0	< 1,0	18	< 5,0
2.7.	< 1,0	< 1,0	26	< 5,0
7.7.	< 1,0	< 1,0	< 5,0	< 5,0
14.7.	3,1	1,5	50	< 5,0
21.7.*	5	< 3,0		
28.7.	4,4	1,8		
4.8.	2,6	1,1		
11.8.	<b>17</b>	1,2		
18.8.	2,1	1		
25.8.	9,6	< 1,0		
1.9.	< 1,0	< 1,0		
8.9.	1	1		
15.9.	<b>17</b>	< 1,0		
22.9.	< 1,0	< 1,0		
6.10.	1,7	< 1,0		
13.10.	< 1,0	< 1,0		
20.10.	<b>50</b>	1,8		
27.10.	< 1,0	< 1,0		
3.11.	0,358	< 1,0		
10.11.	0,63	< 1,0		
17.11.	< 1,0	< 1,0		
24.11.	< 1,0	< 1,0		
1.12.	< 1,0	< 1,0		
15.12.	< 1,0	< 1,0		
<b>Maks</b>	370,0	7,4	920,0	2,5
<b>Min</b>	0,36	0,24	2,5	2,5
<b>Gj. snitt</b>	17,1	1,2	151,9	2,5
<b>Median</b>	0,8	0,5	26,0	2,5

- Prøven er analysert i Molde pga. manglende del til instrument i Rissa. Derfor er deteksjonsgrensen høyere enn ellers.

Tabell 5-27 viser at vannprøvene tidvis overskrider grenseverdien for bly i drikkevann, men også én gang for kobber.

### Årlige utvidete analyser 2010-2014

Roan kommune er pålagt å gjennomføre en årlig utvidet analyse av vann fra forbruker. Det foreligger resultater for 5 år; 2010 t.o.m. 2014, og alle prøvene er tappet hos Per. I. Terning. Tabell 5-28 viser resultatene for anion, mens Tabell 5-29 gir resultatene for bly, kobber og antimon, samt pH og ledningsevne. Det ble også analysert for jern, mangan og aluminium, men disse elementene ble ikke detektert. Det ble ikke analysert for sink, men det ble analysert for kalsium i 2014 som ble målt til 17 mg/l.

Alle parameterne i Tabell 5-28 er langt under drikkevannsforskriftens grenseverdier.

*Tabell 5-28 Anion i årlige analyser gjennomført av Prebio. Det ble også analysert for nitritt ( $\text{NO}_2^-$ ), men det ble ikke påvist i noen av prøvene.*

DATO	F <sup>-</sup> [mg/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]
2010	0,31	15	<0,05	15
2011	0,06	12	0,16	6,7
2012	0,1	18	0,17	6,3
2013	<0,05	16	0,12	6,6
2014	<0,12	17	<0,07	6,1

Konsentrasjonen av bly og kobber overskrider tidvis grenseverdien for bly i drikkevann i de årlige utvidete analysene i Tabell 5-29.

*Tabell 5-29 Konsentrasjonen av bly, kobber og antimon i årlige analyser gjennomført av Prebio. pH, turbiditet og ledningsevne er tatt med får å vise variasjon av metallene med disse parameterne.*

DATO	Pb [µg/l]	Cu [µg/l]	Sb [µg/l]	pH	Led.evne [µS/cm]
2010	<1,0	<30,0	0,0221	7,1	164
2011	1,1	<b>100</b>	0,032	7	163
2012	<b>13</b>	<b>390</b>	0,032	7	170
2013	<b>11</b>	<b>540</b>	0,0439	7,1	176
2014	1,7	<b>230</b>	0,027	7,7	207,0

## 5.5 Kontroll av laboratoriene

Roan kommune har tatt ut vannprøver fra juni til desember som er analysert både på NGU, NTNU og Prebio. Som en kontroll av at det ikke er analysefeil hos Prebio som har forårsaket de høye blykonsentrasjonene registrert i enkelte vannprøver fra vannverket, kan resultatene fra kationanalysen sammenlignes med konsentrasjonene påvist på NGU og NTNU. For å kontrollere NGU og NTNU er resultatene fra disse også sammenlignet med hverandre. Av den grunn er resultatene fra ICP-AES på vannprøvene fra NGU presentert i Tabell 5-30 og Tabell 5-31.

For en egen kontroll av analyseresultatene fra ICP-AES av jordprøvene er duplikatprøvene sammenlignet med originalprøvene på tilhørende lokalitet. Målingene av pH i felt og på laboratoriet er sammenlignet for en kontroll av pH-verdiene, og for en generell kontroll av målingene gjort i felt. Det er ikke foretatt kontroll av ionebalanse siden det ikke foreligger resultater for bikarbonat,  $\text{HCO}_3^-$ .

### 5.5.1 Resultatene for vannprøvene på ICP-AES på NGU

Tabell 5-30 Konsentrasjon av bly, kobber, sink, jern, mangan, aluminium og kalsium i vannprøvene fra pumpestasjon. Maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median.

Pumpestasjonen								
Løpe nr.	Dato	Pb [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	Fe [µg/l]	Mn [µg/l]	Al [µg/l]	Ca [µg/l]
1	7.7.	< 5,0	< 5,0	20,9	69,5	20,9	< 20,0	17700
3	14.7.	< 5,0	< 5,0	13,0	144,0	20,3	< 20,0	17100
5	21.7.	< 5,0	< 5,0	11,6	325,0	21,0	< 20,0	17200
7	28.7.	< 5,0	< 5,0	15,2	422,0	21,5	< 20,0	17100
9	4.8.	10,5	16,2	22,5	17200,0	146,0	561,0	17200
11	11.8.	< 5,0	< 5,0	11,1	405,0	13,4	< 20,0	16800
13	18.8.	30,5	539,0	1370,0	3,4	13,4	< 20,1	16900
15	1.9.	< 5,0	< 5,0	7,6	149,0	23,4	< 20,2	16700
17	15.9.	< 5,0	< 5,0	10,9	6200,0	27,6	225,0	17600
19	6.10	< 5,0	< 5,0	7,5	248,0	22,0	< 20,0	16600
21	13.10	< 5,0	< 5,0	5,3	326,0	22,3	< 20,0	16200
23	27.10	< 5,0	22,9	50,4	13,0	7,2	< 20,0	16400
25	3.11	< 5,0	< 5,0	5,0	566,0	19,8	< 20,0	16600
27	10.11	5,0	< 5,0	6,4	3730,0	27,6	103,0	16900
29	17.11	< 5,0	< 5,0	4,6	711,0	22,5	25,0	16800
31	24.11	< 5,0	< 5,0	5,6	343,0	21,7	< 20,0	16700
33	1.12	< 5,0	< 5,0	5,0	689,0	15,3	22,0	17100
35	15.12	< 5,0	< 5,0	7,5	538,0	23,7	< 20,0	17500
<b>Maks</b>		30,5	539,0	1370,0	17200,0	146,0	561,0	17700
<b>Min</b>		< 5,0	< 5,0	4,6	3,4	7,2	10,0	16200
<b>Gj. snitt</b>		4,6	34,2	87,8	1782,3	27,2	59,2	17000
<b>Median</b>		2,5	2,5	9,3	374,0	21,6	10,0	16900

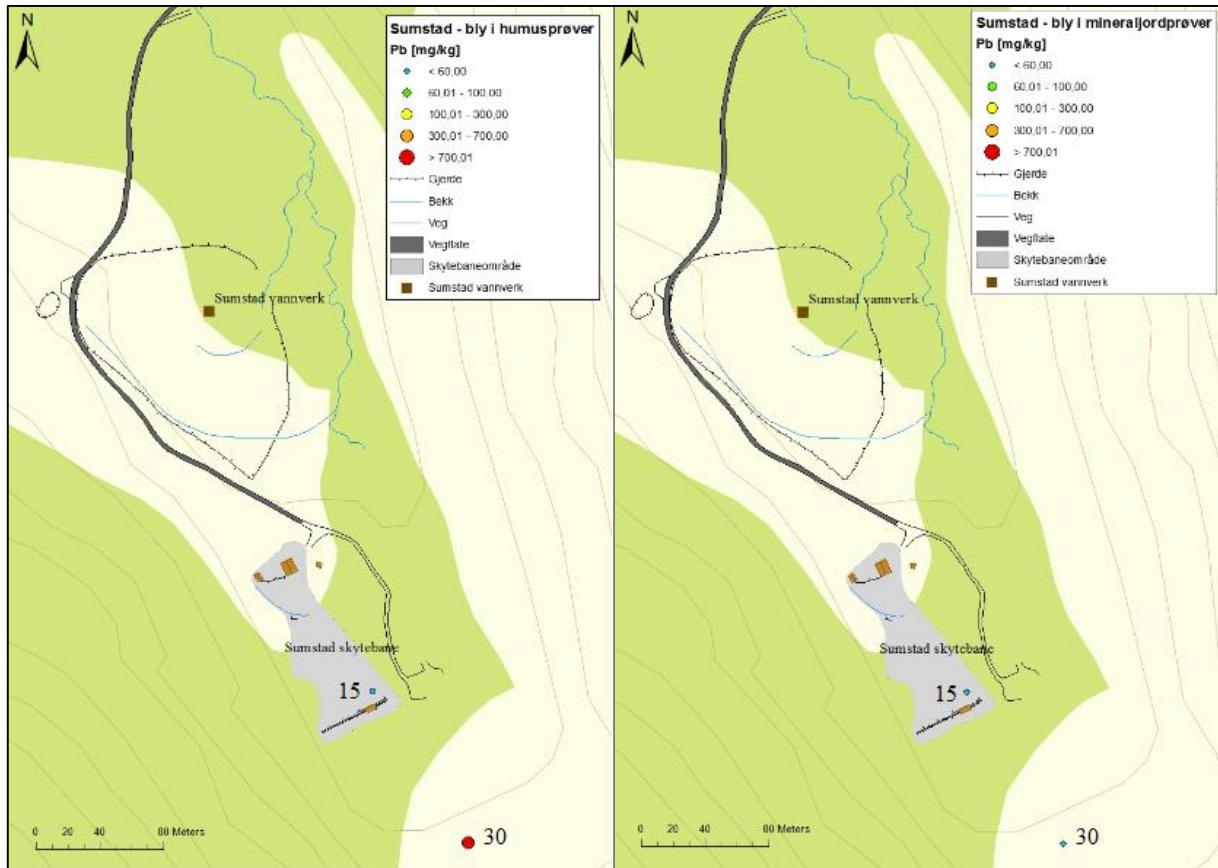
Tabell 5-31 Konsentrasjon av bly, kobber, sink, jern, mangan og kalsium i vannprøvene fra Frank Solli analysert med ICP-AES. Maksimal-, minimums-, gjennomsnittsverdi og median er også vist.

Frank Solli							
Løpe nr.	Dato	Pb [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	Fe [µg/l]	Mn [µg/l]	Ca [µg/l]
2	7.7.	< 5,0	5,1	119	< 2,0	1,8	17400
4	14.7.	< 5,0	11,8	117	2,7	5,5	16800
6	21.7.	< 5,0	20,5	310	2,9	3,1	16700
8	28.7.	<b>13,2</b>	<b>294,0</b>	2380	< 2,0	6,5	17000
10	4.8.	< 5,0	20,9	224	167,0	2,9	16800
12	11.8.	< 5,0	25,1	209	11,7	1,8	16800
14	18.8.	<b>28,7</b>	<b>471</b>	1290	3,3	13,5	17100
16	1.9.	6,3	<b>353</b>	336	5,3	14,8	16800
18	15.9.	<b>50,7</b>	<b>868</b>	3520	11,8	5,9	17400
20	6.10	6,2	<b>287</b>	435	9,2	12,2	16900
22	13.10	< 5,0	30,9	80,7	12,7	3,7	16600
24	27.10	< 5,0	20,6	49,7	12,0	7,5	16600
26	3.11	< 5,0	26,1	31,3	24,4	12,5	16700
28	10.11	< 5,0	10,4	17,9	61,9	9,4	16800
30	17.11	< 5,0	14,2	16,4	16,3	9,4	16600
32	24.11	< 5,0	14,4	14,6	23,8	12,5	16900
34	1.12	< 5,0	18,8	33,8	13,7	12,1	17200
36	15.12	< 5,0	26,2	25	19,8	12,5	17400
<b>Maks</b>		50,7	868,0	3520,0	167,0	14,8	17400
<b>Min</b>		2,5	5,1	14,6	1,0	1,8	16600
<b>Gj. Snitt</b>		7,6	125,2	511,6	22,3	8,2	16900
<b>Median</b>		2,5	23	118	11,9	8,45	16800

Originale og fullstendige analyseresultater av ICP-AES på vannprøvene er gitt i Vedlegg 5.8.

### 5.5.2 Duplikatprøver

Det ble tatt to duplikatprøver av jordprøvene under feltarbeidet. Det ble tatt duplikatprøver av både humus og mineraljord på lokalitet 15 og 30.



Figur 5-17 Lokalitet og tilstandsklasse til duplikatprøvene. Humus til venstre og mineraljord til høyre.

Figur 5-17 viser konsentrasjon av bly i duplikatprøvene til humus og mineraljord. Ved å sammenligne med resultatene for de originale prøvene på de to samme lokalitetene, kommer det frem at én duplikatprøve av humus fra lokalitet 15 avviker betydelig fra den originale prøven (Tabell 5-32).

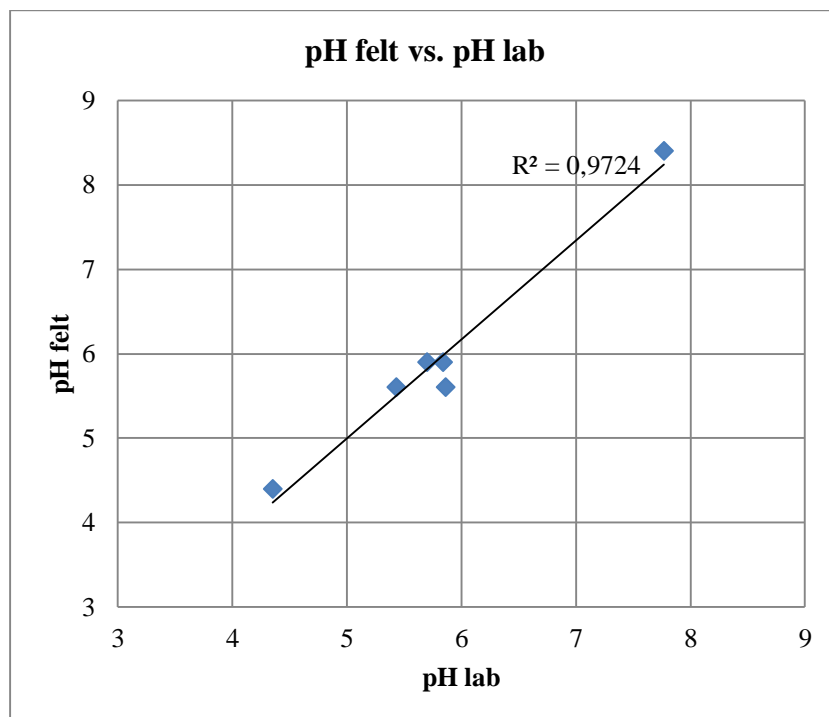
Tabell 5-32 Konsentrasjon av bly, kobber og sink i duplikatprøvene til jordprøvene på lokalitet 15 og 30, fra ICP-AES. D står for duplikat.

	Prøve nr.	Pb [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]
Humus	15	2240	45,1	30,8
	15 - D	6,1	11,0	10,8
	30	22000	2840	158
	30 - D	28300	2150	251
Mineraljord	15	<2	6,1	9,2
	15 - D	<2	5,4	12,7
	30	9,9	4,6	19,0
	30 - D	3,5	2,8	15,7

Ingen andre elementer som det ble analysert for på ICP-AES viser lignende forskjell mellom original- og duplikatprøve som blykonsentrasjonen gjør på lokalitet 15, se Vedlegg 5.1.

### 5.5.3 Sammenligning av pH

Sammenligning av pH målt i felt (Tabell 5-21) og i laboratoriet (Tabell 5-20) i de 6 vannprøvene fra felt er vist i Figur 5-18.



Figur 5-18 Sammenligning av 6 pH-målinger i felt og på laboratoriet.





## 6 Diskusjon

### 6.1 Vurdering av kilder til bly i drikkevannet

I de følgende avsnittene er analyseresultatene utført i forbindelse med oppgaven, samt tidligere resultater fra NGU og Prebio, diskutert og vurdert med hensyn på hva resultatene indikerer av mulige kilder til bly og andre metaller. Til slutt er resultatene satt sammen og en helhetlig vurdering av mulige kilder er gitt.

#### 6.1.1 Analysene av jordprøver

##### *Konsentrasjonene av bly, kobber og sink i jordsmonnet på Sumstad*

I Figur 5-1 og Figur 5-4 er resultatene fra ICP-AES på bly fremstilt grafisk i kart for henholdsvis humus og mineraljord, og klassifisert etter fargekodene i «Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn». Analyseresultatene viser at mengdene av bly er klart størst i humus, og at det bare er én mineraljordprøve som ligger over tilstandsklasse I for forurenset grunn. For humusprøvene ligger derimot 6 lokaliteter i øverste tilstandsklasse for forurenset grunn, og inneholder bly i slike mengder at det kan anses som farlig avfall. Sammenlignet med bakgrunnsverdiene til de 6 prøvelokalitetene nær Sumstad i jordprøvene fra Nord-Trøndelag og Fosen (Tabell 3-6), er det også tydelig at blykonsentrasjonene stedvis er meget høye i jordsmonnet på Sumstad, og dermed må ha en antropogen opprinnelse. I Tabell 3-6 vises det at bakgrunnskonsentrasjonene for bly i humus ligger mellom 18 og 44 mg/kg. Flere av verdiene for bly påvist i humusprøvene fra Sumstad ligger i dette intervallet (Tabell 5-3), men også flere lokaliteter har blykonsentrasjoner i humus som ligger betydelig høyere. To av lokalitetene har til sammenligning konsentrasjoner høyere enn den maksimale konsentrasjonen i hele datasettet for bakgrunnsverdiene fra Nord-Trøndelag og Fosen (Tabell 3-7). I tillegg ligger 7 andre lokaliteter for humusprøvene (Tabell 5-3) høyt over median og gjennomsnitt for bakgrunnsverdiene (Tabell 3-7). Dette er tydelige anomalier som viser forekomst av punktvis blykonsentrasjoner på Sumstad langt over bakgrunnsverdiene. Det samme gjelder konsentrasjoner av kobber og sink i humus på tilsvarende lokaliteter som for bly.

For mineraljord ligger blykonsentrasjonen mellom 2 og 12 mg/kg på de 6 utvalgte lokalitetene i bakgrunnsverdiene fra Nord-Trøndelagprosjektet (Tabell 3-6). De fleste blykonsentrasjonene i mineraljord (Tabell 5-4) ligger i dette intervallet, bortsett fra lokalitet 7 og 31. Av disse er

lokalitet 7 i særklasse, med en konsentrasjon høyere enn den maksimale konsentrasjonen i hele datasettet for bakgrunnsverdiene fra Nord-Trøndelag og Fosen (Tabell 3-7). Lokalitet 7 har også høyest konsentrasjon for kobber og sink av alle mineraljordprøvene. Ellers er medianen til mineraljord på Sumstad lavere for bly, kobber og sink sammenlignet med medianen for datasettet til bakgrunnsverdiene fra Nord-Trøndelag og Fosen. Bly, kobber og sink i referanseprøvene for mineraljord og humus (Tabell 5-5) har konsentrasjoner under medianverdien for bakgrunnsverdiene fra Nord-Trøndelag og Fosen (Tabell 3-7), og viser dermed at tungmetallkonsentrasjonen av bly, kobber og sink i flere av originalprøvene er høyere enn de antatt upåvirkede områdene i dalen.

### ***Fordeling av bly, kobber og sink i jordsmonnet på Sumstad***

Resultatene fra jordprøvene viser at metallfordelingen i jordsmonnet på Sumstad har enkelte klare anomalier for noen elementer. På lokalitetene nord for klubbhuset (lokalitet 1-3 og 24-29) er Pb-konsentrasjonen i humus lavere enn medianen for bakgrunnsverdiene fra Nord-Trøndelag og Fosens prosjektet, mens de høyeste konsentrasjonene ble funnet på lokaliteter sterkt påvirket av aktiviteter på skytebanen (fangvoller og blinker) (Tabell 5-3 og Tabell 5-4). Dette gjelder lokalitet 7, 8, 15, 22, 30 og 31, som alle enten er i fangvoller eller nær blinker. Den samme trenden ble funnet ved en undersøkelse av små skytebaner i USA (Interstate Technology and Regulatory Council, 2003), der de høyeste konsentrasjonene ble funnet i selve fangvollene og i nærområdet rundt disse.

Foruten om beskyttede områder, viser det første profilet med overflatejordprøver (lokalitet 4-10) at hele denne rekken av lokaliteter har noe høyere konsentrasjoner av bly i humus enn medianen til humusprøvene (Tabell 5-3). De fleste skudd er rettet mot dette området, men det kan også vise at spredning av fragmenterte kuler, spres til områdene i umiddelbar nærhet. Dette kan forklare hvorfor humusprøve 30 og 31 og lokalitetene i nærheten, har de høyeste blyverdiene. Analyseresultatene av humusprøvene viser derfor at metaller fra ammunisjon i forbindelse med skytebanen er konsentrert i dette området, mens området med høyest blyhaglkonsentrasjon på østsiden av dalen (basert på funn av leirduefragmenter), har lavest blykonsentrasjon av alle humusprøvene. Det betyr at ammunisjon fra rifle er kilden til de høye metallkonsentrasjonene i jordsmonnet, trolig som følge av fragmentering og oppskrapning. Blyhagl fragmenteres derimot i liten grad, og ser ut til å påvirke jorda i mindre skala enn rifleammunisjon.

For å undersøke om leirduer kunne være kilden til bly i drikkevannet på Sumstad, ble leirduefragmenter samlet inn og analysert med håndholdt XRF (Tabell 5-25). Alle fragmentene inneholder bly, samt at det også er påvist kobber og sink i flere av fragmentene. Dette betyr at leirduene kan bidra med utlekking av metaller, selv om det ikke forklarer de høye konsentrasjonene i fangvollene til skytebanen, siden det ikke ble funnet leirduefragmenter der. De kan likevel bidra til de påviste metallkonsentrasjonene i humus på østre side av dalen. Tabell 5-25 viser at sinkinnholdet er høyest av de fire metallene, noe som kan være en bidragsyter til de høye sinkkonsentrasjonene i jordsmonnet.

### ***Samvariasjon mellom bly, kobber og sink***

For humusprøvene (Tabell 5-3) kommer det tydelig frem at det er en sammenheng mellom høye verdier av bly, kobber og sink. Selv om konsentrasjonen av bly i mineraljord er mye lavere enn i humus, viser Tabell 5-4 likevel tilsvarende sammenheng mellom høye verdier av bly, kobber og sink i mineraljord som i humus. Dette gjelder spesielt mineraljord på lokalitet 7 som har forhøyede verdier av bly, kobber og sink.

Sammenhengen i humusprøvene (Tabell 5-3) og i mineraljordprøvene (Tabell 5-4), illustreres i henholdsvis Figur 5-2 og Figur 5-5. Samvariasjonen mellom bly og kobber er påfallende, og selv om innholdet av sink er noe mer stabilt i humus, øker konsentrasjonen av sink også når konsentrasjonen av bly og kobber øker. Dette indikerer en eller flere metallkilder som inneholder alle disse tre elementene. Typisk inneholder ammunisjon i bruk på skytebaner alle tre metallene, i tillegg til antimon, som det ble forsøkt påvist med håndholdt XRF (Tabell 5-7). Det ble kun påvist antimon i to av prøvene; 7-MIN og 30-HU, der konsentrasjonen på 236,4 mg/kg i 30-HU var klart høyest. Sammenlignet med analysene av jordsmonnet på Roan (Tabell 3-6) og med hele Nord-Trøndelag og Fosen (Tabell 3-7) er 236,4 mg Sb/kg ekstremt høyt. Originalprøven med høyest konsentrasjon av både bly, kobber og sink var 30-HU, og det var dermed ikke overraskende at antimon ble påvist i akkurat denne jordprøven. Deteksjon av antimon i 7-MIN var imidlertid mer uventet, selv om konsentrasjonen var lav.

### ***Metallsignatur***

Resultatene fra XRF (Tabell 5-7) viser at det kan være antimon i prøvene. Det knytter skytebanen som kilde til forhøyede metallkonsentrasjoner i jorda på Sumstad. For nærmere bestemmelse av skytebanen som kilde, kan forholdene Cu/Pb og Cu/Zn studeres siden disse naturlige forholdene endres ved metalltilførsel fra ammunisjon. Forholdet Cu/Pb i rifleammunisjon (Tabell 2-2) er gitt av det prosentvise innholdet av bly og kobber i to ulike

kalibre brukt på sivile skytebaner (Tabell 2-1). Cu/Pb for bakgrunnsverdiene for mineraljord (Tabell 3-7) har et høyere forhold av Cu/Pb sammenlignet med Cu/Pb i ammunisjon.

Forholdet Cu/Pb i mineraljord (Tabell 5-4) er også høyere enn i ammunisjon, om enn ikke like høyt som i bakgrunnsverdiene (Tabell 3-7). Høyere forhold indikerer at mineraljorda har større påvirkning av naturlige kilder enn av antropogene, noe som stemmer med geokjemiske kilders dominans for tilførsel av kobber sammenlignet med bly.

Cu/Pb-forholdet i humusprøvene (Tabell 5-3) ligner derimot både Cu/Pb i ammunisjon (Tabell 2-2) og Cu/Pb i bakgrunnsverdiene for humus (Tabell 3-7). Det indikerer et høyere innhold av bly i humus enn i mineraljord. Høyere blyinnhold i humusprøvene enn i mineraljordprøvene kan komme av blys sterke bindingsegenskaper til jordsmonn med høyt organisk innhold, og trenger ikke nødvendigvis bety tilførsel av bly fra antropogene kilder. Likheten mellom Cu/Pb i humusprøvene, bakgrunnsverdiene og i ammunisjon gjør det vanskelig å dra en konklusjon fra disse resultatene.

Forholdet mellom kobber og sink i naturen er også en parameter som kan påvirkes av antropogen aktivitet. I ammunisjon i Tabell 2-2 er Cu/Zn på ca. 9, noe som er mye høyere enn forholdstallet for naturlige verdier (Tabell 3-7). Fra analysene av jordprøver på Sumstad (Tabell 5-3 og Tabell 5-4) er Cu/Zn-medianen for mineraljord ca. 0,3, mens forholdet for humus er ca. 0,45. Dette er lave verdier som peker i retning av at prøvene er upåvirket av metaller fra skytebanen. Ved å se nærmere på lokalitetene med forhøyede verdier av bly, kobber og sink i jordprøvene på Sumstad (lokalitet 7, 8, 15, 22, 30 og 31 for humusprøvene), er Cu/Zn derimot mye høyere. På lokalitet 30-HU blir forholdet så høyt som 18. Denne punktvis fordelingen av økt forhold mellom kobber og sink vitner om en metallforurensing konsentrert rundt fangvoller og blinker, sannsynligvis fra deponerte og fragmenterte kuler.

### ***Metallkonsentrasjon i jordprøvene fra Sumstad og fra Nord-Trøndelag og Fosen***

Et forsøk på å skille mellom naturlige konsentrasjoner av bly og kobber og antropogent tilført bly og kobber, var å studere konsentrasjonen av kobber plottet mot konsentrasjonen av bly i jordprøvene fra Sumstad. I samme diagram ble konsentrasjonen av kobber plottet mot konsentrasjonen av bly i jordprøvene fra Nord-Trøndelag og Fosen. Figur 5-3 viser resultatet for humusprøver fra de to datasettene, og det kommer frem at det ikke er en samvariasjon mellom konsentrasjonen av bly og kobber i prøver fra Nord-Trøndelag og Fosen. Mangel på samvariasjon kan komme av at atmosfæriske avsetninger er en viktig kilde for bly i humusprøver, mens geokjemiske kilder dominerer for kobber. Det er derimot en klar

sammenheng mellom kobber og bly i prøvene fra Sumstad, noe som indikerer at de har en felles kilde. Denne kilden er mest trolige utlekking av løste metaller fra prosjektiler som inneholder både bly og kobber, slik som ble funnet i bekker på militære skytebaner (Rognerud, 2005b). Denne sammenhengen mellom bly og kobber er derimot ikke like tydelig i mineraljordprøvene (Figur 5-6). Det kan komme av at metaller fra deponerte prosjektiler kun har blitt mobilisert ned til mineraljordlaget i begrensede mengder. Plottene av humus og mineraljord i Figur 5-3 og Figur 5-6 viser at konsentrasjonen av bly i humus er omtrent 100 ganger så stor som i mineraljord, mens konsentrasjonen av kobber omtrent er 10 ganger så stor. Det illustrerer at en mindre del av blyet har blitt mobilisert, og medfører at samvariasjonen mellom bly og kobber har blitt viskes ut i mineraljordprøvene.

### ***Metaller i profilet***

Som nevnt viser analyseresultatene fra jordprøvene at humus har større blykonsentrasjon enn mineraljordprøvene (Tabell 5-3 og Tabell 5-4). Den store forskjellen i blykonsentrasjon i humus og mineraljord, antyder anrikning av bly i topplaget og lav mobilisering. Det samme ble funnet i studien utført av Interstate Technology and Regulatory Council (2003), der konsentrasjonen av bly minket drastisk nedover i jordprofilet.

Resultatene fra de tre vertikalprofilene for mineraljord presentert i Tabell 5-6 og Figur 5-7, Figur 5-8 og Figur 5-9 tegner det samme bildet. Analyseresultatene gir at det er en varierende grad av mobilisering av bly og andre metaller i jordprofilet. I Figur 4-1 vises plasseringen til lokalitet 1, 2 og 3 på brønnområdet, der lokalitet 1 er nærmest skytebanen, og lokalitet 3 er nærmest brønnen. Bly ble ikke påvist på profil 1 (Figur 5-7), og på profil 2 (Figur 5-8) ble bly «bare» påvist innenfor de øverste 26 cm. På profil 3 (Figur 5-9) ble bly derimot registrert både i øverste og nederste del av profilet. Disse lave konsentrasjonene av bly kan indikerer en naturlig kilde, men bly i profilet kan også bety at en overflatekilde påvirker forholdene nedover i jorda. Kilden kan være både langtransportert bly avsatt med nedbør, eller oppløste fragmenter fra skytebanen som føres med vann fra fangvollene. På alle tre lokalitetene var derimot forekomsten av sink størst, og kobber ble ikke påvist på lokalitet 2. Fordi bly i større grad holdes tilbake på/rundt korroderte prosjektiler enn kobber og sink, kan det forklare hvorfor konsentrasjonen av bly er mindre enn sink. Det forklarer derimot ikke hvorfor forekomsten av kobber er lavere enn sink, siden løseligheten for kobber og sink er mer lik sammenlignet med bly. Med tanke på ammunisjon som kilde, vil det vært å forvente at konsentrasjonen av bly og kobber skulle være større enn sink. Kilden til bly i profilet på

lokalitet 1, 2 og 3 er av den grunn uklar. Muligheten er til stede for at bly kan tilføres fra forvitring av blyholdige mineraler.

### ***Mulige usikkerheter og feilkilder knyttet til jordprøvene***

Under innhenting og prøvepreparering av jordprøvene kan muligheten ha vært til stede for krysskontaminering (f.eks. at utstyret ikke ble vasket godt nok), selv om denne risikoen ble minimert. Mønsteret for prøvetaking var basert på ønsket om å bestemme/utelukke Sumstad skytebane som blykilde, og prøvetakingen ble av den grunn konsentrert rundt skytebanen. Det kan likevel ikke utelukkes at jorda kan være påvirket andre steder, for eksempel fra nedgravde miljøsyndere fra krigens dager. Det antatte nedslagsområdet for hagl på østsiden viser konsentrasjoner i henhold til bakgrunnsverdiene i jord (Tabell 3-7), og det er av den grunn trolig ikke deponerte blyhagl eller leirduer som er kilden til bly i drikkevannet på Sumstad. Jordprøver utenom fangvoller og blinker viser konsentrasjoner i henhold til referanseprøvene og bakgrunnsverdiene. I tillegg viser jordprøvene en tydelig sammenheng mellom bly, kobber og sink, noe som minimerer effekten av blyhagl siden det består nesten utelukkende av bly.

For bly ser målingene med XRF ut til å gi resultater tilsvarende resultatene fra ICP-AES. Dette gjelder alle prøvene bortsett fra 15-HU, der resultatene fra XRF er veldig lave, og det ble ikke registrert kobber. Siden ICP-AES er et antatt bedre analyseinstrument med bedre sikkerhet enn håndholdt XRF, regnes resultatene fra XRF som mindre pålitelige. Målingene med XRF kan likevel gi en pekepinn på forholdene.

Det ble valgt å sammenligne innholdet av bly, kobber og sink i jordprøvene fra Sumstad med naturlige bakgrunnsverdier, og innholdet i prosjektiler fra to vanlige kalibertyper. Den prosentvise sammensetningen av de fire metallene i kuler i bruk på skytebaner varierer fra kaliber og produsent, og sammensetningen i Tabell 2-1 er av den grunn ikke representativ for all typer ammunisjon i bruk på Sumstad skytebane. Det var i tillegg flere lokaliteter der bly, kobber og sink ikke ble påvist med ICP-AES, og i disse tilfellene ble konsentrasjonen satt til halve deteksjonsgrensen. Det medfører at Cu/Pb og Cu/Zn baseres på halve deteksjonsgrensen, noe som gir et feil bilde sammenlignet med forholdene basert på målte verdier.

## 6.1.2 Vannprøver

### *Samvariasjon mellom bly, kobber og sink*

I Tabell 5-9 er resultatene for bly, kobber og sink i vannprøver fra pumpestasjonen oppsummert. Spesielt prøve nr. 9, 13, 17 og 27 peker seg ut, noe som er interessant siden det ble observert en rødlig utfelling i 3 av disse prøvene (nr. 9, 17 og 27). Sammenlignes disse analyseresultatene med bakgrunnsverdiene hentet fra tre innsjøer i Sverige (Tabell 3-8), kommer det frem at nesten samtlige vannprøver har forhøyede konsentrasjoner av bly, kobber og sink. Tidvis er metallkonsentrasjonen høy. Som følge av klassifiseringen av vannprøvene i pumpestasjonen og fra felt etter «Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann» av Andersen et al. (1997), kommer det frem at vannprøvene basert på bly, kobber og sink, delvis havner i samme tilstandsklasse. Spesielt prøve nr. 13 er klassifisert som «Meget sterkt forurenset» for alle tre tungmetallene. Ellers varierer det hvilken tilstandsklasse vannprøvene havner i som følge av de tre tungmetallene, men spesielt kobber gir at vannprøvene er over tilstandsklasse I i nesten samtlige prøver. Prøvene i Tabell 5-9 er hentet fra pumpestasjonen, noe som betyr at det er noe i området til Sumstad, før vannet når forbruker, som påvirker og nedsetter kvaliteten på vannet. I Figur 5-10 illustreres variasjonen i analyseresultatene, og det er en tydelig samvariasjon mellom bly, kobber og sink.

I Tabell 5-11 er resultatene for bly, kobber og sink i vannprøvene fra Frank Solli gitt og målt opp mot grenseverdiene i Drikkevannsforskriften. Det kommer frem at konsentrasjonen av både bly og kobber overstiger grenseverdien i flere prøver, og kan utgjøre en helsemessig trussel for brukere av vannet. Selv om sink ikke har en grenseverdi i drikkevann, indikerer konsentrasjoner over 1000 µg/l høy korrosjon fra ledningsnettet. Det er spesielt prøve nr. 8, 14 og 18 som har særs høye verdier for alle tre metallene, og det er bare i disse tre prøvene konsentrasjonen overgår 1000 µg sink/l. Samvariasjon mellom tungmetallene vises tydelig i Figur 5-11.

Samvariasjonen mellom metallene både fra pumpestasjonen og fra Frank Solli, peker i retning av en kilde som inneholder bly, kobber og sink. De høye konsentrasjonene gjør også at avrenning fra skytebanen favoriseres som kilde. Både i pumpestasjonen og hos Frank Solli er konsentrasjonen av bly lavest sammenlignet med konsentrasjonen til kobber og sink, men det er som forventet ut fra blys høye bindingskapasitet i jordsmonnet. Sink har derimot høyere konsentrasjon enn kobber, noe som er mer uventet siden innholdet av kobber i kuler er større.

Det høye sink-innholdet indikerer flere sinkkilder foruten skytebanen, og en mulighet er at grunnen på Sumstad er rik på sinkholdige mineraler.

### ***Sammenligning av metallkonsentrasjonen i vannprøvene tatt ut hos Frank Solli og ved pumpestasjonen***

Ved å sammenligne analyseresultatene fra disse prøvene (Tabell 5-9 og Tabell 5-11), er det tydelig at de høyeste konsentrasjonene forekommer i kranvann hos Frank Solli. Det samme bildet tegnes av vannprøvene tatt ut i tidsrommet 16. juni til 2. juli analysert av NGU (Tabell 5-26), som viser at det ikke påvises bly og at kobber kun påvises én gang i vannprøvene fra pumpestasjonen. Både bly og kobber påvises derimot flere ganger hos Frank Solli, og tidvis i konsentrasjoner over grenseverdien i drikkevann. Sink påvises i alle prøvene på begge lokalitetene, men konsentrasjonen er gjennomgående høyere hos Frank Solli. Sammenligning av analyseresultatene av vannprøvene fra de to uttaksstedene (Tabell 5-9 og Tabell 5-11), gir også at konsentrasjonen av kobber og sink har økt mer enn hva konsentrasjonen av bly har. Det samme gir analyseresultatene av vannprøvene tatt ut i tidsrommet 16. juni til 2. juli analysert av NGU (Tabell 5-26). Resultatene indikerer dermed korrosjon av ledningsnett og størst utlekking av kobber og sink.

På vei fra brønn til forbruker er vannet kun i kontakt med inntaksordning, rørsystemet i vannforsyningsnett og husinstallasjoner hos forbruker. Høyere konsentrasjon av tungmetallet i kranvann enn i råvann indikerer derfor påvirkning av korrosjon enten fra inntaksordning eller rør mellom brønn og kran. Det foreligger ingen dokumentasjon på hva inntaksordningen består av, men i og med at brønnen ble bygget i 1985, antas det ikke bruk av blyholdig materiale. Inntaksordningen kan likevel avgi kobber og sink. Rørmaterialet i vannforsyningsnett til Sumstad er av plast, og det er funnet at plast potensielt kan lekke ut bly. Mengdene bly i vannet på Sumstad er derimot store, og utlekking fra plastrør er lite trolig kilden. Bly, kobber og sink kan lekke fra rørsystemet innomhus gjennom armatur, messing og loddemetaller. Rørsystemet i huset til Frank Solli er fra 70-tallet, og muligheten er tilstede for at det kan inneholde blyholdige komponenter. Basert på resultatene og en vurdering av komponentene mellom brønn og kran, er det høy sannsynlighet at utlekkingen av metaller stammer fra armatur, messing eller loddemetaller i rørsystemet til Frank Solli. Kilden kan også være utlekking fra komponenter på ledningsnett som ikke er vurdert, f.eks. høydebassenget, eller materiale i inntaksordningen, men det anses som lite sannsynlig sammenlignet med utlekking fra husinstallasjoner.



### ***Vannprøver i felt***

Analysene med ICP-MS på vannprøvene fra felt (Tabell 5-13), viser at tilstanden i vannet er bra i forhold til innhold av tungmetaller. Alle lokalitetene er i tilstandsklasse I, bortsett fra lokalitet C som pga. kobber er i klasse II. Ved å studere analyseresultatene, kommer det frem at lokalitet C, D og E har påvist bly, samtidig som de har høyere konsentrasjoner av kobber og sink enn lokalitet A, B og F. Dette kan forklares ved å studere kartet i Figur 4-3 og tolkningen av løsmassene og strømningsretningen i dalen. Tolkningen gir at brønnen står i enden av et gjenfylt basseng. Både plasseringen til bassenget og retningen på lagene tilsier at akviferen til brønnen får tilført overflate- og grunnvann gjennom tilstrømmende vann fra moreneryggen i sør og fra begge sider av dalen. Det medfører at deler av vanntilførselen til brønnen strømmer gjennom området med høye metallkonsentrasjoner rundt fangvollene og blinkene. Dersom metallavrenning derfra når grunnvannet, vil grunnvannet føre forurensningen nordover gjennom brønnområdet. Av den grunn er det å forvente at lokalitet C og D har høyest metallkonsentrasjon, siden disse ligger nærmest skytebanen og brønnen. Lokalitet E ligger derimot nedstrøms C og D, og resultatene i Tabell 5-13 viser at vannet har blitt fortynnet sammenlignet med C og D. Prøve D har høyest innhold av både bly og sink på henholdsvis 0,203 µg/l og 2,19 µg/l, mens prøve C har høyest kobberinnhold. Sammenlignet med bakgrunnsverdiene (Tabell 3-8) er disse konsentrasjonene for bly og kobber over bakgrunnskonsentrasjonene, mens det ikke er entydig for sink. Prøve A og B er derimot hentet ut på oversiden av moreneryggen, og er lik bakgrunnsverdiene.

Dette bildet viser at de høyeste konsentrasjonene av bly, kobber og sink i overflatevann forekommer på området til skytebanen og til vannverket. I vannlokalitetene A og B oppstrøms er konsentrasjonene nær bakgrunnsverdiene, mens på lokalitet E nedstrøms er vannet antageligvis fortynnet eller metallene har blitt felt ut. Selv om ingen sinkkonsentrasjoner overskrider den høyeste bakgrunnsverdien, viser likevel trenden på Sumstad at sinkkonsentrasjonen er forhøyet på de samme stedene som bly og kobber.

### ***Metallsignatur***

For å avdekke en eventuell «metallsignatur», er Cu/Pb og Cu/Zn studert nærmere. Tabell 5-10 gir Cu/Pb og Cu/Zn for pumpestasjonen, og det kommer frem at medianverdien til Cu/Pb på ca. 2,2, er lavere enn bakgrunnsverdiene for de tre innsjøene i Sverige (Tabell 3-8). Det betyr at blyinnholdet er høyere enn forventet. Det motsatte gjelder hos Frank Solli (Tabell 5-12), der medianverdien for Cu/Pb er på nesten 66. Dette er et betydelig høyere forhold, og viser at

utlekking av kobber er stor mellom brønninntaket og kran. De høyeste blykonsentrasjonene er også funnet i kran, og betyr at også bly tilføres vannet i løpet av transporten fra brønn til kran. For Cu/Zn er resultatet ikke like entydig, men Cu/Zn øker likevel mellom pumpestasjon og Frank Solli. I forhold til bakgrunnsverdiene (Tabell 3-8) er Cu/Zn innenfor den naturlige verdien for begge lokalitetene, men økning hos Frank Solli indikerer påvirkning fra rørsystemet.

For vannprøvene i felt varierer Cu/Pb betydelig (Tabell 5-14). Lokalitet A og B oppstrøms har Cu/Pb på ca. 200, sannsynligvis som følge av det høye bidraget av kobber fra geokjemiske kilder. Det samme gjelder trolig for lokalitet F. På C og D er Cu/Pb derimot mye lavere, henholdsvis ca. 4,6 og 2,9. Her er blyinnholdet markant høyere enn ved lokalitet A og B (Tabell 5-13). På E har Cu/Pb steget igjen, muligens som følge av tilførsel av kobber fra geokjemiske kilder. Studie av Cu/Zn gir at innholdet av sink er større enn kobber på alle lokalitetene. Det indikerer flere kilder for sink foruten prosjektiler, ettersom innholdet av kobber er større enn sink i ammunisjon (Tabell 2-1). Sammenlignet med bakgrunnsverdiene Cu/Zn for vannforekomster (Tabell 3-8) ser området ut til å være tilnærmet upåvirket av skytebanen, men metallsignaturen kan ha blitt visket ut som følge av sinkinnhold i løsmasser.

#### ***Mulige usikkerheter og feilkilder knyttet til vannprøvene***

Vannprøvene er sammenlignet med bakgrunnsverdier fra tre innsjøer i Sverige som er antatt å være minimalt påvirket av langtransportert forurensning (Steinnes og Salbu, 1995). Disse innsjøene er lokalisert 250 km nordøst for Roan og pga. ulik beliggenhet i forhold til kyststrøk og luftstrømmer, kan det forekomme endringer i det naturlige metallinnholdet i vannforekomster mellom de to stedene. Ved å sammenligne bakgrunnsverdiene fra innsjøene i Sverige (Tabell 3-8) med blykonsentrasjonene funnet i overflatevann i Norge som ligger mellom 0,07 og 0,32 µg Pb/l (foruten om sørlige strøk som har høyere konsentrasjoner) (Berg et al., 2003), ligger konsentrasjonene i Norge noe høyere enn i innsjøene fra Sverige. Resultatene fra innsjøene i Sverige er likevel benyttet som bakgrunnsverdier for vannprøvene på Roan siden disse resultatene innehar verdier for både bly, kobber og sink, og er lokalisert nærmere Roan enn flere av lokaliteten benyttet i Berg et al. (2003).

Muligheten er alltid til stede for kontaminering ved prøvetaking eller under preparering og behandling av vannprøvene i laboratoriet.

### 6.1.3 Blyisotopmålinger

Resultatene for blyisotopanalysen på jordprøvene er gitt i Tabell 5-22. Blyisotopanalysen på ett kulefragment på NTNU gav  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,2198$ , noe som er høyere enn det som ble påvist i kulerestene analysert av Prebio (Tabell 5-24), der verdien ligger mellom 1,14 og 1,19.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  i humusprøvene ligger innenfor dette intervallet med en medianverdi på 1,168, noe som bygger under påstanden om at aktiviteten på skytebanen er kilden til blyforekomstene i humus på Sumstad. Bakgrunnsverdiene for humusprøvene ligger derimot også i dette intervallet, både for de 6 lokalitetene i nærområdet til Sumstad (Tabell 3-4), og i hele datasettet fra Nord-Trøndelag og Fosen (Tabell 3-5). Basert på  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  i humusprøver kan det derfor ikke bestemmes om blyet kommer fra ammunisjon. Medianverdien for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  på 1,214 i mineraljordprøvene (Tabell 5-22) er høyere enn i humusprøvene, og ligger ikke langt fra  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  for kulefragmentet analysert på NTNU. Medianverdiene for bakgrunnsverdiene (Tabell 3-4 og Tabell 3-5) er også høyere med  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  på ca. 1,260. Kulerestene analysert av Prebio (Tabell 5-24) har lavere verdier enn mineraljordprøvene, noe som gir at mineraljordprøvene har  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  midt mellom  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  til kulerester og bakgrunnsverdier. Ut fra dette er det ikke mulig å konkludere med om mineraljorden på Sumstad er påvirket av bly fra kulerester.

Resultatene for blyisotopanalyse på vannprøvene er gitt i Tabell 5-23. Tallene viser at  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  generelt er høyere i pumpestasjonen enn hos Frank Solli. Det indikerer at vannprøvene fra Frank Solli påvirkes av en annen blykilde enn vannprøvene i pumpestasjonen. Den kilden er mest sannsynlig rørsystemet, selv om det ikke er foretatt en blyisotopanalyse på komponenter i ledningsnettet. Medianverdien for pumpestasjon og Frank Solli ligger også i intervallet for isotopmålingene for kulefragmentene fra Prebio. Tabell 5-23 viser at  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  for feltprøvene er lave sammenlignet med både de andre vannprøvene og kulefragmentene. Den laveste verdien har lokalitet D på 1,103. Denne lokaliteten ligger nærme skytebanen, og funn diskutert tidligere antyder at denne lokaliteten er påvirket av skytebanen. Såpass lav  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  indikerer derimot det motsatte.

Det er vanskelig å trekke en klar konklusjon fra blyisotopmålingene. Vannprøvene indikerer påvirkning fra prosjektiler, men det er ikke entydig. Også humus- og mineraljordprøvene er tvetydige. Dette illustrerer hvor vanskelig det kan være å identifisere blykilder pga. bidrag fra flere kilder.

***Mulige usikkerheter og feilkilder for blyisotopmålinger***

Det er mulig at analysen med ICP-MS er unøyaktig, spesielt for lavere blyinnhold. Forskjellen for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mellom kulefragmentene analysert av NTNU og Prebio illustrerer muligens denne usikkerheten. Det kan også illustrere at det er brukt flere typer ammunisjon med ulike blyforekomster med forskjellige isotopforhold.

Spesielt  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  på vannprøvene i felt er usikre siden det bare er hentet ut én prøve fra hver lokalitet. Det er også vanskelig å trekke en konklusjon fra blyisotopmålinger på vannprøvene pga. manglende bakgrunnsverdier å sammenligne med.

#### **6.1.4 Kontroll av laboratoriene og prøvetaking**

##### *Prøvetaking og prøveflasker*

Prøvene fra felt ble hentet inn under feltarbeidet, mens resten av prøvene ble hentet inn av teknisk ansvarlig i Roan kommune. Alle prøvene ble tatt ut på en forsvarlig måte, og er trolig ikke årsaken til bly og andre metaller i vannprøvene. Samvariasjonen mellom bly, kobber og sink i vannprøvene er også for stor til at kontaminering er sannsynlig. Prøveflaskene som er benyttet kan også være en potensiell forurensningskilde. Prøveflaskene som Roan kommune og Prebio benytter ble analysert med håndholdt XRF, og resultatene viser at hverken bly, kobber, sink eller antimon ble påvist (Tabell 5-25). Flaskene som NGU benytter er undersøkt for metallinnhold ved flere anledninger, og det skal ikke forekomme utlekking som kan påvirke vannkvaliteten (Ottesen, R. T., 2015. Personlig medl.). Det er derfor ikke sannsynlig at prøveflaskene er årsaken til de høye metallkonsentrasjonen i vannprøvene.

##### *Sammenligning av resultatene for vannprøvene*

###### *Vannprøver fra 16. juni til 2. juli*

Sammenligning av resultatene fra pumpestasjonen analysert av NGU tidligere (Tabell 5-26) og fra pumpestasjonen analysert av Prebio i dette tidsrommet (Tabell 5-27), gir at Prebio har påvist bly på flere dager enn NGU. For kobber stemmer resultatene fra de to laboratoriene overens. Resultatene fra vannprøver tatt ut hos Frank Solli viser at bly har blitt påvist tre dager hos Prebio, og to dager hos NGU. Én av disse dagene er samme dag, og da var blykonsentrasjonen 4 ganger så høy hos NGU. Kobber er påvist alle dagene hos Frank Solli på begge laboratoriene, og er høyest hos begge den 23. juni. Kobberkonsentrasjonen målt av Prebio denne dagen er over 7 ganger så høy som den målt av NGU. Resten av dagene er resultatene mer lik hverandre, selv om resultatene fra NGU er høyere enn hos Prebio.

###### *Vannprøver fra 7. juli til 15. Desember*

Sammenligning av resultatene for pumpestasjonen analysert av NTNU (Tabell 5-9) og av NGU (Tabell 5-30) gir god overensstemmelse for bly og kobber, selv om ICP-AES på NGU ser ut til å gi litt høyere konsentrasjoner enn ICP-MS på NTNU. Det samme gjelder for resultatene fra Frank Solli analysert av NTNU (Tabell 5-11) og av NGU (Tabell 5-31). Sammenlignet med resultatene fra Prebio (Tabell 5-27), stemmer de lave konsentrasjonene for Prebio bra, men Prebio har ikke påvist de høyeste konsentrasjonene som NGU og NTNU har gjort. Tidvis er også korrelasjonen med de to andre analysene dårlig.

For sink analysert av NTNU og av NGU varierer til tider konsentrasjonene, men samvariasjonen er likevel tydelig. Også her er trenden at ICP-AES gir høyere konsentrasjoner enn ICP-MS. Mangan har også god overensstemmelse, mens jern og kalsium har det ikke.

### ***Duplikatprøver***

Lokalitetene til duplikatprøvene er vist i Figur 5-17. Sammenligning av resultatene for bly, kobber og sink i original- og duplikatprøvene gir god overensstemmelse (Tabell 5-32). I originalprøven for humus på lokalitet 15, har alle tre metallene høyere konsentrasjon enn i duplikatprøven og avviket fra originalprøven er størst i bly. Denne forskjellen kan knyttes til usikkerheten med både prøvetakingen og analysene, men samsvaret mellom de tre andre settene med original- og duplikatprøver minimerer sannsynligheten for dette. Avviket mellom original- og duplikatprøven kan heller være et resultat av inhomogene forhold i felt, noe som ikke er usannsynlig når kilden er deponerte kuler, og lokalitet 15 er på en fangvoll. På lokalitet 30 er det plassert blinker og forurensningen er stor, og grunnen til at original- og duplikatprøve stemmer her kan være at fragmenteringen av kulene er større pga. de store blokkene bak blinkene, noe som gjør forurensningen mer homogen enn i fangvoller.

Sammenligning av original- og duplikatprøver viser at det kan være utfordrende å reproducere data fra inhomogen jord.

### ***Sammenligning av pH***

pH målt i felt og pH målt i lab er plottet mot hverandre i Figur 5-18. Korrelasjonsfaktoren er beregnet til 0,97, noe som viser en tilfredsstillende kvalitet på feltmålingene. Det reduserer sjansen for at målingene ikke er representativ for de aktuelle lokalitetene, både for pH og for alkalitet og ledningsevne som også ble målt i felt.

***Mulige usikkerheter og feilkilder ved kontroll av laboratoriene og prøvetaking***

I kommentarfeltene på Prebio sine hjemmesider er det kommentert at flere av vannprøvene har stått for lenge før analysene er gjort. Dette kan endre den kjemiske sammensetningen i prøvene og gjør at stoffer felles ut. Det kan også være årsaken til de generelt høyere konsentrasjonene fra ICP-AES på NGU sammenlignet med ICP-MS på NTNU, da vannprøvene stod lenge før analysene på NTNU ble gjennomført. En annen usikkerhet er at ICP-AES på NGU har vesentlig høyere deteksjonsgrense enn ICP-MS. Konsentrasjoner målt ned mot deteksjonsgrensen har mindre nøyaktighet på målingene.

Analysene med ICP-AES på NGU og ICP-MS på NTNU ble gjort på de samme vannprøvene. Vannprøvene analysert av Prebio ble tatt ut på samme dag som prøvene til NGU/NTNU, men ble hentet i egne beholdere for videresending til Prebio. Dette utgjør en usikkerhet angående sammenligning av analyseresultatene.

Verdiene for pH målt i prøvene i felt er ikke helt like som pH ble målt på laboratoriet, noe som ikke er å forvente. Forskjellen kan forsterkes av at temperaturen var ca. 15 °C i lab enn da målingene ble gjort i felt.

### 6.1.5 Oppsummering av mulige kilder

Sammenligning av det forhøyede metallinnholdet i mange av jordprøvene fra Sumstad med bakgrunnsverdiene for området, viser at Sumstad har en eller flere kilder til bly. Påvirkningen ser ut til å være konsentrert rundt fangvoller og blinker tilhørende Sumstad skytebane.

Samvariasjonen til de tre metallene i jordprøvene kan indikere at de kommer fra samme kilde, en samvariasjon som også er tydelig i vannprøvene. De høye konsentrasjonene av metallene i begge prøvetypene forsterker også inntrykket av én felles kilde. Disse bevisene peker ut korrosjon av kulefragmenter som opphav til de høye metallkonsentrasjonene i drikkevannet.

Ved å studere Cu/Zn-forholdet i jordprøvene indikerer resultatene delvis ammunisjon som kilde, spesielt der de høyeste konsentrasjonene av deponerte prosjektiler og hagl ble funnet. Sammenhengen mellom bly og kobber i jordprøvene fra Sumstad (Figur 5-3 og Figur 5-6) gir også at bly og kobber har en felles kilde. Denne tydelige sammenhengen ble også observert i vannprøver hentet fra bekker på militære skytefelt av Rognerud (2005b). Sammenhengen indikerer avrenning fra korroderende ammunisjon fra skytebanen og som bindes i jorda. Den sterke koblingen til ammunisjon er ikke like tydelig for Cu/Zn-forholdet i vannprøvene. Vannprøvene fra felt viser også til ammunisjon fra skytebanen som opphav til de høye metallene. Bly påvises bare på lokalitetene på og like nedstrøms skytefeltet (C, D og E), og har konsentrasjoner av bly og kobber over bakgrunnsverdiene. Konsentrasjonene er også klart lavest oppstrøms og nedstrøms C og D, noe som sannsynliggjør frigjøring av metaller i ammunisjon til vannfasen på disse to lokalitetene. Bly i vannprøvene fra pumpestasjonen viser derimot at flere av prøvene har høyere blyinnhold enn bakgrunnsverdiene, og indikerer dermed en kilde med mye bly i dalen. Bly i vannprøvene fra Frank Solli er derimot mye høyere, og viser tydelig at det lekker ut kobber fra ledningsnettet.

Jordprofilene på lokalitet 1, 2 og 3 som ikke er lokalisert langt fra lokalitet D, henviser ikke nødvendigvis til aktivitet på skytebanen som kilden til blykonsentrasjonene siden bly i profilene var lave og diskontinuerlige. Konsentrasjonen av sink var derimot høyest av bly, kobber og sink i samtlige profil, og høye sinkkonsentrasjoner ble også funnet i vannprøvene. Dette antyder en annen kilde til sink enn skytebanen siden resultatene ikke viser tilsvarende forhold mellom bly, kobber og sink som i ammunisjon. For bly og sink har langtransportert forurensning størst betydning for sørlige deler av Norge, men det er funnet at så mye som 80-



90 % av blykonsentrasjonen i jord i Troms og Finnmark skyldes luftforurensning (Berg et al., 2003). Det betyr at også kysten av Trøndelag trolig er påvirket av luftforurensning, noe også kartet i Figur 2-2 viser. Bly og sink i jorda på Sumstad kan derfor komme fra atmosfæriske avsetninger. Kobber har derimot ikke samme avsetningsmønster, og samvariasjonen mellom bly, kobber og sink både i vannprøvene og resten av jordprøvene utelukker atmosfærisk tilført forurensning som hovedkilde. Det samme gjør den punktvisse fordelingen av bly i profilene siden stoffer i nedbør fordeles mer uniformt. Dette komplekse bildet gjør tolkningen utfordrende. Muligheten er også tilstede for oppløsning av metaller i jorda. Både berg og løsmasser har generelt størst innhold av sink sammenlignet med bly og kobber, noe grunnvannsprøve F også viser er tilfelle for Sumstad (Tabell 5-13). Grunnvannsprøven har høyere innhold av sink enn av kobber (bly påvises ikke), noe som indikerer dominans av sinkholdige mineraler, slik som både vann- og jordprøvene viser. Høyere sinkinnhold kan også være gitt av større løselighet på sink enn kobber.

Blyisotopmålingene på jordprøvene gir ikke et entydig svar på kilden til det høye blyinnholdet.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -forholdet i ammunisjon og i bakgrunnsverdiene til humus ligger i det samme intervallet, noe som ikke avgjør, men heller ikke utelukker, ammunisjon som Pb-kilden.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -forholdet i mineraljord kan derimot vise til påvirkning fra ammunisjon. Bly i vannprøvene gir at  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  både fra pumpestasjon og Frank Solli kan stamme fra blyholdig ammunisjon. Basert på resultatene fra prøveflasker og leirduefragmenter er disse elementene lite trolig kilden til de høye blykonsentrasjonene i drikkevannet på Sumstad. Leirdueene kan være en bidragsyter, men er ikke hovedkilden. Prøveflaskene har ikke påvist bly, kobber, sink eller antimon, og prøvetakingsmetodikken har vært tilfresstillende.

Sammenligning av vannprøvene analysert på NGU, NTNU og Prebio gir at resultatene tidvis ikke sammenfaller, men at NTNU og NGU generelt har god overensstemmelse. Resultatene fra Prebio har en korrelasjon med resultatene fra de to andre laboratoriene, men ikke like entydig som dem imellom. Både Prebio og laboratoriet på NGU er akkrediterte og skal ha gode rutiner for gjennomførelse av analyser. Det samme skal NTNU ha. Tatt feilkildene og usikkerhetene i betraktning, viser alle tre laboratoriene såpass like resultater at deres metodikker og rutiner holder mål. Både sammenligning av duplikatprøvene med originalprøvene og målingene i felt, representert av pH, indikerer også god gjennomførelse av analyser og målinger.

Det ble ikke analysert for antimon i jordprøvene, og antimon ble kun påvist i to av 9 prøver med håndholdt XRF. Antimon ble heller ikke påvist i vannprøvene gjennomført i forbindelse med oppgaven, men er påvist i de årlige utvidete analysene av Prebio (Tabell 5-29). Dette innholdet er derimot lavt sammenlignet med antimon påvist i kilder til innsjøer i Sverige på 0,14 µg Sb/l. Lavt innhold av antimon både i jord- og vannprøvene kan peke i retning av at ammunisjon ikke er kilden, men lite antimon kan også komme av den sene korrosjons-hastigheten til elementet og dermed lav utlekking fra deponerte prosjektiler. Antimon bruker lenger tid på å frigis til miljøet enn bly, kobber og sink, og kan medføre såpass lave konsentrasjoner at det ikke påvises selv om det er tilstede. Antimon påvises likevel av XRF i humusprøven med høyest innhold av bly, kobber og sink, noe som viser at antimon også korroderer og mobiliseres.

Ut fra sammenligning av jordprøvene med bakgrunnsverdiene, sammen med de øvrige bevisene, er det liten tvil om at kilden til forhøyede verdier av bly, kobber og sink i jordsmonnet stammer fra korrodert, deponert ammunisjon fra skytebanen. Bakgrunnsverdiene viser at det finnes naturlig bly, kobber og sink i jorda, men at dette bidraget er lite i forhold til enkelte konsentrasjoner funnet i jordprøvene. Resultatene fra vannprøvene fremhever også skytebanen som kilden til bly, selv om de høye konsentrasjonene hos Frank Solli trolig skyldes korrosjon på ledningsnett. Blyisotopmålingene gir ingen klare svare, men utelukker heller ikke at bly i vann- og jordprøvene stammer fra ammunisjon. Studie av prøvetakingsrutiner, prøveflasker, leirduefragmenter og kontroll av laboratoriene gir at ingen av disse kan utelukkes sikkert, men med såpass mange bevis som peker mot korrosjon og utlekking fra deponerte prosjektiler, er det liten tvil om at aktiviteten på skytebanen bidrar til svært høyere metallkonsentrasjoner i jordsmonnet. Potensialet for utlekking av bly, kobber og sink til vannfasen er derfor stor. Det kan ikke utelates eksistens av nedgravde, metallekkende gjenstander fra tidligere aktivitet i dalen, men basert på datagrunnlaget for denne oppgaven er det liten tvil om at forhøyede verdier stammer fra aktivitet på Sumstad skytebane.

## 6.2 Vurdering av mobiliseringsmekanismer for bly og andre metaller

I tillegg til å foreta en vurdering av kildene til bly i drikkevannet til Sumstad vannverk, har målet med masteroppgaven vært å besvare problemstillingen om hvilke mekanismer som er årsaken til mobiliseringen av bly.

### 6.2.1 Mobilisering av tungmetaller og innhold ionebyttere og sorbenter

De høye blykonsentrasjonene i humus kommer trolig av stor fragmentering av kuler i disse områdene, og viser hvor viktig fragmentering og økning av overflateareal er for korrosjon og oppløsning av prosjektilene. Metallene kan bindes i jorda eller mobiliseres og transporteres videre, avhengig av forholdene i jorda og innholdet av ionebyttere og sorbenter. Derfor er en studie av innholdet av ionebyttere og sorbenter i jorda viktig, siden det er disse som normalt binder opp mest tungmetaller i jord.

#### *Jordprøver*

Viktige ionebyttere og sorbenter i jord er oksider og hydroksider av jern, mangan og aluminium. Kalsiuminnholdet kan si noe om hvor mobilt tungmetallene forventes å være. Av den grunn er innholdet av bly (Pb), kobber (Cu), sink (Zn), aluminium (Al), jern (Fe), kalsium (Ca) og mangan (Mn) i humus- og mineraljordprøvene vist i Figur 5-2 og Figur 5-4. Figurene viser at alle prøvene inneholder Fe, Mn, Al og Ca, men ikke i hvilken mineralform de foreligger i. Det er ikke foretatt en mineralsk analyse som kan fortelle mineralformen til Fe, Mn, Al og Ca, men innholdet av disse elementene gir gode muligheter til dannelse av hydroksider og oksider. Tilstedeværelse av disse hydroksidene og oksidene kan binde opp tungmetaller i jorda dersom disse tungmetallene er tilgjengelig i vannfasen, og det kan derfor være en sammenheng mellom innhold av Fe, Mn, Al og Ca, og Pb, Cu og Zn i jordprøvene. Det er ingen tydelig samvariasjon for humusprøvene (Figur 5-2), noe som ikke er å forvente da tungmetallinnholdet i humusprøvene tydelig avhenger av beliggenheten i forhold til fangvoller og blinker. På grunn av det høye humusinnholdet i overflateprøver, bindes også mye av tungmetallene opp av humus og organisk materiale. Det er ikke analysert for organisk innhold i jordprøvene, og av den grunn kommer ikke bidraget fra humus frem. Normalt foreligger bare en mindre del av registrert Fe, Mn, Al og Ca i jord som hydroksider og oksider, og det er derfor ikke nødvendigvis en klar sammenheng mellom Fe, Mn, Al og Ca og innhold av Pb, Cu og Zn.

Mineraljorda på Sumstad har lavere konsentrasjoner av Pb, Cu og Zn sammenlignet med bakgrunnsverdiene fra Nord-Trøndelag og Fosensprosjektet (Tabell 3-7). Lavt innhold av Pb, Cu og Zn i underliggende jord kan gjenspeile jordartens nedsatte evne til å holde på tungmetaller. Dersom innholdet av kjemisk bindende stoffer, humus og andre sorbenter er lavt, vil ikke jordarten klare å holde på blyet som evt. skulle lekke ned (Cao et al., 2003b). For mineraljordprøvene (Figur 5-4) viser resultatene at innholdet av Pb, Cu og Zn delvis samvarierer med innholdet av Fe, Mn, Al og Ca. Det indikerer at innholdet av Fe, Mn, Al og Ca kan binde opp Pb, Cu og Zn, trolig gjennom ionebytteprosesser på overflaten til oksider og hydroksider av Fe, Mn og Al. Det lave innholdet av Pb, Cu og Zn i mineraljorda sammenlignet med bakgrunnsverdiene kan derimot, til tross for en kilde til disse metallene på overflaten og en tydelig spredning av dem til humus, indikere at mineraljorda ikke har kapasitet til å binde opp alt blyet som mobiliseres ned til mineraljordlaget. Resultatene fra mineraljordprøvene i jordprofil 1, 2, og 3 (Tabell 5-7) viser også et komplekst bilde og ingen tydelig sammenheng mellom Pb, Cu og Zn, og Fe, Mn, Al og Ca. Av det totale innholdet av Fe, Mn og Al er det en mindre del som foreligger som hydroksider og oksider, og det er trolig en kompleks sammensetning av jorda med både hydroksider, oksider, mineraloverflater og leirmineraler som til sammen binder opp tungmetallene i jorda.

### ***Vannprøver***

I Figur 5-10 er innholdet av Pb, Cu og Zn i vannprøvene fra pumpestasjonen vist sammen med innholdet av Fe, Mn, Al og Ca i de samme prøvene, og det er delvis en sammenheng mellom tungmetallkonsentrasjonen og løst Fe, Mn, Al og Ca. Hydroksider og oksider av Fe, Mn, Al og Ca er tungtløselige og vil ikke løses opp før under surere eller mer reduserende forhold, som eksempelvis vist for Fe i Eh-pH-diagrammet i figur 2-4. Av den grunn kommer de forhøyede konsentrasjonene av tungmetallene trolig ikke fra oppløsning av hydroksider og oksider, men heller av en endring i vannkjemien. Det kan ha ført til en forskyvelse av likevekter slik at elementer på ionebyttere har blitt mobilisert til fordel for andre elementer. Dette kan ha ført til mobiliseringen av Pb, Cu og Zn, og også Fe, Mn, Al og Ca som vist i vannprøvene fra pumpestasjonen (Figur 5-10), siden Fe, Mn, Al og Ca også kan oppta plasser på ionebytterne. Det er også en tydelig samvariasjon mellom forhøyede konsentrasjoner av Pb, Cu og Zn og andre elementer som det også ble analysert for med ICP-MS. Det var en rekke elementer som viste denne samvariasjonen, og i Vedlegg 4 er et utvalg av disse elementene illustrert for vannprøver fra pumpestasjonen (Figur 9-6). Det er vanskelig å

konkludere med hvorfor så mange elementer mobiliseres samtidig, men det er tydelig at det er en eller flere mekanismer som påvirker og endrer forholdene i grunnen. Konsentrasjonene er lave, men trenden er likevel tydelig.

I tillegg til ionebytting, kan en mulig årsak til mobiliseringen være lav pH siden flere  $H^+$ -ioner tar opp plasser på ionebytterne, samtidig som lavere pH løser opp partikler med sorberte metaller på overflaten. I hvor stor grad dette skjer avhenger av hvor lav pH er, og Figur 5-10 viser at pH i vannprøvene fra pumpestasjonen er forholdsvis stabil. Det er små endringer gjennom hele høsten, men det er ingen entydig sammenheng mellom lavere pH og økt metallinnhold. Det gjelder heller ikke i november og desember, selv om pH synker relativt til tidligere nivå. Til tross for lavere pH skjer det ingen tilsvarende endring i konsentrasjonen av Pb, Cu og Zn i vannprøvene, noe som kan bety at pH ikke er den dominerende faktoren for mobilisering av tungmetallene. I november og desember er nedbørsmengdene normalt større sammenlignet med resten av året, noe som medfører en fortykning og senkning av pH i grunnen som følge av tilførsel av surt overflatevann. Nedbørsmengdene på Sumstad i november 2014 (figur 3-10) er derimot lave og kan ikke forklare en senkning av pH. I desember er nedbørsmengdene derimot ekstremt høye, noe som kan være en medvirkende årsak til at pH synker videre i siste prøve i Figur 5-10. pH-endringene for vannprøvene fra pumpestasjonen (Figur 5-10) er derimot ikke store, og en mer drastisk senkning vil sannsynligvis bidra til økt metallinnhold i vannfasen, selv om disse vannprøvene ikke avdekker denne sammenhengen.

I Figur 5-11 er innholdet av Pb, Cu og Zn i vannprøvene fra Frank Solli vist sammen med innholdet av Fe, Mn, Al og Ca i de samme prøvene. Her det ingen klar sammenheng mellom konsentrasjonen av de ulike elementene slik som i prøvene fra pumpestasjonen. Det kan være som følge av prosesser underveis i ledningsnett, eller utfelling og sedimentering i høydebassenget. Det er heller ingen tydelig samvariasjon med andre elementer som det ble analysert for (Figur 9-7, Vedlegg 4). Det ser derimot ut til at det kan være en sammenheng mellom høyere og lavere metallinnhold og henholdsvis lavere og høyere pH, og dermed at pH kan spille en rolle for mobilisering av metaller i ledningsnett.

Innholdet av Ca i prøvene fra pumpestasjonen er på 15600  $\mu\text{g/l}$ . I kalkrike miljø ( $\mu\text{g Ca/l} > 10\ 000$ ) et det forventet å finne en lavere mobilisering av Pb, Cu og Zn. Høyere konsentrasjoner av bly er først forventet når  $\text{Ca} < 5000\ \mu\text{g/l}$  (Rognerud, 2005b). Innholdet av

Ca både i jord og i vann på Sumstad kan av den grunn bidra til at konsentrasjonene av tungmetallene ikke er høyere. Metallinnholdet i feltprøvene (Tabell 5-13) er lavere enn i grunnvannet på Sumstad. Med Ca < 5000 µg/l og lavere pH (Tabell 5-20 og Tabell 5-21) enn i vannprøvene fra pumpestasjonen, kunne det vært å forvente høyere konsentrasjon av Pb, Cu og Zn enn i pumpestasjonen. Selv om metallkonsentrasjonen i feltprøvene er lav, er det likevel en økt løselighet av samtlige metaller ved lavere pH og lavere Ca-konsentrasjon.

Økt metallinnhold kan komme av oppløsning av oksider og hydroksider pga. veldig lav pH på enkelte lokaliteter i felt. Dette gjelder spesielt lokalitet D, tatt ut i en bekk på myra, som har en pH på ca. 4,4. I og under myr er det oksygenfrie og sure forhold, slik at i dette området kan en større andel av oksider og hydroksider løses opp og dermed frigjøre metaller sorbert til overflaten. I tillegg kan løst Fe og Mn danne komplekser med humus, såkalte Fe/Mn-humuskomplekser. Slik vil Fe og Mn holdes i løsningsform og dermed bidra til å holde tungmetaller i løsningsform. Dette kan være medvirkende årsaker til at tungmetallinnholdet er størst i vannprøve D, og er mekanismer som kan ha blitt forsterket under den høye mobiliseringen av bly i mai 2014. Hverken overflatevannprøvene eller prøveserien fra pumpestasjonen og Frank Solli, innehar vannkjemien til en blypuls tilsvarende de blykonsentrasjonene som ble fanget opp i mai. Det gjør det vanskelig å danne et bilde av hva som kan være de eller den utløsende mekanismen(e) for mobilisering av blyet og de andre tungmetallene,

### 6.2.2 Nedbør

Tabell 3-3 viser at grunnvannsnivået var under normalen store deler av året 2014. Dette var også tilfelle i mai 2014 da de høyeste målingene ble gjort hos forbrukerne Per I. Terning og Frank Solli. Figur 3-10 viser at nedbørsmengdene også var under normalen for denne måneden. I mars og april var nedbørsmengdene derimot normale, men de lave nedbørsmengdene i januar og februar kan ha ført til at nedbøren i mars og april ikke var tilstrekkelig til å få grunnvannsnivået tilbake til normalen. De lave nedbørsmengdene og senkning av grunnvannsnivået kan ha ført til en forsterking eller igangsetting av nye prosesser. Dette kan gjelde akkumulering av havsalter på overflaten, oppsprekking av jordsmonnet eller andre følger av lengre tids tørke. Når nedbøren endelig kom kan oppkonsentrering av metaller i jordsmonnet og på overflaten vaskes ned i grunnen og potensielt endre forholdene og frigjøre bly i de konsentrasjonene som ble målt i mai 2014.

Ved å studere resultatene fra kationanalysene gjort av Prebio (Tabell 5-27) og NTNU (Tabell 5-9 og Tabell 5-11), kommer det derimot ikke frem en entydig sammenheng mellom nedbørsmengder og mobilisering av tungmetaller. Resultatene viser at det tidvis har forekommet forhøyede konsentrasjoner av bly også etter ekstremepisodene i mai 2014, men disse blykonsentrasjonene er derimot ikke like høye som målingene i mai. De høyeste konsentrasjonene er i prøve 7 t.o.m. 13, som er tatt i tidsrommet slutten av juli til slutten av august. Nedbørsmengdene i dette tidsrommet er lavere enn nedbørsmengdene i månedene før og etter, og viser dermed ikke at de forhøyede blykonsentrasjonene kommer av utvasking etter lengre tids tørke og følgene det kan ha hatt. Pulsene med bly kan derimot være forårsaket av mer plutselige og kortvarige nedbørshendelser enn hva som kommer frem ved å studere månedsserier.

I Tabell 5-19 er pH og ledningsevne i alle prøvene fra pumpestasjonen og Frank Solli vist, men Figur 5-14 viser bedre hvordan pH og ledningsevne varierer i prøvene. Ledningsevnen er forholdsvis stabil, men har noen tydelige anomalier i første halvdel av prøveserien, spesielt i prøve nr. 13 for pumpestasjonen. Dette stemmer med at denne prøven har høyest innhold av Pb, Cu og Zn, vist i Figur 5-10. Ledningsevnen i prøvene hos Frank Solli samvarierer med prøvene fra pumpestasjonen, men er høyere. Anomaliene i pH og ledningsevne skjer i samme tidsrom med toppene av metallutslipp i tidsrommet juli-september, som var en periode med lite nedbør. Det kan være en følge av kortere perioder med lite nedbør, slik at det kan ha gått

nok tid til at prosesser i jordsmonnet har løst ut metaller. Samtidig vil nedbøren senke pH, slik at dette sammen kan forklare anomaliene for Pb, Cu og Zn i denne tidsperioden.

Økt metallavrenning etter tørke kan også komme av at grunnvannsnivået synker og jordsmonnet tørker, som igjen fører til oppsprekking av jordsmonnet. Det kan føre til at oksygen får tilgang til metaller og andre stoffer i jorda som oksideres. Oksygen kan bl.a. reagere med reduserende mineraler og frigi metaller. Lengre tids tørke og oppsprekking av jordsmonnet kan også ha økt korrosjon av kulefragmenter og opphopning av metaller. I det geokjemiske miljøet vil oksidering ofte føre til at vannet blir surere, noe som øker metallavrenningen. Dette kan medføre høye konsentrasjoner i vannet, slik som tidvis registrert i drikkevannet på Sumstad.

### ***Havsalter***

Frigjørelse av tungmetallene kan også være en følge av en forsterket utgave av «sjøsalteffekten». Etter lengre tids tørke muligens med mye vind, kan mengden tørrdeponerte havsalter på land ha økt. Av den grunn er det sett på forholdet Na/Cl i Tabell 5-17 av vannprøvene fra pumpestasjonen og Frank Solli, og det kommer frem at  $\text{Na/Cl} < 1$  for samtlige prøver. Forholdet er derimot ikke langt under 1, og varierer mellom ca. 0,880 og 0,970. Tabell 5-18 viser Na/Cl for vannprøvene fra felt, der Na/Cl for overflatevann ligger mellom 0,790 og 0,813. Na/Cl i overflatevann er lavere enn prøvene fra pumpestasjon og Frank Solli, og indikerer at natrium deltar i større del i ionebytteprosesser i overflatevann enn i grunnvannet. Det kan også bety at deltagelsen til natrium i ionebytteprosesser overskygges av tilførselen av natrium fra forvitring av berggrunn og løsmasser, noe som underbygges av det høye Na/Cl-forholdet for grunnvannsprøve F i fjell. Det er også sett nærmere på trenden til andre anioner sammenlignet med variasjonen til bly, men det er ikke funnet noen sammenheng (Tabell 5-15, Tabell 5-16 og Tabell 5-28).

Resultatene indikerer at kilden til natrium både er havvann og forvitring, og at natrium deltar i ionebytteprosesser. Lavere Na/Cl-forhold kan derfor henge sammen med mobilisering av bly, selv om det ikke underbygges av den manglende sammenhengen mellom høyere konsentrasjoner av bly og lavere Na/Cl-forhold. Det er heller ingen sammenheng mellom høye verdier av bly og av natrium- og kloridinnholdet i prøvene fra pumpestasjonen og Frank Solli i perioden fra juli til desember 2014 (Figur 5-12 og Figur 5-13), men det utelukker ikke at deponerte sjøsalter kan ha ført til ionebytting og mobilisering av bly og andre metaller ved tidligere anledninger. Det er derfor en mulighet for at ionebytte av natrium (og andre kationer)



med bly kan ha bidratt til mobilisering av de høye blyverdiene i mai. Det kan ha vært en følge av akkumulering av natrium og andre kationer fra sjøvann etter lengre tids tørke. Når det igjen begynner å regne vil de tørrdeponerte saltene mobiliseres og vaskes ned i grunnen. Denne saltpulsen kan ha påvirket likevektene i vannmiljøet og aktivert ionebytteprosesser, samtidig som det kan ha bidratt til en midlertidig senkning av pH. Ved lav nok pH kan denne saltpulsen også ha løst opp hydroksider og oksider, noe som vil ha medført enda høyere blykonsentrasjonene. Dette vil til sammen potensielt frigjøre større mengder tungmetaller enn under normale forhold.

### 6.2.3 Forstyrrelse av fangvoller

På grunn av tidligere erfaring med økt metallavrenning fra skytebaner etter omrokkering på materiale med deponerte prosjektiler (Rognerud, 2005b), er muligheten til stede for at dette kan være den utløsende mekanismen for tungmetaller i drikkevannet på Sumstad. Fangvollene på Sumstad skytebane kan ha blitt modifisert etter anleggelse og bruk, og kan derfor være en mulig kilde til den tidvis høye utlekkingen av metaller funnet i drikkevannet. I tillegg ser området rundt og oppå brønnområdet ut til å være modifisert gjennom bygging av grøfter og mulig fjerning av deler av det øverste jordsmonnet, som kan ha inneholdt forurensning fra tidligere aktivitet i dalen som dermed har blitt mobilisert pga. forstyrrelser.

Erfaring fra utlekking av omrokkerte masser gjort av Rognerud (2005b), viste at enten var konsekvensene av slike forstyrrelser konstant negative over langt tid, eller så var det bare en episodisk negativ konsekvens. Dette varierte avhengig av hvor lenge skytefeltet hadde vært benyttet, og av innholdet av stoffer for metallene å binde til. I tilfellet på Sumstad viser konsentrasjonen av bly i vannprøvene å variere over tid. Denne uregelmessigheten tegner et bilde som ikke stemmer overens med trenden til utlekking fra andre forstyrrede fangvoller, og antyder dermed en annen årsak til den tidvis høye konsentrasjonen av bly i drikkevannet.

#### 6.2.4 Oppsummering mobiliseringsmekanismer

Det har ikke blitt tatt vannprøver med tilsvarende blykonsentrasjon og vannkjemi som i prøvene fra mai 2014, noe som gjør datagrunnlaget mangelfullt og vanskelig å trekke teorier ut fra. Jordprøvene viser derimot tydelig at det er høye konsentrasjoner av bly i overflaten på Sumstad, og den korte avstanden mellom overflate og grunnvann observert i felt viser at akviferen er sårbar ovenfor transport av bly og andre metaller løst i vannfasen. Det gjør det teoretisk mulig for bly fra overflaten å nå grunnvannet i ekstreme konsentrasjoner tilsvarende de i mai 2014.

Siden bly og tungmetaller sporadisk har blitt påvist i grunnvann og kranvann, tyder det på at det er elementer i jorda som under normale forhold binder opp og immobiliserer bly. Dette kan gjelde innhold av Fe, Mn, Al og Ca som trolig bidrar til tilbakeholdelse og immobilisering av metaller, avhengig av mineralform. Spesielt vannprøvene fra pumpestasjonen viser en samvariasjon med konsentrasjoner av Fe, Mn, Al og Ca, som kan tyde på oppløsning av Fe, Mn, Al og Ca som samtidig frigjør sorbert bly. Hydroksider og oksider av Fe, Mn og Al er derimot tungtløselige og løses bare ved lav pH eller reduserende forhold, og basert på pH i prøvene er tungmetallbidraget fra oppløsning av hydroksider og oksider sannsynligvis lav. Mobilisering av bly i den grad som ble påvist i mai kan likevel henge sammen med oppløsning av hydroksider og oksider, men det ble ikke gjort analyser av andre elementer eller parametere enn bly i disse prøvene. Jordprøvene viser at elementinnholdet av Fe, Mn og Al er tilstrekkelig til dannelse av hydroksider og oksider, og at disse sannsynligvis forekommer i jordsmonnet. Mineraljordprøvene kan videre indikere lav binding av metaller i mineraljorda i forhold til konsentrasjoner på over 20 000 mg Pb/kg i humus.

Resultatene fra analysene av vannprøvene viser at tungmetallinnholdet varierer. Det er vanskelig å si hva dette kommer av, men trolig spiller innholdet av Fe, Mn, Al og Ca en viktig rolle, sammen med endringer i pH og ionebytteprosesser. Variasjonene i vannprøvene kan også komme av at tungmetallene har dannet komplekser med fulvosyrer eller huminer. Bundet til fulvosyrer har metallene økt løselighet, mens huminer binder metallene i jorda. Organisk materiale brytes derimot ned, noe som vil frigjøre metallene igjen. Områder rundt brønnen og skytebanen består stort sett av myr og innholdet av organisk materiale er derfor høyt. Senkning av grunnvannet i 2014 kan dermed også ha ført til økt nedbrytning av organisk material lenger ned i undergrunnen, samtidig som mineraler fra økt oksidering har blitt

oppkonsentrert i jorda pga. lite nedbør. De lave nedbørsmengdene kan også ha ført til akkumulering av havsalter på overflaten, eller at flere mineraler og metaller har blitt oksidert. Først når det kom nedbør kan de løste metallene og saltene ha blitt ført ned til grunnvannet i en puls. Nydannet grunnvann er i utgangspunktet surt og oksiderende, og vil dermed forsterke oppløsningen av metaller.

Resultatene fra de årlige utvidete analysene gjort av Prebio er vist i Tabell 5-29. Det er bare gjort 5 utvidete analyser fra 2010 til 2014, men resultatene viser blykonsentrasjoner både over og under grenseverdien i Drikkevannsforskriften. Resultatene antyder dermed at ekstreme konsentrasjoner av bly kan ha forekommet tidligere. Resultatene fra de utvidete analysene er ikke på langt nær så høye som noen av målingene som ble gjort i mai 2014, noe som kan komme av at prøvehyppigheten har vært for lav for å kunne fange opp høye konsentrasjoner tidligere. Det kan derimot også komme av at mekanismen som fører til mobilisering av bly har blitt oftere og sterkere aktivisert i løpet av 2014. Det som er sikkert er at nedbørsmengden i 2014 aldri har vært så lav tidligere mens Sumstad vannverk har vært i drift, og det er derfor nærliggende å tro at lite nedbør og tørke er den utløsende mekanismen for mobilisering av bly.

Vurdering av mulige mobiliseringsmekanismer gir ikke et klart svar, og frigjøringen av metaller til vannfasen er trolig en følge av et komplekst samspill mellom ulike mekanismer og forhold i grunnen. De lave nedbørsmengdene og senkning av grunnvannsstanden har sannsynligvis spilt en avgjørende rolle, der følgene kan ha vært lavere pH, oppløsning av hydroksider, oksider og humus, nedbrytning av organisk materiale og ionebytting. I et komplekst samspill kan en eller flere av disse mekanismene ha økt metallinnholdet i vannfasen. Selv om informasjon om vannkjemi med ekstreme blykonsentrasjoner ikke foreligger, indikerer materialet som ligger til grunn at den lave nedbøren trolig er den utløsende mekanismen for mobilisering av bly og andre metaller på Sumstad.

## 7 Konklusjon

Problemstillingene denne masteroppgaven har tatt stilling til er; «Er aktiviteten på Sumstad skytebane kilden til de tidvis høye blykonsentrasjonene i drikkevannet til Sumstad vannverk? Hvilke andre kilder kan være årsaken til dette problemet?» I tillegg er det forsøkt å svare på problemstillingen; «Hvilke mekanismer forårsaker mobiliseringen av blyet?»

Analysene av jord- og vannprøvene tilsier at det sannsynligvis er deponerte prosjektiler fra fangvoller og blinker som er kilden til de tidvis høye blykonsentrasjonene i drikkevannet. Ikke alle analysene og resultatene peker derimot entydig i denne retningen, noe som kan forklares med påvirkning fra naturlige kilder. Dette gjelder resultatene fra blyisotopanalysene, og noen av Cu/Pb- og Cu/Zn-forholdene. Ingen av resultatene utelukker i midlertidig prosjektiler som kilde. Sammenligning av resultater i vannprøvene fra pumpestasjon og forbruker, viser frigjørelse av metaller til vannfasen fra ledningsnett og armatur. Det er vanlig med korrosjon i ledningsnett i norske vannverk, men ikke mer enn 1-5 µg Pb/l. Resultatene av vannprøvene fra forbruker indikerer derfor korrosjon av komponenter som bidrar til de høye blykonsentrasjonene i kranvannet.

Det kan ikke utelukkes at andre kilder bidrar til metallkonsentrasjonene i vannfasen, slik som berggrunnen eller nedgravde miljøsyndere fra tidligere aktivitet i dalen. Jordprøvene og de høye konsentrasjonene rundt fangvoller og blinker, peker derimot ut deponerte prosjektiler som en klar blykilde. Hovedkomponenten i riflekuler er bly, og Cu/Pb i vannprøvene fra pumpestasjonen viser at vannet tydelig er påvirket av en kilde med høyt blyinnhold. Dette gir at kilden til bly i akviferen på Sumstad er deponerte blyprosjektiler, mens kilden til bly i kranvannet hos brukere kommer av utlekking fra ledningsnett.

Den andre problemstillingen har vært å avklare hvilke(n) mekanisme(r) som har forårsaket mobiliseringen av bly. Det beste utgangspunktet for å bestemme årsaken til blyutslippene hadde vært å avdekke en tilsvarende blypuls som påvist ved noen få anledninger tidligere i 2014. Det var hovedmålet med analysene av vannserien fra juli til desember. Tilsvarende høye blykonsentrasjoner har det derimot ikke blitt påvist i noen av vannprøvene, og det foreligger derfor ikke data om vannkjemien ved frigjørelse av så store mengder bly. Det gjør at datagrunnlaget ikke er godt egnet til å avdekke mobiliseringsmekanismene bak de høye blykonsentrasjonene. De små pulsene som ble påvist danner likevel en signatur som, sammen

med data om nedbør og grunnvannssenkning, gjør det mulig å gjøre vurderinger og å sannsynliggjøre hovedmekanismen bak blymobiliseringen.

Undersøkelsene av nedbør og grunnvannsstand viser at endringer i disse sannsynligvis er den utløsende mekanismen for bly til vannfasen. Nedbøren i 2014 har tidvis vært langt under normalen, noe grunnvannsstanden også har. Senkning av grunnvannet kan ha satt i gang eller forsterket prosesser for oksidering og frigjøring av bly, kobber og sink både fra prosjektiler og jord. De lave nedbørsmengdene kan ha tillatt metaller å akkumuleres, sammen med at konsentrasjonen av avsatte havsalter kan ha økt. Konsekvensen har vært økt metallavrenning når nedbøren endelig kom, sammen med senkning av pH som forsterket utløsningen av metaller, også muligens delvis fra oppløsning av hydroksider og oksider av Fe, Mn, Al og Ca.

Det har kun vært begrensede analyser på bly i vannet på Sumstad før mai 2014. Disse årlige utvidete analysene viser at blykonsentrasjonen har vært over grenseverdien i drikkevann tidligere, og kan bety at den samme situasjonen som i 2014 kan ha inntruffet ved tidligere anledninger. Dette er ikke usannsynlig da skytebanen har vært aktiv i over 20 år.

## 7.1 Anbefalinger og videre arbeid

### *Anbefalinger*

Vannverket bør ikke tas i bruk igjen. Basert på resultatene og utlekking av metaller fra korroderende prosjektiler, burde det ikke ha blitt anlagt en skytebane like oppstrøms et vannverk i utgangspunktet. Faren for fremtidige situasjoner med økt utlekking av bly vil være til stede i lang tid fremover, selv ved stenging av skytebanen. I dag benytter ikke Sumstad vannverk den opprinnelige grunnvannsbrønnen lenger, men henter vann fra en ny grunnvannsbrønn i fjell lenger vekk fra skytebanen. Denne er trolig bedre beskyttet mot påvirkning fra metallavrenning fra skytebanen, men hyppigere analyser bør likevel gjennomføres for å kontrollere kvaliteten på vannet.

Det er 6 lokaliteter som ligger i øvre tilstandsklasse for forurenset grunn for bly i jord som følge av deponerte prosjektiler. Forurenset grunn i denne klassen anses som farlig avfall, og skal normalt ikke ligge åpent tilgjengelig, men fraktes til godkjent mottak eller behandlingsanlegg for farlig avfall (Hansen og Danielsberg, 2009). Basert på resultatene fra analysene og klassifisering basert på veilederen, er det ikke helsemessig forsvarlig å la de forurensede massene bli liggende. Området er i bruk av lokalbefolkningen, og benyttes både som skytetrening og turterreng. Det bør også gjøres en spredningsvurdering for de mest forurensede områdene, og en miljøvurdering med tanke på vannlevende organismer og pattedyr i nærområdet.

### *Videre arbeid*

Det kan gjøres en nærmere bestemmelse av kilden til bly i vannet hos brukere. Det er liten tvil om at vannet tilføres metaller mellom pumpestasjonen og kran i huset, men det vites ikke om dette er en følge av ledningsnett tilhørende vannverket, eller rør innad i hus. For å undersøke om det er husinstallasjoner i boliger som er kilden, kan vannet stå i kran over lengre tid i rørnettverket før vannprøver tappes. Det kan bestemmes om rør/armatur i huset bidrar med tungmetaller.

For sikrere å bestemme deponerte kuler som blykilde, kan det gjøres blyisotopmålinger på flere kulerester fra Sumstad skytebane. Resultatene kan sammenlignes med flere blyisotopmålinger på vannprøver fra pumpestasjonen. Det kan også tas blyisotopmålinger i rør fra hus og sammenligne med blyisotopforholdet i vannprøvene hos brukeren. Det kan avsløre om bly fra kulene når helt til kran.

For å kunne gi en bedre og mer detaljert konklusjon på mekanismene som fører til mobilisering, bør det gjennomføres et tettere program for prøvetaking og analyse av vann. Nedbøren og grunnvannsstanden i dalen må også kartlegges bedre, helst daglig. Det kan bidra til en forståelse av om og hvordan mindre nedbør og senkning av grunnvannet henger sammen med mobilisering av bly.

For å få en bedre forståelse av mekanismene i jorda som frigjør/binder metaller, kan det gjøres grunnundersøkelser av løsmassene i området rundt brønnen og skytebanen. Det vil øke kunnskapen om løsmassenes sammensetning, evt. avsetningsretning og innholdet av sulfat, klorid og andre elementer som kan være tilstede i jorda og påvirke mobiliseringen av metaller. Spesielt viktig vil det være å bestemme humusinnholdet, TOC, i vannprøvene.



## 8 Referanseliste

- ANDERSEN, J. R., BRATLI, J. L., FJELD, E., FAAFENG, B., GRANDE, M., HEM, L., HOLTAN, H., KROGH, T., LUND, V., ROSLAND, D., ROSSELAND, B. O. & AANES, K. J. 1997. *Veiledning 97:04 Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann*. SFT, NIVA. TA-nr. 1468/1997. 31 s.
- ANDERSSON, M., EGGEN, O., FINNE, T. E. & OTTESEN, R. T. 2011. *Områder i Norge med naturlig høyt bakgrunnsnivå (over norm verdi) - betydning for disponering av masser*. NGU. Rapport nr. 2011.035. 44 s.
- BANKS, D., FRENGSTAD, B., KROG, J. R., MIDTGÅRD, A. K., STRAND, T. & LIND, B. 1998. *Kjemiske kvalitet av grunnvann fra løsmasser i Norge*. NGU. Rapport nr.: 98.089. 96 s.
- BANKS, D., FRENGSTAD, B., SKREDE, A. K., KROG, J. R., STRAND, T., SIEWERS, U. & LIND, B. 2000. *Grunnvann - ikke bare vann*. I: Gråsteinen. NGU, Trondheim. Vol. 6. 60 s.
- BERG, T., FJELD, E., SKJELKVÅLE, B.-L. & STEINNES, E. 2003. *Relativ betydning av nasjonale metallutslipp i forhold til avsetning fra atmosfærisk langtransportert og naturlige kilder*. SFT, Norsk institutt for luftforskning (NILU), NIVA, NTNU. Rapport: NILU OR 12/2003. 84 s.
- BLACK, L. & ALLEN, G. C. 1999. *Nature of lead patination*. British Corrosion Journal, Vol. 34, No. 3. s. 192-197.
- BLAY, K. 2000. *Sorption wässriger Antimon-Spezies an bodenbildende Festphasen un Remobilisierung durch natürliche Komplexbildner*. Ph. D. thesis, Tech. Univ. of Munich, Germany.
- BOURG, A. C. M. & LOCH, J. P. G. 1995. *Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Condition*. Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments. Springer, 351 s.
- BRATTLI, B. 2009. *Fysisk og kjemisk hydrogeologi. Tredje utgave*. NTNU, Trondheim. 233s.
- BRATTLI, B. 2014. *Ingeniørgeologi løsmasse. Første utgave*. NTNU, Trondheim. 128 s.
- BRYSON, B. 2003. *A short history of nearly everything*. Black Swan (UK). Broadway Books (US), ISBN: 0-7679-0817-1. 544 s.
- CAO, X., MA, L. Q., CHEN, M., HARDISON JR, D. W. & HARRIS, W. G. 2003a. *Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA*. Science of The Total Environment, Vol. 307, No. 1-3. s. 179-189.
- CAO, X., MA, L. Q., CHEN, M., HARDISON JR., D. W. & HARRIS, W. G. 2003b. *Weathering of lead bullets and their environment effects at outdoor shooting ranges*. Journal of Environmental Quality. Vol. 32. s. 526-534.
- CHEN, Y.-W., DENG, T.-L., FILELLA, M. & BELZILE, N. 2003. *Distribution and early diagenesis of antimony species in sediments and porewaters of freshwater lakes*. Environmental Science and Technology, Vol. 37, No. 6. s. 1163-1168.
- CHENG, H. & HU, Y. 2010. *Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review*. Environmental Pollution, Vol. 158, No. 5. s. 1134-1146.
- CRAIG, J. R., RIMSTIDT, J. D., BONNAFFON, C. A., COLLINS, T. K. & SCANLON, P. F. 1999. *Surface Water Transport of Lead at a Shooting Range*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 63, No. 3. s. 312-319.
- DOE, B. R. 1970. *Lead isotopes*. Minerals, Rocks and Inorganic Materials. Springer-Verlag, Berlin. 137 s.

- ENGELSTAD, F. & RASMUSSEN, G. 2013. *Redegjøring av miljøtilstanden i Setermoen skyte- og øvingsfelt og forslag til vannovervåkingsprogram. Grunn og vann.* Forsvarsbygg utvikling nord. Rapport nr. 447/2013. 30 s.
- EVANS ANALYTICAL GROUP. 2015. *ICP-OES vs ICP-MS: A Comparison* [Online]. Evans Analytical Group. Tilgjengelig fra: <http://www.eag.com/mc/icp-oes-vs-icp-ms.html> [Lest 21.01.2015].
- FETTER, C. W. 1994. *Applied Hydrogeology*. Macmillan College Publishing, Inc., New York. 3rd ed. Prentice Hall. 691 s.
- FFI. 2010. *Tiltak mot spredning av tungmetaller fra Forsvarets skytebaner*. FFI-Fakta. 2 s.
- FFI. 2014. *Avdeling beskyttelse og samfunnssikkerhet* [Online]. Tilgjengelig fra: <http://www.ffi.no/no/Forskningen/Avdeling-Beskyttelse/Sider/default.aspx>.
- FINNE, T. E., REIMANN, C. & EGGEN, O. A. 2014. *Mineral soil geochemistry in Nord-Trøndelag and Fosen*. NGU. Rapport nr. 2014.047. 91 s.
- FLADBERG, E. 2013. *Ledningsevne - Klekkelige konduktivitetmålinger* [Online]. Tilgjengelig fra: <http://www.tu.no/automatisering/nyheter/2013/08/24/klekkelige-konduktivitetmalinger> [Lest 27.01.2015].
- FOLKEHELSEINSTITUTTET. 2004a. *Vannforsynings ABC. Kapittel B - Vannkvalitet* [Online]. Folkehelseinstituttet. Tilgjengelig fra: <http://www.fhi.no/dokumenter/2db17680f6.pdf> [Lest 28.01.2015].
- FOLKEHELSEINSTITUTTET. 2004b. *Vannforsynings ABC. Kapittel C - Vannkilder og nedbørfelt* [Online]. Folkehelseinstituttet. Tilgjengelig fra: <http://www.fhi.no/dokumenter/9219e6de55.pdf> [Lest 28.01.2015].
- FOLKEHELSEINSTITUTTET. 2006. *Vannforsynings ABC. Kapittel E - Vannforsyningsnett* [Online]. Folkehelseinstituttet. Tilgjengelig fra: <http://www.fhi.no/dokumenter/d49cec4bd7.pdf> [Lest 28.01.2015].
- FOLKEHELSEINSTITUTTET. 2013. *B.5.07 Humus* [Online]. Folkehelseinstituttet. Tilgjengelig fra: [http://www.fhi.no/eway/default.aspx?pid=239&trg=Content\\_6493&Main\\_6157=6287:0:25,5497&MainContent\\_6287=6493:0:25,6834&Content\\_6493=6441:70501::0:6446:7:::0:0](http://www.fhi.no/eway/default.aspx?pid=239&trg=Content_6493&Main_6157=6287:0:25,5497&MainContent_6287=6493:0:25,6834&Content_6493=6441:70501::0:6446:7:::0:0) [Lest 16.02.2015].
- FOLKEHELSEINSTITUTTET. 2015. *Vannregisteret/Vannverksopplysninger* [Online]. Tilgjengelig fra: [http://www.fhi.no/eway/default.aspx?pid=239&trg=List\\_6212&Main\\_6157=6263:0:25,5901&MainContent\\_6263=6464:0:25,6754&List\\_6212=6218:0:25,7053:1:0:0:::0:0](http://www.fhi.no/eway/default.aspx?pid=239&trg=List_6212&Main_6157=6263:0:25,5901&MainContent_6263=6464:0:25,6754&List_6212=6218:0:25,7053:1:0:0:::0:0) [Lest 12.02.2015].
- FORSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W. 1979. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin, West Germany. 486 s.
- FRENGSTAD, B. 2002. *Groundwater quality of crystalline bedrock aquifers in Norway*. Dr. ing. thesis, NTNU, Trondheim. 389 s.
- GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L. 1965. *Solution, minerals and equilibria*. Harper & Row, New York. 450 s.
- HALL, S. L. & FISHER JR., F. M. 1985. *Heavy metal concentrations of duck tissues in relation to ingestion of spent shot*. Environmental contamination and toxicology, Vol. 35, s. 163-172.
- HANKE, G., LEPOM, P. & UEVAUVILLER, P. 2009. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)*. The Water Framework Directive. Technical report: 2009-025.
- HANSEN, H. J. & DANIELSBERG, A. 2009. *Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn*. SFT. TA-nr. 2553/2009. 27 s.

- HARDISON JR, D. W., MA, L. Q., LUONGO, T. & HARRIS, W. G. 2004. *Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering*. Science of The Total Environment, Vol. 328, No. 1–3. s. 175-183.
- HAUKNES, J. 2008. *Skytterlagene i Roan (Utløpt)* [Online]. Tilgjengelig fra: <http://www.roan.kommune.no/sitepageview.aspx?sitePageID=2311> [Lest 05.03.2015].
- HEIER, L. S., STRØMSENG, A. E. & LJØNES, M. 2004. *Analyse og vurdering av ulike tilstandsformer til tungmetall i avrenningsbekker fra skytebaner*. FFI. FFI/Rapport-2004/02971. 58 s.
- HELSE- OG OMSORGDEPARTEMENTET. 2002. *Forskrift om vannforsyning og drikkevann (Drikkevannsforskriften)* [Online]. lovdata.no. Tilgjengelig fra: <https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2001-12-04-1372> [Lest 27.01.2015].
- HINDAR, A., HENRIKSEN, A., TØRSETH, K. & LIEN, L. 1993. *Betydningen av sjøsaltanriket nedbør i vassdrag og mindre nedbørfelt. Forsuring og fiskedød etter sjøsaltepisoden i januar 1993*. NIVA. Rapport O-93129. 42 s.
- INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY COUNCIL. 2003. *Characterization and Remediation of Soils at Closed Small Arms Firing Ranges*. Interstate Technology and Regulatory Council, Small Arms Firing Range Team. 67 s.
- JEGERNES INTERESSEORGANISASJON. 2014. *Faktagrunnlag bly* [Online]. Tilgjengelig fra: <http://www.jegernes.no/pdfdokumenter/bly2014/Presentasjon%20Faktagrunnlag%20bly%202014.pdf> [Lest 02.03.2015].
- JOHNSON, C. A., MOENCH, H., WERSIN, P., KUGLER, P. & WENGER, C. 2005. *Solubility of Antimony and Other Elements in Samples Taken from Shooting Ranges*. Journal of Environmental Quality, Vol. 34, No. 1. s. 248-54.
- JORGENSEN, S. S. & WILLEMS, M. 1987. *The fate of lead in soils; the transformation of lead pellets in shooting-range soils*. Ambio, Vol. 16, No. 1. s. 11-15.
- KJØSNES, B., GRIMSTVEDT, A. M., DAVIDSEN, B., GUNDESEN, P., RYDNINGEN, M. & BANICA, A. 2014. *Gruppe 3: Vannanalyser. NGU-SD 3.4: IC-analyse av anioner*. NGU. Utgave nr. 10.1. 37 s.
- LIN, Z., COMET, B., QVARFORT, U. & HERBERT, R. 1994. *The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden*. Environmental pollution, Vol. 89, No. 3. s. 303-309.
- MERCK MILLIPORE. 2015. *111109 Alkalinity Test* [Online]. Tilgjengelig fra: [http://www.emdmillipore.com/US/en/product/Alkalinity-Test.MDA\\_CHEM-111109#anchor\\_BRO](http://www.emdmillipore.com/US/en/product/Alkalinity-Test.MDA_CHEM-111109#anchor_BRO) [Lest 17.02.2015].
- MILJØDIREKTORATET. 2014a. *Bly* [Online]. miljostatus.no. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Noen-farlige-kjemikalier/bly/> [Lest 03.02.2015].
- MILJØDIREKTORATET. 2014b. *Miljøgifter* [Online]. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/Miljogifter/> [Lest 27.02.2015].
- MILJØDIREKTORATET. 2014c. *Ny vurdering av forbudet mot bruk av blyhagl*. Klima- og miljødepartementet. 5 s.
- MONNA, F., LANCELOT, J., CROUDACE, I. W., CUNDY, A. B. & LEWIS, J. T. 1997. *Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas*. Environmental Science and Technology, Vol. 31, No. 8. s. 2277-2286.
- MORRISON, R. D. & MURPHY, B. L. 2006. *Environmental forensics: contaminant specific guide*. Elsevier, Amsterdam. ISBN: 0-12-507751-3. 541 s.
- NGU. 2005. *ICP-AES-analyser* [Online]. NGU. Tilgjengelig fra: <http://www.ngu.no/no/tm/Vare-tjenester/NGU-Lab/> [Lest 21.01.2015].

- NGU. 2008. *XRF-analyser* [Online]. NGU. Tilgjengelig fra: [http://www.ngu.no/upload/V%C3%A5re%20tjenester/NGU\\_LAB\\_XRF\\_anal.pdf](http://www.ngu.no/upload/V%C3%A5re%20tjenester/NGU_LAB_XRF_anal.pdf) [Lest 27.01.2015].
- NGU. 2011. *Hva er grunnvann?* [Online]. NGU. Tilgjengelig fra: [http://www.grunnvann.no/grunnvann\\_hva\\_er.php](http://www.grunnvann.no/grunnvann_hva_er.php) [Lest 13.03.2015].
- NGU. 2012. *Berggrunn* [Online]. NGU. Tilgjengelig fra: <http://geo.ngu.no/kart/berggrunn/> [Lest 04.02.2015].
- NGU. 2015a. *Index of NordTrondelagFosen* [Online]. NGU. Tilgjengelig fra: <http://www.ngu.no/NordTrondelagFosen/> [Lest 27.04.2015].
- NGU. 2015b. *Kvalitetskontroll av geokjemiske data* [Online]. NGU. Tilgjengelig fra: <http://www.ngu.no/emne/kvalitetskontroll-av-geokjemiske-data> [Lest 06.05.2014].
- NRIAGU, J. O. & COKER, R. D. 1980. *Trace metals in humic and fulvic acids from lake Ontario sediments*. Environmental Science and Technology, Vol. 14, No. 4. s. 443-446.
- NVE, METEOROLOGISK INSTITUTT & KARTVERKET. 2015. *Vann* [Online]. Tilgjengelig fra: <http://www.senorge.no/index.html?p=senorgen&st=water> [Lest 12.03.2015].
- REITE, A. J. 1990. *Sør-Trøndelag fylke: kvartærgeologisk kart M 1:250.000 : veiledning til kartet*. NGU, Trondheim. ISBN 82-7385-062-5. Skrifter 96. 39 s.
- RIMSTIDT, J. D. & CRAIG, J. R. 2000. *Corrosion of lead shot and bullets on shooting ranges*. Abstracts with Programs - Geological Society of America, Vol. 32, No. 7. 193 s.
- ROGNERUD, S. 2005a. *Konsentrasjoner av metaller i bekker og sig som avvanner sivile skytebaner*. NIVA, SFT. Rapport LNR 5074-2005. 24 s.
- ROGNERUD, S. 2005b. *Overvåking av metallforurensning fra militære skytefelt og demoleringsplasser. Resultater fra 14 års overvåking*. Forsvarsbygg, NIVA. Rapport LNR 4944-2005. 62 s.
- ROGNERUD, S. & BÆKKEN, T. 2002. *Overvåking av metallforurensning fra militære skytefelt og demoleringsplasser. Resultater fra 11 års overvåking*. NIVA. Rapport 1. nr. OR-4512. 59 s.
- ROGNERUD, S. & RUSTADBAKKEN, A. 2007. *Tungmetallavrenning fra sivile skytebaner - Resultater fra undersøkelser i 2006*. NIVA, SFT. Rapport LNR 5367-2007. 17 s.
- RÖMKENS, P. F. A. M. & DOLFING, J. 1998. *Effect of Ca on the Solubility and Molecular Size Distribution of DOC and Cu Binding in Soil Solution Samples*. Environmental Science & Technology, Vol. 32, No. 3. s. 363-369.
- SANGSTER, D. F., OUTRIDGE, P. M. & DAVIS, W. J. 2000. *Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance*. Environmental Reviews, Vol. 8, No. 2. s. 115-147.
- SAUVE, S., HENDERSHOT, W. & ALLEN, H. E. 2000. *Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils; dependence on pH, total metal burden, and organic matter*. Environmental Science & Technology, ES & T, Vol. 34, No. 7. s. 1125-1131.
- SCHOCK, M. R., HYLAND, R. N. & WELCH, M. M. 2008. *Occurrence of Contaminant Accumulation in Lead Pipe Scales from Domestic Drinking-Water Distribution Systems*. Environmental Science & Technology, Vol. 42, No. 12. s. 4285-4291.
- SOEDER, D. J. & MILLER, C. V. 2003. *Groundwater contamination from lead shot at Prime Hook National Wildlife Refuge, Sussex County, Delaware*. U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 02-4282. 33 s.
- SORVARI, J. 2007. *Environmental Risks at Finnish Shooting Ranges - A Case Study*. Human and Ecological Risk Assessment, Vol. 13, No. 5. s. 1111-1146.

- SORVARI, J., ANTIKAINEN, R. & PYY, O. 2006. *Environmental contamination at Finnish shooting ranges—the scope of the problem and management options*. Science of The Total Environment, Vol. 366, No. 1. s. 21-31.
- SPARKS, D. L. 1995. *Environmental soil chemistry*. Academic Press, San Diego. ISBN: 0-12-656445-0. 267 s.
- STEINNES, E. & SALBU, B. 1995. *Trace elements in natural waters*. CRC Press, Boca Raton, Fla. ISBN 0-8493-6304-7. 302 s.
- SVEIAN, H. & SOLLI, A. 1997a. Fra hav til høgfjell - landskapet. I: DAHL, R., SVEIAN, H. & THORESEN, M. K. (red.) *Nord-Trøndelag og Fosen - geologi og landskap*. NGU. s. 9-65.
- SVEIAN, H. & SOLLI, A. 1997b. Tid og form - geologisk historie. I: DAHL, R., SVEIAN, H. & THORESEN, M. K. (red.) *Nord-Trøndelag og Fosen - geologi og landskap*. NGU. s. 111-130
- TIERNEY, N., MONSON, F. & HELMKE, M. F. 2006. *Investigating groundwater transport of particulate lead shot using ESEM/EDS*. Abstracts with Programs - Geological Society of America, Vol. 38, No. 7. s. 353-354.
- TRAINA, S. J. & LAPERCHE, V. 1999. *Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments*. Proc. Natl. Acad. Sci., Vol. 96, s. 3365-3371.
- TØNNESEN, J. F. 2014. *Georadarmålinger for løsmassekartlegging i Roan kommune, Sør-Trøndelag*. NGU. Rapport nr.: 2014.024. 12 s.
- VALDRESLAB AS. *Orientering om prøvetaking og forsendelse av drikkevannsprøver* [Online]. Tilgjengelig fra: <http://www.valdreslab.no/analysetjenester/proevetaking.aspx> [Lest 07.05.2015].
- VORREN, T. O. & MANGERUD, J. 2007. Istider kommer og går. I: RAMBERG, I. B., BRYHNI, I., NØTTVEDT, A. & RANGNES, K. (red.) *Landet blir til. Norges geologi*. Norsk Geologisk Forening. Trondheim, Norge. No. 2. s. 494-547
- WESTCOTT, C. C. 1978. *pH measurements*. Academic Press, New York. ISBN 0-12-745150-1. 172 s.
- WIKLANDER, L. 1975. *The role of neutral salts in the ion exchange between acid precipitation and soil*. Geoderma 14, s. 93-105.
- ØSTERAAS, T. 2014. *Håndtering av avrenningsproblemer i Regionfelt Østlandet og Hjerkinnskytefelt*. Forsvarsbygg. 92 s.

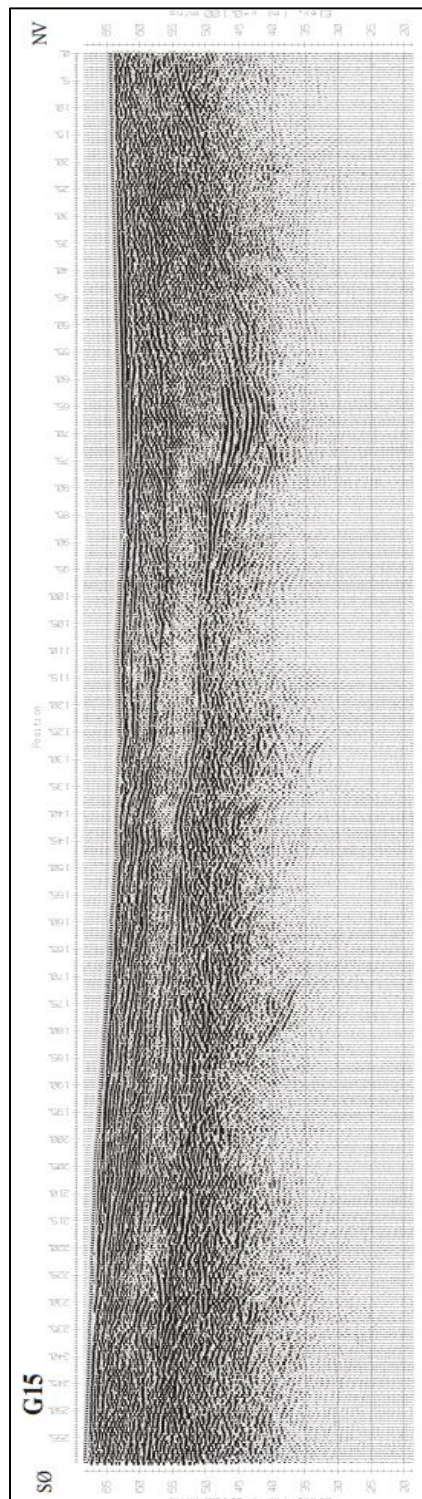
**Muntlig kommunikasjon**

Halvorsen, G., 2015. Driftsoperatør i Enhet for Teknisk og Landbruk i Roan kommune.

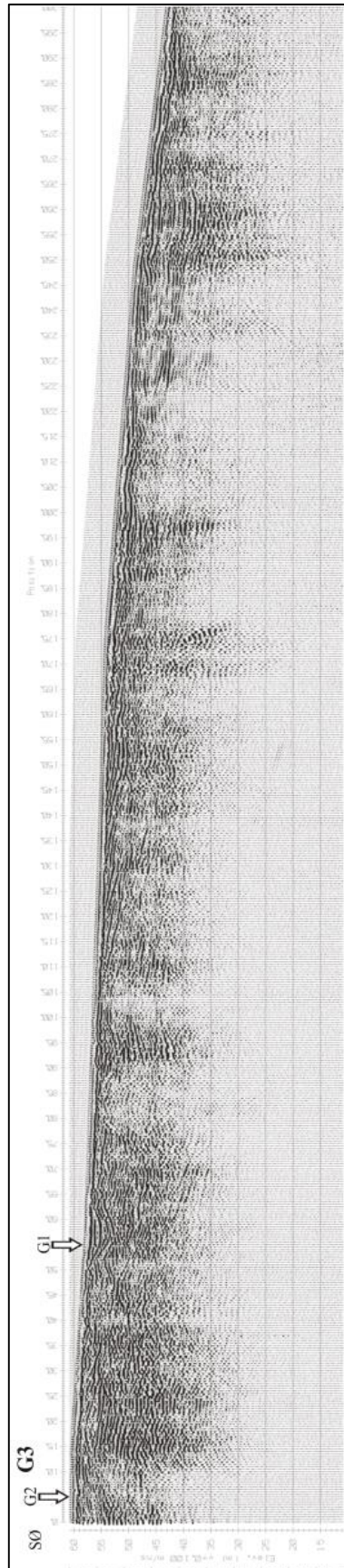
Ottesen, R. T., 2015. Seniorforsker ved NGU.

## 9 Vedlegg

### 9.1 Vedlegg 1: Georadarprofil G15 og sørlige del av G3



Figur 9-1 Georadarprofil G15



*Figur 9-2 Sørlige del av georadarprofil G3*



## 9.2 Vedlegg 2: Blyisotopanalyse på ett kulefragment, NTNU

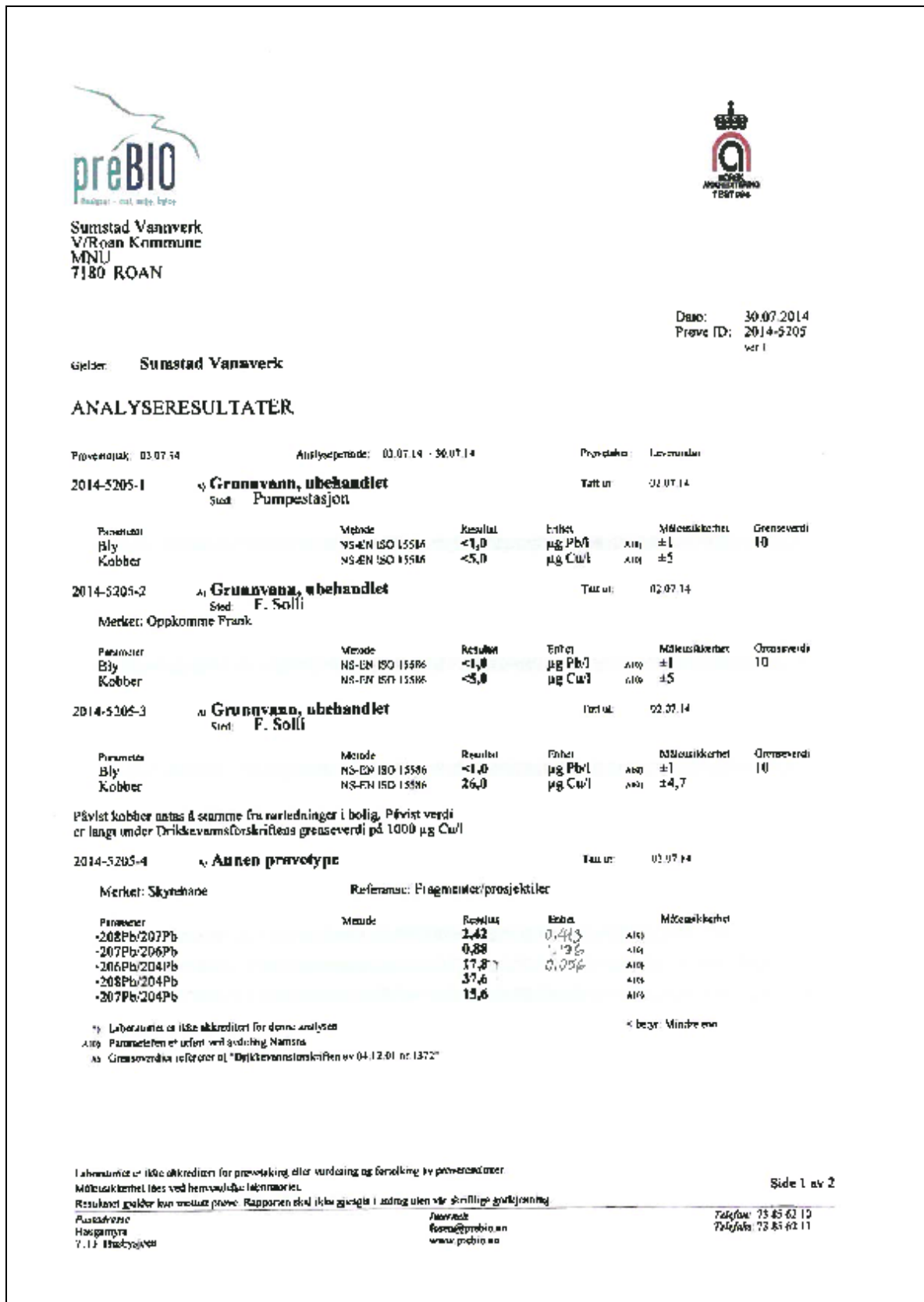
Tabell 9-1 Element- og blyisotopanalyse på ett kulefragment på ICP-MS på NTNU.

Element	Masse	J.nr. Prøve mrk. Det. Lim.	150125 Fragment riflekule [mg/kg]
Be	9	6	< 6
Na	23	0,03	22,3
Mg	24	0,05	128
Al	27	0,04	269
Si	28	0,07	34,2
P	31	0,3	27,0
S	34	2	1450
K	39	0,02	56,4
Ca	43	50	203
Sc	45	0,007	< 0.007
Ti	48	0,03	3,03
V	51	0,2	2,65
Cr	52	0,02	0,370
Mn	55	0,05	13,4
Fe	57	1	480
Ni	58	0,5	194
Co	59	0,2	0,252
Cu	63	0,3	639000
Zn	64	0,5	33700
Ga	69	0,1	0,178
Ge	74	2	< 2
As	75	0,5	248
Se	77	10	< 10
Rb	85	0,5	< 0.5
Sr	87	1	2,62
Y	89	0,1	0,161
Zr	90	0,1	0,125
Nb	93	0,6	< 0.6
Mo	98	0,2	0,269
Ru	102	3	< 3
Rh	103	0,2	7,60
Ag	107	0,1	19,4
Cd	114	0,7	< 0.7
Sn	120	0,2	18,5

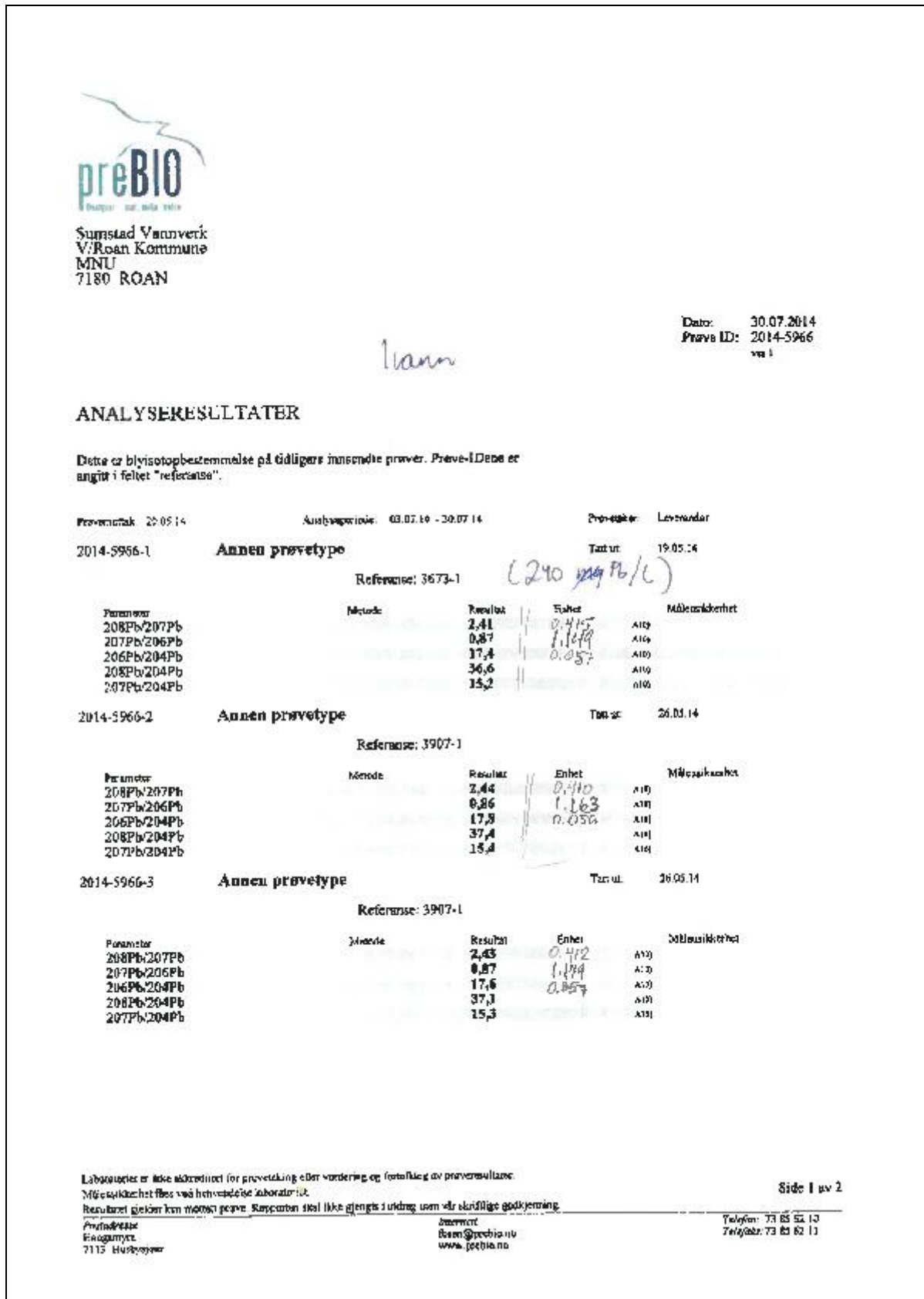
Tabell 9-2 Element- og blyisotopanalyse på ett kulefragment på ICP-MS på NTNU, fortsettelse.

Element	Masse	J.nr. Prøve mrk. Det. Lim.	150125 Fragment riflekule [mg/kg]
Sb	121	0,2	6430
Cs	133	0,2	< 0.2
Ba	138	0,02	5,14
La	139	0,1	0,550
Ce	140	0,04	0,504
Pr	141	0,1	< 0.1
Nd	142	0,5	< 0.5
Sm	152	0,4	< 0.4
Eu	153	0,2	< 0.2
Gd	158	0,3	< 0.3
Tb	159	0,3	< 0.3
Dy	164	0,6	< 0.6
Ho	165	0,2	< 0.2
Er	166	0,8	< 0.8
Tm	169	0,3	< 0.3
Yb	174	0,5	< 0.5
Lu	175	0,5	< 0.5
Hf	180	0,05	< 0.05
W	184	0,2	< 0.2
Tl	205	0,05	0,728
Pb	208	0,03	200000
Bi	209	1	41,4
Th	232	0,02	0,031
U	238	0,1	< 0.1
Pb	204	Intensitet (counts)	1264020
Pb	206	Intensitet (counts)	21360998
Pb	207	Intensitet (counts)	17512419
Pb	208	Intensitet (counts)	43742091

### 9.3 Vedlegg 3: Resultater fra blyisotopanalyser på 6 kulefragmenter, Prebio

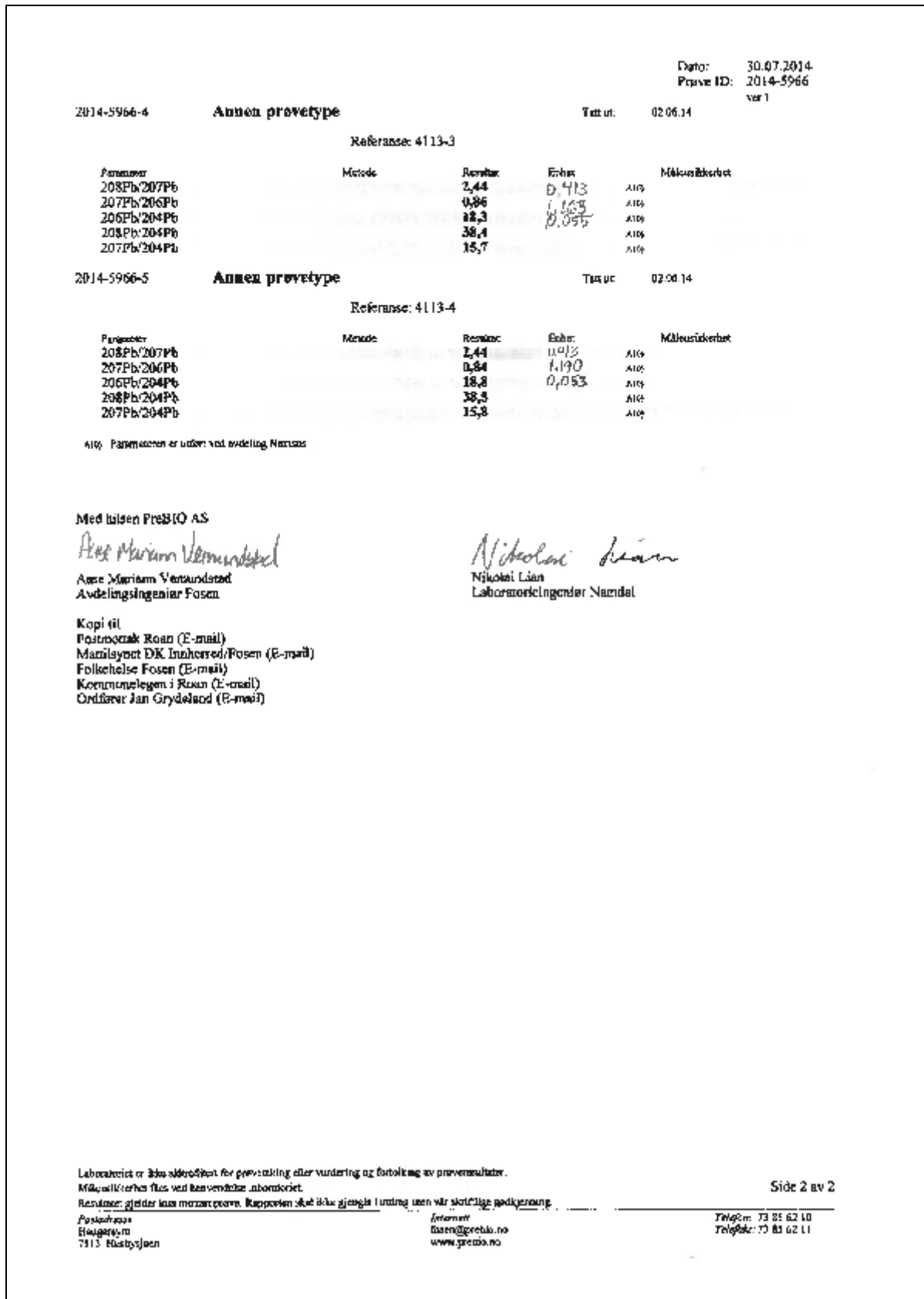


Figur 9-3 Resultatene fra blyisotopanalyse på ett kulefragment, under «Annen prøvetype».



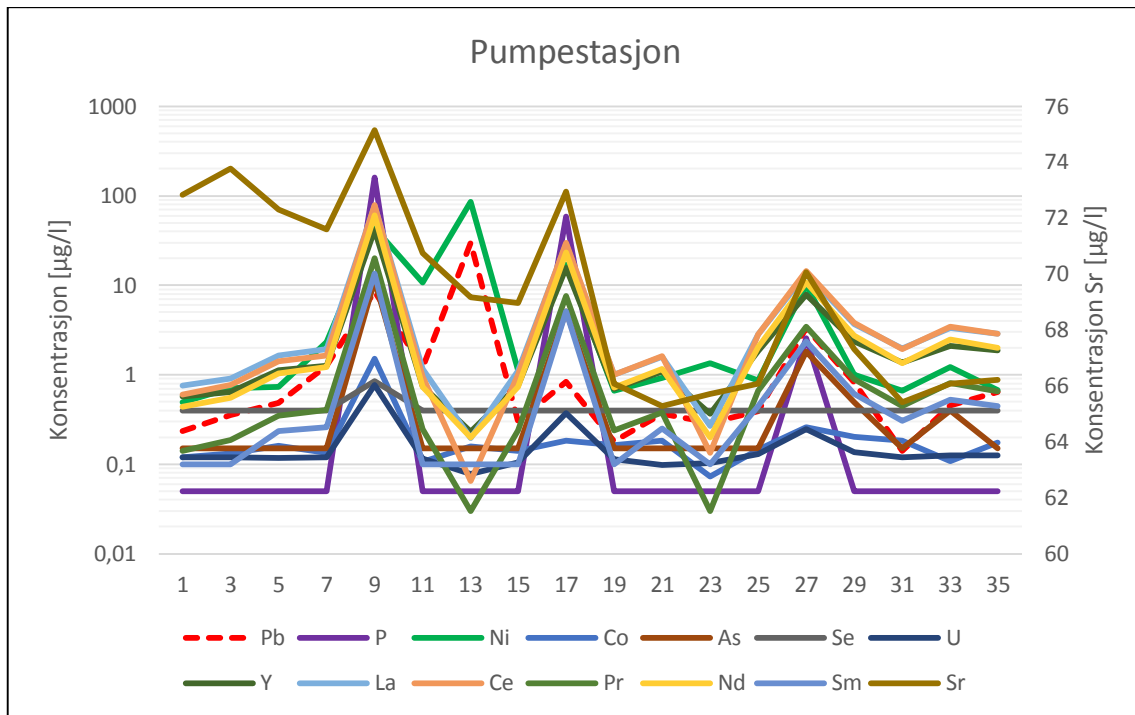
Figur 9-4 Resultatene fra blyisotopanalyser på tre kulefragmenter.

Geokjemisk kartlegging og vurdering av mulige kilder og mobiliseringsmekanismer for bly i Sumstad vannverk, Roan kommune i Sør-Trøndelag

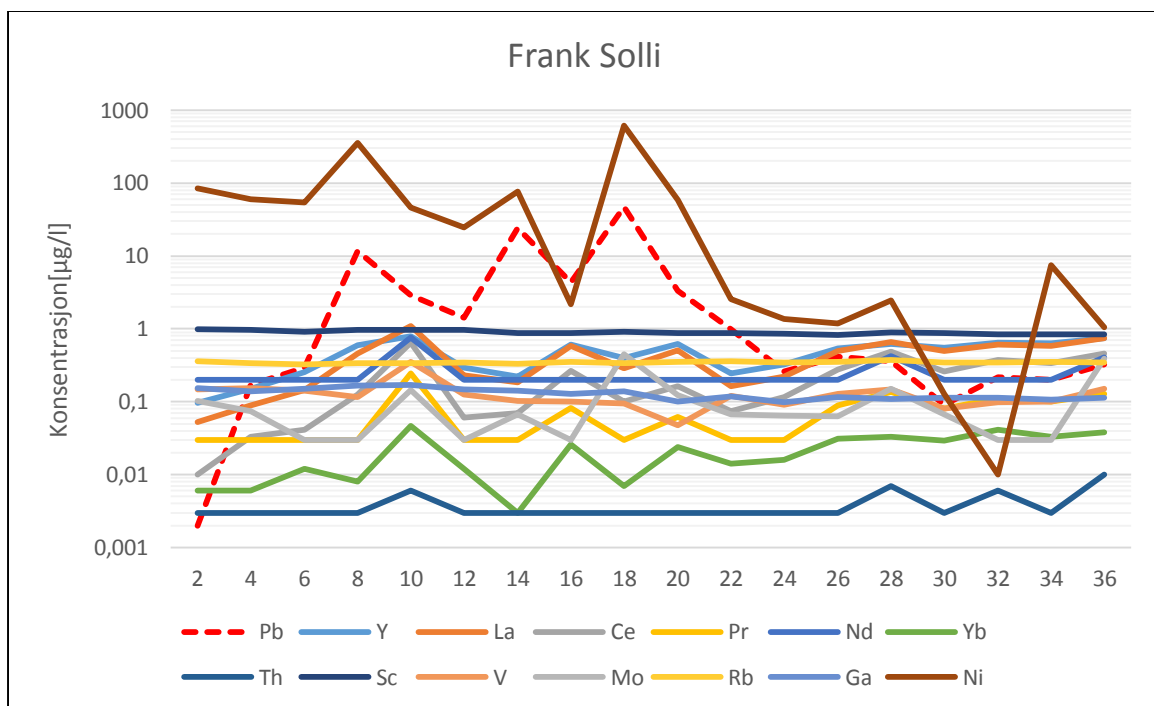


Figur 9-5 Resultatene fra blyisotopanalyser på to kulefragmenter.

#### 9.4 Vedlegg 4: Samvariasjon i elementer analysert med ICP-MS



Figur 9-6 Samvariasjon mellom bly og andre metaller i vannprøvene fra pumpestasjonen.



Figur 9-7 Samvariasjon mellom bly og andre metaller i vannprøvene fra Frank Solli.

## **9.5 Vedlegg 5: Elektroniske vedlegg, Zip-fil**

*Vedlegg 5.1:* Analyseresultatene fra ICP-AES på jordprøvene.

*Vedlegg 5.2:* Analyseresultatene fra håndholdt XRF på utvalgte jordprøver.

*Vedlegg 5.3:* Analyseresultatene fra ICP-MS på vannprøvene. Vedlegget inneholder også resultatene fra blyisotopanalysen.

*Vedlegg 5.4:* Analyseresultatene fra IC på vannprøvene.

*Vedlegg 5.5:* Resultatene fra blyisotopanalysen på ICP-MS på jordprøvene.

*Vedlegg 5.6:* Analyseresultatene fra håndholdt XRF på prøveflaske og leirdue.

*Vedlegg 5.7:* Analyseresultatene fra vannprøver analysert av NGU tidligere.

*Vedlegg 5.8:* Analyseresultatene fra ICP-AES på vannprøvene.