

Langtidsmålinger av fysisk-kjemiske parametre i Orkla og tilstøtende elver

Med fokus på parametere som kan ha toksisk
effekt ovenfor laksesmolt

Ingrid Naterstad Haugen

Kjemi

Innlevert: mai 2016

Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for kjemi

Forord

Denne masteroppgaven ble gjennomført ved Institutt for kjemi, NTNU, i perioden høsten 2012 til våren 2016 i forbindelse med deltidsstudie ved Naturmiljø – og analytisk kjemi.

Jeg vil først takke veilederen min, professor Øyvind Mikkelsen, for all hjelp gjennom hele perioden, både for svar på alle spørsmål, hjelp med prøvetaking når jeg ikke kunne og analyser av DOC på alle prøvene. Så vil jeg takke overingeniør Syverin Lierhagen for at han kjørte alle prøvene mine på ICP-MS.

Jeg vil også rette en stor takk til alle mine kollegaer ved IKMT. De har vært veldig tålmodige med meg når jeg har vært på forelesning, borte på ekskursjoner, lest til eksamen, og ikke minst i den siste perioden med intens jobbing med denne oppgaven. De har også vært nysgjerrige, hjelpsomme, oppmuntrende og interesserte, og jeg hadde ikke klart det uten dem.

Sammendrag

Det er gjort undersøkelser i Orkla og to sideelver, Raubekken og Vorma, for å se på om avrenning fra de nedlagte gruvene på Løkken og Dragset har en påvirkning på forholdene i elven og laks og laksesmolt som lever i elven. Undersøkelsene fokuserte på metaller som potensielt kan komme fra områdene, slik som kobber, jern og sink, og en rekke fysiokjemiske parametere i Orkla og sideelvene. Prøver ble tatt over en periode på to år for å undersøke variasjoner i sesonger og hvordan dette påvirker tilgjengeligheten til metaller i elva. Det ble også tatt prøver i løpet av en dag for å kunne se om det forekommer døgnvariasjoner i elva.

Resultatene viser at det forekommer variasjoner i en rekke av parameterne som er målt i perioden, både i løpet av en dag og i løpet av året. Det er ikke funnet noen tydelig trender i variasjoner i sesongene, men det er tydelig at ekstreme forhold, slik som høy vannføring eller mye nedbør, er med på å påvirke sammensetningen i elva og gi forhøyede verdier av metaller i elva.

Noen av parameterne som er målt ved heldagsprøvetakingen viser tendenser til døgnvariasjoner. Temperatur og pH viser klar økning i løpet av dagen, mens jern og sink ser ut til å ha inverse tendenser, med synkende verdier i løpet av dagen, til et bunnpunkt noe utpå ettermiddagen. Kobber ga ingen klare tendenser, men kan skyldes lave konsentrasjoner på prøvetakingsdagen.

Det er også sett at konsentrasjonene av kobber og sink øker nedover gjennom løpet til Orkla, og ser ut til å være påvirket av tilførsler fra Raubekken og Vorma. Dette gjelder likevel ikke for den biotilgjengelige konsentrasjonen av metallene, som er lik nedover løpet til elven. Jern viser ingen økning nedover løpet, og ser ikke ut til å være påvirket av tilførsel fra sideelvene.

Alle verdiene målt i perioden er innenfor de gitte grenseverdiene, både spesifikt for Orkla og generelt for ellevann. De målte verdiene ser også ut til å ligge godt innenfor verdier som potensielt kan ha toksisk effekt på laks og laksesmolt.

Abstract

A study has been done in Orkla and two of its tributaries, Raubekken and Vorma, to ascertain whether run-off from the old mines at Løkken and Dragset may be affecting the conditions in the river and salmon and salmon smolt in the river. The study's main focus was metals that can be found in run-off from the areas, such as copper, iron and zinc, and different physio-chemical parameters in Orkla and its tributaries. Sampling was done during a period of two years so investigate variations in seasons and how this affects the bioavailability of the metals in the river. Samples were also taken during a day to see if diurnal variations are present in the river.

The results show that there are variations in a number of the parameters measured during the sampling, both diurnal and seasonal variations. No obvious pattern has been found in the seasonal variations, but it is apparent that extreme conditions, like high flow-conditions or heavy rainfall, affect the conditions in the river and cause elevated concentrations of metals in the river.

Some of the parameters measured during the sampling throughout a day show signs of diurnal variations. Temperature and pH show a clear increase during the day, while iron and zinc show an inverse tendency with decreasing values during the day, reaching a low point in the late afternoon. Copper shows no diurnal variations, but this may be due to low concentrations on the day of the sampling.

Results also show that concentrations of copper and zinc increase through the course of Orkla, and seem to be affected by the contribution from Raubekken and Vorma. This is however not true for the bioavailable concentrations, which is constant through the course of the river. Iron shows no increase through the course, and seems to be unaffected by the tributaries.

All the values measured during the sampling period are within the given limits, both specifically for Orkla and in general for river water. The measured values also seem to be within the values which have the potential for causing toxic effects on salmon and salmon smolt.

Innholdsfortegnelse

Forord.....	i
Sammendrag	iii
Abstract	v
Innholdsfortegnelse.....	vii
Liste over forkortelser.....	xi
1 Innledning.....	1
2 Teori.....	3
2.1 Drift	3
2.1.1 Løkken Verk.....	3
2.1.2 Dragset gruve	5
2.1.3 Avfallshåndtering gjennom årene.....	6
2.2 Orkla.....	9
2.3 Laks	12
2.4 Vannkjemi.....	13
2.4.1 Speciering	15
2.4.2 Oksidasjon og reduksjon.....	17
2.4.3 Koordinative reaksjoner.....	23
2.4.3.1 pH.....	23
2.4.3.2 Kompleksring	27
2.4.4 Vannets hardhet.....	31
2.4.5 Oksygen	31
2.4.6 Ledningsevne	33
2.4.7 Biotic ligand model	34
2.5 Metallenes rolle.....	35
2.5.1 Toksisk effekt av metaller.....	36
2.6 Forurensing i elva.....	38
2.6.1 Tilstandsklasser og grenseverdier.....	39
2.6.1.1 Grenseverdier for laks	42

2.6.2	Døgn- og sesongvariasjoner	43
3	Materialer og metode.....	45
3.1	Prøvetakingssteder.....	45
3.1.1	Prøvepunkt 1, oppstrøms.....	46
3.1.2	Prøvepunkt 2, Raubekken	47
3.1.3	Prøvepunkt 3, mellomstrøms.....	48
3.1.4	Prøvepunkt 4, Vorma.....	50
3.1.5	Prøvepunkt 5, nedstrøms.....	51
3.2	Perioder for prøvetakinger	53
3.3	Manuell prøvetaking	54
4	Analyser	55
4.1	Massespektrometri og ICP-MS.....	55
4.2	TOC-analyse	56
4.3	Analyser som gjøres i felt	56
4.4	Analyser av resultater	57
4.4.1	Gjennomsnitt og standardavvik	57
4.4.2	T-test.....	57
4.4.3	Korrelasjon.....	59
4.4.4	Bio-met	60
5	Resultater og diskusjon	61
5.1	Prøvetaking	61
5.2	Vannføring og nedbør.....	64
5.3	Alle prøvepunkt.....	66
5.3.1	Gjennomsnitt og standardavvik	66
5.3.2	Korrelasjonstabeller.....	71
5.4	Nøkkelparametere i Orkla	75
5.5	Årsvariasjoner	80
5.5.1	Konduktivitet	81
5.5.2	DOC.....	83
5.5.3	Biotilgjengelighet	86

5.5.4 Svovel.....	88
5.6 Døgnvariasjoner	90
6 Konklusjon	97
7 Videre arbeid	99
8 Referanser.....	101
Liste over vedlegg.....	I
Vedlegg 1 – Oversikt over alle prøver tatt.....	III
Vedlegg 2 – Omregning av oksygenmetning	VII
Vedlegg 3 – Resultat fra ICP-MS for relevante elementer	IX
Vedlegg 4 – Resultat for alle målinger gjort i felt	XV
Vedlegg 5 – Resultat fra måling av DOC og SUV ₂₅₄	XIX

Liste over forkortelser

AMD	Acid Mine Drainage
BLM	Biotic Ligand Model
DOC	Dissolved organic carbon
F	Filtrert
ICP-MS	Inductively coupled plasma – mass spectrometry
Kond.	Konduktivitet
NDIR	Nondispersive infrared (sensor)
NOM	Natural Organic Matter
SFT	Statens forurensningstilsyn
SPC	Static pressurized concentration
SUV	Spesifikk UV
TOC	Total organic carbon
UF	Ufiltrert

1 Innledning

Norge har vært en nasjon med gruvedrift i 500 år. [1] Det er utvunnet en rekke ulike metaller opp gjennom årene, inkludert jern, kobber, sink, nikkel og bly, hvor mye kommer fra sulfidmalmgruver. [2]

En av disse gruvene var i drift på Løkken i Meldal kommune i Sør-Trøndelag. I 333 år ble det drevet gruvedrift på Løkken, som etter hvert viste seg å være en av verdens største funn av kobberholdig svovelkis. I dag er gruen gjort om til Orkla Industrimuseum, som blant annet arrangerer omvisninger i en av de tidligere gruvene, Gammelgruva, og driver et museum med informasjon fra hele Løkkens lange historie. [3]

Siden nedleggelsen av gruvevirksomheten har det vært stort fokus på opprydningsarbeid og overvåking av avrenning fra gruen. Raubekken, som passerer Løkken Verk, frakter med seg en del gruveavfall og renner etterhvert ut i Orkla. Gruveavfallet inneholder ulike metaller, som kobber, jern, sink og nikkel, i tillegg til at det har lavere pH enn naturlig vann. Dette fører til en del bekymringer omkring påvirkningen som denne tilførselen kan ha på Orkla og dyrelivet som er tilknyttet elva. Laks har lenge vært en viktig del av næringen i området, og innvirkninger på bestanden kan ha innvirkninger på lokalsamfunnene rundt elva. [4] Dette har gjort at det er blitt stort fokus på og engasjement rundt oppryddingen og overvåking av situasjonen på Løkken, i Raubekken og i Orkla. NIVA har satt opp flere målestasjoner som kontinuerlig måler en rekke viktige parametere, med hovedfokus på måling i Raubekken. [5] I oktober 2015 ble det reviderte statsbudsjettet lagt frem, og 51,3 millioner er øremerket å gå til Løkken og opprydningsarbeidet der. Det er enda ikke bestemt hvilke tiltak som skal gjennomføres. [6]

Undersøkelsene gjort av NIVA har fokus på å overvåke avrenning fra Løkken og undersøke om verdiene i elva overstiger de satte grenseverdiene for blant annet kobber. Samtidig er det av interesse å se på hvordan konsentrasjonene i elva endres i løpet av ulike tidsperspektiv, og om det kan finnes trender for hvordan sammensetningen i elva varierer. En potensiell påvirkning på elva kommer fra sideelvene Raubekken og Vorma, men det er usikkert hvor stor påvirkning disse elevenes bidrag til Orkla har på elva.

Formålet med denne oppgaven er å se på hvordan vannkjemien i Orkla varierer gjennom ulike sesonger og også i løpet av en dag. Dette kan bidra til å forstå hvilke perioder laks og laksesmolt er mer utsatt for potensielt negative effekter av avrenningen.

Samtidig skal det undersøkes hvor stor påvirkning sideelvene har på sammensetningen i Orkla, med spesielt fokus på avrenningen som kommer fra Løkken gjennom Raubekken.

Oppgaven beskriver først relevant teori om Løkken og historie knyttet til gruvearbeidet, og deretter sammensetningen av naturlig vann og hvordan ulike faktorer påvirker denne sammensetningen. Hvordan ulike faktorer kan ha en negativ effekt på laks og laksesmolt er deretter diskutert, før grenseverdiene for disse faktorene er oppgitt og noe diskutert. Videre følger en oversikt over hvor og hvordan prøvetaking er gjennomført, samt hvilke analyser som er gjort, både i felt, i ettertid og analyser av resultater. Resultatene er strukturert slik at det først sees på de overordnede verdiene for prøvepunktene med alle prøvetakinger inkludert, før det sees på hvordan dette varierer nedover løpet til Orkla. Deretter er det sett på variasjoner i løpet av sesongene og i løpet av et døgn i Orkla. Konklusjon og potensialet for videre arbeid følger dette.

2 Teori

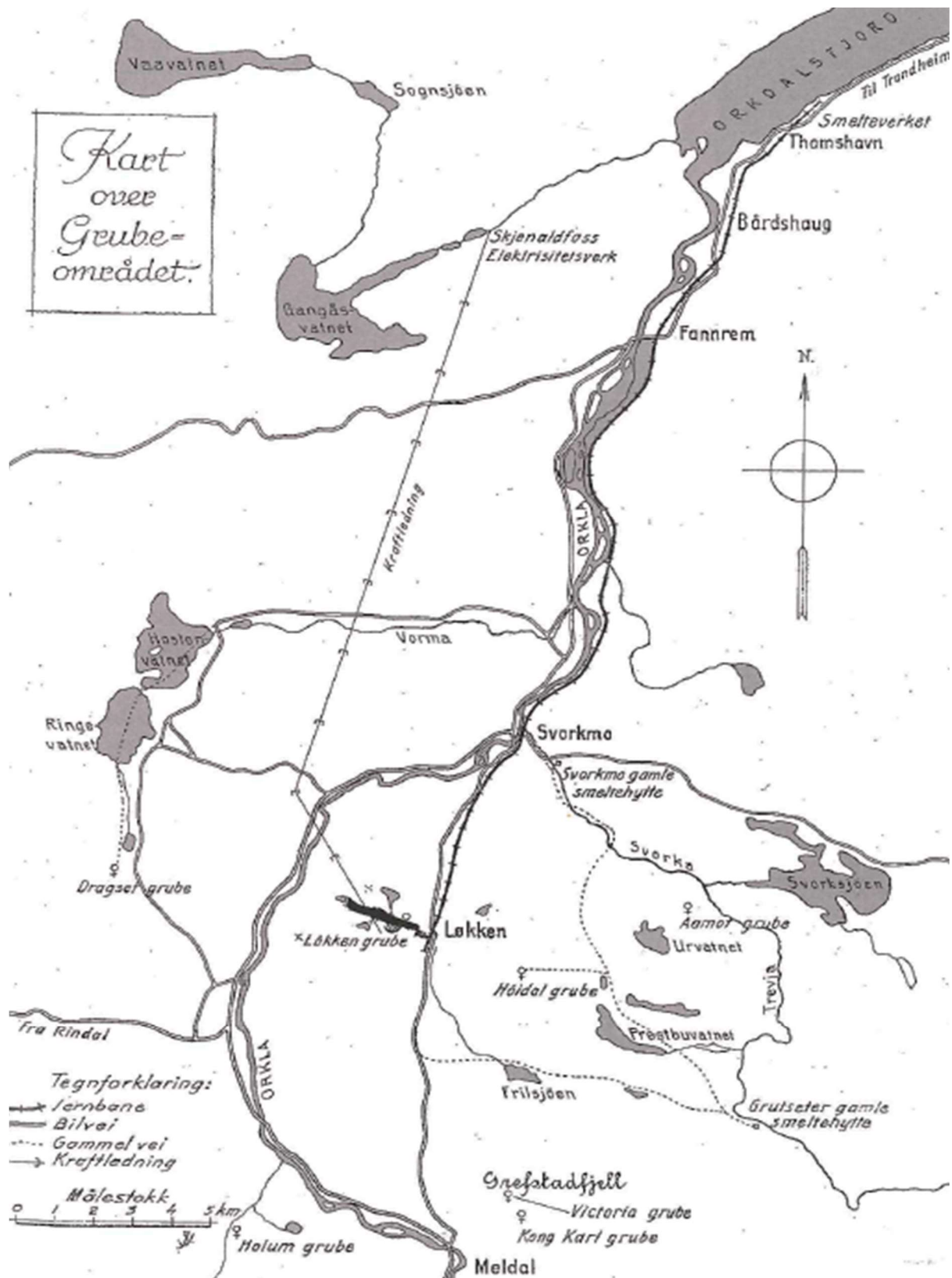
2.1 Drift

2.1.1 Løkken Verk

I følge historien ble malmen på Løkken først funnet i 1652 av en skredder, Lars Olufsson, som på vei hjem en kveld la seg ned for å ta en hvil langs veien. Da han våknet opp oppdaget han at han hadde sovet på en uvanlig steintype, men tenkte ikke mer over det på det tidspunktet. Uviss om hva han hadde funnet tilbragte Olufsson senere en tid i Sverige, hvor de drev gruvedrift på den samme steintypen han hadde sett på Løkken. Tilbake i Trøndelag fikk Olufsson hjelp fra bergverksmannen Peder Nieure og lagmannen Nicolaus Paulsson, som sammen oppsøkte funnstedet og tok prøver. Det ble bekreftet at det var kobberholdig kis i grunnen. Olufsson hadde tidligere vært i litt problemer med loven, og ga bort førstefinnerretten sin i bytte mot å slippe straff. I 1654 startet Nieure og Paulsson opp prøvedrift, og et år senere var ordinær drift i gang. [7, 8]

Undersøkelser er gjort i ettertid og sammensetning i gruen på Løkken regnes for å være 42 % svovel, 38 % jern, 2.2 % kobber og 1.9 % sink, i tillegg til spormetaller som sølv og gull. [8, 9, 10]

Gruven startet som et dagbrudd, men utviklet seg etter hvert til større produksjon. Frem til 1845 ble gruen drevet som en ren kobbergruve. Ulike hendelser gjennom årene, som krig, og vann i gruen, førte til litt variert drift frem til den siste malmsmeltingen for denne perioden ble gjort i 1845. Behandling av malmen, som røsting og smelting, ble gjort i nærområdet ved Svorkmo og Grutseter. [7, 8] Figur 2.1 viser området rundt Løkken, hvor flere gruver ble startet opp og avsluttet i ulike perioder mens gruen på Løkken var i drift.



Figur 2.1: Kartutsnitt som viser de ulike gruvene som var tilknyttet Løkken gruver og de ulike selskapene som har eid det. [8]

Etter de første nesten 200 årene skjedde det en del endringer i driften. I 1851 ble driften lagt om fra produksjon av kobber, og svovelkis ble hovedproduktet fra driften. Kisen ble eksportert og brukt i produksjon av svovelsyre. [8, 11]

I 1909 kom det igjen en stor endring. Den gangen var det en modernisering av prosessene som ble brukt til utvinning og hvordan produktene ble behandlet som førte til økt produksjon av kisen. Siste endring i gruvedriften kom i 1974. Da ble kobber og sinkkonsentrat igjen utvunnet fra gruen, denne gangen ved hjelp av selektiv flotasjon, for å få ut mest mulig fra produktet av gruen. [11]

I 1987, etter 333 år med gruvedrift, ble gruvedriften avsluttet. [11] Etter at gruvedriften ble stanset har situasjonen omkring utslipp fra Løkken blitt fulgt nøye. Området ble på et tidspunkt definert som «den mest forurensende av sulfidgruvene» av Klima- og Forurensningsdirektoratet, og jevnlig overvåking av avrenning og vannkvalitet i området er derfor viktig. [2, 11]

2.1.2 Dragset gruve

Som Figur 2.1 viser var det mange gruver i området rundt Løkken i ulike perioder. En av gruvene som var tilknyttet Løkken var Dragset gruve, som ligger vest for Løkken. Malmen ved Dragset gruve ble oppdaget i 1867. Finneren av malmen solgte førstefinnerretten sin til Örkedals Mining Company, det samme selskapet som eide gruvene på Løkken på det tidspunktet, som startet opp gruvedriften på Dragset like etter. Det ble drevet med utvinning på Dragset frem til 1909. Da var det tatt ut ca. 60 000 tonn malm fra gruen. [8]

Figur 2.1 viser hvordan vannet som tilslutt renner i Vorma kommer fra et område som drenerer fra Dragset. Vannet renner først gjennom Ringevatn, som antas å være fisketomt, muligens som en konsekvens av avrenningen og aktiviteten på Dragset. Deretter når det Hostonvatnet, hvor det fremdeles finnes fisk, men som viser tegn på å være påvirket av avrenning fra Dragset. [1]

Vorma antas å bidra noe til forurensning i Orkla i form av tungmetaller fra gruvedriften som ble gjennomført på Dragset, men aktiviteten var ikke på like stor skala i dette området som ved Løkken og det er derfor ikke forventet at det er like mye avrenning. I tillegg fungerer de to vannene som passerer som filter som fjerner en del av forurensning. Det er tidligere gjort undersøkelser i Vorma for å undersøke dette. Prøver

ble tatt fire prøvesteder langs Vorma: ved utløpet fra Hostonvatnet, to prøver ulike steder i elveløpet og ved utløpet til Orkla. Disse viser at pH øker og konsentrasjonene av kobber, jern og sink synker fra første til siste prøvepunkt. Dette er med på å bekrefte at det, i tillegg til å kunne være noe rensning i de to vannene som avrenningen passerer, også er en regulering som skjer i Vorma selv. [12]

2.1.3 Avfallshåndtering gjennom årene

Tidlig i driften av gruver i Norge fantes det veldig lite kunnskap om miljøpåvirkningen som gruveaktiviteten hadde og dette gjaldt også på Løkken. Staten hadde store interesser i metallene som ressurs og gruvene ble drevet for å få mest mulig utbytte. Dette ga ikke rom for at miljøhensyn ble tatt. [8]

Miljøpåvirkningene som kan komme av gruvedriften ble ikke merket av menneskene i området i denne perioden, noe som ofte kan være en pådriver i opprydning og tiltak. Økonomisk sett var mye av lokalbefolkningen involvert i gruvedriften direkte eller arbeid knyttet til driften. [8]

Avfallet fra produksjonen på Løkken ble lagt opp i hauger på området, kalt berghalder. Totalt regnes det med at 445 000 tonn gruveavfall er lagt opp i de store berghaldene på Løkken Verk i driftsperioden. Vann som renner ned gjennom disse haugene løser opp svovelet og tungmetallene som videre renner nedover til Raubekken og tilslutt Orkla. I den første perioden frem til 1845 var produksjonen fra gruveen forholdsvis lav og avrenningen ble derfor også naturlig begrenset av dette. Ulike produkter ble også prioritert i gruveen, alt etter hva man ønsket i perioden, noe som ga veldig variert avfall i berghaldene. [8]

Raubekken har fått navn på grunn av den distinkte rød-fargen som kan sees i elver og vann som er påvirket av avrenning fra gruver. I tillegg til Raubekken er det en rekke andre elver som har fått navn etter denne fargen: Cornish Red River (England), Yellow Stream River (England), og Rio Tinto (Spania). [13]

Etter omlegging i 1909 ble det satt i gang pumpesystemer for å fjerne vann i gruvene. Dette vannet ble frem til 1927 pumpet urensset ut i Raubekken. Etter år med økt produksjon ble det på slutten av 1920-tallet mer fokus på miljøaspekter ved gruvedriften. Fra 1927 ble vannet som ble pumpet ut av gruveen rensset ved å fjerne en del metallsalter og heve pH ved hjelp av kalk. Det ble også startet et miljøprogram i 1928 for å overvåke de økte utslippene fra driften. [8, 11]

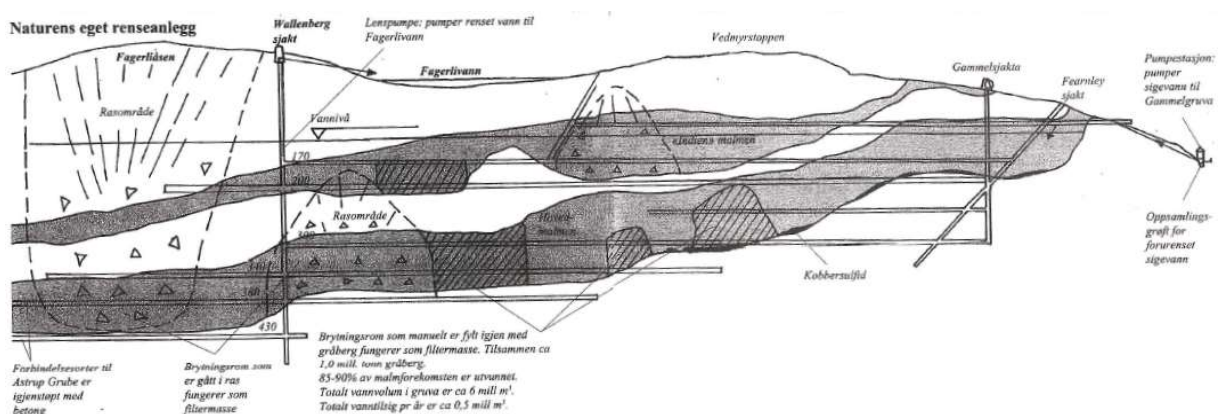
Fra starten på 1950-tallet og frem til 1962 ble drensvann ledet gjennom rør direkte til Thamshamn, for å unngå den direkte belastning på Orkla. Senere ble dette vannet renset og ledet gjennom rør helt til Orkdalsfjorden. [8, 11]

I perioden med selektiv flotasjon, 1974-1987, ble avfallet fra prosessen deponert i den nylagede Bjørndalsdammen, som ligger litt sør-vest for Løkken. Deponering under vann reduserer oksidasjon av sulfider ved at vannet blir en oksygenbarriere. Denne dammen regnes for å ha det største forurensningspotensialet på området. Et brudd i dammen kan ha potensielt katastrofale følger for området. Fra dammen går det en bekk nedover til Fagerlivatn, som videre renner ned til Bjørnlivatn og til slutt ut i Raubekken et stykke nedenfor Løkken. [2]

I 1982, når man innså at levetiden til gruven var begrenset, ble pumpene som fjernet vann fra Wallenberg sjakt stanset og gruven ble sakte fylt med sigevann. [8, 9]

Det ble etter hvert mistenkt at Wallenberg sjakten har en selvrensingsprosess, da gruvevannet som rant ut av gruven hadde en veldig forskjellig sammensetning enn den som gikk inn. Dette ble det etter hvert valgt å utnytte da NIVA i 1990 foreslo en rekke tiltak for å redusere utslippene fra området, etter oppdrag fra Løkken Gruver. En rekke av disse tiltakene var dyre og ressurskrevende og Løkken valgte til slutt å heller lede avrenningen fra området med ulike dreneringsgrøfter til Gammelgruva for å utnytte den naturlige rensingen fra gruven som ble observert. [11]

Figur 2.2 viser oversikt over gruvesystemet med de ulike sjaktene som er tilkoblet den originale Gammelgruva og prosessen for selvrensing som utnyttet.



Figur 2.2: Snitt av gruvesystemet fra Gammelgruva, med renseprosessen som skjer gjennom gruva. [8]

I 1994 ble det gjennomført undersøkelser for å kartlegge grunnen til at det var forskjeller i vannet som gikk ut av gruven i forhold til det som gikk inn. Endringene som

ble observert på det utpumpede vannet var blant annet en reduksjon i kobberkonsentrasjonen, fra flere 100 mg/L før passering, til mindre enn 1 mg/L. En økning i pH ble også observert og verdiene på det utpumpede vannet lå på 5-6, mot en pH på 2-3 før rensingen. [9]

Fra undersøkelsene ble det funnet at ved pH=5.5-6 felles jern ut og kobber adsorberes på pyrittveggen i gruen. Dette fører til redusert utslipp. Samtidig heves pH-verdien i vannet på grunn av basiske bergarter i grunnen. [9, 10] Dette passive tiltaket har begrenset levetid fordi veggene i gruen etter hvert mettes på grunn av oppbygging av avfall og fordi mineraler i bergveggen, som hjelper til med å regulere pH, gradvis vaskes ut. [10]

I den årlige rapporten for året 2012-2013 registrerte NIVA at pH var synkende i perioden og at mer kalking måtte til i utslippsvann for å nå ønskede nivå. Samtidig var konsentrasjonen av jern og aluminium økende i forhold til verdier fra 10 år tilbake. Forurensningstilstanden på Løkken var fremdeles tilfredsstillende i forhold til kravene som ble satt i 1992, men det var tydelig at nåværende tiltak begynner å nå enden på levetiden sin. [5]

I 2014 ble det gjennomført en rekke undersøkelser for å teste ut tiltak for å redusere avrenning fra Løkken. En av testene som ble gjennomført var tildekking av velter og deponier ved Fagerlivatn. Tildekking skjer med reaktivt materiale, som reduserer inntrengningen av oksygen og vann, og kan binde tungmetaller som likevel lekker ut. Kobberavrenningen fra Fagerlivatn ble redusert fra 260 µg/L til 48 µg/l innen 14 dager etter at tildekkingen var gjennomført. [14]

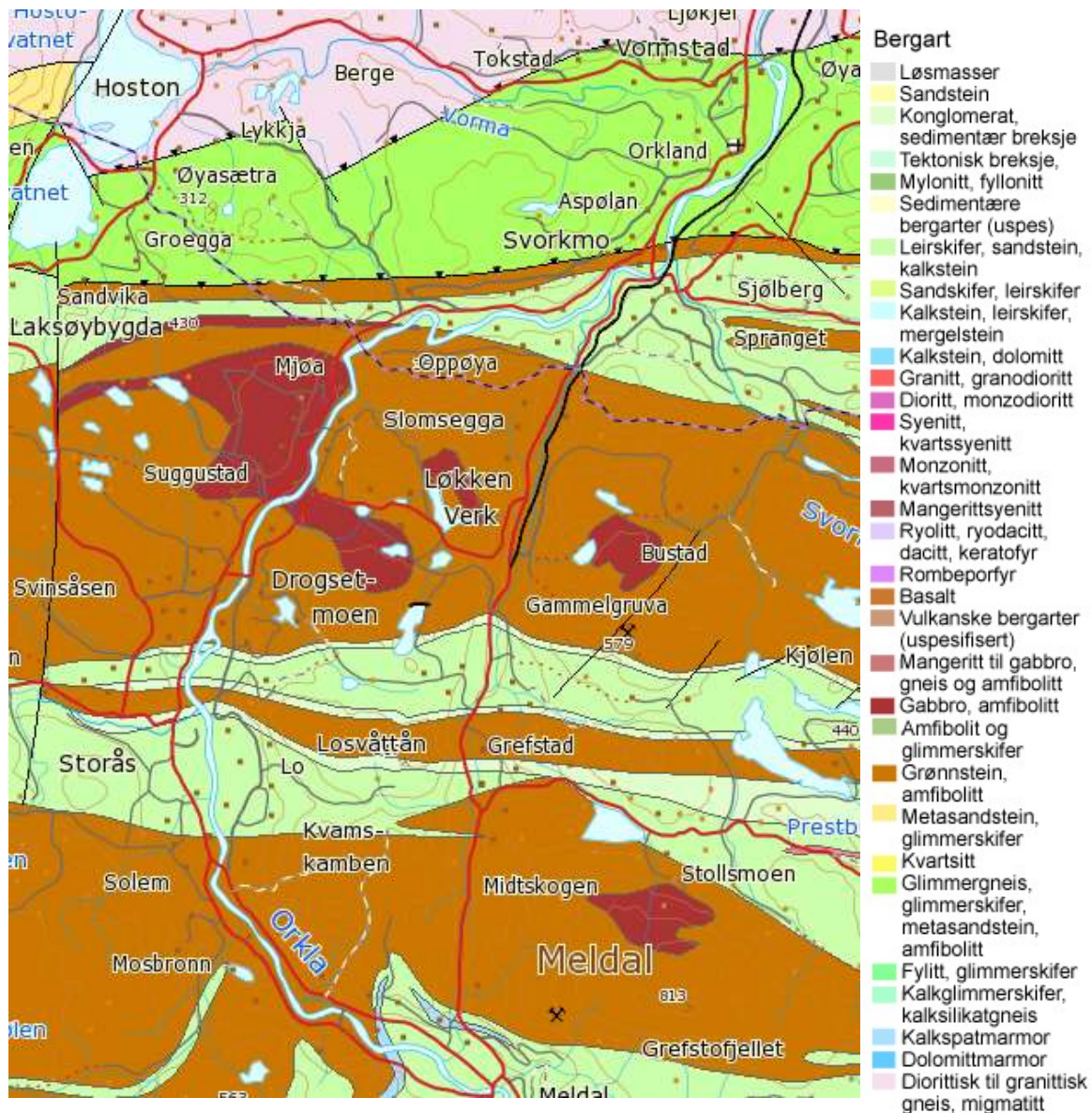
En av utfordringene i forbindelse med opprydding og tiltak for begrensnig av utslipp fra gruver er at gruvene mange steder er regnet som kulturminner. Ved Røros er gruvene en del av Verdensarvstedet Røros, og beskyttet av UNESCO. For Løkken er ikke dette tilfellet, og formannskapet i Rennebu kommune vedtok i 2010 at «I en eventuell interessekonflikt mellom miljø og kulturminner, ønsker Rennebu kommune at miljøhensyn tillegges høyest vekt». Dette muliggjør i større grad gjennomføring av ulike tiltak. [15, 16]

2.2 Orkla

Orkla er en 172 km lang elv som kommer fra Store Orkelsjøen på Oppdal, Sør-Trøndelag, og renner inn i Hedmark før den igjen når Sør-Trøndelag og renner ut i Orkdalsfjorden, en del av Trondheimsfjorden. Nedbørsfeltet til Orkla er 3053 km². Det er en rekke vannkraftverk langs løpet til elva. Disse inkluderer tilpasset vannslipping gjennom stasjonene, for å opprettholde laksebestanden i Orkla og bidrar til at Orkla fremdeles regnes som en av Norges beste lakse- og sjøørretelver. [17]

Området som er av interesse for denne oppgaven er en strekning fra noe oppstrøms for Svorkmo og ned til Fannrem. Langs dette løpet er det, i tillegg til Raubekken og Vorma, noen andre tilførsler fra elver og bekker. Før Svorkmo, ved Meldal, er det flere små bekker som samles og renner ut i Orkla. Disse drenerer fra området hvor Kong Karl grube og Victoriagruba ble drevet. Disse kan være med på å påvirke sammensetningen i vannet på det som skal være referanse for vannkvalitet før påvirkning fra Raubekken. Etter innløpet fra Raubekken møter elven Svorka Orkla. Svorka har igjen innløp fra Trivja og Breva, som begge kommer fra områder hvor det har vært gruvevirksomhet. Undersøkelser gjort av NIVA viser at tilførselen fra dette området er forholdsvis liten. En del av avrenningen som kommer fra gruvene transporteres gjennom et myrområde som ser ut til å bidra til å felle ut en del av tungmetallene. [18]

Figur 2.3 viser et geologisk kart over området rundt Løkken Verk og strekningen av Orkla som blir undersøkt. Berggrunnen består mye av grønnstein og grønnskifer, leirskifer og kalkstein, med innslag av hornblende gabbro. Nord for Svorkmo ligger et belte av glimmergneis og glimmerskifer, før et nytt belte av gneis nord for Vormstad. [19] Tabell 2.1 viser i tillegg oversikt over sammensetningen til de vanligste bergartene i området.



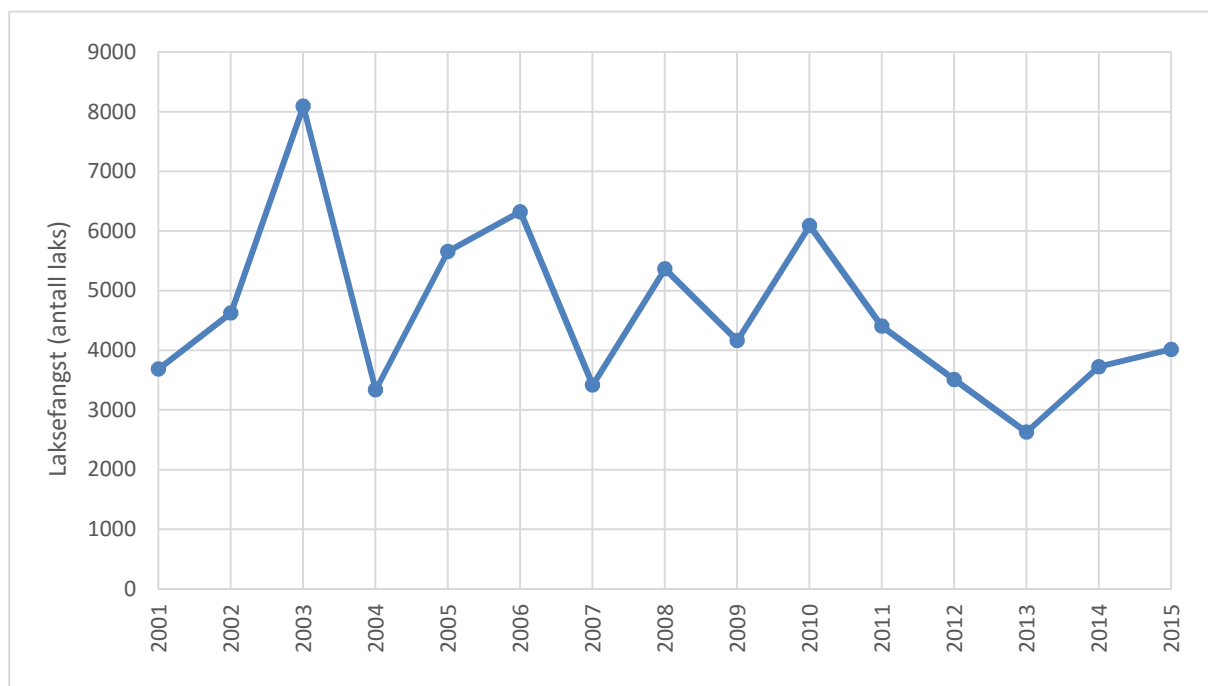
Figur 2.3: Geologisk kart over området langs Orkla, før og etter Løkken. [19]

Tabell 2.1: Oversikt over bergarter i området rundt Orkla som blir undersøkt og sammensetningen av disse.

Berggrunn	Innhold	Sammensetning	
Grønnstein	Kloritt	$(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	[20]
	Epidot	$\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+},\text{Al})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	[21]
	Amfibolitt	$(\text{Na, K, Ca})_{2-3}(\text{Fe, Mg, Al})_5(\text{Si, Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH,F})_2$	[22]
Grønnskifer	Kloritt	$(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	[20]
	Epidot	$\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+},\text{Al})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	[21]
	Aktinolitt	$\text{Ca}_2(\text{Fe, Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	[23]

Grågrønn fyllitt	Muskovitt	$(K, Na, Ca)(Al, Fe, Mg, Li, Mn, Cr)_{2-3}(Si, Al)_4O_{10} (OH, F)_2$	[24]
	Kloritt	$(Mg, Fe, Al)_6(Al, Si)_4O_{10}(OH)_8$	[20]
	Kvarts	SiO_2	[25]
Gråvakke	Feltspat	$(K, Na, Ca)Al_{1-2}Si_{3-2}O_8$	[26]
	Kvarts	SiO_2	[25]
Gabbro	Plagioklas	$NaAlSi_3O_8 / CaAl_2Si_2O_8$	[27]
Biotittskifer	Glimmer	$(K, Na, Ca)(Al, Fe, Mg, Li, Mn, Cr)_{2-3}(Si, Al)_4O_{10} (OH, F)_2$	[24]
Granodiorittisk gneis	Kvarts	SiO_2	[25]
	Feltspat	$(K, Na, Ca)Al_{1-2}Si_{3-2}O_8$	[26]

Laks er en viktig del av Orkla, og elven regnes, som nevnt, som en av Norges beste lakselver. Figur 2.4 viser hvor mye laks som er fanget i Orkla i perioden 2001-2015. Fangsten varierer noe i perioden, og viser noe lavere fangst i senere år, men det er ikke kjent om dette har en klar årsak.



Figur 2.4: Statistikk over antall laks som er fanget i Orkla i perioden 2001-2015. [28]

2.3 Laks

Den laksen som vi kjenner i Norge kalles egentlig atlantisk laks (*Salmo salar*), og er den mest verdifulle ferskvannsfisken i Norge. Den finnes i det nordlige Atlanterhavet, på begge sider av havet, og gyter i elver langs kysten. [29]

Alle salmonider starter livet i ferskvann, men ikke alle blir der hele livet. En del av salmonidene er anadrome, det vil si at de senere vil vandre til sjøen for en periode i livet. [30] Atlantisk laks er en slik anadrom salmonid, som vandrer til sjøen etter oppvekst i ferskvann, og så trekker tilbake til ferskvann for gyting. Påvirkningen som en eventuell forurensing har på laks er veldig avhengig av livsstadiet som fisken er i. [31]

Når laks når et visst livsstadie, som reguleres av størrelsen fisken har nådd, begynner de å migrere mot sjøvann. I løpet av og før denne migreringen skjer det en rekke fysiologiske, morfologiske og atferdsendringer for å tilpasse seg et liv i havet. Dette er smoltstadiet. I tillegg til å gjennomgå disse endringene møter smolten en rekke nye utfordringer: nye matkilder, sykdom, parasitter, og rovdyr, som alle gjør smolten veldig sårbar i denne perioden. [32]

Hos anadrome laksefisk er det derfor spesielt smoltstadiet som er ekstra følsomt for påvirkning av endringer i vannkvalitet. Atlantisk laks regnes i tillegg for å være mer sensitiv til surt vann enn andre salmonider i Skandinavia. [33, 34, 35] Smoltifisering er en kompleks pre-adapting som laks gjennomgår for å kunne overleve i saltvann. [2, 31] En viktig del av smoltifiseringen er utviklingen av hypoosmoregulering. Dette er evnen til å regulere salt i blodet, og er en veldig viktig fysiologisk prosess for at laksen skal kunne overleve overgangen fra ferskvann til saltvann. Noen salmonider har saltvannstoleranse fra et tidlig stadie før klekking, men atlantisk laks må gjennomgå en smoltifisering for å utvikle de egenskapene som muliggjør et liv i saltvann. [30] Kriteriene som settes for overlevelse av atlantisk laks må derfor ikke bare ta hensyn til situasjonen i ferskvann, men må også vurdere langtidsvirkning ved overføring til saltvann. [35]

Det er vist at smolt er spesielt følsomme for lav pH og forhøyede verdier av tungmetaller som aluminium, kobber og sink i perioden hvor de gjennomgår smoltifiseringen, og at selv om det har liten påvirkning i ferskvann er det med på å redusere overlevelse i saltvann senere. [31, 33] Se avsnitt 2.4.3.1 for påvirkningen pH har på laks, og avsnitt 2.5.1 for toksisk effekt av metaller.

Smoltifiseringen skjer på våren, når det kan være store svingninger i innhold i elva på grunn av snøsmelting og/eller regn. [31] På grunn av ulik sensitivitet til blant annet pH

ved ulike livsstadier, reguleres kalking i elver som er preget av forsuring i ulike perioder for at pH skal opprettholdes over nivå som er toksiske for det gjeldende stadiet. [36] I noen perioder når de er presmolt er laksen svært sensitive, og det er vist at eksponering til senket pH kan ha svært ulik påvirkning med kun noen få ukers mellomrom. [35]

2.4 Vannkjemi

Akvatisk kjemi er læren om kjemiske reaksjoner og prosesser som påvirker fordelingen og sirkulasjonen av kjemiske species i naturlige vann. Kunnskap om akvatisk kjemi, eller vannkjemi, har blitt mer og mer viktig i senere år. Vann er en livsviktig ressurs for alt liv på jorden og er en ressurs det finnes mye av, men tilgangen på rent vann begynner å bli en utfordring i verden. [37]

Sammensetningen av elementer i naturlig vann er et resultat av en kontinuerlig interaksjon mellom jorden og vannet. Ulike prosesser som forvitring, erosjon, og jord- og sedimentdannelse er sammen med en rekke biologiske prosesser med på å tilføre, fjerne og omdanne de mange bestanddelene i vann. [37]

Både kjemiske og fysiske prosesser er med på å påvirke sammensetningen i vann. Forvitring er et eksempel på en prosess som kan være både kjemisk og fysisk. Kjemisk forvitring kan komme av kjemiske reaksjoner mellom bergarter og vann, hvor atmosfæren bidrar med CO₂ som syre, og oksidanter, som frigir oppløste stoffer. Vannet fungerer da både som reaktant og som transportør i prosessen. Fysisk forvitring kan komme av vindslitasje, steinfragmentering ved frysing av vann i stein og en rekke andre årsaker. [37]

Tabell 2.2 under viser de vanligste grunnstoffene i ferskvann og de ulike formene de finnes som. Ulike former et grunnstoff kan finnes som kalles ulike species, og forklares nærmere i 2.4.1 Speciering.

Tabell 2.2: De vanligste grunnstoffene som finnes i ferskvann og hvilke species de kan finnes som. [37]

Form	Element	Hovedspecies
Hydrolysert, anioner	B(III)	H ₃ BO ₃ , B(OH) ₄ ⁻
	V(V)	HVO ₄ ²⁻ , H ₂ VO ₄ ⁻
	Cr(VI)	CrO ₄ ²⁻
	As(V)	HAsO ₄ ²⁻
	Se(VI)	SeO ₄ ²⁻
	Mo(VI)	MoO ₄ ²⁻
	Si(V)	Si(OH) ₄

Hovedsakelig frie, «aquo» ions	Li	Li^+
	Na	Na^+
	Mg	Mg^{2+} (Mg^{2+} , MgSO_4)
	K	K^+
	Ca	Ca^{2+} (Ca^{2+} , CaSO_4)
	Sr	Sr^{2+}
	Cs	Cs^+
	Ba	Ba^{2+}
Kompleksring med OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^-	Be(II)	BeOH^+ , Be(OH)_2^0
	Al(III)	$\text{Al(OH)}_3(\text{s})$, Al(OH)_2^+ , Al(OH)_4^-
	Ti(IV)	$\text{TiO}_2(\text{s})$, Ti(OH)_4^0
	Mn(IV)	$\text{MnO}_2(\text{s})$
	Fe(III)	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$, Fe(OH)_2^+ , Fe(OH)_4^-
	Co(II)	Co^{2+} , CoCO_3^0
	Ni(II)	Ni^{2+} , NiCO_3^0 (Ni^{2+} , NiCl)
	Cu(II)	CuCO_3^0 , Cu(OH)_2^0
	Zn(II)	Zn^{2+} , ZnCO_3^0 (Zn^{2+} , ZnCl)
	Ag(I)	Ag^+ , AgCl^0 (AgCl_2^- , AgCl)
	Cd(II)	Cd^{2+} , CdCO_3^0 (CdCl_2)
	La(III)	LaCO_3^+ , $\text{La(CO}_3)_2^-$
	Hg(II)	Hg(OH)_2^0 (HgCl_4^{2-})
	Tl(I), (III)	Tl^+ , Tl(OH)_3 , Tl(OH)_4^-
	Pb(II)	PbCO_3^0 (PbCl^+ , PbCO_3)
	Bi(III)	Bi(OH)_3^0
Th(IV)	Th(OH)_4^0	
U(VI)	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	

Vannkvalitet kan defineres ut i fra mange ulike faktorer. Vannkvalitet i et laboratorium krever vann som er så godt som fritt for alle andre stoffer, mens for badevann kreves det lite tarmbakterier og et innbydende utseende, ofte som følge av lite suspendert materiale, men ellers ikke like strenge krav. For fiskevann kreves det at vannet er passende for vekst av fisk, slik at den trives og utvikler seg. Dette betyr at for å kunne definere vannkvalitet er det viktig å kartlegge bruksområdet for det aktuelle vannet. Vannkvaliteten kan da kartlegges etter hvor godt det passer til bruksområdet det er tiltenkt. [38, 39]

Rent teknisk vil ethvert stoff som ikke stammer fra vannmolekylet alene være en forurensning i vann, men i realiteten er det helt umulig å oppnå helt rent vann uten innblanding av noe. Det er også mange stoffer som bidrar til å «forbedre» evnene til

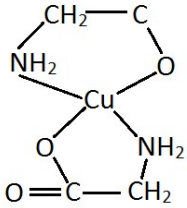
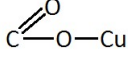
vannet: karbonat og bikarbonat gir vann en bedre bufferkapasitet til å motstå surt regn, ioner som gir såkalt hardt vann er med på å redusere toksisitet, og løst oksygen og karbondioksid er nødvendige for akvatisk liv. Rent vann, etter definisjonen, kan faktisk være mer skadelig for akvatisk liv enn naturlig vann. [38]

Det er en rekke ulike faktorer som kan påvirke hvordan forurensninger oppfører seg i vann. Fysiske påvirkninger er endringer som ikke påvirker den kjemiske sammensetningen, som kan være fordampning ved økt temperatur, vind, tyngdekraft, strømning i vann, og erosjon. Kjemiske endringer kan f.eks. være reduksjon og oksidasjon, endring i pH og vannhardhet. Biologiske faktorer som påvirker er hovedsakelig mikroorganismer, som bryter ned forbindelser til mindre bestanddeler. Alle disse faktorene er med på å avgjøre skjebnen til forurensninger i vann, og det er derfor interessant å undersøke disse faktorene når man skal se på forurensninger i vann. [38] Videre er det sett litt nærmere på noen av de viktigste fysiske og kjemiske faktorene som kan påvirke vannkjemien i naturlige vann, og hvordan disse faktorene kan påvirke toksisiteten til elementer i vann.

2.4.1 Speciering

Speciering er defineringsen av ulike species, dvs. former av et grunnstoff. Alle grunnstoff kan foreligge på en rekke former. Et eksempel er nitrogen som bl.a. kan finnes som ammoniakk (NH_4^+), nitritt (NO_2), nitrat (NO_3^-), og nitrogengass (N_2). I tillegg inkluderer species former hvor grunnstoffer er bundet til partikulært materiale, slik som enkle uorganiske species, organiske komplekser, og adsorbent på ulike kolloider. [40, 41] Tabell 2.3 viser ulike former kobber kan finnes som i naturlige vann.

Tabell 2.3: Ulike species for kobber i vannløsning. Etter [37].

Frie metallioner	Uorganiske komplekser	Organiske komplekser	Kolloider Store polymerer	Overflatebundne	Fast fase, gitter
Cu-aq^{2+}	CuCO_3 CuOH^+ $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ $\text{Cu}(\text{OH})_2$	 <p>Fulvat</p>	Uorganiske Organiske	Fe-OCu 	CuO $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ Fast oppløsning

Et stoff som løses i vann vil aldri eksistere som f.eks. et ion i seg selv, det vil alltid i det minste ha interaksjoner med vann. Ioner vil danne ion-dipol-bindinger med flere vannmolekyler, som legger seg i en struktur rundt molekylet. For polare molekyler vil det dannes dipol-dipol-bindinger. Upolare stoffer er tungløselige eller uløselig i vann, fordi det kreves for mye energi å bryte hydrogen-bindinger. [37]

Speciering er viktig for å kunne forstå blant annet biologiske sykluser i naturen, som inkluderer bioakkumulering, biokonsentrering, biotilgjengelighet og toksisitet. Dette er fordi ulike species av det samme atomet kan ha svært ulik påvirkning på en organisme, og et species kan påvirke to ulike organismer svært forskjellig. Speciering påvirker også hvordan elementer bindes til partikulært materiale og transporteres i systemer. [41]

Bruk av specieringsanalyser er ikke så vanlig i naturlige vann, fordi det er kompliserte interaksjoner som hele tiden foregår. I forenklede analyser skilles det vanligvis mellom filtrert og ufiltrert vann for å finne løst og uløst konsentrasjon av de aktuelle elementene. Ved å skille mellom løst og uløst skilles det ofte mellom det som er biotilgjengelige og ikke. Dette er en veldig generell antagelse, og uløste metaller på partikler kan fremdeles inntas via mat og dermed bioakkumuleres på den måten. [40]

Det er likevel utviklet modeller som tar hensyn til en rekke ulike faktorer, som vannhardhet, løst organisk karbon og pH, for å beregne biotilgjengelig andel. Se 2.4.7 Biotic ligand model og 4.4.4 Bio-met.

Elektrokjemiske analyser skiller mellom elektrokjemisk aktiv andel og den inaktive andelen, eller labile og inerte species. Det er vist at det er god korrelasjon mellom labil andel og toksisk andel i vann, og slike analyser kan derfor bedre brukes for å finne toksisk andel. [41] Toksisitet er veldig påvirket av hvilket species et element foreligger som. Som et eksempel vil en konsentrasjon av kobber på 40 mg/l ha liten virkning dersom all kobber er bundet til kolloider, men vil være svært toksisk hvis det foreligger som frie ioner. Speciering er avhengig av en rekke ulike parametere: pH, pE, vannhardhet, salthet (salinitet), hvilke komplekseringsstoffer som er tilgjengelige og det aktuelle metallet. [41]

Hvordan en organisme påvirkes av metaller er derfor ikke avhengig av den totale konsentrasjonen av metallene, men av andelen av metallet som eksisterer på en form som er tilgjengelig for de biologiske prosessene. Denne andelen kalles ofte «free ion activity» og er frie ioner som kan transporteres raskt gjennom membraner og inn i cellen. [40, 42] Inne i cellen kan metallene påvirke ulike aktive seter i proteiner og enzymer. Disse aktive setene benyttes vanligvis av essensielle metaller for å aktivere ulike prosesser som er

nødvendige i organismen. Aktive seter kan være spesifikke, det vil si at de passer kun til det ene aktiverende stoffet, men dette er sjeldent tilfellet for de aktive setene for metaller. Et metall som har noenlunde lik ioneradius og koordinasjonsgeometri vil kunne konkurrere med et essensielt metall om et aktivt sete og dermed påvirke eller blokkere de vanlige metabolske prosessene som blir styrt fra det setet. Kobber, sink og kadmium er f.eks. vist å kunne konkurrere med mangan om aktive seter. [40, 43, 44]

I vannkjemi skilles det gjerne mellom redoks-reaksjoner, som endrer på egenskapene til selve elementet, og reaksjoner som påvirker koordinative forhold, det vil si hvilke atomer eller molekyler som finnes sammen. Koordinative reaksjoner inkluderer syre-base reaksjoner, fellingsreaksjoner og kompleksdannelse. [37] Videre følger en oversikt over hvordan redoks-reaksjoner og koordinative reaksjoner kan påvirke sammensetningen i naturlig vann, og hvordan dette igjen påvirker toksisiteten til metaller i vann.

2.4.2 Oksidasjon og reduksjon

Oksidasjons- og reduksjonsreaksjoner er en måte som et grunnstoff kan endre species og er viktige prosesser å forstå i forbindelse med avrenning fra gruveområder. Oksidasjon og reduksjon kan forenklet sees på som en overføring av elektroner mellom to enheter, på samme måte som en syre-base-reaksjon kan sees på som en overføring av protoner. Enhver redoksreaksjon involverer et oksidasjonsmiddel, som er en elektronakseptor og reduseres, og et reduksjonsmiddel, som er en elektrondonor og oksideres. Disse to halvreaksjonene kan ikke skje uavhengig av hverandre, det vil si at en oksidasjonsreaksjon alltid krever en reduksjon, og balansen for elektroner må alltid oppfylles. [37, 45]

De viktigste stoffene i redoksreaksjoner i naturlige vann er karbon, oksygen, nitrogen, svovel, jern og mangan. Fotosyntesen er et eksempel på en redoksreaksjon som er godt kjent, og en viktig reaksjon i naturlige vann. Reaksjonen drives av sollys som energikilde. [37, 45]



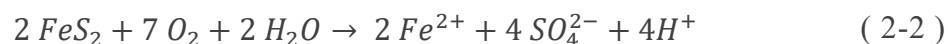
Her blir karbon oksidert til CO_2 og oksygen som fungerer som oksidasjonsmiddel blir redusert. I realiteten skjer dette i to reaksjoner, hvor oksygenet i vann først blir oksidert av sollyset, og deretter karbonet i CO_2 redusert ved hjelp av et reduksjonsmiddel.

Reaksjonen skaper lokalt økte verdier av oksygen, eller andre oksygenrike forbindelser, i naturlige vann, som respirerende organismer så kan bryte ned og utnytte i energigivende redoksreaksjoner. [37]

En rekke viktige redoks reaksjoner i naturlige vann er katalysert av mikroorganismer. Dette inkluderer nedbryting, som er en reaksjon mellom oksygen og organisk materiale, oksidering av nitrogen i prosessen som omdanner ammoniakk til nitrat, og reduseringen av jern (III) til jern (II). [45]

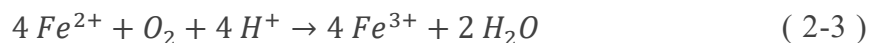
Sulfidmineraler er veldig vanlige i jordskorpen, og spesielt i form av metaller: som f.eks. med kobber, jern, sink og bly, i fosfatmalm, i kullag, i oljeskifer, og i mineralsand. Pyritt (FeS_2) er det vanligste metallsulfidet som finnes, og er dermed mye studert. [46] Det finnes i de fleste metallsulfid-årene og kan være assosiert med en rekke andre grunnstoffer som bl.a. arsen, kadmium, kobolt, kobber, kvikksølv, bly og sink.

I forbindelse med gruvearbeid blir pyritt eksponert for vann og oksygen og gjennomgår en rekke reaksjoner som legger til grunn hovedårsaken til endringen i pH i gruvevann. Oksideringen av pyritt frigir protoner i en rekke reaksjoner. Jern(III) oksideres først til jern(II), og frigir i tillegg sulfat og protoner (avhengig av forholdene). Oppløsningen av pyritt kan beskrives med reaksjonen under [37, 43]:

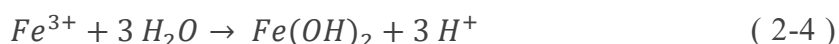


Pyritt + oksygen + vann → toverdig jern + sulfat + syre

Dette kalles gjerne en direkte oksidering av jern, fordi det skjer i kontakt med oksygen. Videre reaksjon er sterkt avhengig av pH. Ved pH over 5, med tilgang på oksygen og mikroorganismer tilstede, vil toverdig jern lett kunne oksideres til treverdig jern etter reaksjonen under. Ved pH under 3,5 vil reaksjonen fremdeles skje, men mye saktere.



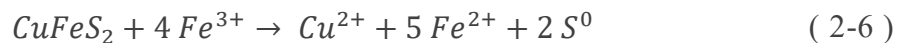
Videre kan treverdig jern felles til jernhydroksid eller en videre oksidering av pyritten skje. Begge reaksjonene frigir protoner.



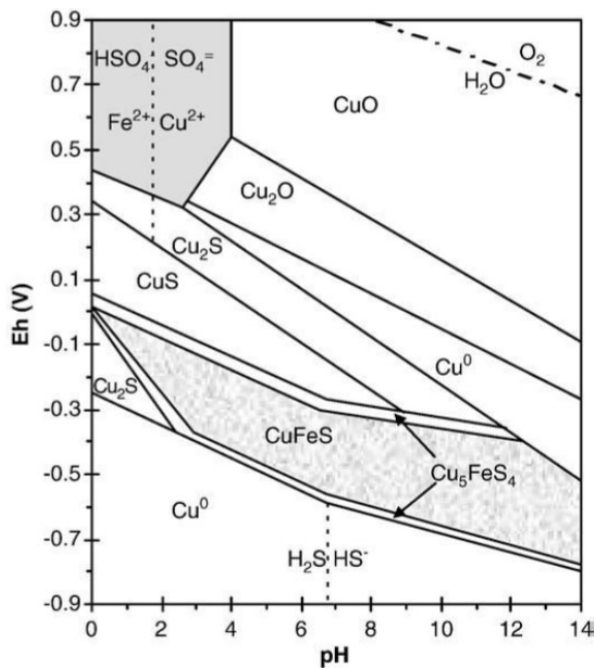
Videre oksidering av pyritt ved frigitt jern (III) er avhengig av pH i løsningen. Løseligheten til jern (III) som oksidasjonsmiddel er lav i nøytrale og basiske løsninger. Oksidasjon av pyritt ved jern (III) er derfor liten i vann ved nøytral eller basisk pH. Ved høyere pH (over 3) vil også jernhydroksider kunne dannes, i form av $\text{Fe}(\text{OH})_3$ og FeOOH . [46] I det som kalles Acid Mine Drainage (AMD) kan pH bli så lav som 3, som da er med på å drive oksideringen av pyritt videre. Så lav pH er dødelig for de fleste organismer og bakterier. [45]

Frigjøring av kobber fra sulfid-årer er ikke like undersøkt som for pyritt, men noen undersøkelser er likevel gjort i forbindelse med prosessering av årene for å ekstrahere mest mulig kobber fra mineralet. Chalcopyritt er det vanligste kobbermineralet i naturen, og utgjør ca. 70 % av kobberreservene i verden. [47]

Reaksjonsligning (2-6) og (2-7) viser to mulige ligninger for oppløsning av chalcopyritt. Ulike undersøkelser har vist at begge er mulige, eller en kombinasjon av de to. [47]



Figur 2.5 viser Pourbaix-diagram for chalcopyritt-vann systemet. Fra denne kan det sees at det kreves en pH under 4 og et redokspotensial over 0,4 V for at kobber skal kunne frigis fra chalcopyritt. Samtidig har undersøkelser vist at for lav pH hindrer oppløsningen av mineralet. Ved for høy pH vil jern(III) som oksidasjonsmiddel hydrolyseres og felles ut, og dermed hindre videre oksidering, men ved for lav pH (under pH 2) vil jern(III) foreligge som $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ og dermed inaktiveres. [47]

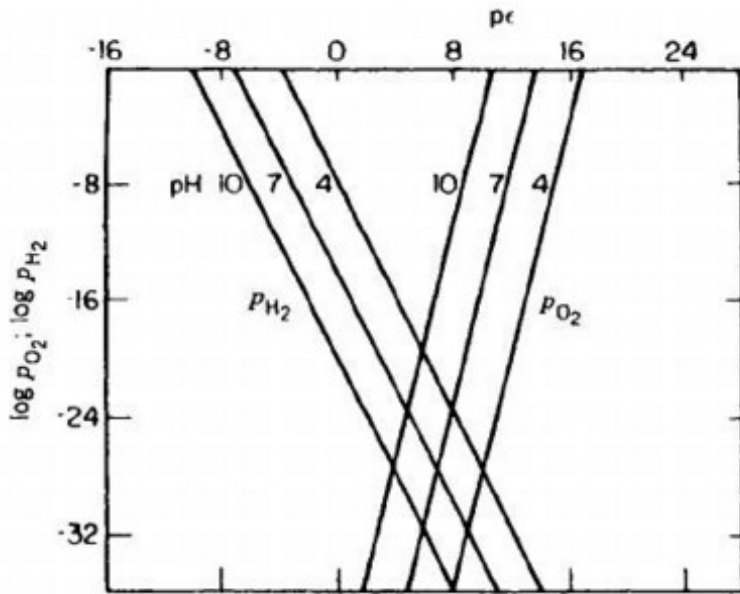


Figur 2.5: Pourbaix-diagram for $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ -systemet ved 25°C . [47]

I gruver er det noen naturlige prosesser som er med på å regulere pH til en viss grad. Alkalinitet kalles også syre-nøytraliserende kapasitet, og er evnen til å nøytralisere en tilsatt syre. [37] Alkalinitet i gruver kan være tilgjengelig gjennom bikarbonat frigitt ved vanlige forvitningsreaksjoner, eller gjennom mineraler i berget. Kalsitt og dolomitt er de vanligste karbonat-mineralene som kan bidra til å nøytralisere syre, men har en begrenset og noe lokal effekt. [13]

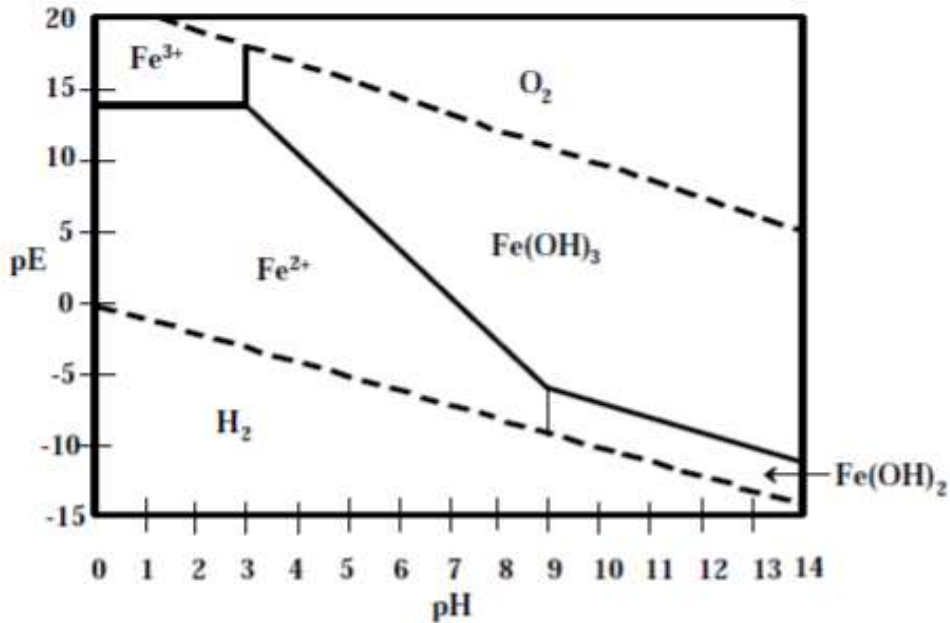
Redokspotensialet kan si noe om en løsning er reduserende eller oksiderende. Redokspotensialet, pE, er den negative logaritmen av elektronaktivitet, på samme måte som at pH er den negative logaritmen til protonaktiviteten. Lav pE betyr at elektronaktiviteten er høy og tendensen til å donere elektroner er høy. Dette betyr at løsningen er reduserende, da den oksiderer selv. Det motsatte gjelder for høy pE, hvor elektronaktiviteten er lav, og det er et oksiderende miljø. [37, 45]

Naturlige vann har pE-verdier innenfor ca. -10 til 17. Under -10 reduseres vann til H_2 , og over dette oksideres vann til O_2 . Dette kan igjen påvirkes av pH-verdien i vannet. Ved lavere pH senkes terskelen for at vann kan reduseres til H_2 , men oksidasjon av O_2 blir «vanskeligere». Figur 2.6 illustrerer dette med et diagram som viser hvordan partielt trykk for hydrogen og oksygen endres ved ulike pH, og ulike pE-verdier. [37]



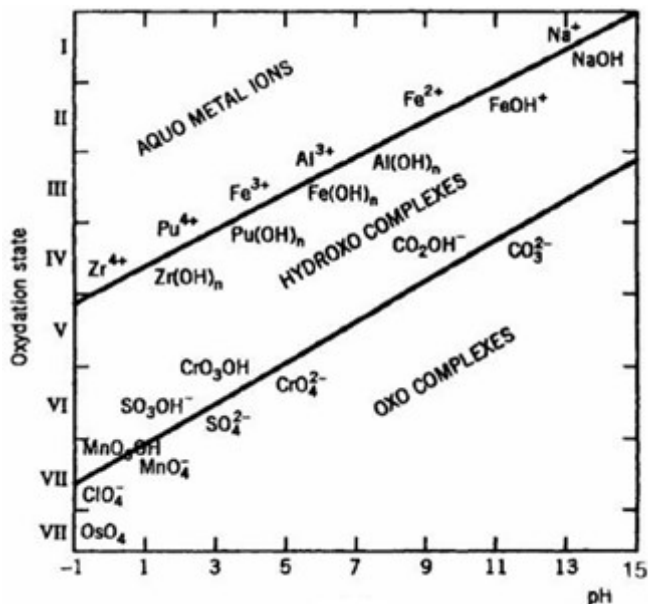
Figur 2.6: Partielt trykk for hydrogen og oksygen ved varierende pE og gitte pH-verdier. [37]

pE-pH-diagram kan angi hvilke species som er tilstede under gitte forhold i naturlig vann. Diagrammene gir forenklete bilder av situasjonen, men kan bidra til å lettere forstå de innviklede sammenhengene i naturlige vann. Aktivitet (evt. konsentrasjon) må tas hensyn til når et diagram settes opp og vil bidra til å påvirke hvordan diagrammet utformes. [37] Figur 2.7 viser hvordan jern kan eksistere som ulike species i vann. I naturlige vann forventes det at pH ligger rundt 7 og at miljøet er noe oksiderende, og det forventes derfor ikke at jern skal foreligge som løst jern. Dette er derimot ikke tilfellet for vann som er påvirket av avrenning fra gruver, hvor vannet har en reduserende tendens, og jern dermed kan foreligge som jern (II).



Figur 2.7: Forenklet pE-pH diagram for jern i vann. [45]

Oksidasjonstallet til et grunnstoff er også med på å bestemme hvilke species som er dominerende ved ulike pH. Figur 2.8 viser hvordan ulike grunnstoff med oksidasjonstall fra I opp til VII foretrekker ulike ligander ved varierende pH.



Figur 2.8: Oksidasjonstall plottet mot pH for å vise hvilken kompleksering som foretrekkes ved ulike pH. [37]

De fleste monovalente ioner er hydrerte (med vann) for alle pH-verdier. Bivalent er generelt hydrerte opp til pH ca. 8, over dette er de bundet med hydroksider. Trivalent

metaller er generelt bundet med hydroksider innenfor pH-verdiene i naturlige vann. For metaller med ladning +IV, er de generelt for sure til at de kan bindes med kun vann og binder seg som okso-komplekser i naturlig vann. Et eksempel er karbon med oksidasjonstall IV. Ved pH 4-10 finnes den som $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}(\text{OH})_2$ eller $\text{HCO}_3(\text{OH})^-$. Over pH 10 er det oksygen som blir viktigste ligand og karbonet foreligger som CO_3^{2-} . [37]

2.4.3 Koordinative reaksjoner

2.4.3.1 pH

En veldig viktig parameter i naturlige vann som er påvirket av avrenning fra gruveområder er pH. Denne parameteren påvirkes ofte, og er en tydelig indikator på endringer i elva, i tillegg til en kilde til mange endringer i vann. Som vist over vil pH kunne påvirke spesiering for metaller direkte, ved at oksidering av pyritt senker pH, men metaller vil også kunne påvirke pH uten å gjennomgå redoks-reaksjoner.

pH blir gjerne sagt å være den negative logaritmen til konsentrasjonen av protoner i en løsning. Det er egentlig aktiviteten til protonet som skal måles, men dette settes lik konsentrasjonen i de fleste tilfeller. Dette gjør at pH blir en tilnærmet verdi, men kalibreringer kan gjøres ved måling av pH som tar hensyn til dette. Mer om dette senere i avsnittet.

I realiteten kan ikke et proton eksistere for seg selv i en vannløsning, men vil reagere med et vannmolekyl og danne et hydronium-ion, H_3O^+ . I tillegg vil dette binde seg til vannmolekyler og eksistere i komplekser med ulik størrelse. Metallioner vil på samme måte som protoner eksistere som hydrerte ioner, ofte med fire eller seks vannmolekyler pr metall-ion. De hydrerte metallionene er noe sure, fordi den positive ladningen på metallet frastøter seg protonene i vann til en viss grad og senker derfor energien som kreves for å frigjøre protonene. Mindre ioneradius og økt ladning på ionet vil gi et surere kompleks. [37]

I naturlige vann vil det, i tillegg til metaller tilstede, være en rekke andre komponenter som påvirker vannets pH. Naturlig surhet i vann kommer av syrer som CO_2 , H_2PO_4^- , H_2S , proteiner og fettsyrer, mens det ved forurensning, og spesielt fra gruveaktivitet, er HCl og H_2SO_4 som dannes og påvirker pH. [45]

I naturlige vann er bikarbonat et viktig species i forbindelse med regulering av pH. Den kan fungere som både syre og base, ved reaksjonene under [45]:



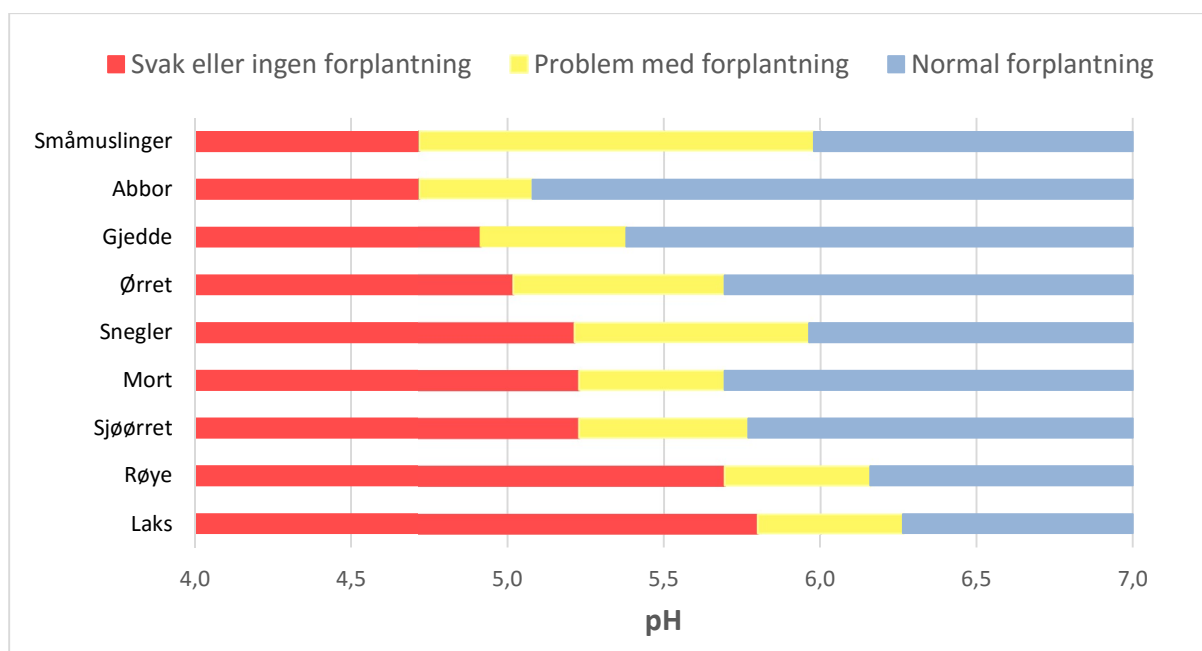
eller



Det er ofte vanskelig å skille mellom løst CO_2 og H_2CO_3 , siden de eksisterer i likevekt, og defineres ofte under en konsentrasjon [$H_2CO_3^*$]. [37]

I tillegg kan en rekke naturlige prosesser være med på å påvirke pH gjennom å påvirke mengden CO_2 i løst i vann. Fotosyntese senker mengden CO_2 i vannet gjennom forbruk og øker pH. Respirering produserer CO_2 og vil derfor kunne øke lokale konsentrasjoner av CO_2 og dermed senke pH. Oksygenering, som følge av turbulens i vannet, vil også kunne senke pH, fordi tilgangen på oksygen øker aktiviteten til respirerende organismer. [37]

pH kan være med på å påvirke toksisk effekt i vann direkte og indirekte. Direkte påvirkning på toksisitet kommer av den toksiske effekten en stor endring i pH kan ha i seg selv. Figur 2.9 viser hvordan ulike organismers forplantningsevne påvirkes ved synkende pH-verdi i vann. Laks har en mye lavere toleranse for synkende pH enn en rekke andre vanlige akvatiske organismer og negative virkninger kan sees allerede ved pH rundt 6. Til sammenligning vil ørret påvirkes først ved pH ned mot 5,2. I tillegg har laks et forholdsvis smalt pH-område hvor den negative effekten sees før forplantningen er nærmest stanset.



Figur 2.9: Påvirkning på reproduksjon ved varierende pH, for ulike akvatiske organismer. Etter tabell i referanse. [39]

Også korte perioder med lav pH kan påvirke overlevelse og adferd hos fisk. Eksponeringer på 30 min til vann ved senket pH (fra pH=6,5 og lavere) er vist å redusere reaksjonene til atlantisk laks ved et tidlig livstadium til ulike lukter, f.eks. testosteron. Reaksjonene nådde normale verdier igjen etter 270-370 min, som viser at det ikke er en permanent påvirkning. [48]

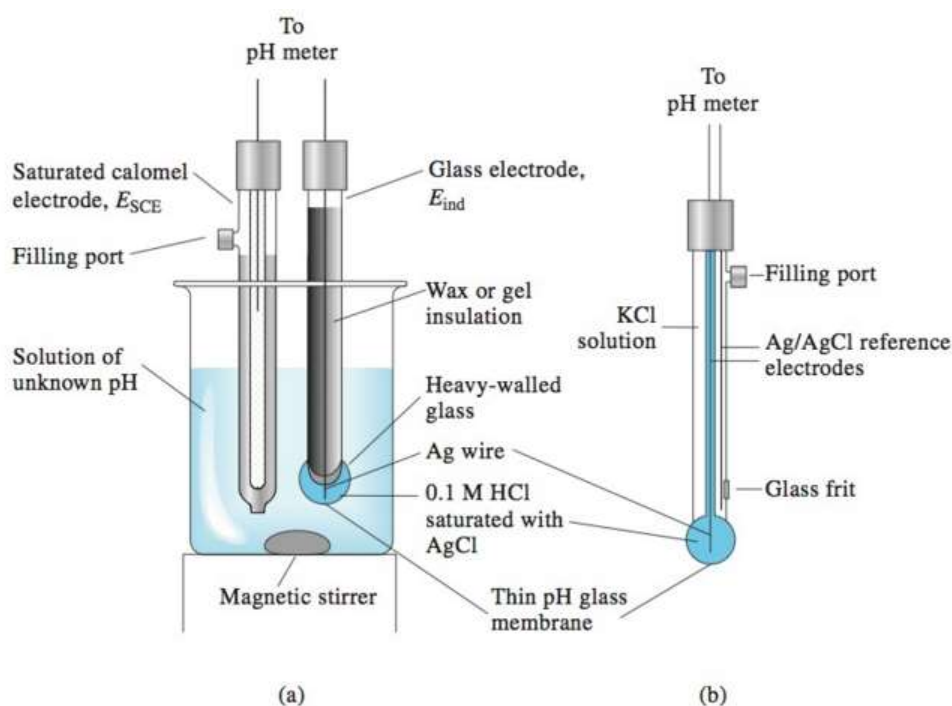
Ved sammenligning av atlantisk laksesmolt som ble holdt i vann med konstant senket pH (pH=4,4-6,1) og laksesmolt holdt i vann med kun periodevis surt vann (fra 6,0-6,6 til ~5,2 i 48 timer) ble det sett at fisken fra det periodevis sure vannet hadde en 25 % dødelighet når de ble overført til saltvann. Dette inkluderte 30 timer i nøytralt vann før overføring til saltvann. For fiskene som ble holdt i det kronisk sure vannet overlevde nesten ingen lengre enn 72 timer etter overføring til saltvann. [49]

Indirekte påvirkning på toksisiteten kommer av hvordan pH påvirker specieringen til ulike metaller i vann. For nikkell er det gjort undersøkelser som viser at en lavere pH reduserer den toksiske effekten av metallene. I undersøkelsen er det noe usikkert om det er pH alene, eller en kombinasjon med endring i alkalinitet som utgjør hovedgrunnen til endret toksisitet. [50] Dette er også sett tilsvarende for sink, hvor lavere pH ser ut til å ha en reduserende effekt på toksisiteten til metallet. [42]

For kobber ser det ut til at effekten på toksisiteten er motsatt. En økning i pH gjør at dannelsen av $\text{Cu}(\text{OH})_2$ foretrekkes, og den ofte tilhørende økningen i alkalinitet fører

til en økning i karbonat og dannelsen av CuCO_3 . Begge disse reaksjonene binder opp frie kobber-ioner og reduserer dermed toksisiteten til metallet. [51]

pH kan måles med en glasselektrode og denne regnes som en av de viktigste elektrodene for måling av hydrogenioner. Den er basert på direkte potensiometrisk måling av potensialet som dannes når elektroden senkes i analytten. Dette måles i forhold til en referanseelektrode.



Figur 2.10: Oppsett for måling av pH med (a) separat referanse og måleelektrode og (b) kombinasjonselektrode. [52]

Figur 2.10 viser to måter måling av pH kan forgå. (a) viser en separat referanse- og måleelektrode, mens (b) viser en kombinert elektrode hvor begge er sammen. Den kombinerte elektroden forenkler måling f.eks. i forbindelse med feltarbeid og er brukt i forbindelse med målinger i felt i denne oppgaven.

Enkelheten av målingen, tilgangen på relativt billige glasselektroder og pH-meter gjør at måling av pH kanskje er en av de vanligste analytiske målingene som gjøres i kjemi. Dette gjør at en klart definert standard for måling av pH er svært viktig, slik at resultater er reproduerbare for ulike laboratorier. Standarden som er godkjent av blant annet IUPAC baserer seg på kalibrering mot buffere med kjent pH og deretter måling av ukjent pH.

Ved måling av standard buffer defineres pH_s som

$$pH_s = \frac{E_s - K}{0,0592} \quad [2-1]$$

Hvor E_s er potensialet som dannes fra bufferen, og K er en konstant basert på potensialet i referanseelektroden, «junction potential» og standard elektrode potensial.

For den ukjente løsningen kan det på samme måte defineres en pH_u til

$$pH_u = \frac{E_u - K}{0,0592} \quad [2-2]$$

Kombinert gir de ligningen

$$pH_u = pH_s - \frac{(E_u - E_s)}{0,0592} \quad [2-3]$$

Som regnes som den operasjonelle definisjonen av pH. Denne brukes verden over, selv om den i realiteten ikke måler aktiviteten til hydrogenionet, slik pH er definert. [52]

Selv om måling av pH med glasselektrode er en veldig utbredt målemetode har den en del svakheter som det er viktig å være klar over. Ved pH over 9 vil ioner av alkaliemetaller kunne påvirke målingen og avvik i målingene. Også ved svært lav pH, under 0,5, vil målingene gi noe avvik. En annen svakhet ved måling av pH med glasselektroden er påvirkningen som ionestyrken til en løsning har. Ved svak ionestyrke kan måling av pH-målingen bli opptil 2 enheter feil. Dette kan forekomme i naturlige vann eller elver hvor ionestyrken er lav. I prøvene som er tatt i denne oppgaven forventes det at ionestyrken er høy nok til at pH ikke påvirkes. [52]

2.4.3.2 Kompleksering

I en komplekseringsreaksjon dannes det et kompleks mellom et metallkation, som kalles sentralatomet, og et eller flere anion eller forbindelser, som kalles ligander. En generell reaksjonsligning for dannelsen av et kompleks er vist under. [37]



Ulike metaller kan bindes til ulikt antall ligander, avhengig av antall bindeseter, men det er vanlig at metaller binder seg til 2, 4 eller 6 ligander, i noen tilfeller opptil 8 ligander. [37]

I enhver komplekseringsreaksjon kan protoner og hydroksider være med på å konkurrere om dannelsen av komplekset. Ved lav pH er konsentrasjonen av protoner høy og de konkurrerer med metallionet om binding til liganden, mens det ved høy pH er hydroksider som kan konkurrere om å bindes til sentralatomet. Dette gjør at pH er en viktig faktor i forbindelse med komplekseringsreaksjoner. Et eksempel er EDTA (etylendiamintetraacetat), en vanlig komplekseringsreagens. EDTA har potensielt fire bindeseter i molekylet, men ved lav pH er disse protonert og dermed ikke tilgjengelige for protonering med metaller. Ved pH over 10 vil alle bindesetene være tilgjengelige og kunne binde metaller. [45]

På samme måte vil kalsium, som finnes i relativt store mengder i naturlig vann, kunne konkurrere om å bindes til ligander. [45] Mer om dette i 2.4.4 Vannets hardhet.

Uorganiske ligander er godt kjente og defineres hver for seg, men organiske ligander er mye mer kompliserte og vanskelige å skille og blir derfor ofte regnet som en samlet parameter. [37] Organiske stoffer i vann og analysene av dem går under en rekke ulike betegnelser. Natural organic matter (NOM) angir alt organisk materiale i vannet som ikke er levende organismer eller stoffer som er menneskeskapt. Total organic carbon (TOC) og dissolved organic carbon (DOC) angir to måter å bestemme NOM i vann. [53]

Sammensetningen av organiske stoffer vann er veldig avhengig av kilden til vannet og det omkringliggende miljøet og den biokjemiske syklusen. Stoffene stammer ofte fra nedbryting av akvatiske og terrestriske planter, som et biprodukt fra bakterier, og fra alger. Generelt består de organiske stoffene av en rekke ulike funksjonelle grupper, men de er ofte negativt ladd ved nøytral pH, som gjør at de kan binde kationer. [54] De viktigste ligandene i naturlige vann er det som kalles «humic substances», humus stoffer. Det er organiske stoffer med høy molekylvekt, som er veldig tungt nedbrytbare. Disse utgjør en stor andel av de organiske stoffene i vann, og består gjerne av substituerte aromatiske ringer som er bundet sammen med alifatiske kjeder. [37, 45, 54]

Reaktiviteten til det løste organiske karbonet antas å ha sammenheng med andel aromatiske forbindelser, og det er derfor av interesse å undersøke aromatisiteten til det løste karbonet i vann. Måling av absorbans ved 254 nm gir en indikasjon på andel aromatiske forbindelser i en prøve. Dette kalles spesifikk UV, SUV_{254} , og er en parameter som brukes for å kunne sammenligne verdier for ulike prøver. SUV_{254} beregnes ved å dele verdien for absorbans målt ved 254 nm på konsentrasjonen av DOC (mg/L). Benevnning oppgis vanligvis som $L\ mg\ C^{-1}\ m^{-1}$. [55, 56]

En høy SUV_{254} -verdi antyder at det organiske materialet i prøven består av mye hydrofobe forbindelser med høy molarmasse, mens en lav verdi kan bety mye hydrofile forbindelser med lav molarmasse. Dette skillet går vanligvis rundt $3-4 \text{ L mg C}^{-1} \text{ m}^{-1}$, men gir en indikasjon på fordeling av de organiske molekylene, ikke en endelig verdi. [54]

For bestemmelse av TOC og DOC brukes samme metode, med forskjellen at prøver til DOC filtreres gjennom et filter med porestørrelse $0,45 \mu\text{m}$ ved prøvetaking. [55]

TOC måles ved å drive ut karbon fra prøven i form av CO_2 , måle mengden som drives ut og konvertere dette til mengde karbon. [45] Metoden deles inn i tre deler: forsuring, oksidering og kvantifisering.

Forsuring gjøres ved å tilsette en syre til vannet, som omdanner karbonater og bikarbonater til CO_2 og så boble en inert gass gjennom løsningen for å frigi gassen og dermed fjerne uorganisk karbon fra løsningen. [57]

Oksidering av karbon i prøven gjøres med en oksidant, ved UV-stråling eller med høy-energi stråling. CO_2 som dannes etter oksidering kan bestemmes direkte eller etter påfølgende reduksjon til metan, CH_4 . [58]

Kvantifisering av CO_2 kan gjøres på en rekke ulike måter: infrarød spektrometri, titrering, termisk konduktivitet, konduktometri, CO_2 -sensitive detektorer eller med flamme ioniserings detektor (etter reduksjon til metan). [58]

På grunn av en rekke av egenskapene er mengde organisk materiale i vann også med på å påvirke tilgjengeligheten til metaller i vann. Ved en økning i løst organisk materiale er det vist at flere kobberioner finnes bundet som organiske komplekser, og at kobber kan bindes til partikler i løsning. Dette gir en økning i størrelsen på partiklene med kobber bundet, som reduserer toksisiteten ved at det hindrer at de kan transporteres gjennom celleveggen. [51]

Rene konsentrasjoner av kobber er vist å gi utslag ved både akutt og langtidseksponering i Chinook laks (*Oncorhynchus tshawytscha*). Ved økende mengder DOC ble det observert en lineær reduksjon i effekten kobberet hadde på laksen. Samtidig ga tilsats av jern til vannet en reduksjon i den beskyttende effekten som DOC hadde for kobber. Dette indikerer at jern og kobber konkurrerer om bindeseteene på de organiske molekylene. [59]

Bakgrunnen for noe av den beskyttende effekten som DOC gir er knyttet til transportproteinene som frakter de essensielle metallene inn i cellene. Metaller tas opp i cellen ved hjelp av transportproteiner som de er bundet til. Organiske molekyler

konkurrerer med transportproteinene om å binde metallene og vil derfor redusere hvor raskt de kan tas opp i cellen. Koordinasjonssetet til transportproteinene er ikke helt spesifikke og kan dermed binde og frakte ikke-essensielle og potensielt giftige metaller inn i cellen dersom de ikke allerede er bundet i komplekser. [44]

Partikler, både organiske og uorganiske, med høyt overflateareal søker ofte metallioner som kan bindes. Partiklene fungerer da som transportmiddel for metallioner og kan bidra til at ionene fraktes over lange avstander. [37] Kolloider er små partikler av faste stoffer, gasser eller ublandbare væsker i vann, som har størrelse $<0,1-10 \mu\text{m}$. Kolloider av fast materiale kan stamme fra organiske forurensninger, proteinrikt materiale, alger, og bakterier. Partiklene er potensielt veldig reaktive fordi de har et høyt overflateareal. [45]

Ved binding av metaller, eller andre forbindelser, skjer det en adsorpsjon på overflaten av partikkelen. Adsorpsjon defineres som akkumulering av stoff ved fast stoff-væske faseovergangen og kan ha stor påvirkning på egenskapene til en væske. Adsorpsjon påvirker fordelingen av stoff mellom væske-fase og partikulær fase, de elektrostatiske egenskapene og reaktiviteten til overflaten på partikkelen og dermed også hvordan partiklene tiltrekkes til hverandre. [37]

Adsorpsjonsreaksjoner på overflaten inkluderer: komplekseringsreaksjoner: elektriske interaksjoner på overflaten, hydrofob frastøting, dvs. frastøting av hydrofobe forbindelser fra vann, som derfor binder seg til partikler og på organiske absorbenter, adsorpsjon av surfaktanter, og adsorpsjon av polymere og polyelektrolytter. [37]

Mange faste stoffer har funksjonelle grupper på overflaten, slik som -OH, -SH, og -COOH. Disse kan fungere som kompleksdanner på samme måte som når de er i løsning, og vil i likhet med tilsvarende species i løsning påvirkes av endringer i pH. En reduksjon i pH vil kunne protonere funksjonelle grupper og dermed endre ladningen til overflaten, mens en økning i pH kan deprotonere overflaten og skape en negativ ladning. Dette gjør at partikler kan binde kationer eller anioner, alt etter pH. pH-verdien hvor en overflate er nøytralt ladd kalles point of zero charge (pzc). For overflater hvor ladning bestemmes kun av protoner/hydroksider kalles denne point of zero net proton charge (pzcpc) eller isoelektrisk punkt. Denne avhengigheten gjør også at protonene hele tiden konkurrerer med metaller om bindeseter på partikkelen. Ulike metaller bindes ulikt ved varierende pH. Bly og arsen bindes sterkere til partikler ved sur pH, mens sink kadmium og nikkel bindes bedre ved nær-nøytral pH. [37, 46]

I AMD er det flere prosesser som kan gi binding og utfelling av metaller. Adsorpsjon på partikler rike i jern og aluminium, leirepartikler suspendert i vann, ved utfelling i leirepartikler i elvebunnen eller ved innløp fra andre kilder. Ved en gradvis nøytralisering av AMD felles metallrike sedimenter ut i elvebunnen. Ved store endringer i elvevannet, f.eks. periodevis forsuring vil metallene kunne frigis igjen. [46]

2.4.4 Vannets hardhet

Vannhardhet regnes ofte som konsentrasjonen av ioner som kan reagere med såpe for å danne uløselige utfellinger. Dette regnes ofte som kalsium og magnesium, men også andre multivalente ioner kan inkluderes, slik som barium og strontium, og noen ganger også treverdige jern. [45] I denne oppgaven er det valgt å se på hovedsakelig kalsium og magnesium som representative ioner for vannhardheten. Dette er fordi de i stor grad har mye høyere konsentrasjoner enn strontium og barium, og vil derfor være enklere å kunne se variasjoner i. Generelt kan vannhardhet i seg selv bestemmes ved en kompleksitrering med EDTA, ved pH=10, og en indikator for magnesium. Dette er fordi magnesium er det metallet av de flerverdige metallene som danner de minst stabile kompleksene med EDTA og vil derfor bindes sist. Titreringen gir totalt antall mol flerverdige ioner, som normalt rapporteres som mgCaCO₃ pr. liter. [52] For mer eksakt bestemmelse kan konsentrasjoner finnes fra analyse på ICP-MS. Mer om dette senere i teori.

Vannets hardhet er en viktig faktor som er med på å påvirke den toksiske effekten av metaller i vann som er forurenset. Flere forsøk gjort med både atlantisk laks og andre fiskearter viser at økende vannhardhet, med kalsium og magnesium som representative ioner, reduserer den toksiske effekten av kobber, sink og nikkel. [42, 50, 51] Det er antatt at økt konsentrasjon av kalsium og magnesium ikke påvirker metallionene direkte, men konkurrerer om de aktive setene i organismen og kan derfor hindre toksiske effekter. [51] For sink er det vist at kalsium, magnesium og natrium reduserer toksisiteten med en faktor på henholdsvis 8x, 3x og <2x hos ungfisk av regnbueørret. [42]

2.4.5 Oksygen

Oksygen er livsviktig for alle aerobe organismer. For disse organismene er det viktig at det er høye nok konsentrasjoner av oksygen i vannet de lever i. Samtidig finnes det anaerobe organismer som oksygen vil være giftig for. Uansett miljø er dette en balansegang som opprettholdes av naturlige prosesser. Oksygen i vann med mye organisk

materiale forbrukes relativt raskt i nedbryting og en rekke andre prosesser, og må tilføres kontinuerlig for at aerobe organismer skal kunne leve i vannet. Mesteparten av det løste oksygenet i vann kommer fra innblanding fra atmosfæren ved fysiske prosesser, f.eks. turbulens i strømming. En liten andel kommer fra fotosyntetiserende planter og alger, men denne prosessen reverseres om natten og forbruker noe av oksygenet som er produsert. Karbondioksid er også viktig i vann, fordi det kreves i fotosyntetisering av oksygen. Også her eksisterer det en balansegang, hvor fotosyntetiserende planter og organismer trenger en viss mengde, men for mye vil være giftig for aerobe organismer. [45]

Løseligheten til oksygen vil variere noe ved temperatur og dette er derfor med på å avgjøre hvor mye oksygen som kan være løst i vannet. Ved 0 °C er løseligheten 14,6 mg/L, mens den ved 20 °C er 9,1 mg/L. [45]

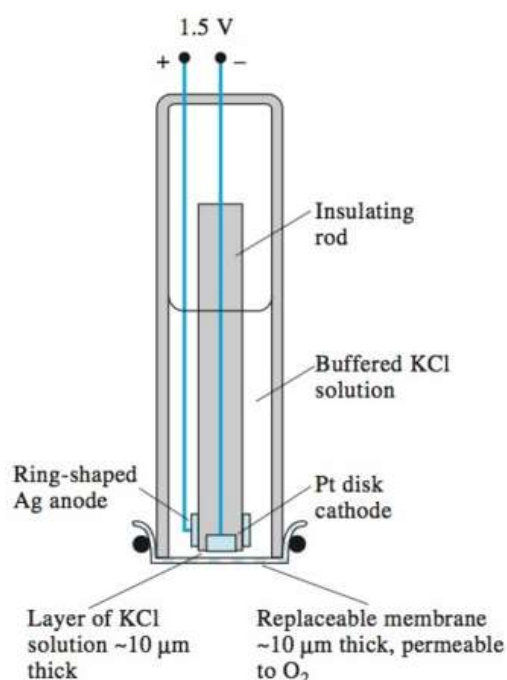
Oksygen kan også måles som prosent av metning. Dette angir hvor stor andel oksygen som er løst i vannet i forhold til metning ved den temperaturen. To vann som begge har 100% metning, vil ved to forskjellige temperaturer ha ulike konsentrasjoner av oksygen. Metningen kan også nå over 100%, hvis vannet ikke rekker å oppnå likevekt og luften ut oksygen som tilføres fra fysiske prosesser. [60] Omregning fra konsentrasjon til metning er mulig, men noe komplisert. En forenklet modell er mulig for å anslå konsentrasjon fra %metning og temperatur målt. Figur og beregning er vist i Vedlegg 2 – Omregning av oksygenmetning.

Løst oksygen i vann er en viktig parameter for fisk, spesielt for kaldtvannsfisk som laks og ørret. For laks vil et oksygennivå under 4 mg/L være så lavt at det fører til død, mens en verdi under 6 mg/L fører til at reproduksjon stanser. For egg er et nivå på 11 mg/L nødvendig for at klekking skal skje, mens et nivå under 8 mg/L vil på et senere livsstadie gi svekket vekst og overlevelse. [60]

Det forventes at det i en elv som Orkla, hvor det er god strømming, som kontinuerlig gir innblanding av nytt oksygen, og lite vegetasjon i elvebunnen vil være god oksygenmetning langs hele løpet.

Løst oksygen kan bestemmes både elektrokjemisk og ved titrering. Ved analyser i felt er en sensor med rask responstid det mest praktiske for bestemmelse av løst oksygen. Ioneselektive elektroder brukes gjerne, og en av de vanligste elektrodene for å måle oksygen er Clark oksygen sensoren. Figur 2.11 viser oppbygningen av sensoren. Den består av en platina-katode plassert sentralt i elektroden og en sølv-anode som ligger i en ring rundt. Elektroden inneholder en løsning av kaliumklorid. For at elektroden skal være

ioneselektiv har den en oksygenpermeabel membran i enden av sensoren. Katodereaksjonen og anode reaksjonene er vist nedenfor i hhv. ligning (2-11) og (2-12). [52]



Figur 2.11: Prinsippet for Clark oksygen sensoren. [52]

2.4.6 Ledningsevne

Konduktivitet er målet på hvor godt vann leder elektrisk strøm. Denne egenskapen er direkte knyttet til konsentrasjonen av ioner i vannet. Rent vann leder noe elektrisk strøm, på grunn av vannets egendissosiasjon, men jo høyere konsentrasjon av ioner, jo høyere konduktivitet har vannet. [61, 62]

Konduktivitet måles vanligvis i mikro- eller millisiemens pr. cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$ eller mS/cm). Spesifikk konduktans er konduktivitetmålinger gjort ved eller korrigert for 25 °C. Dette er fordi temperaturen påvirker konduktiviteten, og det er viktig å ha en standard måletemperatur for å ha sammenlignbare verdier. Temperatur påvirker mobiliteten til ionene, og man kan derfor se noe døgnvariasjon. [61]

Konduktivitet er en av de mest nyttige og oftest målte vannkvalitetsparameterne. Det er en tidlig indikator på endringer i vannsystemet og kan brukes som en rask undersøkelse av tilstand. Konduktivitet er også sterkt korrelert med salinitet, som er mengden salter i vannet, noe som er viktig fordi salinitet påvirker metning av oksygen i vannet. Høy konduktivitet antyder høy salinitet, som er innholdet av salter i en løsning, som senker metning av oksygen i vannet. Dette er fordi ionene konkurrerer med oksygenet om å danne svake bindinger med vannmolekyler og presser dermed ut oksygen-atomene. [61]

For konduktivitet er det naturlig at det er variasjon over ulike sesonger. Det er en rekke påvirkninger som kan øke eller senke konduktiviteten i vann: tilførsel av ferskvann, f.eks. ved snøsmelting vil senke konduktiviteten, vann som er påvirket av mineraler vil øke konduktiviteten, mens nedbør kan øke konduktiviteten hvis det er mye støv i vannet, men store mengder nedbør vil som oftest fortynne ionene i vannet og senke konduktiviteten. [61]

2.4.7 Biotic ligand model

Ulike spesieringsmodeller for å finne biotilgjengelig andel av et stoff er blitt utviklet i senere år for å kunne ta hensyn til ulike faktorer som påvirker biotilgjengeligheten, og dermed toksisiteten, til ulike metaller. Modellene tar med faktorer som vannhardhet, løst organisk materiale, alkalinitet og pH for å beregne andeler av de ulike species for gitte metaller. Dette kan så brukes for å definere biotilgjengelig konsentrasjon ut i fra hvilke species som er biotilgjengelige. Disse modellene tas i bruk av flere og flere organisasjoner, bl.a. EU, for å kunne sette bedre grenseverdier for ulike miljøgifter. En av disse modellene heter «Biotic Ligand Model» (BLM). [2] BLM brukes til å beregne nivået av akkumulering av metall ved site of action for akutt toksisitet. For fisk er det hovedsakelig gjellene som er det aktive settet for akutt toksisket. Det aktive settet i organismen behandles som en ligand og gir navnet til modellen, Biotic Ligand Model. Ved å modellere den biotiske liganden på lik linje med naturlige, organiske og uorganiske ligander kan akkumuleringen på gjellene vurderes opp mot kjente grenseverdier for sublethal og lethal effekter. Tester har vist at BLM har god evne til å forutsi toksisk effekt av kobber og sølv i ulike arter. [51]

2.5 Metallenes rolle

Metaller blir av kjemikere definert som elementer med skinnende utseende, som er gode ledere av elektrisitet og som generelt går inn i reaksjoner som kationer. Selv om mange metaller ofte omtales som forurensninger, er det viktig å huske at de er naturlig forekommende stoffer og noen er essensielle for dyr, mennesker og planter. I de fleste tilfeller hvor det blir forhøyede verdier og metallene blir forurensende, er det antropogen aktivitet som har forårsaket det. [63]

For overgangsmetaller er det hovedsakelig to egenskaper som påvirker den toksiske effekten til metallene: de kan bindes kovalent til organiske grupper og danner da lipofile forbindelser og ioner, og de kan binde seg til ikke-metalliske forbindelser i cellulære makromolekyler. [63]

Det er valgt å fokusere på kobber, jern og sink i undersøkelsene som er gjort i denne oppgaven fordi disse metallene utgjorde den største andelen av metallene som ble funnet i malmen på Løkken.

Kobber, jern og sink er alle essensielle metaller som er nødvendige i menneskekroppen: kobber er nødvendig for aktiviteten til bl.a. cytokrom C, jern er en viktig del av hemoglobin som frakter oksygen rundt i blodet, og sink er en viktig komponent i minst 150 enzymer. [63]

Det samme gjelder i stor grad for fisk. Hos fisk er kobber viktig for en rekke redoks-enzymmer, en viktig komponent i metabolismen av jern, og dermed også vedlikehold og produksjon av røde blodceller, og kan spille en viktig rolle i dannelsen av bein og bindevev. Det kan tas opp gjennom mat, gjeller, finner og huden. [64]

Jern er på samme måte som hos mennesker et viktig element for dannelsen av hemoglobin og derfor respirasjon i fisk. Slik som kobber spiller jern også en viktig rolle i en rekke enzymer. Jern kan tas opp i fisk på samme måte som for kobber, og generelt vil jern i uorganisk form absorberes mer effektivt enn jern bundet til organiske molekyler. I tillegg absorberes jern(II) lettere enn jern(III), men reduserende forbindelser kan bidra til absorbering. [64]

Sink er i tillegg til å være viktig i flere enzymer, også en viktig kofaktor i mange enzym-systemer. Kofaktorer er komponenter som er med på å aktivere enzymer slik at de kan katalysere reaksjoner. Gjennom rollen som kofaktor spiller sink en viktig rolle i metabolismen av lipider, proteiner og karbohydrater, og spesielt i syntese og metabolisme av nukleinsyrer (RNA) og proteiner. [64]

Absorpsjon av alle de tre metallene kan hindres noe ved høyt inntak av kalsium gjennom dietten til fisk, i tillegg til at de kan ha en noe begrensende effekt på hverandre. [64]

2.5.1 Toksisk effekt av metaller

For mange akvatiske organismer er forhøyede verdier av kobber veldig giftig, og det er ofte denne som er avgjørende for den toksiske effekten av gruveavrenning. Dette gjør også at den ofte brukes som en tidlig indikator på forhold i elver. Dette gjør kobber til en viktig parameter ved undersøkelser av vannkvalitet. [1]

Det er gjort mange undersøkelser som ser på effekten kobber har på en rekke ulike fisk, og spesielt for ulike salmonider ettersom de anses som mer følsomme for påvirkninger enn andre fisk. [34] Ettersom atlantisk laks regnes som en av de mest sensitive salmonidene vurderes det at grenseverdier som er funnet for andre salmonider kan være noe høye, men kan brukes for å gi en indikasjon på når atlantisk laks kan få samme konsekvenser som arten som er undersøkt. Undersøkelsene angir en rekke grenseverdier for toksisk effekt av kobber. For negative, men ikke-dødelig påvirkninger er det funnet grenseverdier på alt fra 0,7 µg/L til 23 µg/L, mens det for akutte, toksiske påvirkninger, som inkluderer død, er funnet verdier fra 17 µg/L til 54 µg/L. [65]

Kobber ser ut til å hovedsakelig påvirke to systemer i salmonider: luktesansen og nervesystemet. Disse systemene er tett knyttet sammen, i det at signaler som detekteres av luktesansen gir ulike responser til bl.a. nervesystemet. [66]

Luktesansen hos fisk er en mye viktigere sans enn man først skulle tro. Luktesansen brukes til å detektere kjemiske signaler i en rekke ulike situasjoner som er viktige for overlevelse. [66] Kjemiske signaler mellom to individer av samme art kalles feromoner, mens signaler mellom individer av ulik art kalles allomoner, for signaler som er til nytte for produsenten, og kairomoner, for signaler som er til nytte for mottaker. Disse kjemiske signalene kan igjen deles inn i en rekke signaler: for reproduksjon, alarm, stress/frykt, markering av territorium og en rekke andre. [67]

Ved for høye verdier av biotilgjengelig kobber reduseres evnen til å detektere og reagere på disse kjemiske signalene hos salmonidene, og dette påvirker evnen til å unngå farer og finne veien til gytsteder og potensielle partnere. [39, 66] Dette er også tydelig for konsentrasjoner av kobber som i utgangspunktet ikke er direkte dødelig for salmonider, men som påvirker naturlig oppførsel og dermed påvirker overlevelse. [68]

For nevrologisk påvirkning antas det at kobber ved konsentrasjoner under 20 µg/L bindes reversibelt til reseptorproteiner og dermed hindrer signaler. For konsentrasjoner over dette antas det at det er en mer permanent binding som gjør at påvirkningen gir mer skade. [59]

Lave konsentrasjoner av andre tungmetaller kan ha toksiske påvirkninger for akvatiske organismer og blant annet gi oksidativt stress. Dette gjelder spesielt for kadmium, bly og sink. Akutte virkninger kan være død, mens langtidsvirkninger inkluderer redusert vekst og reproduksjon, og død. [43]

I flere undersøkelser gjort tidligere er det sett på den kombinerte effekten av kobber og sink i avrenning fra gruveområder på laks, og spesielt på ungfisk. Det er vist at det er en additiv effekt mellom kobber og sink, det vil si at den toksiske effekten av kobber og sink sammen er den samme som summen av de enkelte metallene for seg. I undersøkelsene gjort i veldig mykt vann ble grenseverdiene for kobber funnet til å være 32 µg/L og 48 µg/L, og 420 µg/L og 600 µg/L for sink. [69, 70, 71]

Effekten av jern og sink alene på ulike fisk er lite undersøkt. Det er gjort undersøkelser på hvordan coho laks (*Oncorhynchus kisutch*) reagerer på ulike konsentrasjoner av jernhydroksid, og det ble observert at fisken ved konsentrasjoner 4,25-6,45 mg Fe/L hadde en klar tendens til å unngå kontaminert vann. Effekten ble først sett i konsentrasjoner over 1,2 mg Fe/L. [72]

For sink er det samme sett for fisken nipigget stingsild (*Pygosteus Pungitius L.*), hvor konsentrasjoner ned mot 3 mg/L ga en tendens for fisken til å unngå vann som var kontaminert med sinksulfat. [73] For regnbueørret (*Oncorhynchus mykiss*) er det sett at fisken unngår konsentrasjoner så lave som 5,6 µg/L, en konsentrasjon som bare er like innenfor grenseverdien for klasse I for sink. [74]

En annen funksjon som påvirkes av tungmetaller i fisk er aktiviteten til Na/K-ATPase-enzymet. ATPase (adenosine triphosphatase) er et enzym som er involvert i ionetransport i cellene. Den er med på å regulere osmoreguleringen i fisk ved overgang til saltvann, og redusert funksjon kan føre til død. [75]

Tungmetaller kan også ha lang oppholdstid i økosystemer, det vil si at de akkumuleres oppover i næringskjeden. Dette er fordi metaller ikke kan brytes ned, og må skilles ut av kroppen. Dersom en organisme ikke har mulighet til å skille ut metallet vil det akkumuleres i kroppen. Dersom dyret er et bytte, vil det akkumulerte metallet overføres til rovdyret, og potensielt gi enda høyere verdier oppover i næringskjeden. Dette

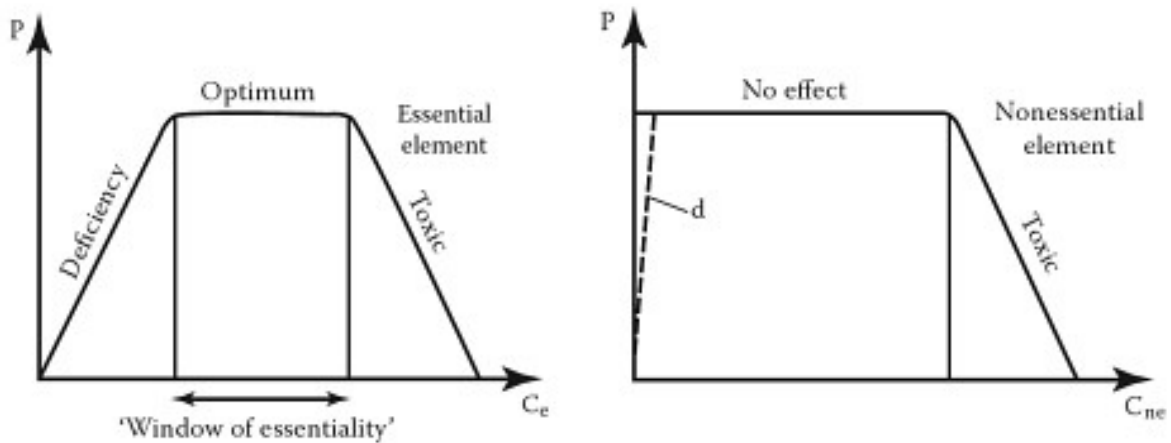
gjør at metaller kan ha både akutte og langtidsvirkende effekter på organismer og miljøet rundt. [43] Når metaller inntas gjennom mat og drikke kalles det bioakkumulering, mens biokonsentrering er opptak gjennom miljø, f.eks. vannet fisken lever i. Begge kan påvirke akvatiske organismer. [63]

2.6 Forurensing i elva

“The dose maketh the poison” – Paracelsus

Et hvert stoff kan potensielt være giftig, avhengig av om man får i seg for mye eller for lite av et stoff. Noe så enkelt som vann, kan være farlig dersom vi inntar for lite eller for mye. Dette gjelder også for en rekke ulike elementer. Noen elementer er essensielle for kroppen, slik som karbon, hydrogen, nitrogen og oksygen, og kalles essensielle elementer. Noen av de essensielle elementene trengs kun i små mengder og kalles derfor sporelementer. Eksempler på slike sporelementer er jern, kobber, mangan, sink og nikkel. Noen få elementer trengs i veldig små mengder, eller ultra trace levels, slik som aluminium og fluor. Elementer som ikke er nødvendige for kroppen kalles ikke-essensielle elementer og kan likevel eksistere i organismen, i lave nok konsentrasjoner, uten at de påvirker funksjoner. [63]

Essensielle metaller har et «Window of essentiality», som definerer mengden av et stoff som er nødvendig i en organisme. Figur 2.12 viser hvordan konsentrasjonen til essensielle og ikke-essensielle elementer påvirker organismer. For essensielle elementer vil både for lite og for mye kunne gi negative konsekvenser, mens ikke-essensielle elementer har et konsentrasjonsområde som ikke gir effekt, før den toksiske effekten slår inn. Området som ikke gir effekt eller som gir optimal effekt for essensielle elementer vil variere for ulike elementer og en rekke ulike faktorer hos ulike organismer. [63]



Figur 2.12: Figurene viser hvordan en økende konsentrasjon av essensielle og ikke-essensielle elementer påvirker i kroppen. P er ytelsen (performance) til organismen, mens C_e og C_{ne} angir konsentrasjonen av henholdsvis essensielle og ikke-essensielle elementer. [63]

2.6.1 Tilstandsklasser og grenseverdier

Miljødirektoratet (tidligere Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif)/Statens forurensningstilsyn (SFT)) jobber blant annet med å utvikle veiledere for grenseverdier av mulige forurensninger i vann. Dette er tilstandsklasser for ulike parametere som er viktige for å kunne definere om f.eks. elver kan regnes som rene.

Tabell 2.4 viser en rekke ulike virkningstyper som brukes for å kunne definere miljøtilstand i ulike vann. Disse skal defineres helt uavhengig av hverandre og gir et helhetlig bilde av tilstanden. De ulike virkningstypene kan tillegges ulike vekt avhengig av bruksområde for vannet. [39]

Tabell 2.4: Ulike virkningstyper for klassifisering av tilstand i vann, med nøkkelparametere angitt med kursiv, og støtteparametere. [39]

Nærings-salter	Organiske stoffer	Forsurende stoffer	Miljøgifter (tungmetaller)	Partikler	Tarmbakterier
<i>Total fosfor</i> <i>Klorofyll a</i> <i>Siktedyp</i> Primærprod. Total nitrogen	<i>TOC</i> <i>Fargetall</i> <i>Oksygen</i> <i>Oksygenmetning</i> <i>Siktedyp</i> KOF _{mn} Jern Mangan	<i>Alkalitet</i> <i>pH</i>	Kobber Sink Kadmium Bly Nikkel Krom Kvikksølv	<i>Turbiditet</i> <i>Suspendert stoff</i> <i>Siktedyp</i>	<i>Termotolerante koliforme bakterier</i>

For miljøgiftene anbefales det å ta prøver hver måned, om mulig, og ved beregning av verdier oppgis det at høyeste verdi skal benyttes for å finne ut tilstandsklassen. For pH er like hyppig prøvetaking ønskelig, men laveste verdi skal benyttes for å definere tilstandsklassen. [39]

Tabell 2.5 viser grenseverdier som er hentet fra Miljøverndepartementets (da SFT) veileder for klassifisering av vannkvalitet fra 1997. Kobber og sink er definert innen miljøgifter og de ulike tilstandsklassene defineres som I – ubetydelig forurenset, II – moderat forurenset, III – markert forurenset, IV – sterkt forurenset, og V – meget sterkt forurenset. For jern, pH og oksygen defineres klassene I-V henholdsvis som meget god, god, mindre god, dårlig, og meget dårlig.

Tabell 2.5: Grenseverdier for ulike elementer hentet fra Veileder for klassifisering av vannkvalitet fra 1997. [39]

Parametere	Tilstandsklasser				
	I	II	III	IV	V
Kobber (µg/L)	<0,6	0,6-1,5	1,5-3	3-6	>6
Sink (µg/L)	<5	5-20	20-50	50-100	>100
Jern (µg/L)	<50	50-100	100-300	300-600	>600
pH	>6,5	6,0-6,5	5,5-6,0	5,0-5,5	<5,0
Oksygenmetning (%)	>80 %	50-80 %	30-50 %	15-30 %	<15

I en tidligere utgave av veilederen, fra 1992, var også jern, aluminium og mangan inkludert i listen over metaller definert som miljøgifter, men her er jern kun inkludert under organiske stoffer. Konsentrasjonen av et metall i seg selv sier veldig lite om hvilken mulig toksisk effekt den kan ha. Da må andel av metallet som er tilgjengelig for organismer, den biotilgjengelige andelen, tas hensyn til. I tillegg vil kriteriene i tabellen være veldig vanskelig å vurdere helt uavhengig av en rekke andre kriterier. Metaller kan ha ulike påvirkning på to organismer i samme art avhengig av alder, og fysiske og kjemiske faktorer. [1] I de fleste akvatiske miljø finnes disse stoffene i små mengder (>10 nM) og tas opp etter behov av organismene. I et forurenset miljø blir det en opphopning i cellene som kan gi negative konsekvenser. [40]

I 2012 ble det utviklet et direktiv fra EU om grenseverdier for en rekke kvalitetskriterier i vann og sediment. I 2013 ble det vedtatt et direktiv med prioriterte stoffer for kvalitetskriteriene. Alle verdier er basert på en rekke toksikologiske tester for å gi et godt grunnlag for grenseverdiene. Listen over prioriterte stoffer inkluderer en lang rekke med organiske forurensninger, slik som PAHer, som ikke undersøkes her. Noen av metallene har fått en mindre rolle i dette direktivet og jern er ikke inkludert. Direktivet gir heller ingen retningslinjer for pH eller oksygenmetning. Tabell 2.6 viser grenseverdiene for kobber og sink. Verdier for klasse I er definert som bakgrunnsverdier for elementet i naturen. Klasse III ble for både kobber og sink satt lik klasse II på grunn av like verdier i kriteriene som ble satt for klassene. [76]

Tabell 2.6: Grenseverdier for kobber og sink hentet fra Kvalitetssikring for miljøkvalitetsstandarder [76]

Parametere	Tilstandsklasser				
	I	II	III	IV	V
Kobber (µg/L)	<0,3	0,3-7,8	-	7,8-15,6	>15,6
Sink (µg/L)	1,5	1,5-11	-	11-60	>60

For denne oppgaven er kobber, sink, jern og pH valgt som nøkkelparametere som det skal fokuseres på. Dette er fordi dette er metaller som det er knyttet mye bekymring til i forbindelse med avrenning fra gruver, i tillegg til at pH er en kritisk faktor for spesielt atlantisk laks.

I denne oppgaven er det besluttet å vurdere resultatene ut ifra grenseverdiene fra Veileder for klassifisering av vannkvalitet fra 1997. Dette er fordi denne veilederen har grenseverdier for flere av de relevante parameterne i denne oppgaven, og disse verdiene er satt med samme utgangspunkt. For kobber vil bruk av verdiene fra 2014 føre til at grenseverdier økte, mens for sink er grenseverdiene lavere enn for veilederen fra 1997.

I tillegg til de generelle kriteriene for ulike vann har Klif satt egne krav til kvalitet på vann i området rundt Løkken Verk. I 2008 ble følgende krav satt:

- All forurensning fra Fagerlivatn til Bjørnlivatn skal opphøre
- Kons av kobber i Raubekken skal ikke overstige 0,175 mg/L
- Kons av kobber i Orkla skal ikke overstige 10 µg/L.

Punkt tre er en videreføring av krav som ble satt i 1992 når opprydding på Løkken ble vurdert. [77]

2.6.1.1 Grenseverdier for laks

Det er gjort en rekke undersøkelser på hvordan ulike aspekter av gruveavrenning påvirker en rekke ulike fiskearter. I tillegg er det sett på hvordan ulike faktorer reduserer eller øker toksisiteten til disse ulike aspektene. Det er undersøkt hvordan ulike tungmetaller forbundet med avrenning fra gruver og lavere pH påvirker atlantisk laks og overgangen til saltvann når fisken blir utsatt for forurensningen ved smolt-stadiet. [31, 33, 75]

For regnbueørret (*O. mykiss*) er det sett på hvordan toksisiteten til sink påvirkes av ulik pH og vannhardhet. Her er det som tidligere nevnt vist at både kalsium, magnesium og natrium påvirker den endelige toksiske effekten av sink. [42]

For coho laks (*O. kisutch*) er det funnet at løst kobber ved ulike konsentrasjoner gir en effekt på nervesystemet innen 10 min etter påbegynt eksponering ved konsentrasjoner så lave som 2 µg/L. Samtidig viste undersøkelsen at vannhardhet hadde ingen påvirkning på toksisiteten. [78] Dette er ikke i samsvar med andre undersøkelser som er gjort med atlantisk laks [68] som viser at både kalsium og magnesium har en beskyttende effekt mot ikke-dødelige konsentrasjoner av kobber.

Løst organisk karbon i løsning er også vist å kunne beskytte mot toksisk effekt av kobber på nervesystemet hos chinook laks (*Oncorhynchus tshawytscha*). [59]

Dette er kun en liten del av undersøkelsene som er gjort, og mange ulike faktorer vurderes i ulike forsøk. Dette gjør at det er vanskelig å sette en klar grenseverdi for spesielt

laksesmolt. Noen av påvirkningene som er nevnt ovenfor er midlertidige, mens andre kan gi senskader ved overføring til saltvann. Det er likevel grunn til å stille spørsmål ved om grenseverdiene som er satt for Orkla, spesielt for kobber, er tilstrekkelig for å beskytte laksesmolt. Ved varierende forhold vil en lik konsentrasjon av metaller kunne påvirke svært forskjellig. Det er derfor viktig å vurdere forholdene i elven som en helhet for å kunne si om påvirkningen på laks og laksesmolt potensielt er negativ.

2.6.2 Døgn- og sesongvariasjoner

I elver og andre naturlige vann er det naturligvis variasjoner i sammensetningen til vannet. Sesonger påvirker tilførsel av ulike forbindelser og temperatur, som igjen påvirker egenskapene til forbindelser løst i vannet. For elver er det påvist klare sykliske mønstre i døgnvariasjoner og sesongvariasjoner for en rekke ulike parametere. Dette betyr at man ser perioder hvor det er økning eller reduksjon i enkelte parametere, og en reversering for andre perioder.

I løpet av et døgn er det naturlig at man får en økning i temperatur fra soloppgang til solen står høyest, og deretter en reduksjon og bunnpunkt på natten. Den samme trenden er sett i pH, som følger kurven til temperatur forholdsvis godt. [79, 80]

Døgnvariasjoner i ulike metaller er også undersøkt, og det er funnet ulike variasjoner for ulike metaller. Dette antyder at variasjonene i metallene styres av ulike mekanismer. Undersøkelser gjort for sink viser at konsentrasjonen når et toppunkt på natten, mot soloppgang, mens bunnpunktet ble sett på dagen, mot ettermiddag. Undersøkelsene viser at sink hadde en motsatt døgnvariasjon for pH, dvs. sink nådde et bunnpunkt når pH hadde toppunkt. [79, 81]

Jern er vist å ha sterk sammenheng med pH i døgnvariasjoner. Elven Fisher Creek i Montana, USA, har en pH-gradient som går fra sur til nøytral pH langs løpet. Her ble det gjort undersøkelser av døgnvariasjoner ved tre ulike punkt i elva, med ulik pH. I det øverste prøvepunktet, hvor pH var 3,3, ble det sett et toppunkt på dagen, mens i det nederste prøvepunktet, hvor pH var 6,8, var dette reversert, og toppunktet ble observert på natten. [82] Dette er også observert i elven Rio Agrio, Argentina, med en reversering av toppunkt for konsentrasjonen av jern. [83] Det forventes at pH i Orkla vil være nærmere nøytral, og at bunnpunkt for jern derfor vil bli observert på dagen.

Det er også sett forskjell på variasjoner i løst og partikulært metall. I Upper Clark Ford River, Montana, USA, ble det sett at løst jern og kobber holdt en forholdsvis konstant

konsentrasjon, mens partikulært metall for begge økte når pH sank. Toppunkt for partikulært kobber og jern, og bunnpunkt for pH, ble observert rundt soloppgang. For sink var det døgnvariasjoner for både løst og partikulært sink, med toppunkt tilsvarende kobber og jern, men partikulært sink hadde en høyere økning. [80]

Sykluser for ulike parametere i elver kan ha påvirkning på hvordan og når prøver tas. En prøvetaking som tas midt på dagen trenger ikke nødvendigvis å gi representative resultater for enkelte metaller som har høyest konsentrasjon på natten. Resultatene fra en prøve tatt midt på dagen vil derfor kunne gi en falsk trygghet, i det at de potensielt ikke angir den høyeste konsentrasjonen i elva. [80]

Mange elver opplever i tillegg kjemiske sykluser i sesonger. For sesonger forventes det en økning i konsentrasjoner tidlig på våren, når snøen smelter og frigir bundne metaller, og videre en fortykning når mer snø smelter og fører til økt vannføring. Perioder med flom vil kunne skylle løs metaller, men også fortynne konsentrasjonene. [84]

Undersøkelser av elver i områder påvirket av gruveaktivitet viser sesongvariasjoner i side-elver og hovedelv for området, med inverse påvirkninger på pH. Mens hovedelven hadde høyest pH og laveste konsentrasjoner av metaller ved snøsmelting, viste sideelven motsatt trend. Dette kan ha sammenheng med at det i sideelven skylles med mye avfall ved snøsmelting, mens i hovedelven bidrar snøsmeltingen hovedsakelig til fortykning. [84]

Endringer i konsentrasjoner av metaller kan også komme av naturlige forvittringsprosesser. Ved lav vannføring kan salter og mineraler fra disse prosessene øke fordi det er lengre kontakttid med mineralene. [84]

3 Materialer og metode

3.1 Prøvetakingssteder

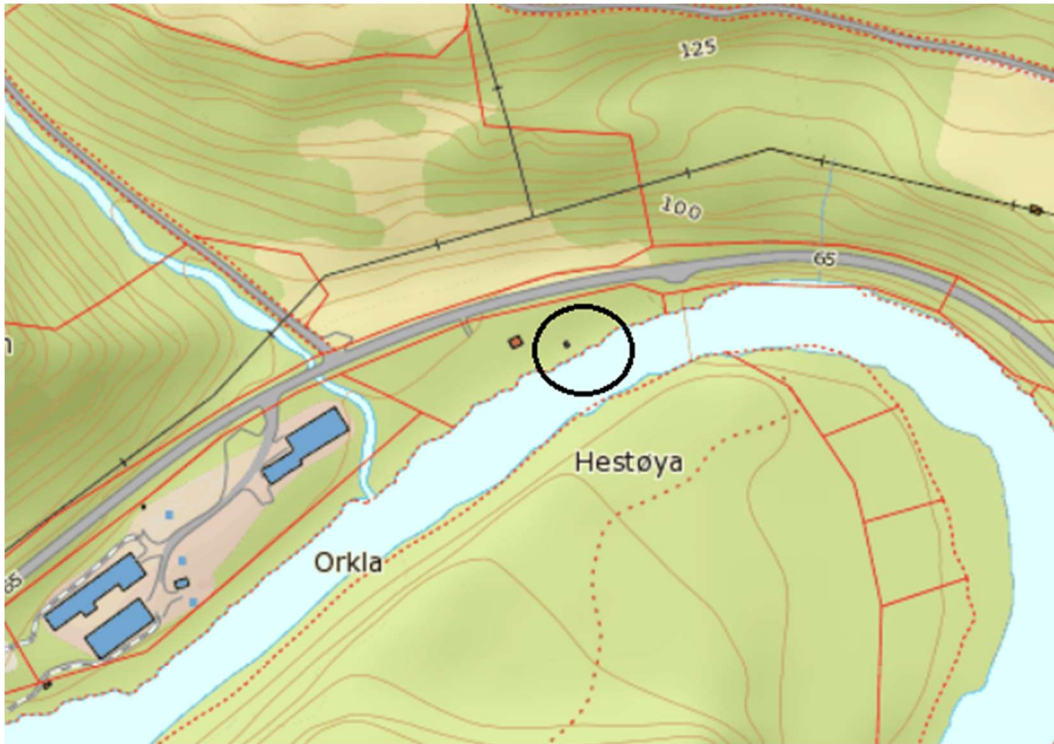
I løpet av prøvetakingsperioden er fem prøvepunkter brukt for å ta prøver: tre prøvepunkt i Orkla og to fra sideelver til Orkla, Raubekken og Vormå. Mer om hvert enkelt prøvepunkt finnes i påfølgende avsnitt. Figur 3.1 viser alle prøvepunkt i forhold til hverandre.



Figur 3.1: Kart over alle prøvepunkter i forhold til hverandre og Løkken Verk. 1. Oppstrøms, 2. Raubekken, 3. Mellomstrøms, 4. Vormå, 5. Nedstrøms

3.1.1 Prøvepunkt 1, oppstrøms

Første prøvepunkt ligger oppstrøms for noen av sideelvene som er påvirket av avrenning, ved koordinatene 63°9'33", 9°39'59". Dette prøvepunktet ligger ved en fiskehytte og gir enkel tilgang til vannet ved ulike vannføringer og har god innblanding i vannet nær kanten. Figur 3.2 viser kart over området og Figur 3.3 viser foto tatt ved elven.



Figur 3.2: Kart over området for prøvetaking ved prøvepunkt 1, oppstrøms.



Figur 3.3: Bilde over området for prøvetaking ved prøvepunkt 1, oppstrøms.

Området rundt prøvetakingspunktet er stort sett preget av barskog. På sør/øst-siden av elva er det for det meste barskog langs løpet, mens det på nord/vest-siden ligger noe jordbruk. Langs løpet i dette området går riksvei 65, med noe trafikk.

3.1.2 Prøvepunkt 2, Raubekken

Prøvepunkt 2 er Raubekken og finnes ved koordinatene $63^{\circ}9'54.6''$, $9^{\circ}43'47.6''$. Raubekken renner gjennom området på Løkken og bringer med seg vann direkte fra gruveområdet. Her er prøvepunktet valgt et stykke ned i bekken, og like før det blandes med Orkla, for å få en representativ verdi for mulig utslipp til Orkla. Se Figur 3.4 for kart over prøvetakingssted.



Figur 3.4: Kart som viser området for prøvetaking ved prøvepunkt 2, Raubekken.

Prøvetakingspunktet for Raubekken ligger 150-200 meter fra innløpet til Orkla. Punktet er tilgjengelig via en gårdsvei som går over dyrket mark. Raubekken renner gjennom et rør som er lagt under gårdsveien og prøvene blir tatt ved utløpet til dette røret. Ved svært høy vannføring i Orkla renner det vann inn til stedet hvor prøvene tas og gir innblanding. Området består stort sett av løvskog.

3.1.3 Prøvepunkt 3, mellomstrøms

Prøvepunkt 3 finnes ved Øyumbua ved Vormstad og har koordinatene $63^{\circ}12'0.8''$, $9^{\circ}46'20.9''$. Dette punktet er langt nok fra innløpet fra Raubekken til at man kan sikre en god innblanding av mulig utslipp derfra, slik at verdiene målt er representative for elva. Figur 3.5 og Figur 3.6 viser hhv. kart og bilde fra prøvetakingsområdet.



Figur 3.5: Kart som viser området for prøvetaking ved prøvepunkt 3, mellomstrøms.

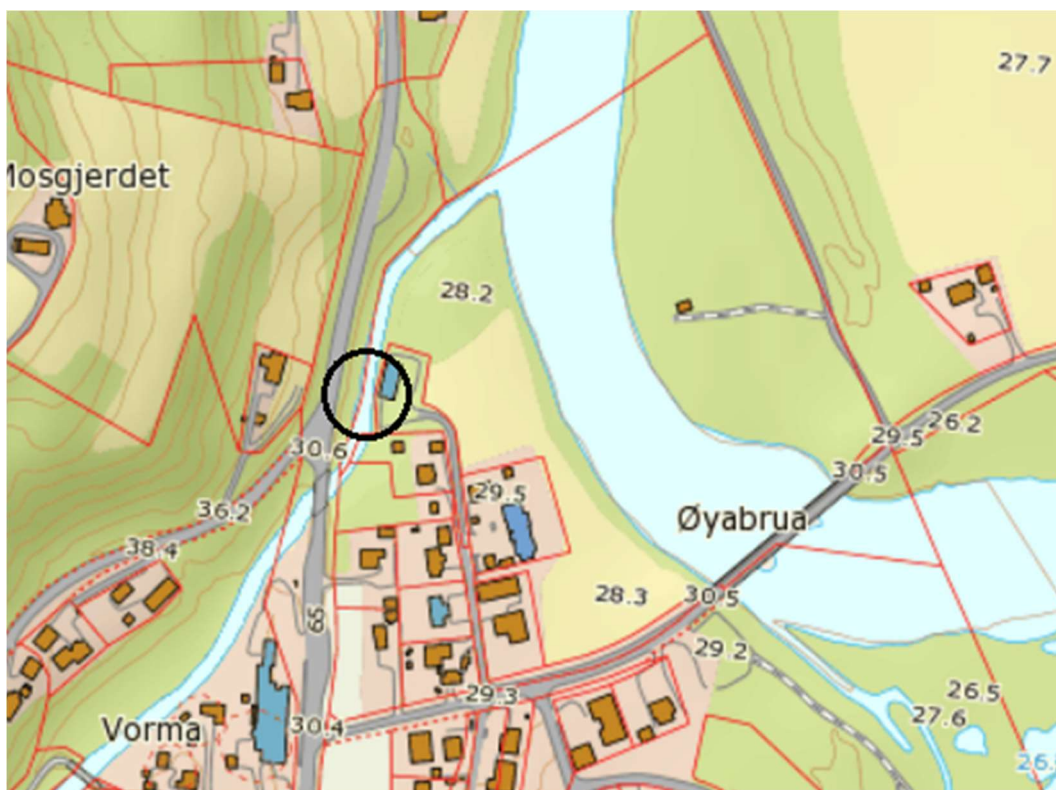


Figur 3.6: Bilde som viser området for prøvetaking ved prøvepunkt 3, mellomstrøms.

Området rundt prøvepunkt 3, mellomstrøms er mye preget av bygden Vormstad. Dette gjør at det er noe trafikk over brua som prøvene tas under, og noe mer antropogen påvirkning på området.

3.1.4 Prøvepunkt 4, Vorma

Prøvepunkt 4 er i Vorma, som er en sideelv til Orkla, som renner ned fra et område hvor Dragset gruve ligger, og som kan påvirke elva. Prøvene er tatt ved koordinatene $63^{\circ}12'3.6''$, $9^{\circ}46'6.1''$. Se Figur 3.7 for kart over området og bilde av prøvetakingssted for prøvepunkt 4, og Figur 3.8 for bilde av området.



Figur 3.7: Kart over prøvetakingsområdet for prøvepunkt 4, Vorma.

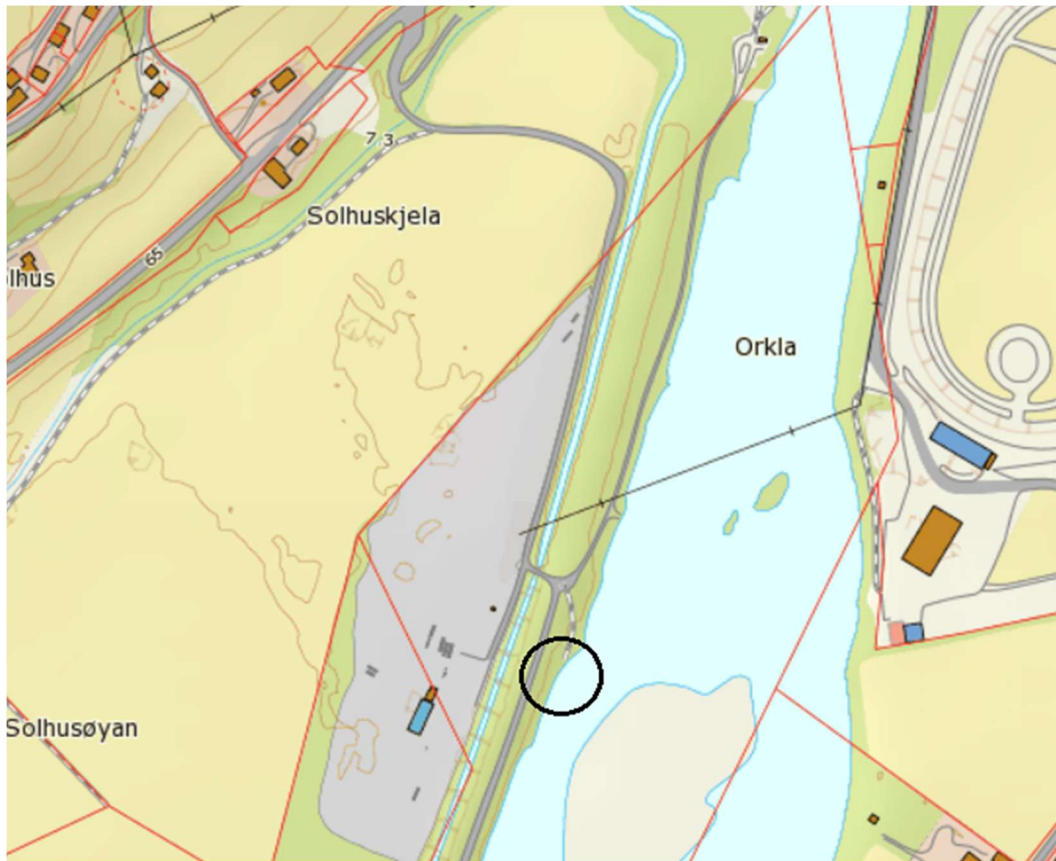


Figur 3.8: Bilde av prøvetakingsområde for prøvepunkt 4, Vorma.

Prøvepunktet for Vorma ligger ca. 130 meter unna innløpet til Orkla, og ca. 60 meter fra stedet hvor Vorma passerer under riksvei 65. Vorma følger riksveien et lite stykke før den renner ut i Orkla. Også her er det bygden Vormstad som er med på å prege omgivelsene rundt prøvepunktet.

3.1.5 Prøvepunkt 5, nedstrøms

Prøvepunkt 5 er nedstrøms og ligger like ved avkjøring til Fannrem, ved koordinatene $63^{\circ}15'32.1''$, $9^{\circ}47'50.2''$. Også her er det sikret god innblanding ved at prøvepunktet er i god avstand fra innløpet fra Vorma. Se Figur 3.9 for kart over området for prøvetaking og Figur 3.10 for bilde av området.



Figur 3.9: Kart over området for prøvetaking for prøvepunkt 5, nedstrøms.



Figur 3.10: Bilde av området for prøvetaking for prøvepunkt 5, nedstrøms.

Prøvepunkt 5, nedstrøms er preget av jordbruksareal på begge sider av løpet. På vest-siden av elven ligger det også et asfaltverk like ved prøvetakingspunktet, men det går en bekk mellom prøvepunktet og asfaltverket som leder vann ned til Orkla en del lengre ned langs løpet. Området er preget av løvskog.

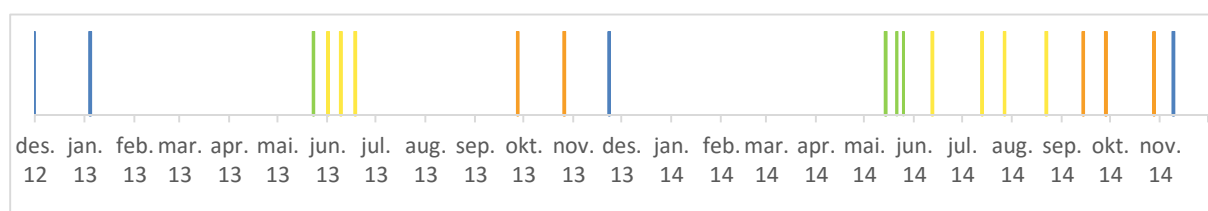
3.2 Perioder for prøvetakinger

Prøvetakingen i denne oppgaven ble gjort i løpet av to år, i perioden 2012-2014. Prøvene representerer en lengre periode og kan derfor gi et godt grunnlag for å se på variasjoner over en rekke ulike faktorer, som sesonger og år, i tillegg til å gi et godt datagrunnlag for gjennomsnittsverdier. Det ble også gjennomført en halvdagsprøvetaking i perioden for å kunne se på mulige variasjoner i løpet av et kort tidsintervall.

Tabell 3.1 viser datoer for alle prøvetakinger i perioden hvor oppgaven ble gjennomført. I tillegg er dette fremstilt grafisk i Figur 3.11 for å tydeliggjøre hvilke perioder prøvene er tatt i og hyppigheten for prøvetakingen i enkelte av periodene. De ulike fargene i figuren angir sesongen for prøvetakingen.

Tabell 3.1: Datoer for prøvetakinger

År												
2012	30.11											
2013	04.01	23.05	01.06	09.06	18.06	27.09	26.10	23.11				
2014	14.05	21.05	25.05	12.06	13.07	27.07	22.08	14.09	28.09	28.10	09.11	



Figur 3.11: Prøvetakingsdatoer for perioden nov.12 til nov.14. Ulike farger viser sesongen for prøvetaking, vinter i blått, vår i grønt, sommer i gult og høst i orange.

For vår og sommer er hyppigheten av prøvetakingen økt for å kunne fange opp variasjoner som kan oppstå, spesielt med tanke på utviklingen av laksesmolt i denne perioden.

3.3 Manuell prøvetaking

For hver prøvetaking ble det tatt filtrert og ufiltrert prøve til ICP-MS, og en filtrert prøve til DOC. For å få en mest mulig representativ prøve av elva ble det brukt en plastflaske festet med en lang tråd. På denne måten kunne det tas ut representativ vannprøve med god innblanding ved å kaste flasken et stykke ut i elven og hente inn vann. For hvert nytt prøvepunkt ble flasken skylt gjentatte ganger med vann fra elva før en full flaske ble tatt ut. Fra denne ble det raskt hentet ut prøver til ICP-MS og DOC med sprøyte. Sprøyten ble skylt gjentatte ganger med vannprøve ved å suge opp en full sprøyte og så skylle ut i elva. Deretter ble sprøyten fylt, og to sterile rør for ICP-MS ble fylt med 10 ml hver, først uten filter og så med filter. Prøver uten filter ble tatt først for å hindre en oppkonsentrering i vannet ved filtreringen. Prøve for DOC ble tatt fra samme flaske ved å fylle et rent prøveglass med ca. 30 ml filtrert ellevann.

Analyser gjort i felt ble gjort samtidig som prøvetaking. Mer om dette i 4.3 Analyser som gjøres i felt.

Prøver for analyse på ICP-MS ble alle konserverte med ultrapur konsentrert HNO_3 (1 dråpe pr. 3 ml prøve) ved retur til lab, og deretter oppbevart ved 4 °C inntil analyser ble gjort.

4 Analyser

4.1 Massespektrometri og ICP-MS

Alle filtrerte og ufiltrerte prøver ble analysert på HR-ICP-MS, som står for High Resolution Inductively coupled plasma mass spectrometer. Instrumentet brukt er en Element 2 fra Thermo Electronics og opereres av overingeniør Syverin Lierhagen. For HR-ICP-MS finnes det deteksjonsgrenser, men disse vil variere noe basert på bakgrunnsnivå for ulike elementer. Tabell 4.1 angir de instrumentelle deteksjonsgrensene for en del av elementene som undersøkes i denne oppgaven.

Tabell 4.1: Instrumentelle deteksjonsgrenser for HR-ICP-MS Element 2.

Kjemisk symbol	Isotop	Element	IDL-25% (µg/L)
Al	27	Aluminium	0,20
As	75	Arsen	0,025
Ba	137	Barium	0,013
Cd	111	Kadmium	0,0020
Cd	114	Kadmium	0,0020
Cd	111	Kadmium	0,0100
Cd	114	Kadmium	0,0100
Ca	43	Kalsium	10,0
Ca	44	Kalsium	2,0
Cl	35	Klor	100
Cr	52	Krom	0,0050
Cu	63	Kobber	0,030
Cu	65	Kobber	0,020
Fe	56	Jern	0,020
Fe	57	Jern	0,120
Pb	208	Bly	0,0020
Mg	24	Magnesium	0,10
Mg	25	Magnesium	0,35
Hg	202	Kvikksølv	0,0010
Ni	60	Nikkel-60	0,015
K	39	Kalium	5,0
Na	23	Natrium	10,0

Sr	88	Strontium	0,025
S	32	Svovel	10,0
S	34	Svovel	20
Zn	66	Sink-66	0,025
Zn	67	Sink-67	0,040

4.2 TOC-analyse

Analyser for å finne total organisk karbon ble gjort på en Teledyne Tekmar Torch TOC Combustion analyser. Den benytter seg av høytemperatur forbrenning for å oksidere prøven, og NDIR med SPC for detektering. Den har en deteksjonsgrense på 50 ppb, og kan måle prøver med opptil 30 000 ppm karbon.

4.3 Analyser som gjøres i felt

Måling av pH, konduktivitet, oksygenmetning, temperatur og turbiditet ble alle gjort i felt. For måling av pH, konduktivitet, oksygenmetning og temperatur i felt ble det brukt et multimeter av typen WTW Multi 350i. Den måler en rekke ulike parametere og er veldig enkel å bruke i felt. Multimeteret har en AutoRead funksjon, som gjør at apparatet kontinuerlig sjekker stabiliteten til målingene. Den viste verdien blinker til man oppnår en stabil verdi. For pH gjøres det justering i forhold til temperatur automatisk med sensor integrert i elektroden. For oksygen kan apparatet vise konsentrasjon, metning eller partialtrykket.

Tabell 4.2: Reproduserbarhet og responstid for parametere målt med WTW Multi 350 i.

Parameter	Reproduserbarhet	Responstid
pH	>0,01	>30 sek
Redoks	>0,6 mV	>30 sek
Oksygenmetning	>0,6 %	>10 sek

Konduktivitet ble målt med en EcoSense® ORP15 ORP/Temperatur pen. Tabell 4.3 viser måleområdet, oppløsningen og nøyaktigheten til apparatet.

Tabell 4.3: Måleområde, oppløsning, og nøyaktighet for EcoSense® ORP15 ORP/Temperatur pen

Måleområde	Oppløsning	Nøyaktighet
ORP -1200 til +1200 mV	1 mV	1 mv ± LSD
Temp -5,0 til 99,9 °C	Temp. 0,1 °C	Temp ±0,3 °C

4.4 Analyser av resultater

4.4.1 Gjennomsnitt og standardavvik

En av de vanligste beregningene brukt i forbindelse med store datasett er gjennomsnitt. Det kan gi en representativ verdi for større sett med verdier, dersom standardavviket er innenfor rimelige grenser. Ved enkeltverdier som avviker mye fra resten av dataen, såkalte outliers, kan gjennomsnittet likevel gi et feilaktig bilde av data. Da bør outliers fjernes, eller medianen av verdiene kan gi et bedre bilde. [85, 86]

Gjennomsnittet av n tall X_1, X_2, \dots, X_n er gitt ved

$$\bar{X} = \frac{1}{n}(X_1 + X_2 + \dots + X_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad [4-1]$$

Standardavviket for en verdi angir hvor mye den avviker fra gjennomsnittsverdien, mens det for et sett med verdier vil være et gjennomsnitt av avvikene for alle verdiene.

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad [4-2]$$

Standardavviket kan også oppgis i relativt standardavvik. Da beregnes et prosentvis standardavvik i forhold til gjennomsnittet.

$$\text{RSD \%} = \frac{S}{\bar{X}} * 100\% \quad [4-3]$$

4.4.2 T-test

t-test er et statistisk verktøy som kan brukes for å sammenligne to middelveidier for å se om de er like eller ikke. Dette kan utnyttes i denne oppgaven for å kunne se på om en endring, enten en økning eller senkning, i en konsentrasjon er signifikant, eller kun tilfeldig.

Metoden baserer seg på hypotesetesting. Det settes først opp en null hypotese, H_0 , som angir at de to middelveidene, som representerer middelveidene for hele populasjonen, er like.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \quad [4-4]$$

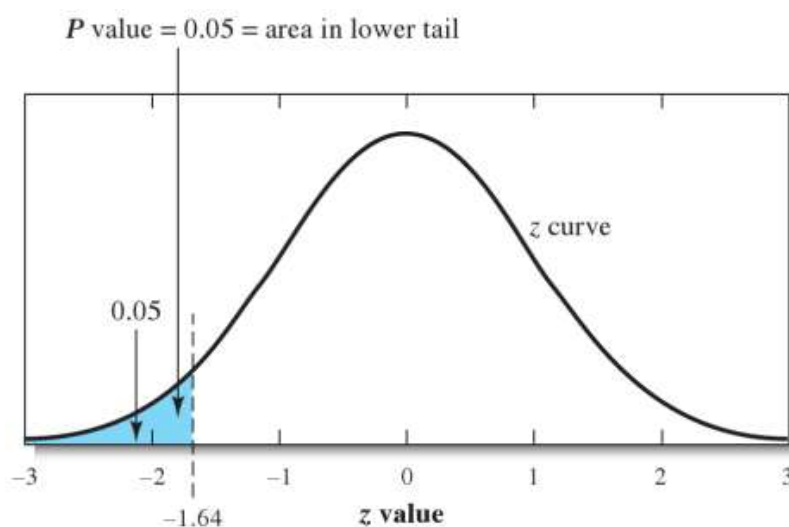
Neste hypotese kan angi at de er ulike, eller angi at en er større enn den andre. Når det skal undersøkes om to verdier er like eller ikke, settes den andre hypotesen opp som følgende.

$$H_a: \mu_1 \neq \mu_2 \quad [4-5]$$

I denne oppgaven skal det blant annet undersøkes om det er en økning i konsentrasjoner av metaller nedover i elven. Dette kan sette opp som hypotese som sier at middelverdien for prøvepunkt 1 er mindre enn middelverdien for prøvepunkt 3.

$$H_a: \mu_1 < \mu_2 \quad [4-6]$$

Figur 4.1 illustrerer dette. For denne hypotesen må det velges et signifikansnivå, P . P angir for hvilket intervall av verdier rundt μ_1 man kan akseptere at μ_2 ligger for at man skal kunne si at de er like. Her er et signifikansnivå 0,05 valgt, det tilsvarer et konfidensintervall på 95 %. Siden dette kun er fordelt på en side av kurven blir t-verdien noe mindre enn grenseverdien for en test hvor man skal kun skal undersøke om verdiene er ulike. Dette vil tilsvare verdien for et konfidensintervall på 90 %. Det er fordi det ved 90% er 5 % på hver side av kurven. Denne typen hypotesetesting kalles en enhalet t-test. [52]



Figur 4.1: Illustrasjon av en enhalet test for $H_a: \mu_1 \neq \mu_2$ [52]

For sammenligning av to verdier må et signifikansnivå velges som gir akseptable verdier. Hvilken t-verdi man skal sammenligne med er avhengig av frihetsgrader på systemet og hvilket signifikansnivå man velger. For figuren over er det antatt uendelig med frihetsgrader. Tabell 4.4 viser at det ved betydelig færre frihetsgrader blir mye høyere

verdier for t. Dette er fordi det er mindre sannsynlighet for at gjennomsnittet representerer det virkelige gjennomsnitt for en populasjon og flere verdier må da aksepteres som mulige i et sett.

Tabell 4.4: Verdier for t ved ulike sannsynlighetsnivå. [52]

Frihetsgrader	90 %	95 %	99 %	99,9 %
1	6,31	12,7	63,7	637
2	2,92	4,30	9,92	31,6
3	2,35	3,18	5,48	12,9
4	2,13	2,78	4,60	8,61
5	2,02	2,57	4,03	6,87
10	1,81	2,23	3,27	4,59
20	1,73	2,09	2,84	3,85
60	1,67	2,00	2,62	3,46
∞	1,64	1,96	2,58	3,29

For å beregne t-verdien for de to settene med verdier som skal sammenlignes brukes en ferdig dataanalyseverktøy i Excel. Når t-verdi er beregnet sammenlignes denne med den valgte grenseverdien funnet fra signifikansverdi og frihetsgrader.

Hvis t-verdi som blir funnet ligger over verdien for den gitte grensen betyr det at verdsettene er signifikant forskjellige. Dersom verdien blir for lav kan det undersøkes hvilket signifikansnivå som kreves for at verdiene skal kunne regnes som forskjellige.

4.4.3 Korrelasjon

I analyse av større mengder data er det ofte interessant å se om det er noe sammenheng mellom ulike sett med data, det vil si om det er variasjoner som kan relateres til hverandre. Da er bruk av korrelasjonsanalyse et nyttig verktøy.

En korrelasjonsanalyse mellom to sett med verdier, X og Y, kan gi en verdi, R, mellom -1,0 og 1,0. Dersom R er nær 1,0 er det høy positiv korrelasjon, og X og Y varierer likt, dvs. X stiger når Y stiger. Ved R-verdi nær -1,0, betyr det at X og Y varierer inverst av hverandre, og X stiger når Y reduseres. [85]

For en enkel regresjonsanalyse av to sett med data kan det i Excel lages et punktdiagram, hvor den kvadrerte R-verdien kan oppgis. For flere datasett som skal

sammenlignes blir dette noe tungvint, og et ferdig dataanalyseverktøy kan brukes. Dette angir R-verdi for alle datasett angitt.

Ved analyse av større datasett er det vanlig å angi en grenseverdi for R-verdien som avgjør når det kan sies om det er korrelasjon mellom to verdier. For denne oppgaven er en grenseverdi på over 0,75 og under -0,75 valgt. Dette krever at det er forholdsvis tydelig korrelasjon mellom verdier, men tar likevel hensyn til noe naturlige variasjoner i elvene. Korrelasjoner som ikke er innenfor gitte grenseverdier kan likevel gi informasjon om forhold og blir diskutert der det er passende.

4.4.4 Bio-met

Nettsiden bio-met.net er et samarbeid mellom European Copper Institute, International Zinc Association og Nickel Producers Environmental Research Association. Siden er ment som er ressurs for de som er interessert i informasjon, veiledning og programvare knyttet til analyse av metaller og deres biotilgjengelighet i ferskvann. De har blant annet utviklet et program som baserer seg på BLM for å kunne bestemme den biotilgjengelige andelen av kobber, zink og nikkell i ferskvann.

Programmet vurderer konsentrasjonen av løst metall (filtrerte prøver), pH, DOC og kalsium for å finne konsentrasjon av metallet som er biotilgjengelig.

Det er begrensninger i parameterne som må tas hensyn til når programmet brukes.

Cu: pH 6.0-8.5, Ca 3.1-93.0 mg/L

Ni: pH 6.5-8.7, Ca 2.0-88.0 mg/L

Zn: pH 6.0-8.0, Ca 5.0-160.0 mg/L

Etter input av de oppgitte parameterne får man en output som er den biotilgjengelige konsentrasjonen av det angitte metallet. Dette er kun en modell og vil gi veiledende verdier for biotilgjengeligheten, ikke de absolutte verdiene. [87]

5 Resultater og diskusjon

Med 20 prøvetakinger, 212 prøver til ICP-MS og mye datamateriale, er det stort potensiale for å se på rekke ulike variasjoner og trender som kan finnes i Orkla og sideelvene. Hovedfokuset med oppgaven er å se på hvordan sideelvene bidrar til sammensetningen i Orkla, hvordan dette påvirker den endelige tilstanden i Orkla og hvordan dette potensielt påvirker laks og smolt. I tillegg er det sett noe på hvordan de ulike parameterne som er målt varierer med sesonger for å kunne identifisere perioder hvor det er større fare for at tilstanden i Orkla kan ha en negativ effekt på laks og smolt. Variasjoner i løpet av et døgn er også relevante for å kunne se på gyldighet av prøvene som er tatt i forhold til om noen perioder i løpet av en dag gir et feil bilde av den reelle situasjonen.

5.1 Prøvetaking

Tabell 5.1 og Tabell 5.2 viser hvilke prøver som er tatt i perioden og hvilke analyser som er gjort i felt. Alle ruter som er markert med grått indikerer at det er tatt prøver eller gjort analyser. F/UF angir filtrerte og ufiltrerte prøver, mens DOC er prøver for analyse på løst organisk karbon. For dato 27.07.14 (merket med stjerne), ble det også gjort halvdagsprøvetaking med prøvetakinger hver time i tidsrommet 08.30-17.30.

Tabell 5.1: Oversikt over prøver tatt for hele prøveperioden. Skraverte ruter angir prøver som ble tatt for den angitte datoen.

Prøvested	Oppstrøms		Raubekken		Mellomstrøms		Vorma		Nedstrøms	
	F/UF	DOC	F/UF	DOC	F/UF	DOC	F/UF	DOC	F/UF	DOC
30.11.12										
04.01.13										
23.05.13										
01.06.13										
09.06.13										
18.06.13										
27.09.13										
26.10.13										
23.11.13										
14.05.14										

Prøvested	Oppstrøms		Raubekken		Mellomstrøms		Vorma		Nedstrøms	
	F/UF	DOC	F/UF	DOC	F/UF	DOC	F/UF	DOC	F/UF	DOC
21.05.14										
25.05.14										
12.06.14										
13.07.14										
27.07.14					*					
22.08.14										
14.09.14										
28.09.14										
28.10.14										
09.11.14										

Oversikt over prøvenummerering finnes i Vedlegg 1 – Oversikt over alle prøver tatt, resultater for ICP-MS for alle prøver finnes i Vedlegg 3 – Resultat fra ICP-MS for relevante elementer, og resultater for DOC-analyse finnes i Vedlegg 5 – Resultat fra måling av DOC og SUV₂₅₄.

Som oversiktene i Tabell 5.1 og Tabell 5.2 viser var det i perioder på vinteren til dels vanskelig å få tatt prøver på noen av prøvepunktene. Ved lave temperaturer er det antatt at det kommer til å være små endringer i vannkjemien til elva, fordi mye av komponentene som påvirker sammensetningen er låst i is, og vannføringen endrer seg lite. I tillegg setter det praktiske rundt prøvetakingene begrensninger på vinteren. Alle prøvene er tatt ved elveløp som til en viss grad fryser til på vinteren. Dette gjør det utrygt å gå for nært kanten på elven. Dette ble opplevd for noen av prøvetakingene som ble gjort på vinteren, da det ikke var forsvarlig å ta prøver fra enkelte av prøvepunktene. Dette fører til litt mindre datamateriale for disse periodene. Det har også være noe problemer med enkelte av måleinstrumentene, slik at ikke alle parameterne har kunnet blitt målt for hver prøvetaking. Dette stabiliserte seg i 2014. For 12.06.14 gikk resultatene av analysene gjort i felt dessverre tapt, men resultater fra prøvetakingene er fremdeles med.

Tabell 5.2: Oversikt over hvilke prøver som ble tatt på de ulike prøvestedene på de gitte datoene. Ruter merket med grått er prøver tatt. p=pH, T=temperatur, t=turbiditet, k=konduktivitet.

	Oppstrøms				Raubekken				Mellomstrøms				Vorma				Nedstrøms			
	p	T	t	k	p	T	t	k	p	T	t	k	p	T	t	k	p	T	t	k
30.11.12																				
04.01.13																				
23.05.13																				
01.06.13																				
09.06.13																				
18.06.13																				
27.09.13																				
26.10.13																				
23.11.13																				
14.05.14																				
21.05.14																				
25.05.14																				
12.06.14																				
13.07.14																				
27.07.14																				
22.08.14																				
14.09.14																				
28.09.14																				
28.10.14																				
09.11.14																				

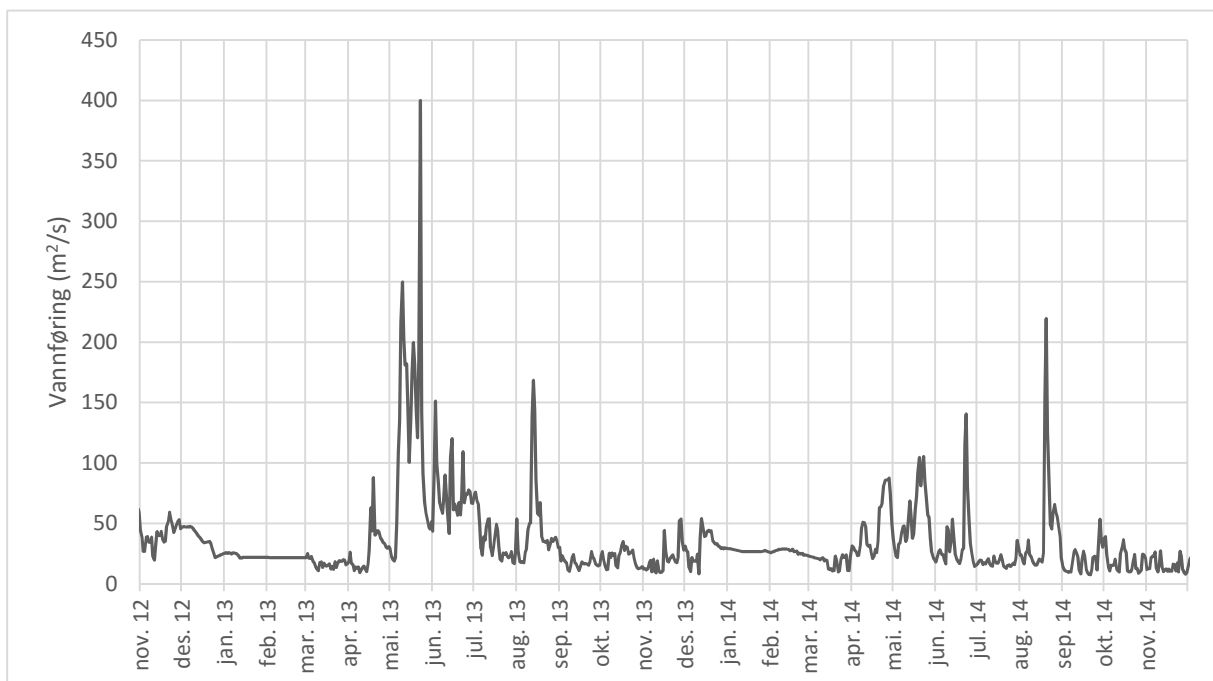
Alle verdier for prøvetakingene er angitt i Vedlegg 4.

I tillegg til resultatene som er angitt i Tabell 5.2 ble det målt oksygenmetning og redokspotensial. Disse ble dessverre målt litt mer sporadisk enn de andre parameterne på grunn av problemer med måleutstyret. For redoks ble det gjort målinger på 6 av de første 8 prøvetakingene, men ingen i løpet av 2014. For oksygen ble det gjort like målinger i den første perioden, og to i løpet av 2014. Disse resultatene blir derfor brukt mer som en veiledning for å angi hvilket område verdiene ligger innenfor.

5.2 Vannføring og nedbør

For hele perioden hvor prøvene er tatt er det svært interessant å se på vannmengde i Orkla, da dette kan være med på å forklare store svingninger i f.eks. konsentrasjoner av metaller i elven. I tillegg er det spennende å se på hvordan sammensetningen er i perioder med veldig høy vannføring, for å se på om dette kan føre til periodevise endringer i ulike parametere som kan påvirke laksen. Alle verdier for vannføring er tilsendt fra NVE og er fra målestasjon 121.22.0.1001.0 – Syrstad. [88] Dette er noe oppstrøms for punktene som er undersøkt her, men gir likevel et godt bilde på hvordan vannmengden varierer og hvilke datoer som har forhøyede verdier. I tillegg vil nedbør være med på å forandre hvordan sammensetningen av elva er og kan være med på å forklare store endringer som skjer over korte perioder.

Figur 5.1 viser vannmengden som er registrert for hele perioden med prøvetakinger. Det er tydelig at enkelte datoer og perioder skiller seg ut fra normalen. I 2013 var 25.05 en dato hvor vannføringen nådde nesten 400 m²/s. Dette er veldig mye høyere enn den neste i perioden, som også var i mai samme år, med vannføring på 250 m²/s. Generelt er det tydelig at mai dette året hadde veldig mye vann.



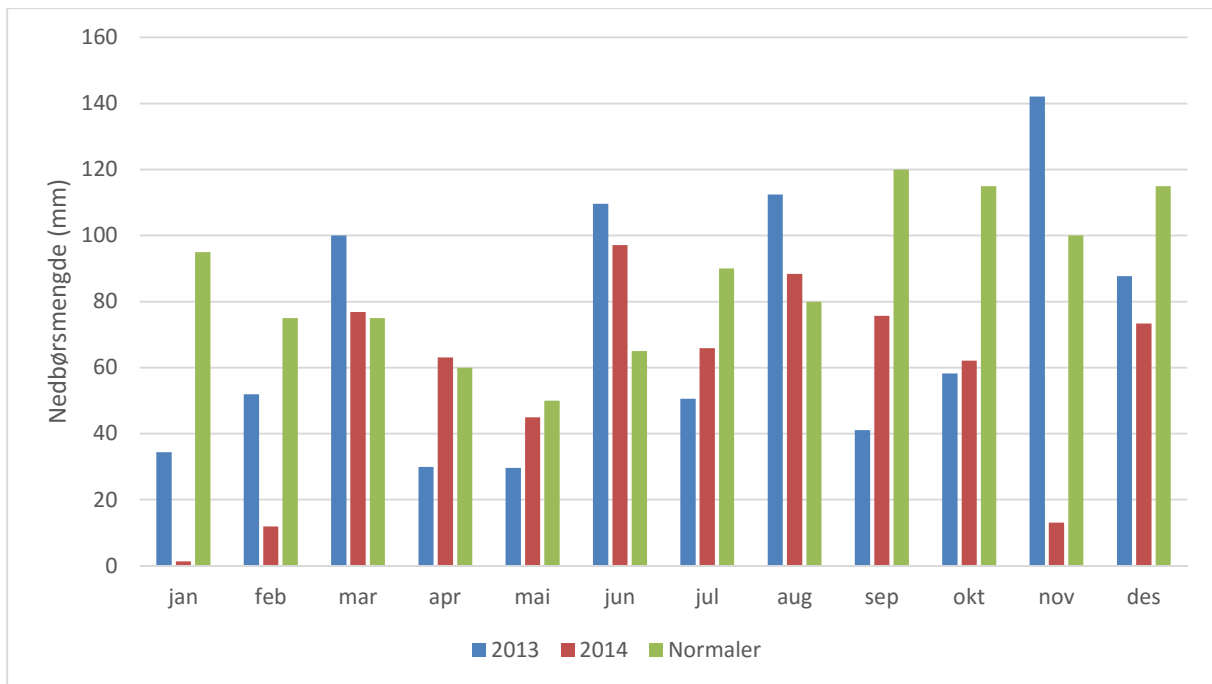
Figur 5.1: Vannføring i Orkla for hele prøvetakingsperioden. Målinger fra NVEs stasjon 121.22.0.1001.0 - Syrstad.

Figur 5.2 viser nedbørsmengder pr. måned for 2013 og 2014 sammenlignet med normaler for perioden (1961-1990). Som grafen viser var mye av 2013 en del tørrere enn normalen, med bare fire måneder over normalen. 2014 startet også tørt, men følger normalen forholdsvis tett resten av året, frem til september, som igjen ble tørrere enn normalen. Alle verdiene for 2013 og 2014 er fra målestasjon ved Orkdal – Thamshavn, mens månedsnormalene er fra Orkanger. Dette var de nærmeste stasjonene som hadde sammenlignbare verdier for hele perioden. Disse stasjonene kan avvike noe fra området hvor prøvetakingene er gjort, men gir en god indikasjon på nedbør i området i forhold til normal. Fullstendige data for nedbør er ikke inkludert i denne oppgaven, men er tilgjengelige fra eklima.met.no eller ved ønske.

En sammenligning av Figur 5.1 og Figur 5.2 kan bidra til å gi et mer helhetlig bilde av hva som skjer i elven i perioder med høy vannføring. En dato som tydelig skiller seg ut er 23.05.2013, hvor vannføringen var nesten 400 m³/s. Nedbøren i denne måneden var under normalen, men målingene viser at 22.05.2013 og 23.05.2013 falt det til sammen 17,1 mm, som utgjør nesten 60 % av vann mengden i måneden. Dette kombinert med en periode med høye temperaturer, med flere dager over 20 °C og mange over 15 °C, som kan ha gitt mye snøsmelting, kan være med på å forklare toppen i vannføringen og potensielle avvik i resultater. Generelt viser måneden mai i 2013 store vannmengder i forhold til mye av resten av året.

En annen periode som skiller seg noe ut i forhold til vannføring er 12.-14.08.2013. Nedbørsmålinger viser at det på disse tre dagene falt 70,1 mm, 62% av nedbøren for måneden, og kan gi en mulig forklaring på den økte vannføringen denne måneden.

Den siste toppen som tydelig skiller seg ut i grafen for vannføring er 20.08.2014. I forhold til nedbør er det ikke registrert unormalt mye i perioden før datoen, med 20 mm nedbør i dagene før toppen, og 15,8 mm dagen før, men det kan likevel ha bidratt til en økning i vannføringen i elva.



Figur 5.2: Nedbørmengder målt ved Orkdal - Thamshavn for 2013 og 2014, og månedsnormaler for Orkanger for perioden (1961-1990). (Data fra eklima.met.no)

5.3 Alle prøvepunkt

5.3.1 Gjennomsnitt og standardavvik

Dette avsnittet ser overordnet på de verdiene som er målt og hvordan gjennomsnittet av alle verdier forholder seg til hverandre. Mer detalj for ulike prøvepunkt og variasjoner i sesong og døgn følger senere.

Tabell 5.3 viser gjennomsnitt for alle prøver tatt i perioden for de ulike prøvested. Fargene angir klasse etter NIVAs veileder for klassifisering av ferskvann (Se 2.6.1 Tilstandsklasser og grenseverdier). Blå angir klasse I, grønn er klasse II, gul er klasse III, orange er klasse IV, og rød er klasse V. Totalt viser den endelige klassifiseringen basert på gjennomsnittet av de ulike parameterne.

Tabell 5.3: Gjennomsnitt av alle prøvetakinger for de relevante parametere med klassifisering fra Miljøverndepartementet, og endelig klasse for de ulike prøvepunktene.

Prøvested	pH	Fe (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Totalt
Oppstrøms	7,7 (±0,5)	65 (±40)	2,3 (±0,9)	4 (±2)	II
Raubekken	7,8 (±0,7)	66 (±38)	17 (±9)	98 (±168)	III
Mellomstrøms	7,6 (±0,5)	50 (±37)	3 (±1)	8 (±5)	II
Vorma	7,5 (±0,3)	74 (±40)	7 (±2)	9 (±2)	II/III
Nedstrøms	7,7 (±0,6)	63 (±37)	4,1 (±0,9)	9 (±4)	II

Som tabellen viser er det for perioden med prøvetakinger fremdeles tilfredsstillende pH i elva, også ved innløpene fra Raubekken og Vorma. Tidligere undersøkelser gjort høsten 2011 og våren 2012 langs løpet til Raubekken viser at pH ved Løkken er hhv. ca. 6,5 og ca. 6, men at den stiger til hhv. over 7,5 og ca. 7 ned mot innløpet til Orkla. [89] Dette viser at bekken i noen grad regulerer pH selv ned gjennom løpet, og det sure vannet fra Løkken når en pH-verdi som gjør at det sannsynligvis ikke har like stor innvirkning på Orkla.

Ut ifra verdiene i Tabell 5.3 er det ingen like tydelig trend for jern, hvor mellomstrøms defineres i en klasse lavere enn de andre punktene, men her er standardavviket svært høyt for enkelte verdier.

For kobber kan det allerede her kan det sees en mulig trend i resultatene, selv om det er store standardavvik for noen av verdiene. For prøvene tatt oppstrøms er det allerede verdier som gir elven klassifiseringen «markert forurenset». Som nevnt i teorien har Orkla tilførsel fra flere områder hvor det er drevet med gruvedrift, som kan være med på å påvirke sammensetningen i elva. Denne oppgaven fokuserer på potensialet for økning fra oppstrøms til nedstrøms, som følge av tilførsel fra Raubekken og Vorma, og bakgrunnsverdiene for oppstrøms vil derfor ikke diskuteres nærmere. Prøvene for både Raubekken og Vorma er klassifisert som «meget sterkt forurenset» og ser ut til å påvirke konsentrasjonen for de neste prøvepunktene i Orkla, ut ifra økningen i konsentrasjoner nedover i elva.

For sink er det forholdsvis like verdier for mellomstrøms, Vorma og nedstrøms. Oppstrøms er noe lavere enn de neste punktene, mens Raubekken har et gjennomsnitt som er to klasser høyere enn for resten, men med et meget høyt standardavvik.

Total klassifisering av prøvepunktene er her gjort basert på de fire oppgitte kriteriene i tabellen. Her er det funnet gjennomsnitt basert på klassene til hver, eks. for

Raubekken: $(1+2+5+4)/4 = 3$. For vurdering av total tilstand, skal nøkkelparameter tillegges størst vekt. [39] Her er alle de valgte parameterne regnet som nøkkelparameter, og høyest klasse skal da velges. For Vorma ble gjennomsnittet 2,5 og det er derfor oppgitt to klasser for prøvepunktet, men angitt med fargen for klasse III.

For flere av parameterne er det veldig høye verdier for standardavviket til prøvene. Dette kommer av naturlige variasjoner gjennom sesongene og det er sett nærmere på ulike sesonger i avsnitt 5.5 Årsvariasjoner.

I følge Miljøverndepartementets veileder for klassifisering av vann skal den høyeste verdien, eller laveste for pH, velges ved klassifisering av ulike parametere. Tabell 5.4 viser de høyeste verdiene for konsentrasjonen av metallene og laveste verdier for pH målt for hvert av prøvepunktene i perioden. I forhold til Tabell 5.3 kan det sees at endringen i måten punktene klassifiseres gjør at det blir en endring i klassifiseringen for alle prøvepunktene. For fire av prøvepunktene tilsvarer endringen en halv klasse, og for mellomstrøms utgjør det en hel klasse høyere.

Tabell 5.4: Høyeste målte konsentrasjoner for metallene og laveste verdier målt for pH i prøveperioden.

Prøvested	pH	Fe (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Totalt
Oppstrøms	7,0	160,9	4,36	9,6	II/III
Raubekken	7,0	180,0	35,9	648,2	III/IV
Mellomstrøms	6,9	174,9	5,4	22,4	III
Vorma	7,1	208,3	10,0	12,7	III
Nedstrøms	6,8	163,8	5,4	19,1	II/III

Disse verdiene viser tydelig at i perioder stiger konsentrasjonene av noen av metallene til nivå som tilsvarer klasse IV i Orkla, noe som indikerer sterkt forurenset vann.

I forhold til de satte grenseverdiene fra EU, havner alle prøvepunktene i Orkla innenfor grensene for klasse II, noe fordi klasse III ikke har egne verdier. Raubekken regnes igjen som klasse V, men Vorma er innenfor klasse IV.

For Orkla er det samtidig satt en egen grenseverdi på 10 µg/L kobber [5] som en indikator på om tiltak for å hindre avrenning fra Løkken fungerer. Denne verdien er godt over grensen som er satt for klasse V, men tar hensyn til de spesielle forhold som har oppstått som følge av gruvevirksomheten og gir derfor et bedre bilde på forholdene i

forhold til forventet bakgrunnsnivå enn klassifiseringen fra Miljøverndepartementet. Ingen av prøvene tatt i Orkla i perioden for prøvetakingene nådde denne grenseverdien.

Det er likevel viktig at den grenseverdien som er satt for Orkla ikke blir en grense som aksepteres permanent. Selv om det er vanskelig å sette en endelig grenseverdi for spesielt kobber for laks og laksesmolt er det tydelig vist at laks påvirkes i ulik grad ved konsentrasjoner så lave som 2 µg/L. Ved lav konsentrasjon av kalsium og magnesium, og lite organisk materiale i elva, kan potensielt grenseverdien på 10 µg/L likevel utgjøre en fare for laks.

For pH er den laveste verdien målt i perioden fremdeles godt innenfor det som regnes som klasse I og for toleransen til de akvatiske organismene som det forventes at finnes i Orkla.

I tillegg til nøkkelparameterne i denne oppgaven ble det målt turbiditet, konduktivitet, oksygenmetning og redokspotensial. Gjennomsnittet og standardavviket for disse verdiene er presentert i Tabell 5.5.

Tabell 5.5: Gjennomsnitt av alle måleresultater i perioden for turbiditet, konduktivitet, oksygenmetning og redokspotensial.

Prøvested	Turbiditet (NTU)	Konduktivitet (µS)	Oksygen (%)	Redoks (mV)
Oppstrøms	2 (±1)	161 (±223)	80 (±28)	140 (±22)
Raubekken	3 (±3)	451 (±716)	73 (±31)	146 (±23)
Mellomstrøms	2 (±2)	167 (±236)	81 (±29)	143 (±22)
Vorma	2 (±1)	194 (±313)	79 (±26)	158 (±26)
Nedstrøms	3 (±2)	170 (±240)	75 (±29)	148 (±23)

Også her kan det sees en del variasjon i verdiene i perioden. Dette gjelder spesielt for konduktiviteten, som for alle verdier har et standardavvik som er høyere enn gjennomsnittsverdiene. Dette avviket skyldes i størst grad tre datoer hvor måleverdiene er mye høyere enn i resten av perioden. For 23.05.13 er det en tydelig økning for de tre prøvepunktene i Orkla, som antas å sammenheng med en svært høy vannstand, men ikke i Vorma. Raubekken ble ikke prøvetatt på grunn av høy vannstand fra Orkla som påvirket løpet til bekken. Økningen i konduktivitet kan også forklares med en økning i konsentrasjoner av en rekke metaller for den datoen. For 01.06.13 og 09.06.13 er konduktivitet forhøyet for alle prøvepunkt, inkludert Raubekken og Vorma. Nedbør og

vannstand var relativt normal i perioden, men en summering av totalt innhold av relevante elementer fra resultater for ICP-MS viser noe økning fra mai til juni for prøvene tatt i Orkla, mens det for Raubekken er en økning fra 01.06.13 til 09.06.13 og for Vorma er motsatt.

En korrigering, hvor verdiene for disse datoene er fjernet, gir et justert gjennomsnitt for alle prøvepunkter og er vist i Tabell 5.6. Det er fremdeles høye standardavvik, men dette skyldes som nevnt spesielt en dato, med kjent årsak.

Tabell 5.6: Justerte gjennomsnittsverdier med standardavvik for prøvepunktene.

Prøvested	Konduktivitet (μS)
Oppstrøms	88 (± 100)
Raubekken	193 (± 50)
Mellomstrøms	90 (± 100)
Vorma	86 (± 13)
Nedstrøms	92 (± 108)

De justerte verdiene gir et noe klarere bilde av forholdene ved prøvepunktene. Naturlig nok sees det en generelt forhøyet konduktivitet i Raubekken, da dette prøvepunktet også har forhøyede verdier for de fleste av metallene som er undersøkt. Resultatene viser at konduktiviteten er forholdsvis stabil for de tre prøvepunktene i Orkla og i Vorma. Dette kan antyde at Raubekken og Vorma ikke har så stor påvirkning på konduktiviteten i Orkla. Dette undersøkes videre i 5.5.1 Konduktivitet.

For oksygen er det noe variasjon i forhold til forventede verdier, men også her kan denne variasjonen knyttes til to datoer hvor oksygenmetningen er mye lavere enn for resten av perioden. Denne parameteren har allerede få verdier som basis for gjennomsnitt og standardavvik, og en ekskludering av verdiene som skiller seg ut, for å kunne se på gjennomsnittet for resten av perioden, vil ikke være hensiktsmessig. Generelt kan det sies at oksygenmetningen i de fleste perioder ligger over grenseverdien for klasse 1, 80% og da gir tilstrekkelig med oksygen for å opprettholde liv.

Ved å bestemme konsentrasjonen til oksygen i vannet, ut i fra temperatur og oksygenmetning (Se Vedlegg 2 – Omregning av oksygenmetning) kan det samtidig sees at det for alle verdier utenom 09.06.13 og 18.06.13 er en oksygenkonsentrasjon på over 9 mg/L. Dette er godt innenfor verdien på 6 mg/L som kreves for at laks skal kunne reproducere. Samtidig viser verdiene for prøvetakingen på våren at

oksygenkonsentrasjonen er i nærheten av 11 mg/L, som er nivået som er ønskelig for klekking av egg. [60] Dette er som forventet, siden Orkla stort sett har god vannføring, som gir god innblanding av oksygen, og lite vegetasjon langs bunnen som kan gi lokale områder med lite oksygen.

For turbiditet og redokspotensialet er verdiene forholdsvis stabile og det kan ikke trekkes noen klare trender eller konklusjoner basert på verdiene som er oppgitt her.

5.3.2 Korrelasjonstabeller

For en rekke av parameterne som er registrert er det forventet at det er noe sammenheng mellom dem. F.eks forventes det å se korrelasjoner mellom ulike metaller som kan finnes bundet som sulfidmineraler og svovel, da begge frigis ved oksidering av mineralene på Løkken. Det er satt opp korrelasjonstabeller for hvert prøvepunkt med verdier for metallene som det forventes å se i Orkla som følge av gruveavrenningen, slik som kobber, jern og sink, i tillegg til svovel. Undersøkelser av korrelasjoner med turbiditet, organisk materiale, og konduktivitet følger i senere avsnitt.

Tabell 5.7: Korrelasjoner for oppstrøms. Basert på 19 prøveverdier. Verdier over 0,75 eller under -0,75 er markert med lyseblått, verdier over 0,9 og under -0,9 er markert med mørkeblått.

	Cd	Pb	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	As	S
Cd	1,00									
Pb	0,28	1,00								
Al	0,38	0,78	1,00							
Cr	0,45	0,70	0,94	1,00						
Fe	0,49	0,79	0,96	0,91	1,00					
Ni	0,01	0,64	0,79	0,69	0,72	1,00				
Cu	0,38	0,72	0,86	0,82	0,81	0,75	1,00			
Zn	0,94	0,28	0,38	0,47	0,50	-0,07	0,43	1,00		
As	0,32	0,60	0,78	0,77	0,77	0,74	0,68	0,30	1,00	
S	0,35	-0,38	-0,57	-0,46	-0,47	-0,57	-0,39	0,31	-0,25	1,00

For prøvepunktet oppstrøms er det en rekke korrelasjoner mellom en del av metallene. Spesielt kobber, aluminium og jern viser signifikant korrelasjon med en rekke metaller og med hverandre. Dette punktet forventes ikke å være veldig påvirket av

avrenning fra gruveaktivitet, men de tre metallene, inkludert nikkell som også er korrelert med disse, antyder at det kan være noe påvirkning. Alle disse metallene er metaller som det er påvist kommer fra nedlagte gruver. Det som taler imot dette er likevel korrelasjonen med svovel. Det er ingen signifikant korrelasjon mellom noen av metallene og svovel. Det forventes derfor ikke at metallene som viser korrelasjoner er direkte avrenning fra gruver ved dette prøvepunktet, selv om de kan komme fra samme kilde.

Tabell 5.8: Korrelasjoner for Raubekken. Basert på 18 prøveverdier. Verdier over 0,75 eller under -0,75 er markert med lyseblått, verdier over 0,9 og under -0,9 er markert med mørkeblått.

	Cd	Pb	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	As	S
Cd	1,00									
Pb	-0,46	1,00								
Al	0,29	0,38	1,00							
Cr	-0,56	0,49	0,15	1,00						
Fe	-0,29	0,74	0,71	0,59	1,00					
Ni	1,00	-0,42	0,34	-0,56	-0,26	1,00				
Cu	0,65	-0,12	0,75	-0,11	0,33	0,66	1,00			
Zn	1,00	-0,43	0,28	-0,54	-0,27	0,99	0,65	1,00		
As	-0,38	0,40	0,48	0,62	0,76	-0,37	0,35	-0,36	1,00	
S	0,99	-0,50	0,26	-0,56	-0,35	0,98	0,62	0,98	-0,39	1,00

For Raubekken er det forventet at korrelasjonene skal vise noen sammenhenger som antyder avrenning. En av disse er sammenhengen som her sees mellom svovel og kadmium, nikkell og sink. Her er det høy korrelasjon (>0,98) mellom alle disse verdiene. Dette antyder at disse kommer fra samme kilde, som her antas å være Løkken. Det er sett litt videre på svovel og avrenning fra Løkken i 5.5.4 Svovel. Ellers er det verdt å merke seg at korrelasjonen mellom svovel, og jern og kobber ikke er signifikant. En frigjøring av kobber og jern fra området på Løkken er forventet å samtidig frigi svovel, men her ser man ingen signifikant sammenheng mellom disse elementene. Undersøkelser har tidligere vist at det skjer en del med sammensetningen i Raubekken fra Løkken og ned til den renner ut i Orkla, og dette kan være med på å forklare hvorfor den tydelige sammenhengen mellom jern, kobber og svovel ikke sees. [89]

Tabell 5.9: Korrelasjoner for mellomstrøms. Basert på 18 prøveverdier. Verdier over 0,75 eller under -0,75 er markert med lyseblått, verdier over 0,9 og under -0,9 er markert med mørkeblått.

	Cd	Pb	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	As	S
Cd	1,00									
Pb	-0,09	1,00								
Al	-0,25	0,86	1,00							
Cr	-0,21	0,81	0,96	1,00						
Fe	-0,15	0,86	0,98	0,94	1,00					
Ni	-0,18	0,84	0,78	0,73	0,77	1,00				
Cu	0,70	0,42	0,31	0,35	0,36	0,35	1,00			
Zn	0,93	-0,10	-0,24	-0,15	-0,14	-0,24	0,66	1,00		
As	-0,08	0,67	0,72	0,74	0,73	0,75	0,34	-0,06	1,00	
S	0,78	-0,52	-0,52	-0,47	-0,45	-0,44	0,39	0,74	-0,19	1,00

Prøver tatt mellomstrøms viser en rekke av de samme trendene som for oppstrøms, med en viktig forskjell. Kobber viser kun signifikant korrelasjon med kadmium for dette prøvepunktet, mot fem ulike metaller for prøvepunkt oppstrøms. Dette kan antyde at konsentrasjonen av kobber er påvirket av en kilde som ikke i like stor grad har påvirket en del av de andre metallene. Nikkel og bly har også noe endrede korrelasjoner, som igjen antyder at de kan være påvirket av eksterne kilder.

Tabell 5.10: Korrelasjoner for Vorma. Basert på 20 prøveverdier. Verdier over 0,75 eller under -0,75 er markert med lyseblått, verdier over 0,9 og under -0,9 er markert med mørkeblått.

	Cd	Pb	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	As	S
Cd	1,00									
Pb	0,25	1,00								
Al	0,49	0,65	1,00							
Cr	0,29	0,71	0,93	1,00						
Fe	0,28	0,56	0,88	0,94	1,00					
Ni	0,24	0,73	0,83	0,95	0,89	1,00				
Cu	0,54	-0,26	-0,09	-0,37	-0,43	-0,50	1,00			
Zn	0,77	0,15	0,28	0,08	-0,04	-0,04	0,74	1,00		
As	0,11	0,56	0,53	0,72	0,75	0,85	-0,63	-0,28	1,00	
S	-0,06	0,53	0,37	0,59	0,47	0,76	-0,64	-0,22	0,73	1,00

For prøvepunkt i Vorma er det krom, jern, nikkel og aluminium som skiller seg ut. Disse viser signifikante korrelasjoner med hverandre. Kobber og sink har signifikant korrelasjon, som kan være med på å antyde at de kommer fra samme kilde, men har ingen korrelasjon med de andre metallene man forventer å finne. Også for Vorma er det gjort undersøkelser som tilsier at sammensetningen av elva endres ned gjennom løpet, her undersøkt fra utløp fra Hostonvatnet, og at påvirkningen fra gruveområdet ved Dragset derfor ikke blir direkte. [12]

Tabell 5.11: Korrelasjoner for nedstrøms. Basert på 19 prøveverdier. Verdier over 0,75 eller under -0,75 er markert med lyseblått, verdier over 0,9 og under -0,9 er markert med mørkeblått

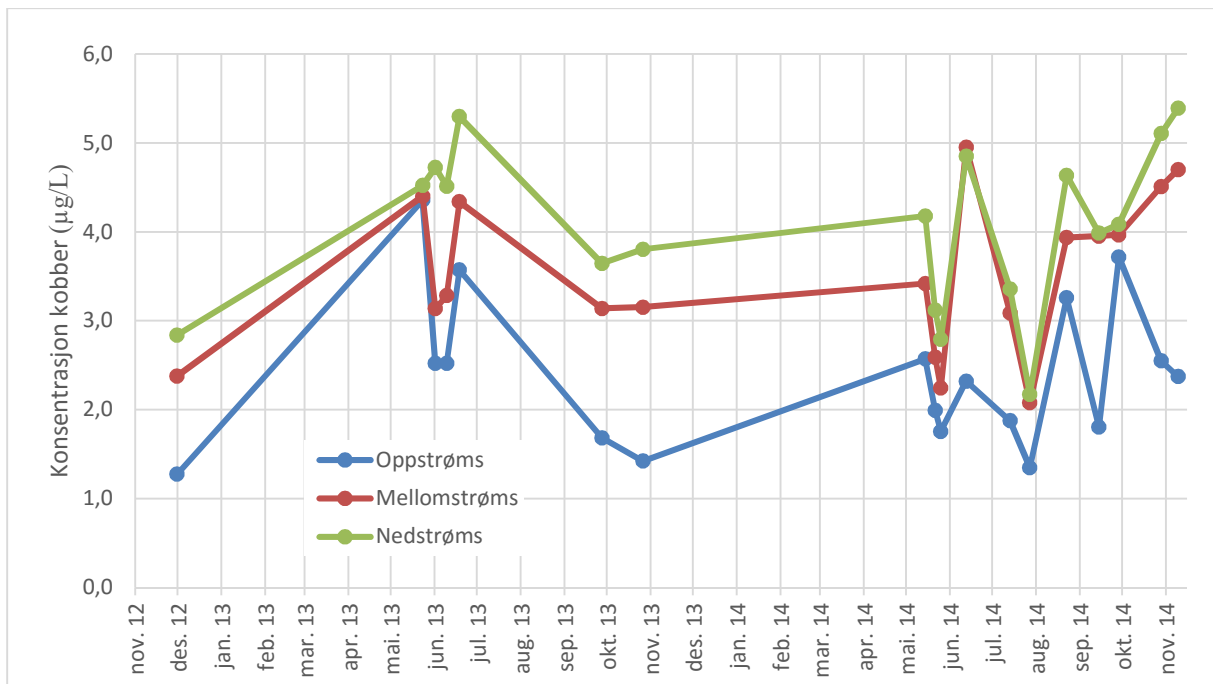
	Cd	Pb	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	As	S
Cd	1,00									
Pb	-0,12	1,00								
Al	-0,08	0,67	1,00							
Cr	-0,06	0,43	0,52	1,00						
Fe	-0,03	0,67	0,97	0,56	1,00					
Ni	-0,20	0,53	0,81	0,46	0,76	1,00				
Cu	0,63	0,31	0,36	0,19	0,36	0,37	1,00			
Zn	0,95	-0,05	-0,01	-0,04	0,05	-0,23	0,59	1,00		
As	-0,10	0,71	0,79	0,60	0,77	0,79	0,30	-0,14	1,00	
S	0,55	-0,45	-0,51	-0,31	-0,49	-0,40	0,14	0,43	-0,29	1,00

For prøvepunkt nedstrøms er det færre korrelasjoner enn for de to prøvepunktene lenger oppstrøms. Det er likevel fremdeles en signifikant korrelasjon mellom sink og kadmium, og jern og aluminium, som er sett i begge prøvepunkt over.

Korrelasjonene mellom jern og aluminium som sees ned gjennom hele elva har nok en naturlig forklaring i berggrunnen. En rekke av mineralene som finnes i berggrunnen rundt Orkla, spesielt i området som er undersøkt, har andeler av jern og aluminium, se Tabell 2.1. Den kontinuerlige erosjon av elva på berggrunnen er med på å frigi jern og aluminium parallelt og gir dermed en signifikant korrelasjon mellom konsentrasjonene.

5.4 Nøkkelparametere i Orkla

For denne oppgaven er det interessant å se på hvordan kjemien i elva endrer seg ned gjennom løpet med tilførsel av de to potensielt forurensende elvene Vormå og Raubekken. Dersom tilførselen av Raubekken og Vormå til Orkla er med på å påvirke sammensetningen ved å f.eks. øke konsentrasjoner av ulike metaller, eller ved å senke pH, er det naturlig å se på hvordan de relevante parameterne endrer seg mellom prøvepunktene i Orkla eller totalt fra oppstrøms til nedstrøms.



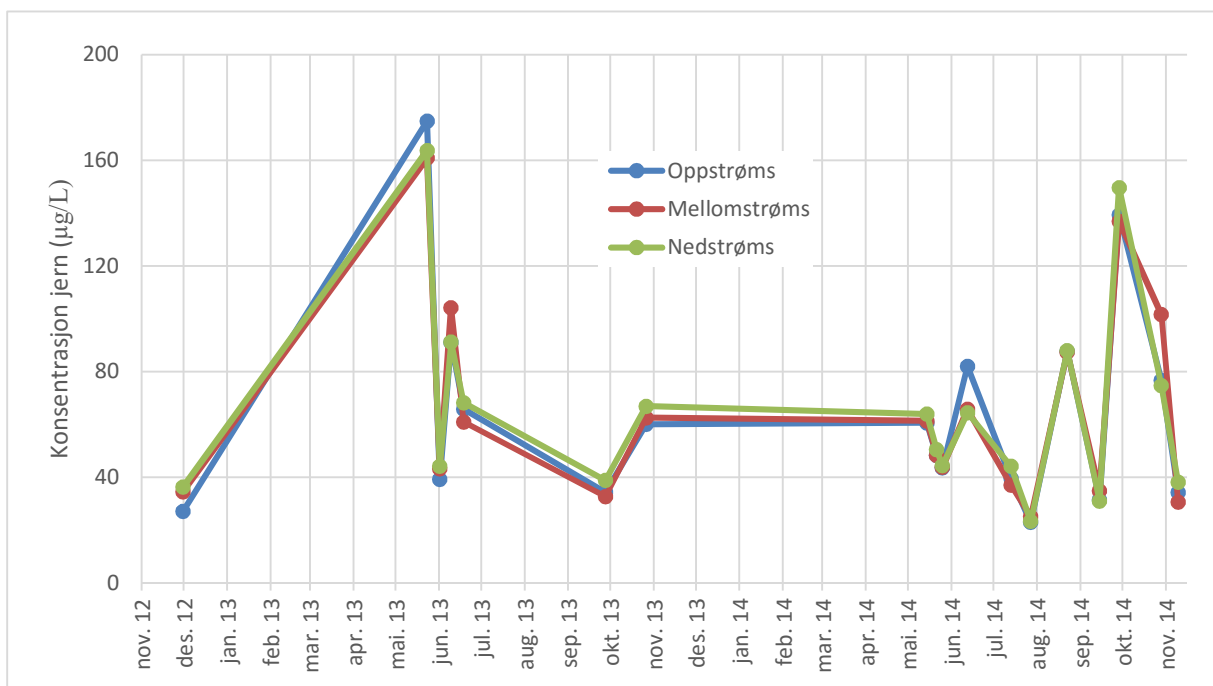
Figur 5.3: Konsentrasjoner av kobber for oppstrøms, mellomstrøms og nedstrøms for hele prøveperioden

Figur 5.3 viser hvordan konsentrasjonen av kobber variere med tiden for de ulike prøvepunktene. Naturlig nok vises det veldig like trender i variasjoner i konsentrasjonen for kobber ved de ulike prøvepunktene gjennom prøveperioden. En annen trend som kommer tydelig frem fra grafen er økende konsentrasjon av kobber ned gjennom elva. For nesten alle datoene er det en økt konsentrasjon av kobber i prøver tatt videre nedover elva. I snitt er det en økning på $1,1 (\pm 0,8) \mu\text{g/L}$ i konsentrasjon av kobber fra oppstrøms til mellomstrøms, og videre en økning på $0,5 (\pm 0,4) \mu\text{g/L}$ fra mellomstrøms til nedstrøms. Totalt utgjør dette en økning på $1,7 (\pm 0,8) \mu\text{g/L}$ fra øverste prøvepunkt ned til nederste. Begge endringene er signifikante ($P < 0,05$), både fra oppstrøms til mellomstrøms og mellomstrøms til nedstrøms. Videre viser analyser at et signifikansnivå på hhv. 0,004 og 0,0009 er nødvendig for å kunne si at de er like. For total endring fra oppstrøms til nedstrøms er grenseverdien for å kunne si de er like $3 \cdot 10^{-7}$. Dette bekrefter at det skjer en økning i konsentrasjonen av kobber nedover i elva.

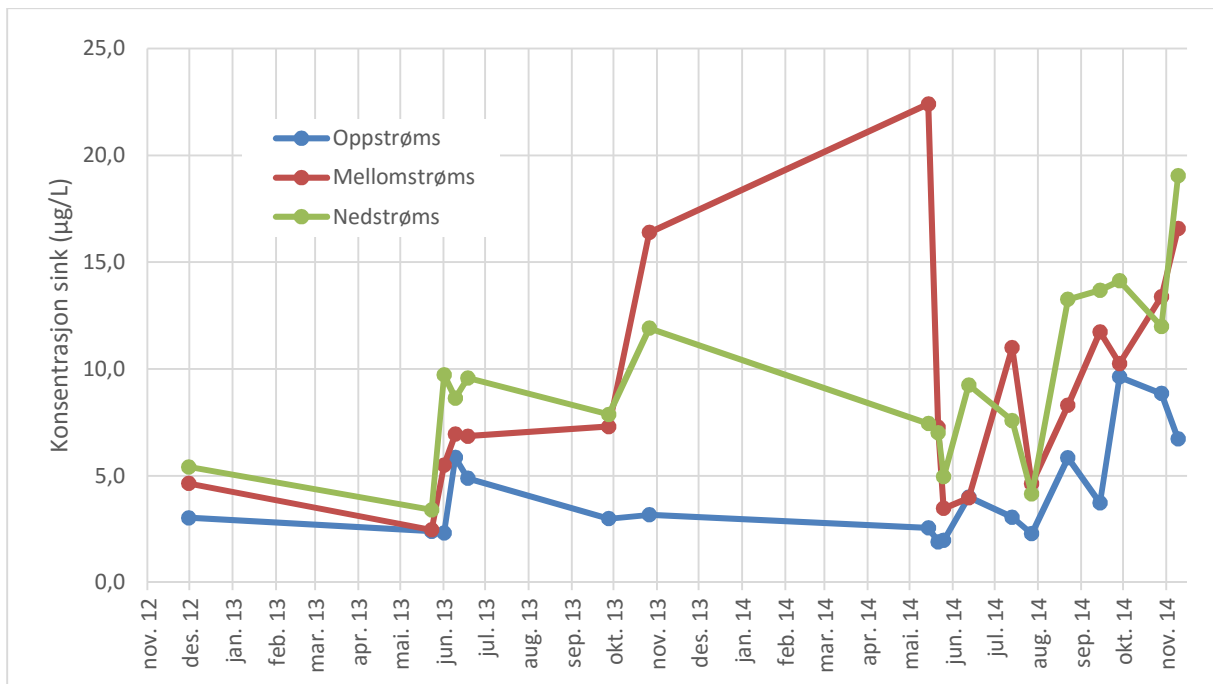
Den høyeste økningen sees mellom oppstrøms og mellomstrøms, hvor Raubekken møter Orkla og bringer med seg vann fra Løkken. Raubekken har som vist i Tabell 5.3 høyere snittkonsentrasjon for kobber enn Vorma og til tider veldig høye konsentrasjoner av kobber. Det forventes derfor at tilførselen skal ha noe innvirkning på konsentrasjonene i Orkla, noe som disse resultatene indikerer. Fra mellomstrøms til nedstrøms er det ikke

en like markert endring i konsentrasjonen av kobber, men det kan likevel sees noe økning som kan antyde at Orkla også påvirkes i noen grad av kilder mellom mellomstrøms og nedstrøms, muligens Vorma.

For jern sees det ikke en like tydelig trend som for kobber. Figur 5.4 viser at det er god sammenheng i konsentrasjonen for prøvepunktene gjennom perioden, men det er ingen klar økning i konsentrasjon av jern nedover i elveløpet. Gjennomsnitt gir verdier på $1 (\pm 6) \mu\text{g/L}$, som utgjør $5 (\pm 11) \%$, fra oppstrøms til nedstrøms. Dette kan ikke sees på som en reell økning og t-test bekrefte at det ikke er noen klar endring i konsentrasjonene nedover løpet, hverken mellom de enkelt prøvepunktene eller totalt fra oppstrøms til nedstrøms. Dette bekrefter resultatene fra Tabell 5.3, hvor det ikke sees noen tydelig forskjell i prøvepunktene.



Figur 5.4: Konsentrasjonen av jern for filtrerte prøver ved oppstrøms, mellomstrøms, og nedstrøms for hele prøveperioden.



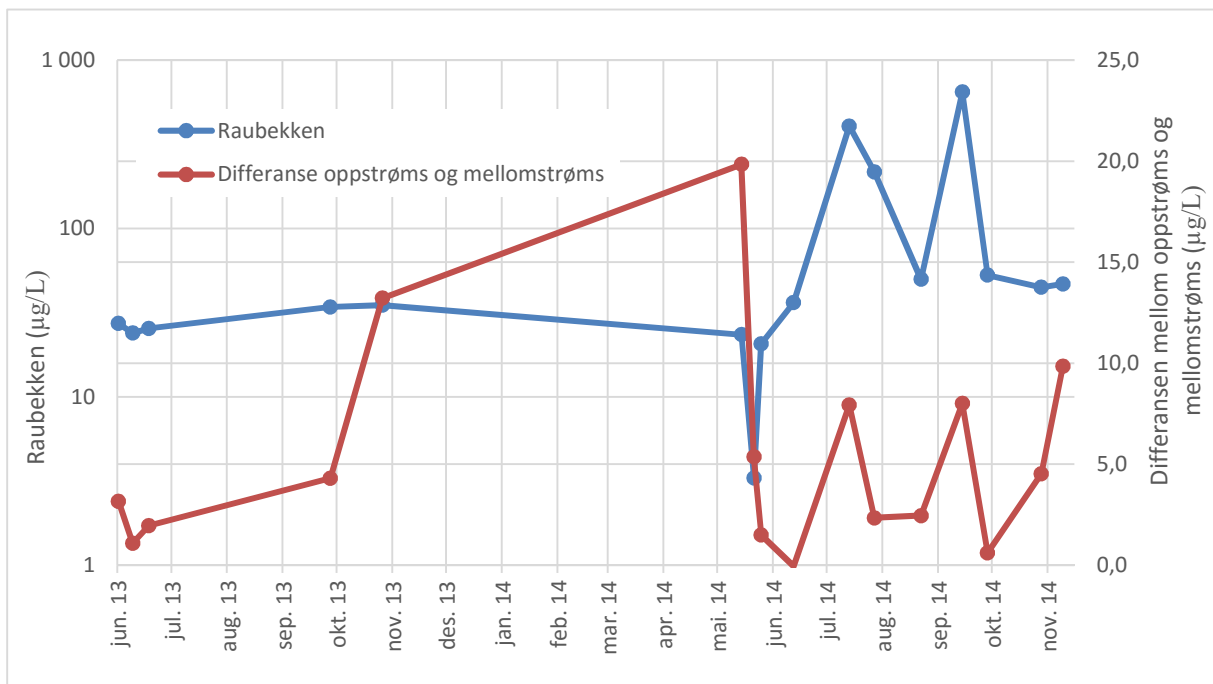
Figur 5.5: Konsentrasjonen av sink for filtrerte prøver for oppstrøms, mellomstrøms, og nedstrøms for hele prøveperioden.

Fra Figur 5.5 kan man se hvordan konsentrasjonen av sink endres nedover i elveløpet. Også her kan man se at konsentrasjonen av sink øker noe fra oppstrøms til mellomstrøms nedover i elveløpet, men i noe varierende grad i løpet av perioden. For flere av prøvene tatt i prøveperioden overstiger konsentrasjonen av sink i prøver tatt mellomstrøms de andre to prøvepunktene. Som vist i Tabell 5.4 var det i perioder ekstremt høye verdier for sink i Raubekken, som kan ha store innvirkninger på konsentrasjonen i Orkla. I gjennomsnitt utgjør endringen fra oppstrøms til nedstrøms en økning på $5 (\pm 3)$ mg/L.

For sink viser t-testen at det er en signifikant økning fra oppstrøms til mellomstrøms, men ikke til nedstrøms (med $P=0,05$). For oppstrøms til mellomstrøms kreves et signifikansnivå på 0,0008 for å kunne si at de er like, mens for mellomstrøms til nedstrøms er denne verdien 0,10. Totalt fra oppstrøms til nedstrøms er det en klar økning i konsentrasjonen av sink, med signifikansnivå på 0,00002 nødvendig for å kunne si at de er ulike. Dette viser klart at det er en betydelig økning i konsentrasjonen av sink i Orkla, og at en større del av dette stammer fra elvestrekningen mellom oppstrøms og mellomstrøms, hvor Raubekken er en viktig tilførsel til Orkla.

Figur 5.6 viser hvordan konsentrasjonen av sink i Raubekken varierer over en periode sammenlignet med endringen i konsentrasjonen av sink fra oppstrøms til

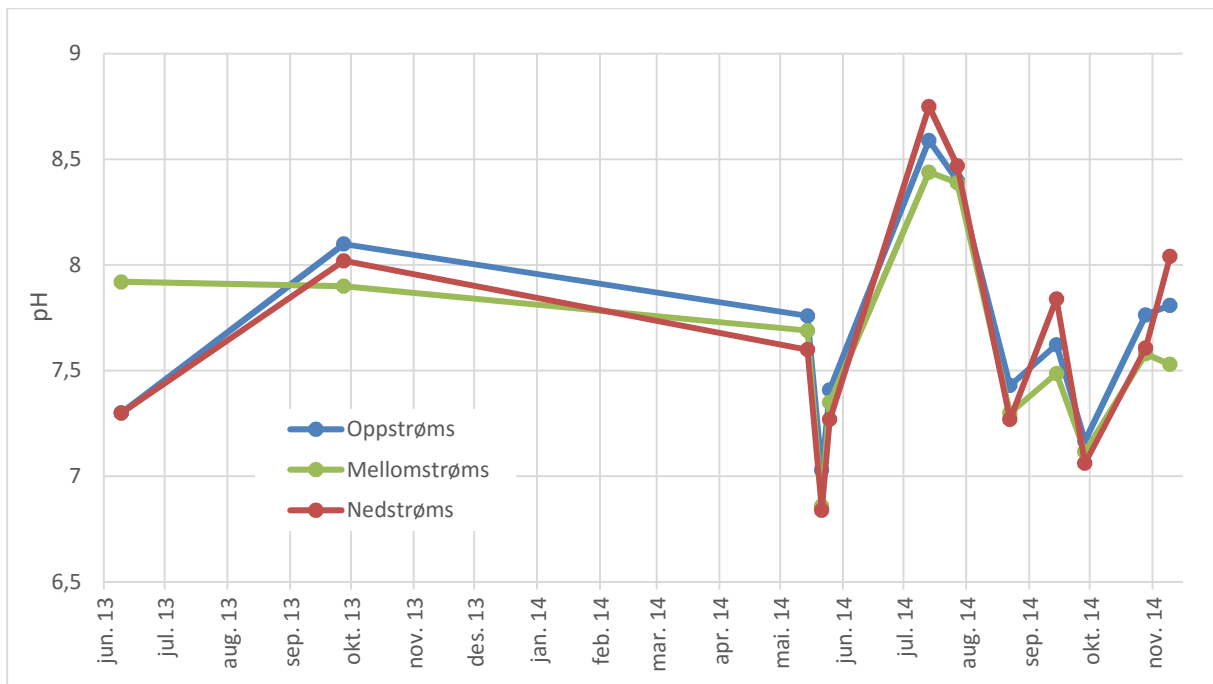
mellomstrøms. I figuren er det valgt å bruke primær og sekundær akse for å lettere kunne sammenligne verdier. Dette tydeliggjør at det for noen av datoene er en sammenheng mellom en forhøyet konsentrasjon av sink i Raubekken og en endring i Orkla, men det gir ikke en entydig bekræftelse på at økningen kun kommer fra Raubekken. Korrelasjonsplott for disse verdiene gir ingen tydelig sammenheng mellom de to verdsettene slik de er satt opp, med en korrelasjonsverdi $R=0,13$.



Figur 5.6: Sammenligning av variasjoner i konsentrasjonen av sink i filtrerte prøver i Raubekken med endringen i konsentrasjon fra prøvepunkt 1 til prøvepunkt 3.

Tilsvarende figurer som Figur 5.6 ble også laget for kobber og jern, men her var det ingen klare trender som kunne sees fra grafene.

Figur 5.7 viser hvordan pH endres gjennom deler av prøveperioden, for de tre prøvepunktene i Orkla for alle sammenlignbare verdier. Her er det heller ingen klar endring i pH nedover elveløpet. Beregning av gjennomsnittet av differansen mellom de ulike prøvepunktene viser også at det ikke er noen signifikant forskjell i pH-verdien. Dette bekreftes av t-testen som angir at gjennomsnittet for hver av prøvepunktene i Orkla er like, gitt et signifikansnivå på minst 0,31. Ellers er det ingen tydelige trender i verdiene ut i fra grafen.



Figur 5.7: pH for prøvepunkt 1 (oppstrøms), prøvepunkt 3 (mellomstrøms), og prøvepunkt 5 (nedstrøms) for prøveperioden.

5.5 Årsvariasjoner

En annen viktig variasjon å se på er hvordan sesongene påvirker ulike faktorer som kan være med på å endre sammensetningen i Orkla eller biotilgjengeligheten til metallene. Laks har forskjellig følsomhet etter hvilket livstadium de er i, og disse livstadiene oppstår ved ulike tider på året. Smoltifisering skjer gjerne på våren, og det er derfor en kritisk periode for overlevelse av laks i ferskvann og senere i saltvann.

Det er forventet at man ser en økning i metallkonsentrasjoner på våren, når snøsmelting først frigir en del metaller som kan ha vært bundet i snø og is. Etterhvert vil snøsmeltingen likevel føre til at vannmengden øker og konsentrasjonene senkes som følge av fortynning. Økt vannføring vil samtidig kunne forstyrre sedimenter, som potensielt kan ha mye metaller bundet og utilgjengelig, som ved oppvirvling kan frigi disse metallene igjen. I andre perioder vil lav vannføring kunne gi økte konsentrasjoner på grunn av lengre kontakttid mellom vann og mineraler, og mindre fortynningseffekt. [84]

For å ha nok data for å kunne sammenligne ulike sesonger er det for noen av parameterne gjort skalering av resultater slik at verdiene fra alle prøvepunkt kan behandles som en dato. Dette gjøres ved at alle verdier for et prøvepunkt deles på gjennomsnittet av verdiene for det punktet. Dette gjør at verdiene for de ulike prøvepunktene er på samme skala, og viser variasjoner uavhengig av benevning. På denne

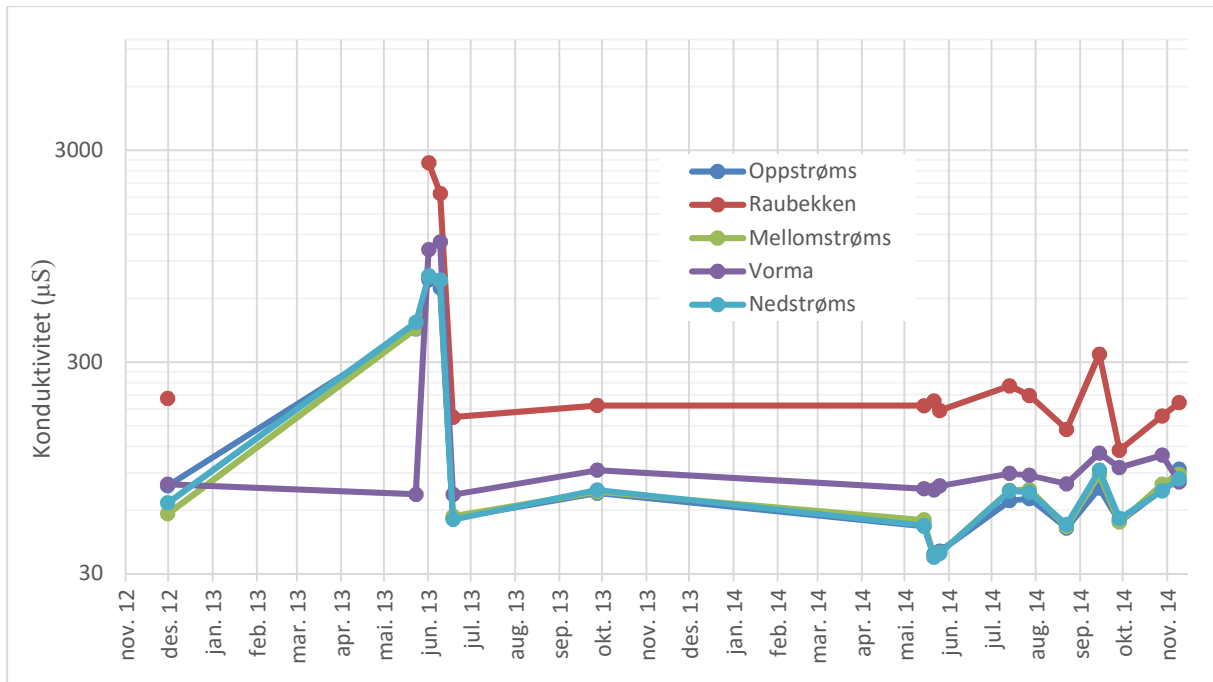
måten kan verdiene fra alle fem prøvepunktene for en dato regnes som paralleller av en verdi, og mengden data for de ulike sesongene blir større. For å skille sesongene er desember-februar definert som vinter, mars-mai er vår, juni-august er sommer, og september-november er høst.

5.5.1 Konduktivitet

Konduktivitet er en parameter som kan gi en god indikasjon på innhold i elva. Høy konduktivitet betyr at det er mye ioner i elva, og kan bety høyere konsentrasjon av metaller som frigis fra gruvene på Løkken. Figur 5.8 viser hvordan konduktivitet varierer for alle prøvepunkter gjennom perioden. Som tidligere nevnt er det tvil om verdiene for 01.06.13 og 09.06.13 er verdier som er representative for forholdene i elva.

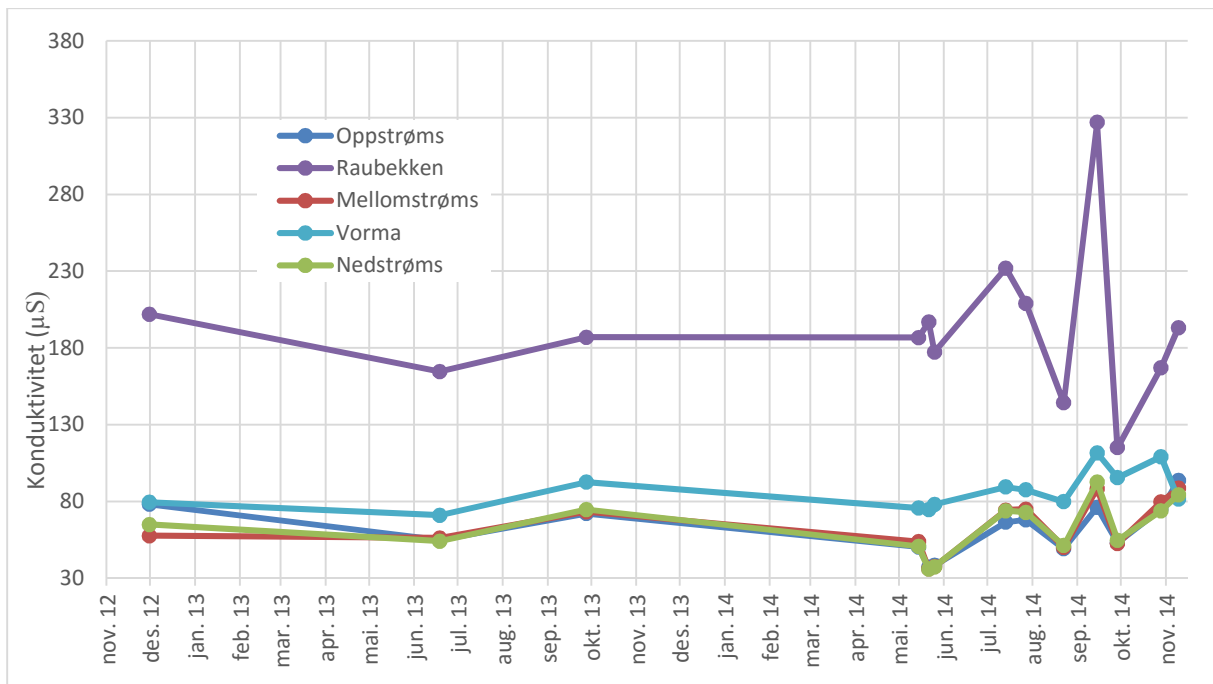
Resultatene for konduktivitet, som vist i Figur 5.8 viser heller ingen klar økning i konduktiviteten nedover i elva, men viser at den følger de samme endringene i sesongene. Figuren er med på å bekrefte at Raubekken og Vorma generelt har en høyere konduktivitet enn Orkla, selv om Vorma ikke er like høy som Raubekken. Dette stemmer godt med tendensen til at Raubekken har høyere konsentrasjoner av de fleste metaller enn Vorma.

Som Tabell 5.6 viste, er det tre verdier som spesielt påvirker gjennomsnittet og standardavviket til konduktiviteten når alle verdier inkluderes. Disse verdiene kommer tydelig frem i Figur 5.8, som selv med logaritmisk skala likevel har tydelige forhøyede verdier for datoene 23.05.13, 01.06.13 og 09.06.13. Her kommer det også tydelig frem at det for 23.05.13 ikke er forhøyet verdi for Vorma. Raubekken ble som tidligere ikke nevnt prøvetatt på denne datoen.



Figur 5.8: Variasjoner i konduktiviteten for alle prøvepunkter i perioden.

Ved å utelukke de avvikende verdiene og kun se på perioden etter er det enklere å se variasjoner i konduktiviteten. Figur 5.9 viser variasjonen i konduktiviteten uten de ekstreme verdiene. Det er vanskelig å si noe entydig om forholdene mellom de tre prøvepunktene i Orkla, og t-test viser at det ikke er noe signifikant forskjell på de tre prøvepunktene. Ved å gjøre en skalering som beskrevet tidligere er det også mulig å sammenligne verdiene for påfølgende sesonger. Når alle verdier inkluderes er det en signifikant forskjell mellom vår og sommer, og sommer og høst, men dette er nok en del påvirket av de forhøyde verdiene for 01.06.13 og 09.06.13. Uten disse verdiene er det kun en signifikant forskjell mellom sommer og høst.



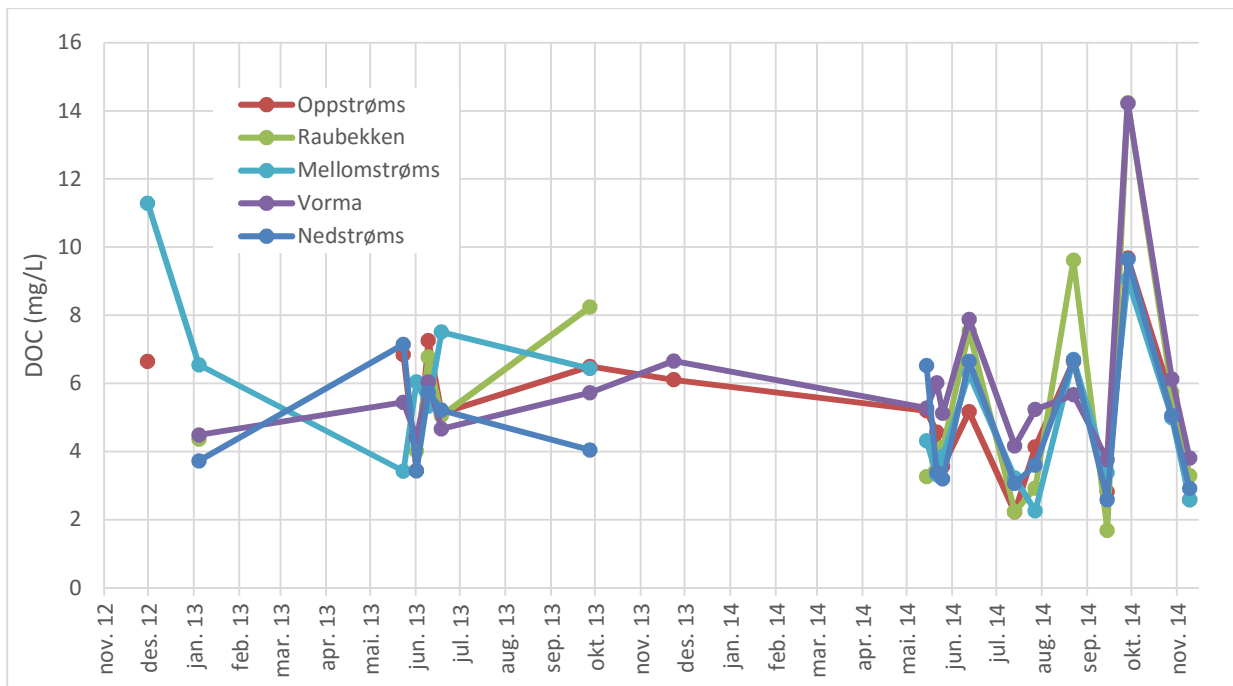
Figur 5.9: Variasjoner i konduktivitet for perioden, uten avvikende verdier for 23.05.13, 01.06.13 og 09.06.13.

Fra disse verdiene er det vanskelig å angi om det er en klar trend for variasjon av konduktivitet i løpet av et år. Konduktivitet er uansett en parameter som kan påvirkes av ulike faktorer, og det kan likevel være variasjoner i noen av disse.

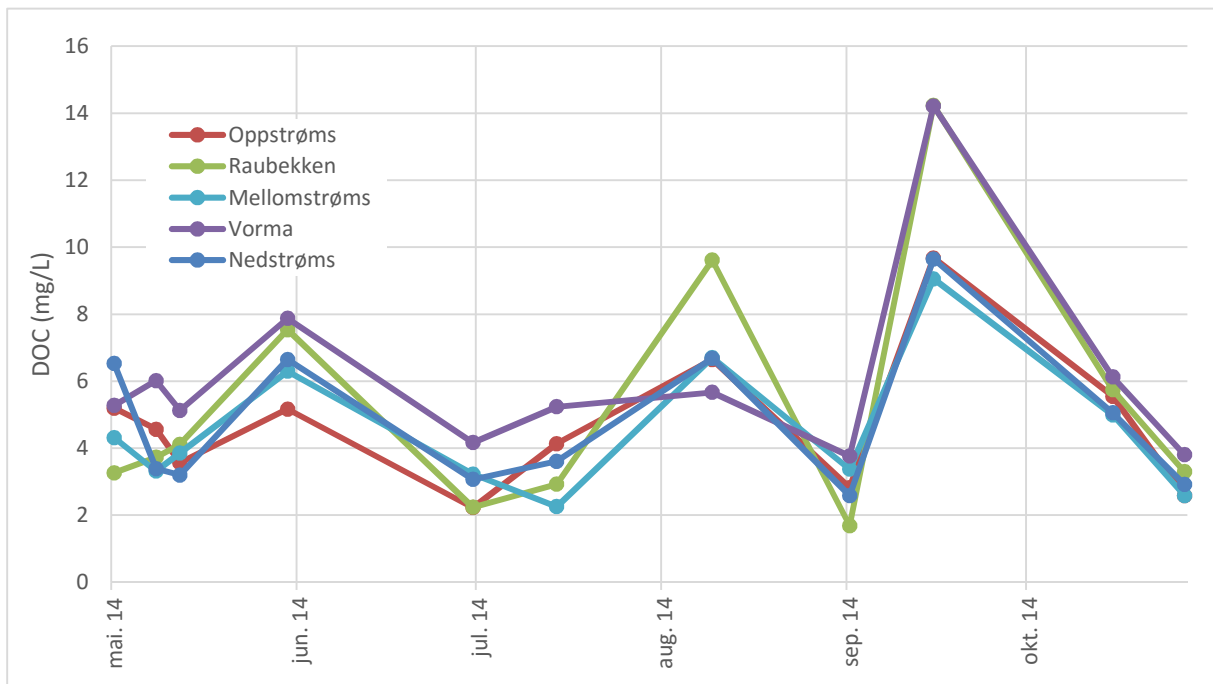
5.5.2 DOC

Løst organisk karbon kan bidra til å binde metaller i ellevann og er derfor en viktig komponent for å bidra til reduksjon av toksisitet til metaller som frigis fra Løkken og Dragset.

Figur 5.10 viser hvordan konsentrasjonen av DOC varierer i hele prøveperioden. Det er noe varierende resultat for 2013, mens det for 2014 stabiliserer seg noe, med tydeligere like variasjoner for de ulike prøvepunktene. Figur 5.11 viser en forstørret del av Figur 5.10, hvor kun prøvene tatt i 2014 er inkludert. Dette er for å lettere kunne se variasjonene som skjer i den perioden.



Figur 5.10: Variasjoner i DOC for hele prøveperioden.



Figur 5.11: Variasjoner i DOC for prøver tatt i 2014.

Figur 5.11 viser at Raubekken og Vormå i perioder har noe høyere DOC enn Orkla, som kan forklares av at disse elvene har noe mer vegetasjon tett på vannløpet og dermed får mer tilførsel av organisk materiale. Dette kan bidra til å binde noe av den økte

konsentrasjonen av metaller i elvene og dermed bidra til å begrense effekten av metallene. Tabell 5.12 viser korrelasjonsverdier for konsentrasjoner av kobber, jern og sink i filtrerte og ufiltrerte prøver mot DOC. Verdiene viser at det er veldig lite korrelasjon mellom ufiltrerte prøver og DOC. Det er forventet at når DOC øker, vil mer av metallene bindes til det organiske materialet, og dermed gi en lavere konsentrasjon av metaller i de filtrerte prøvene. De eneste signifikante korrelasjonene som kan sees fra denne tabellen er en tendens til at konsentrasjonen av jern i filtrerte prøver øker med DOC, men ikke for alle prøvepunktene.

Tabell 5.12: Korrelasjonsverdier for filtrerte og ufiltrerte metaller med DOC.

	Oppstrøms	Raubekken	Mellomstrøms	Vorma	Nedstrøms
Fe (F)	0,68	0,83	0,16	0,85	0,84
Cu (F)	0,44	0,34	0,03	-0,43	0,32
Zn (F)	0,44	-0,42	-0,04	-0,09	0,07
Fe (UF)	0,32	-0,26	-0,12	0,35	0,40
Cu(UF)	0,35	-0,32	-0,24	-0,39	0,37
Zn (UF)	0,58	-0,43	-0,29	-0,03	0,36

En interessant faktor å se på i forbindelse med DOC er også SUV_{254} . Denne parameteren er med på å kunne anslå hvor reaktivt det organiske materialet er, i tillegg til å gi en indikasjon på sammensetning i prøven. Tabell 5.13 viser hvordan verdiene for SUV_{254} varierer gjennom hele prøveperioden. Stort sett ligger verdiene rundt $3 \text{ L mg C}^{-1} \text{ m}^{-1}$, som indikerer at det organiske materialet er en blanding av hydrofobe og hydrofile forbindelser med ulike molare masser.

Tabell 5.13: Gjennomsnittsverdier for SUV_{254} for alle prøvepunkt.

Prøvested	SUV_{254} ($\text{L mg C}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
Oppstrøms	3,1 ($\pm 0,8$)
Raubekken	2,7 ($\pm 0,8$)
Mellomstrøms	3,0 ($\pm 0,5$)
Vorma	2,7 ($\pm 0,8$)
Nedstrøms	2,9 ($\pm 0,9$)

Det er likevel noen begrensninger med å bruke SUV_{254} som parameter. Både jern(II) og jern(III) absorberer UV-lys i det området som brukes for å måle aromatisitet. For jern er det vist at konsentrasjoner i området 0-0,5 mg/L øker absorbansen med 0-0,04 cm^{-1} . [56] Dette vil utgjøre en økning på opptil 0,016 for prøvene som har høyest konsentrasjon av jern. Dette utgjør ca. 10 % av gjennomsnittet av DOC-prøvene på 157 (± 97) cm^{-1} . Dette er noe påvirkning, men i denne oppgaven brukes SUV_{254} hovedsakelig som en parameter for kvalitativ sammenligning, og ikke for kvantitativ sammenligning.

Også nitrat kan påvirke absorbansen med 254 nm, men i mye mindre grad enn jern. En konsentrasjon på mer enn 100 mg/L kreves for å gi en absorbans på 0,01. [56] Dette antas derfor å ikke ha påvirkning på prøvene som er tatt.

5.5.3 Biotilgjengelighet

Analyser ble gjort med programmet fra bio-met, for å få et overslag over hvor mye av kobber og sink i vannprøvene som potensielt var biotilgjengelig. For alle prøver med verdier for pH, DOC, kalsium og konsentrasjon av kobber og sink ble det gjort analyse for å finne den biotilgjengelige andelen. Programvaren har kun mulighet for å vurdere kobber, sink og nikkel, så undersøkelser for biotilgjengelig andel av jern er ikke gjort i denne oppgaven. Programvaren vil også kun gi en indikasjon på biotilgjengelig andel, selv om BLM er mye testet og viser å stemme godt med reelle verdier.

Kobber er nok det mest interessante metallet å se på. Kobber er som tidligere nevnt vist å ha en effekt på ulike prosesser i fisk ved svært lave konsentrasjoner. De fleste av undersøkelsene gjort for toksisk effekt av kobber er gjort i forholdsvis rent vann, og det antas derfor at det meste av kobberet er på biotilgjengelig form ved de angitte konsentrasjonene. Tabell 5.14 viser den gjennomsnittlige biotilgjengelige konsentrasjonen for kobber for hele prøveperioden. Raubekken viser et stort standardavvik som skyldes to datoer med høye verdier, men ellers er verdiene fra dette prøvepunktet nært eller under 1 $\mu g/L$. For alle andre prøver er konsentrasjonen og standardavviket forholdsvis lavt og godt innenfor de verdiene som ansees for å være toksiske for laks og laksesmolt.

Tabell 5.14: Biotilgjengelig konsentrasjon for kobber beregnet med programvare biomet.

Prøvested	Biotilgjengelig konsentrasjon kobber ($\mu\text{g/L}$)
Oppstrøms	0,2 ($\pm 0,2$)
Raubekken	1 (± 2)
Mellomstrøms	0,2 ($\pm 0,2$)
Vorma	0,3 ($\pm 0,2$)
Nedstrøms	0,2 ($\pm 0,1$)

Analyser av verdiene bekrefter at det ikke er noen signifikante ($P > 0,2$) endringer i konsentrasjonene av biotilgjengelig kobber i elva. Dette antyder at, selv om det er signifikant økning i konsentrasjonen av kobber i filtrerte prøver, har Raubekken og Vorma tilsvarende beskyttende elementer i vannet, slik at den biotilgjengelige konsentrasjonen i Orkla ikke øker betydelig etter tilførsel fra sideelvene.

I snitt var 6 (± 4) % av kobberkonsentrasjonen målt i de filtrerte prøvene på biotilgjengelig form. Dette viser at en stor del av metallene som finnes i de filtrerte prøvene er bundet på former som gjør at de ikke er biotilgjengelige for fisk.

Sink er også et viktig metall, fordi det ofte finnes i sammenheng med kobber. For analyse av biotilgjengelig sink overskred noen av verdiene de angitte grensene for pH (for høye verdier) og for kalsium (for lave verdier) som er gitt som begrensninger for analysen. Disse gav likevel et resultat basert på nærmeste verdi innenfor grenseverdiene, men disse verdiene er ikke inkludert i undersøkelsene gjort av resultatene på grunn av usikkerheten det medfører. Tabell 5.15 viser gjennomsnittet av konsentrasjonen av biotilgjengelig sink for de ulike prøvepunktene. Også her er det stort standardavvik, som kan spores til en prøveverdi som avviker mye, med en konsentrasjon på 467 $\mu\text{g/L}$ mot et snitt på 12 $\mu\text{g/L}$ når denne verdien ikke er inkludert. Ellers er igjen verdiene for de resterende prøvepunktene forholdsvis like og godt innenfor de verdiene som kan gi negative effekter på laks.

Tabell 5.15: Biotilgjengelig konsentrasjon for sink beregnet med programvare biomet.

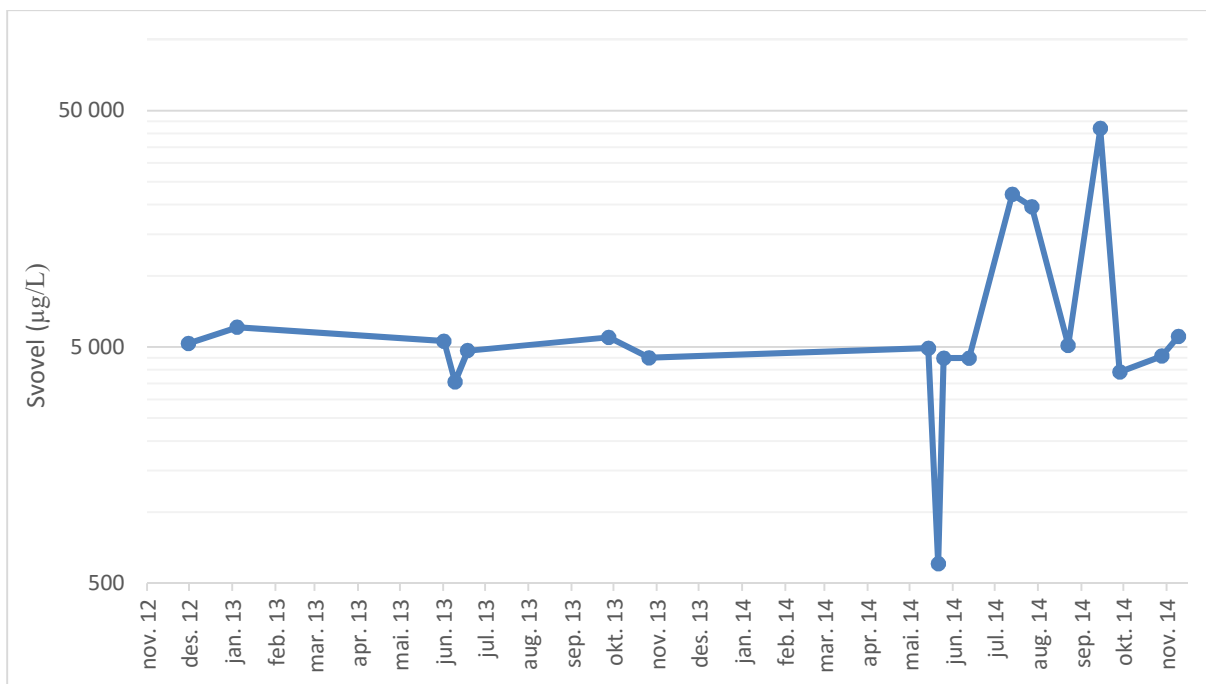
Prøvested	Biotilgjengelig konsentrasjon sink ($\mu\text{g/L}$)
Oppstrøms	3 (± 4)
Raubekken	68 (± 161)
Mellomstrøms	4 (± 2)
Vorma	3 (± 1)
Nedstrøms	5 (± 3)

Heller ikke for sink er noen av endringene i konsentrasjon signifikante ($P > 0,15$) endringer. Dette indikerer, slik som for kobber, at økningen i konsentrasjon av sink ikke nødvendigvis påvirker tilgjengelig andel av sink.

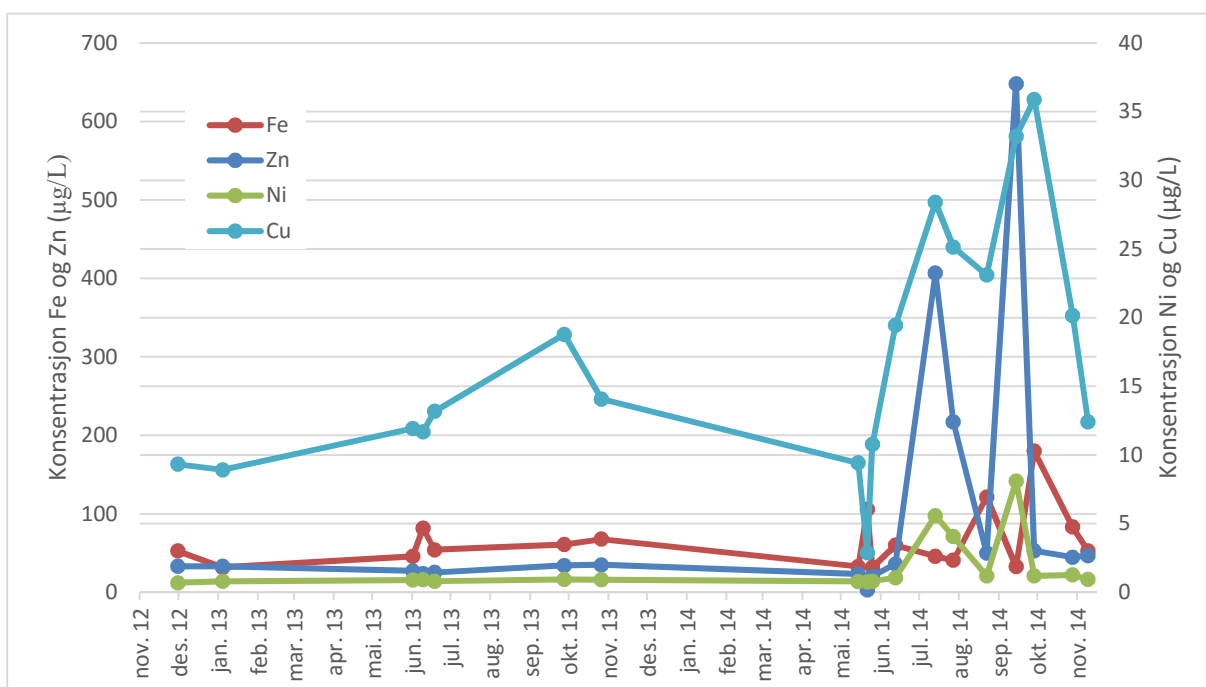
I snitt var 40 (± 15) % av sinkkonsentrasjonen målt i de filtrerte prøvene på biotilgjengelig form. Dette viser at det også her er mye av sinken i de filtrerte prøvene i former som ikke er biotilgjengelige, men at sink ikke påvirkes i like stor grad som kobber av ulike faktorer som påvirker biotilgjengelighet.

5.5.4 Svovel

Som tidligere nevnt er svovel et viktig element å se på i forbindelse med avrenning fra gamle gruver, siden det frigis fra sulfidmalmen sammen med metallene. I forbindelse med perioder med mye avrenning av metaller fra Løkken forventes det at det frigis noe tilsvarende mengder med svovel. Som tidligere nevnt viser Raubekken seg å ha en noe rensende effekt på vannet som renner fra Løkken og ut i Orkla, ved at metaller felles langs løpet. Denne fellingen skjer ikke med svovel og en undersøkelse av variasjoner i svovel kan muligens antyde episoder med høyt utslipp fra Løkken. Figur 5.12 viser hvordan svovel varierer i perioden i Raubekken. Her sees det tydelig at det for spesielt tre datoer, 13.07.14, 27.07.14 og 14.09.14, er svært høye verdier av svovel. Disse datoene skiller seg også ut for en del av metallene som er målt. Figur 5.13 viser hvordan kobber, sink og nikkel har forhøyede verdier på de samme datoene som svovel, mens jern har en forsinkelse, med forhøyede verdier målt på et senere tidspunkt. Dette kan antyde at det på de gitte datoene var forhold som gjorde at det ble forhøyede utslipp fra Løkken. Nedbørsdata fra perioden viser at det ikke var unormalt mye nedbør i perioden, eller i dagene før de økte verdiene.



Figur 5.12: Variasjon i konsentrasjon av svovel i Raubekken.



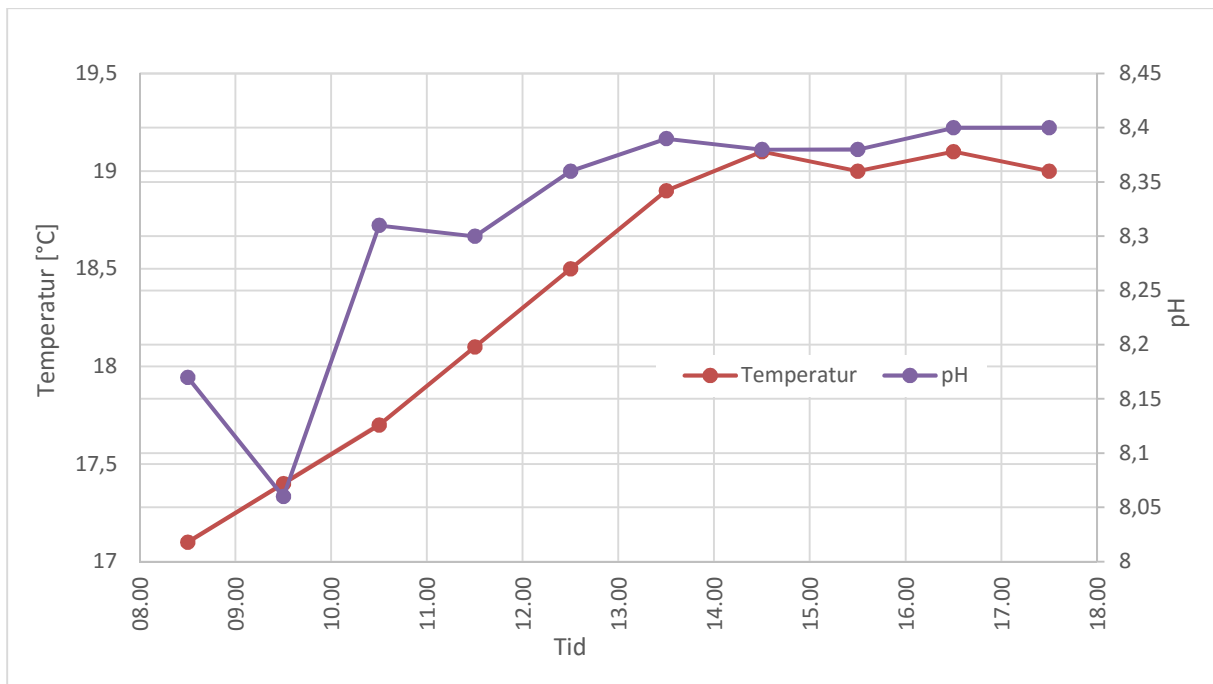
Figur 5.13: Variasjon i konsentrasjon av jern, nikkell, kobber og sink i Raubekken.

5.6 Døgnvariasjoner

I forbindelse med denne oppgaven ble det også besluttet å se på variasjoner i tilstanden for et av prøvepunktene i løpet av en dag. Dette ble gjort 27.07.2014 ved prøvepunkt mellomstrøms. Prøvepunktet ble valgt fordi det inkluderer eventuell påvirkning fra Raubekken og har god tilgang til vannet. Tidspunktet ble valgt på sommeren fordi det er forventet at verdiene på sommeren er relativt stabile. Prøvetakingen fikk en naturlig begrensning på grunn av tilgjengelig utstyr og forhold ved prøvepunktet, slik at prøvene ble tatt hver time fra 08.30 til 17.30, dvs. 9 prøvetakinger. Dette inkluderte filtrerte og ufiltrerte prøver til ICP-MS og analyser gjort i felt.

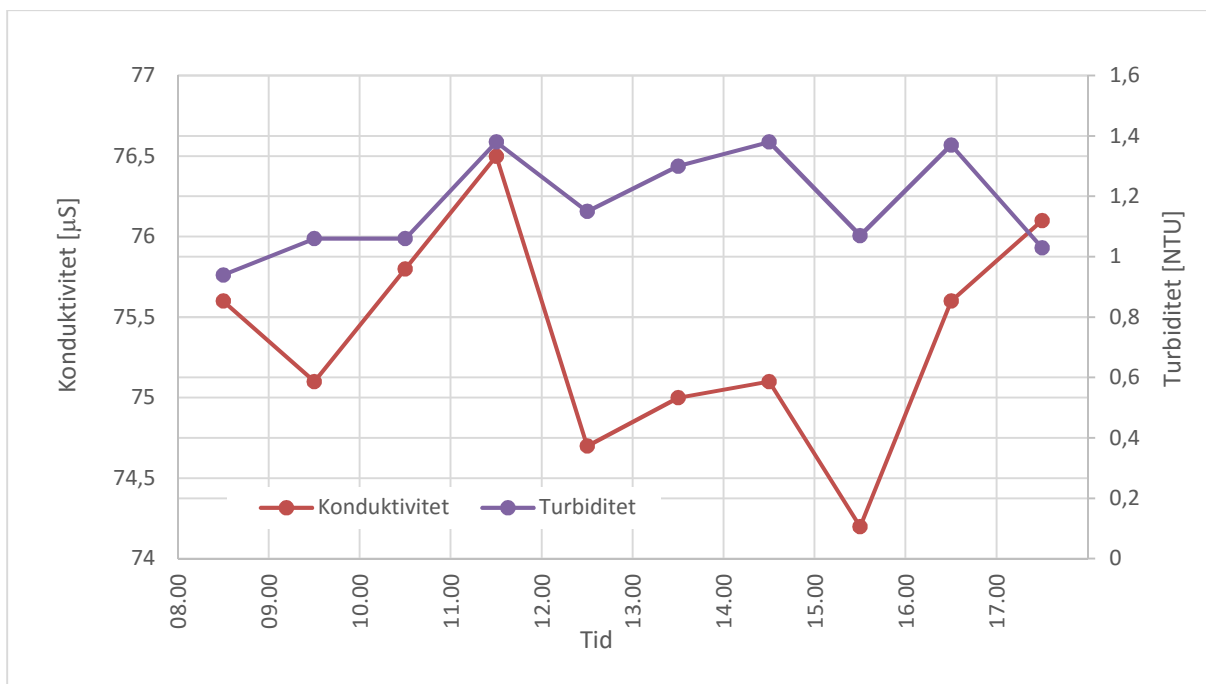
Her er det sett på hvordan de viktigste parameterne endrer seg i løpet av dagen, og hvilken sammenheng det er mellom de ulike parameterne. Disse analysene er viktige for å kunne vurdere hvordan tidspunktet for prøvetakingen kan påvirke resultatet. Som forklart i teorien er det tidligere vist at det eksisterer tydelige sykluser for enkelte parametere i elver, hvor analyser er gjort i 24 timer. Det er ofte et klast skille mellom dag og natt, men dette vil ikke kunne fanges opp her. Tidsrommet for prøvetakingen dekker likevel det tidsrommet hvor de fleste prøvene er tatt og vil derfor kunne gi bidra til å vurdere usikkerheten i forhold til sammenligning av resultatene fra forskjellige dager.

Figur 5.14 viser hvordan temperatur og pH endres gjennom prøvetakingen. En økning i temperatur er forventet; dagen for prøvetaking var midt i juli, med skyfritt vær, og solen vil da bidra til å varme opp vannet noe fra nattetemperaturen. De første temperaturene målt kl.08.30 vil være på et tidspunkt før solen har hatt mye effekt på temperaturen. Så stabiliserer temperaturen seg noe fra prøver tatt 13.30 til siste prøvetaking. Noe av det samme kan sees i pH, men med enkelte avvikende resultat. Dette stemmer godt overens med tidligere undersøkelser, som har vist at temperatur og pH øker til et toppunkt på dagen, før de igjen synker mot natt og når et bunnpunkt. [80, 79]

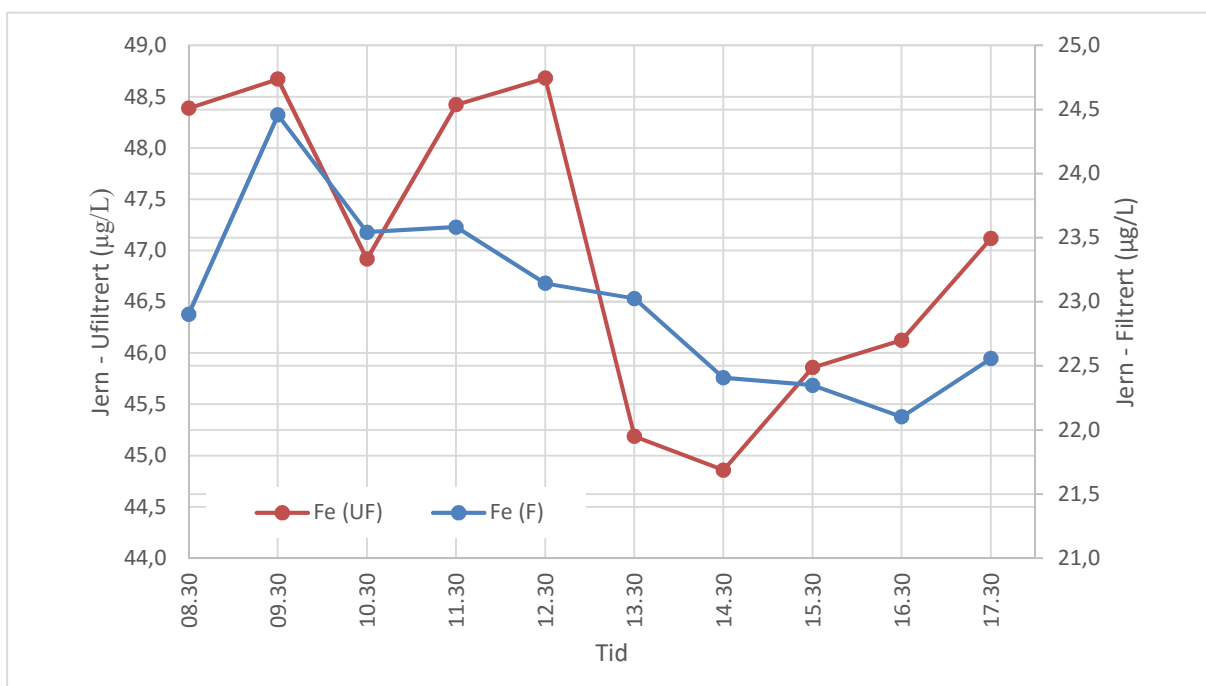


Figur 5.14: Variasjon i temperatur og pH i løpet av 9 timer i prøver tatt mellomstrøms i Orkla.

For konduktivitet og turbiditet, som er vist i Figur 5.15 sees det ingen klar tendens til døgnvariasjon. For konduktivitet er gjennomsnittet for målingene denne dagen $75,4 \pm 0,7 \mu\text{S}$ og målingene varierer over og under dette gjennom dagen. For turbiditet er gjennomsnittet $1,2 \pm 0,2 \text{ NTU}$ og gir heller ingen tydelige trender. Verdiene er noe stigende fra tidlig om morgenen, men målingene varierer noe etter økningen, som gjør at det er vanskelig å trekke noen endelige konklusjoner.



Figur 5.15: Variasjon i konduktivitet og turbiditet i løpet av 9 timer i prøver tatt mellomstrøms i Orkla.

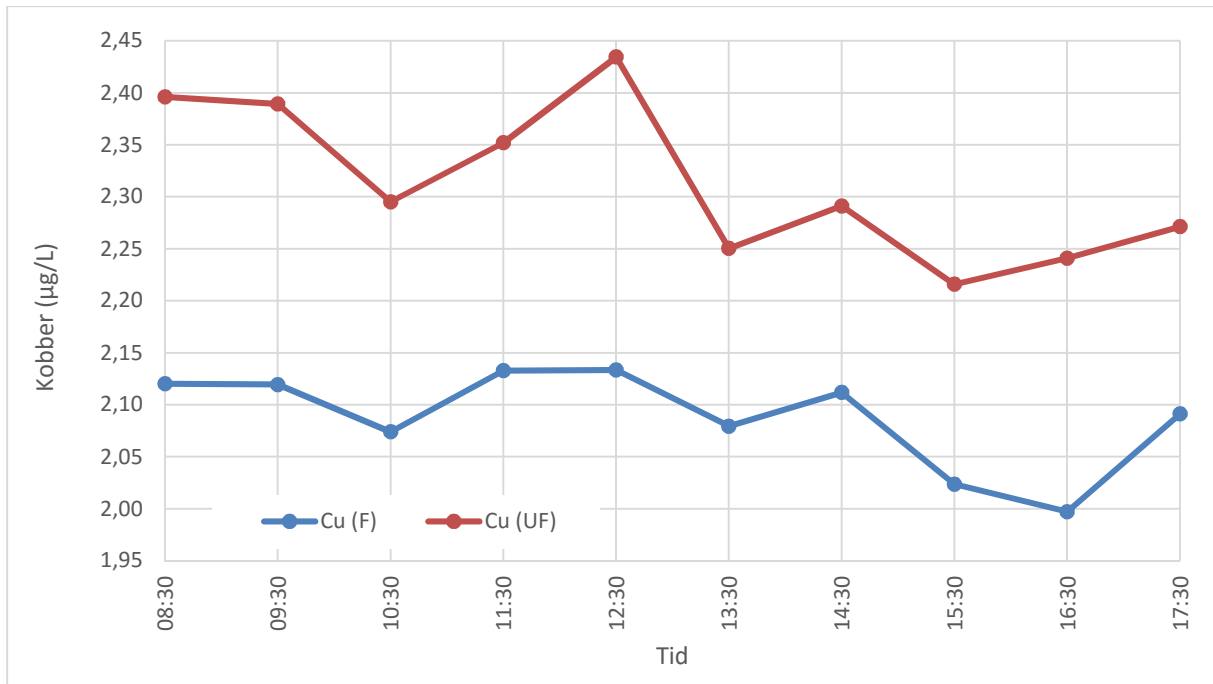


Figur 5.16: Variasjoner i konsentrasjonen av jern i filtrert og ufiltrert prøver tatt i løpet av 9 timer mellomstrøms i Orkla.

For jern, som er vist i Figur 5.16, er det mye enklere å se trender. For filtrerte prøver vises det tydelig at konsentrasjonen synker mot et bunnpunkt i målingen kl.16:30 før en mulig stigning kan sees igjen. For de ufiltrerte prøvene nås bunnen noen timer før, kl.14.30, og viser en tydelig stigning igjen etter dette punktet. Dette stemmer godt med tidligere undersøkelser som er gjort på døgnvariasjoner i elver som er påvirket av gruveavrenning, som har vist at eleven får tydelig bunnpunkt for konsentrasjoner av jern i løpet av dagen, og toppunkt på natten. [82, 83]

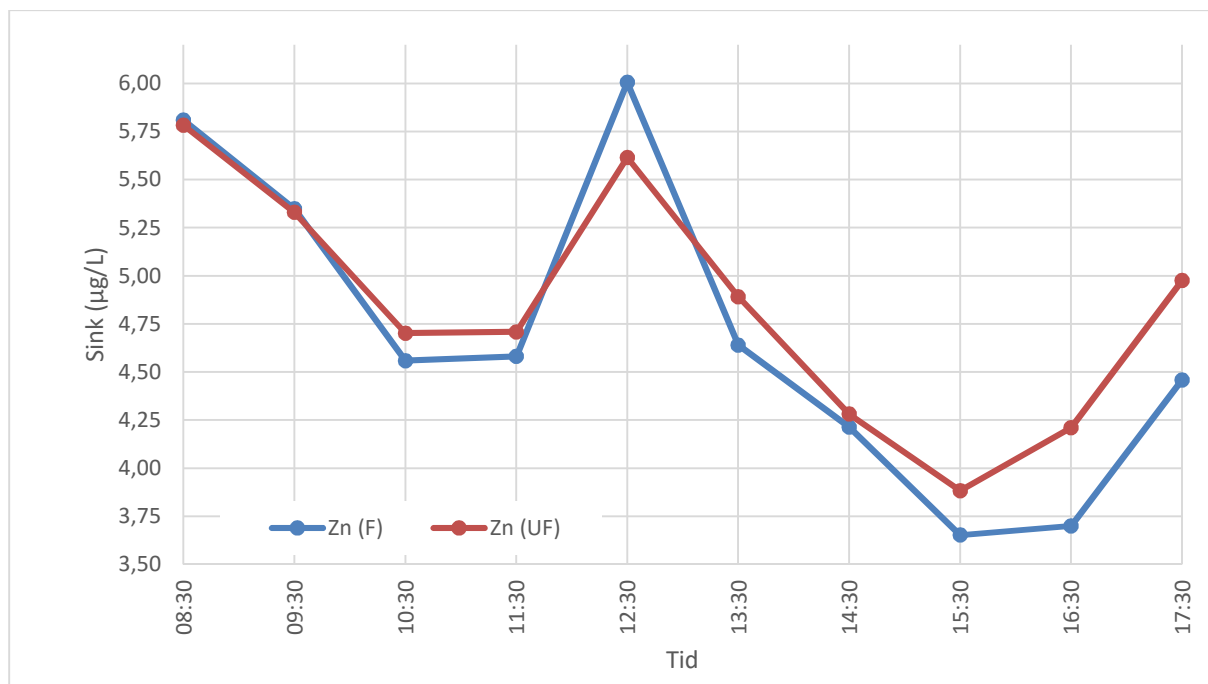
Dette gjør også at prøvetakinger som blir gjort på dagtid, og spesielt mot ettermiddagen kan gi et noe feil bilde av tilstanden for jern i elva. For denne prøvetakingen er forskjellen på høyeste og laveste konsentrasjon 2,4 µg/L og 3,8 µg/L for hhv. filtrerte og ufiltrerte prøver. Prøvene tatt på denne datoen er blant de laveste konsentrasjonene for jern i hele prøveperioden, og det er derfor vanskelig å si om variasjoner i en periode med høyere konsentrasjon vil gi større forskjeller mellom toppunkt og bunnpunkt.

Til tross for at verdiene som er funnet for jern for alle prøvepunkt kan være lavere enn det som vill blitt funnet om prøvene var tatt på natten, er det likevel grunnlag for å gjøre sammenligninger mellom prøvepunkt, da alle prøvepunkt for en dato er prøvetatt innen ca. en time av hverandre og vil ha liten effekt av døgnvariasjonen på den tiden. Alle prøver er tatt i løpet av dagen, og de fleste mot ettermiddagen, noe som bidrar til mindre påvirkning av døgnvariasjoner.



Figur 5.17: Variasjoner i konsentrasjonen av kobber i filtrert og ufiltrert prøver tatt i løpet av 9 timer mellomstrøms i Orkla.

Figur 5.17 viser variasjonen i kobber for prøvetakingsdagen. Kobber i filtrerte prøver ser ut til å holde seg stabil i løpet av prøvetakingsperioden, mens de ufiltrerte prøvene viser noe reduksjon. Dette stemmer med det som er sett tidligere, hvor toppunkt ble observert ved soloppgang kl. 06.00 og bunnpunkt rundt 18.00, selv om bunnpunktet her potensielt er nådd litt tidligere. [80] Det er likevel ganske usikkert, da variasjonene er små, og ingen endelig slutning kan trekkes om døgnvariasjoner for kobber. Slik som for jern er konsentrasjonen av kobber på sitt laveste i prøveperioden for denne prøvetakingsdatoen, og tilsvarende undersøkelser i en periode med høyere konsentrasjon kan potensielt gi et klarere svar på om det er døgnvariasjoner i konsentrasjonen av kobber i Orkla.



Figur 5.18: Variasjoner i konsentrasjonen av sink i filtrert og ufiltrert prøver tatt i løpet av 9 timer mellomstrøms i Orkla.

Sink ser ut til å ha samme trend i døgnvariasjonene som tidligere vist. [79, 81] Her ser det ut til at konsentrasjonen av sink synker jevnt, med en avvikende verdi, frem til et bunnpunkt mellom 15.30 og 16.30. Dette er tydelig for både filtrerte og ufiltrerte prøver. Dette samsvarer også godt med tidligere observasjoner om at sink er invers av pH. pH ser ut å gå fra bunnpunkt ved første prøvetaking til et toppunkt, og stabilisering, fra kl.13.30. For sink er det et toppunkt fra første prøvetaking til bunnpunktet ved kl.15.30, som antyder en forsinkelse i forhold til pH.

Det er likevel noen avvikende verdier, som bryter noe med den jevnt synkende konsentrasjonen for sink. Den samme toppen er sett hos jern og kobber, som begge får en økning i konsentrasjonen av metallet i de ufiltrerte prøvene tatt kl.12.30.

6 Konklusjon

Resultatene viser at det er stor variasjon i en rekke parametere gjennom perioden som prøvene er tatt, selv om det er vanskelig å se noen klar trend for årsvariasjoner med det prøvegrunnlaget som er her. Det er likevel tydelig at ekstreme forhold fører til økninger i noen av parameterne, slik som metallkonsentrasjoner og konduktivitet.

For døgnvariasjoner er det tydelige tegn på at dette er et fenomen i Orkla. Temperatur og pH viste klare økende verdier gjennom prøvetakingen, og konsentrasjonene til jern og sink viste inverse grafer av dette. Kobber ga ingen tydelig døgnvariasjon, men på grunn av lave verdier på prøvetakingstidspunktet er det vanskelig å si om dette ikke er en mulighet.

Resultatene viser også at både Raubekken og Vorma har en påvirkning på konsentrasjonen av en rekke metaller i Orkla. Her er det vist at konsentrasjonen av kobber og sink øker fra prøvepunkt oppstrøms til nedstrøms, med mistanke om at dette skyldes tilførsel fra sideelvene. Dette har likevel ikke innvirkning på den biotilgjengelige konsentrasjonen av kobber og sink, som ikke viser en signifikant økning nedover i elva. Jern viste ingen klar økning ved tilførsel fra sideelvene, og kan skyldes at det i større grad felles ut i løpet til sideelvene før de renner ut i Orkla.

Konsentrasjonen av kobber i Orkla er, på alle tidspunkt målt, innenfor den gitte grenseverdien for Orkla på 10 µg/L og innenfor verdiene som er funnet for mulig toksisk effekt på laks og laksesmolt, selv om de er noe høye i forhold til retningslinjer gitt for elvevann fra Miljødirektoratet. Dette gjelder også for de andre nøkkelparameterne som er undersøkt i denne oppgaven.

7 Videre arbeid

Det er fremdeles mye undersøkelser som kan gjøres for å videre kartlegge prosesser som påvirker sammensetningen i Orkla, og hvordan den påvirkes.

Undersøkelser av Orkla lengre opp i løpet for å se hvordan sammensetningen når de verdiene de gjør før Raubekken er av relevans. Kobber når allerede klasse III før tilførsel fra Raubekken, og selv om verdiene er godt innenfor den gitte grensen på 10 µg/L hadde det vært nyttig å kunne se på hvordan dette oppstår. Er det avrenning fra flere av gruvene som ligger ved Meldal, eller er det frigitt naturlig fra berggrunnen?

Tilsvarende hadde det vært interessant å ta prøver enda lengre ned i Orkla for å se om konsentrasjonene av metallene endres videre nedover i løpet etter tilførsel fra sideelvene. Laksens første møte med ellevannet er ved utløpet, er sammensetningen annerledes her, eller holdes den konstant etter tilførsel fra Vormå og ut til Orkdalsfjorden?

I tillegg vil nok undersøkelser med hyppigere prøvetaking være av interesse for å videre kartlegge hvordan konsentrasjonen spesielt endres i løpet av en sesong. Som nevnt er laksesmolt svært sensitive på våren når smoltifiseringen skjer, og en nøyere kartlegging av hvordan kobber varierer på våren vil bidra til å kunne beskytte laksesmolten videre.

En prøvetaking for å kartlegge en hel 24-timers syklus i Orkla ville også vært interessant, for å finne ut om trendene som sees i prøvene her fortsetter gjennom natten og stemmer med det som er observert tidligere i lignende elver.

8 Referanser

- [1] E. R. Iversen, R. T. Arnesen og T. Tjomsland, «Elvestrekninger påvirket av gruveforurensning,» NIVA, Oslo, 2002.
- [2] Klif, «Bergverk og avgangsdeponering,» Klima og forurensningsdirektoratet, Oslo, 2010.
- [3] O. Industrimuseum, «Orkla Industrimuseum,» [Internett]. Available: <http://www.oi.no/>. [Funnet 25 Oktober 2015].
- [4] P. R. Bekken, «Laber laksesesong skyldes lus,» Opp, 17 juni 2014. [Internett]. Available: <http://opp.no/2014/06/nyheter/laberkaksesesong-skyldes-lus/>. [Funnet 30 januar 2016].
- [5] A. H. Thyve og E. R. Iversen, «Kontroll av massebalanse i Løkken gruveområde, Meldal kommune. Undersøkelser i perioden 1.9.2012-31.8.2013,» NIVA, Oppdal, 2014.
- [6] Ø. Brostrøm, «51,2 millioner til Løkken-tiltak,» Avisa-ST, 12 oktober 2015. [Internett]. Available: <http://www.avisast.no/nyheter/2015/10/12/513-millioner-til-L%C3%B8kken-tiltak-11672300.ece>. [Funnet 13 januar 2016].
- [7] E. R. Iversen, «Kontroll av massebalansen i Løkken gruveområde, Meldal kommune. Undersøkelser i perioden 1.9.2009-31.8.2010,» NIVA, 2010.
- [8] K. Brøndbo, Gruvedrift i Løkkenfeltet gjennom fire århundrer: med hovedvekt på den tekniske drift 1904-1987, Løkken Verk: Jubileumskomiteen, 2002.
- [9] R. T. Arnesen, K. Nygaard, E. R. Iversen, B. Christensen, A. Slørdahl og Å. Bollingmo, «Vannfylling av Wallenberg gruve,» NIVA, 1994.
- [10] B. Louriño-Cabana, S. Iftekar, G. Billon, Ø. Mikkelsen og B. Ouddane, «ATMS use for early warning and short term event in polluted rivers: application to streams loaded by mining tailing,» *Journal of Environmental Monitoring*, 2010.
- [11] E. R. Iversen, «Kontroll av massebalansen i Løkken gruveområde i Meldal kommune. Undersøkelser 2005-2006.,» NIVA, 2006.
- [12] K. Belsaas, «Bruk av DGT og HR-ICP-MS for studier av metallers døgn- og sesongvariasjoner i vassdrag,» Masteroppgave ved NTNU, 2010.
- [13] D. Banks, P. L. Younger, R. T. Arnesen, E. R. Iversen og S. B. Banks, «Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly,» *Environmental Geology*, vol. 32, 1997.
- [14] Direktoratet for mineralforvaltning, «Løkken gruveområde - Tiltaksrettet arbeid i 2014,» 2014.
- [15] Formannskapet i Rennbu kommune, *Møteprotokoll 05.10.2010*.

- [16] Miljødirektoratet, «Avrenning av tungmetaller fra nedlagte kisgruver,» [Internett]. Available: <http://www.miljostatus.no/tema/ferskvann/miljogifter-i-ferskvann/avrenning-av-tungmetaller-fra-nedlagte-kisgruver/>. [Funnet januar 13 2016].
- [17] R. Heggstad, «Orkla,» Store Norske Leksikon, [Internett]. Available: snl.no/Orkla. [Funnet 7 Februar 2016].
- [18] E. R. Iversen, «Dragset Gruve og Høydalsgruva - Kartlegging av forurensningstilførsler,» NIVA, Oslo, 1996.
- [19] NGU, «Geokjemiske målinger - Kart,» NGU, [Internett]. Available: <http://geo.ngu.no/kart/geokjemi/>. [Funnet 21 Februar 2016].
- [20] G. Raade, «Kloritt,» [Internett]. Available: snl.no/kloritt. [Funnet 7 Februar 2016].
- [21] G. Raade, «Epidot,» [Internett]. Available: snl.no/epidot. [Funnet 7 Februar 2016].
- [22] G. Raade, «Amfiboler,» [Internett]. Available: snl.no/smfiboler. [Funnet 7 Februar 2016].
- [23] R. S. Selbekk, «Aktinolitt,» [Internett]. Available: snl.no/aktinolitt. [Funnet 7 Februar 2016].
- [24] G. Raade, «Glimmer,» [Internett]. Available: snl.no/glimmer. [Funnet 7 Februar 2016].
- [25] G. Raade, «Kvarts,» [Internett]. Available: snl.no/kvarts. [Funnet 7 Februar 2016].
- [26] G. Raade, «Feltspat,» [Internett]. Available: snl.no/feltspat. [Funnet 7 Februar 2016].
- [27] G. Raade, «Gabbro,» [Internett]. Available: snl.no/gabbro. [Funnet 7 Februar 2016].
- [28] Orklaguiden, «Laksefiske i Orkla,» [Internett]. Available: http://www.orklaguide.com/info/i_index.asp. [Funnet 07 April 2016].
- [29] A. Føllestad, «Laks,» Store Norske Leksikon, [Internett]. Available: snl.no/laks. [Funnet 7 Februar 2016].
- [30] B. T. Björnsson, S. O. Stefansson og S. D. McCormick, «Environmental endocrinology of salmon smoltification,» *General and Comparative Endocrinology*, 2011.
- [31] F. Kroglund, B. Finstad, S. O. Stefansson, T. O. Nilsen, T. Kristensen, B. O. Rosseland, H. C. Teien og B. Salbu, «Exposure to moderate acid water and aluminum reduces Atlantic salmon post-smolt survival,» *Aquaculture*, 2007.
- [32] S. D. McCormick, L. P. Hansen, T. P. Quinn og R. L. Saunders, «Movement, migration, and smolting og Atlantic salmon (*Salmo salar*),» *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 1998.

- [33] M. Staurnes, L. P. Hansen, K. Fugelli og Ø. Haraldstad, «Short-term exposure to acid water impairs osmoregulation, seawater tolerance, and subsequent survival of smolts of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.),» *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 1996.
- [34] F. Kroglund og M. Staurnes, «Water quality requirements of smolting Atlantic salmon (*Salmo salar*) in limed acid rivers,» *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 1999.
- [35] M. Staurnes, F. Kroglund og B. Rosseland, «Water quality requirements of Atlantic salmon (*Salmo Salar*) in water undergoing acidification or liming in Norway,» *Water, Air and Soil Pollution*, 1995.
- [36] S. Sandøy og R. Langåker, «Atlantic salmon and acidification in southern Norway: A disaster in the 20th century, but a hope for the future?,» *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001.
- [37] W. Stumm og J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, USA: Wiley Interscience, 1996.
- [38] E. R. Weiner, *Applications of Environmental Aquatic Chemistry*, CRC Press, 2008.
- [39] J. R. Andersen, J. L. Bratli, E. Fjeld, B. Faafeng, M. Grande, L. Hem, H. Holtan, T. Krogh, V. Lund, D. Rosland, B. O. Rosseland og K. J. Aanes, «Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann,» SFT, 1997.
- [40] INAP, «Diffuse Gradient in Thin-film (DGT) - A Technique for Determining Bioavailable Metal Concentrations,» 2002.
- [41] T. M. Florence, «Electrochemical Approaches To Trace Element Speciation in Waters - A Review,» *Analyst*, vol. 111, 1986.
- [42] K. A. C. De Schamphelaere og C. R. Janssen, «Bioavailability and Chronic Toxicity of Zinc to Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*): Comparison with Other Fish Species and Development of a Biotic Ligand Model,» *Environmental Science and Technology*, 2004.
- [43] G. S. Simate og S. Ndlovu, «Acid mine drainage: Challenges and opportunities,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014.
- [44] W. G. Sunda og S. A. Huntsman, «Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: Phytoplankton as model systems,» *The Science of the Total Environment*, 1998.
- [45] S. E. Manahan, *Environmental Chemistry*, CRC Press, 2010.
- [46] B. G. Lottermoser, *Mine Wastes - Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.

- [47] E. M. Córdoba, J. A. Muñoz, M. L. Blázquez, F. González og A. Ballester, «Leaching of chalcopyrite with ferric iron. Part 1: General aspects,» *Hydrometallurgy*, pp. 81-87, 2008.
- [48] A. Moore, «An electrophysiological study on the effects of pH on olfaction in mature male Atlantic salmon (*Salmo salar*) parr,» *Journal of Fish Biology*, pp. 493-502, 1994.
- [49] J. A. Magee, M. Obedzinski, S. D. McCormick og J. F. Kocik, «Effects of episodic acidification on Atlantic salmon (*Salmo salar*) smolts,» *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, pp. 214-221, 2003.
- [50] N. M. E. Deleebeeck, K. A. C. Schamphelaere og C. R. Janssen, «A bioavailability model predicting the toxicity of nickel to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and fathead minnow (*Pimephales promelas*) in synthetic and natural waters,» *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007.
- [51] P. R. Paquin, R. C. Santore, K. B. Wu, C. D. Kavvas og D. M. Di Toro, «The biotic ligand model: a model of the acute toxicity of metals to aquatic life,» *Environmental Science and Policy*, 2000.
- [52] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler og S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, USA: Thomson Brooks/Cole, 2004.
- [53] M. Filella, «Freshwater: which NOM matters?,» *Environmental Chemistry Letters*, vol. 7, pp. 21-35, 2009.
- [54] M. Sillanpää, *Natural Organic Matter in Water*, Burlington: Elsevier Science, 2014.
- [55] K. P. Wickland, J. C. Neff og G. R. Aiken, «Dissolved organic carbon in Alaskan boreal forest: Sources, chemical characteristics, and biodegradability,» *Ecosystems*, 2007.
- [56] J. L. Weishaar, G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii og K. Mopper, «Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon,» *Environmental Science and Technology*, pp. 4702-4708, 2003.
- [57] J. H. Sharpe, «Analytical Methods for Total DOM Pools,» i *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Academic Press, 2002, p. 807.
- [58] ISO 8245, *Water quality - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)*, ISO, 1999.
- [59] C. J. Kennedy, P. Stecko, B. Truelson og D. Petkovich, «Dissolved organic carbon modulates the effect of copper on olfactory-mediated behaviours of chinook salmon,» *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 31, 2012.
- [60] C. Kemker, «Fundamentals of Environmental Measurements - Dissolved Oxygen,» Fondries Environmental Inc., 19 Nov 2013. [Internett]. Available:

<http://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/dissolved-oxygen/>. [Funnet 07 mars 2016].

- [61] C. Kemker, «Fundamentals of Environmental Measurements - Conductivity, Salinity and Total Dissolved Solids,» Fondriest Environmental, Inc, 3 mars 2014. [Internett]. Available: <http://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/conductivity-salinity-tds/>. [Funnet 7 mars 2016].
- [62] M. Helbæk, Fysikalsk kjemi, Bergen: Fagbokforlaget, 2006.
- [63] C. H. Walker, R. M. Sibly, S. P. Hopkin og D. B. Peakall, Principles of Ecotoxicology, Croydon: CRC Press, 2012.
- [64] FAO, «The nutrition and feeding of farmed fish and shrimp; a training manual,» Food and Agriculture Organization of the United Nations, [Internett]. Available: <http://www.fao.org/docrep/field/003/ab470e/AB470E06.htm#ch6>. [Funnet 16 mars 2016].
- [65] L. Trasky, «Effects of Large Scale Mining on Salmonid Fishes and Their Habitat,» The Wild Salmon Center, 2008.
- [66] J. F. Sandahl, D. H. Baldwin, J. J. Jenkins og N. L. Scholz, «A Sensory System at the Interface between Urban Stormwater Runoff and Salmon Survival,» *Environmental Science And Technology*, 2007.
- [67] A. O. Kasumyan, «The Olfactory System in Fish: Structure, Function, and Role in Behaviour,» *Journal of Ichthyology*, 2004.
- [68] R. Bjerselius, S. Winberg, Y. Winberg og K. Zeipel, «Ca²⁺ protects olfactory receptor function against acute Cu(II) toxicity in Atlantic Salmon,» *Aquatic Toxicology*, 1993.
- [69] R. L. Saunders og J. B. Sprague, «Effects of copper-zinc mining pollution on a spawning migration of atlantic salmon,» *Water Research*, vol. 1, pp. 419-432, 1967.
- [70] J. B. Sprague og B. A. Ramsay, «Lethal Levels of Mixed Copper-Zinc Solutions for Juvenile Salmon,» *Journal of Fisheries Board of Canada*, vol. 22, pp. 425-432, 1965.
- [71] J. B. Sprague, «Lethal Concentrations of Copper and Zinc on Young Atlantic Salmon,» *Journal of Fisheries Research Board Canada*, vol. 21, pp. 17-26, 1964.
- [72] K. F. Updegraff og J. L. Sykora, «Avoidance of Lime-Neutralized Iron Hydroxide Solutions by Coho Salmon in the Laboratory,» *Environmental Science and Technology*, vol. 10, pp. 51-54, 1976.
- [73] J. R. Erichsen Jones, «The reactions of *Pygosteus Pungitius* L. to toxic solutions,» *Journal of Experimental Biology*, pp. 110-122, 1947.

- [74] J. B. Sprague, «Avoidance reactions of Rainbow trout to zinc sulphate solutions,» *Water Research*, vol. 2, pp. 367-372, 1968.
- [75] T. Kristensen, H. A. Urke, H.-C. Teien, P. Adolfsen, B. Salbu, S. Stefansson, T. O. Nilsen, B. O. Rosseland, F. Krøglund og Å. Åtland, «Increased susceptibility to metal mine discharges during the smolt stage of Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.),» INAP.
- [76] H. P. Arp, A. Ruus, A. Macken og A. Lillicrap, «Kvalitetssikring av miljøkvalitetsstandarder,» Miljødirektoratet, Oslo, 2014.
- [77] Direktoratet for mineralforvaltning, «Løkken gruveområde - Tiltaksplan,» 2013.
- [78] D. H. Baldwin, J. F. Sandahl, J. S. Labenia og N. L. Scholz, «Sublethal effects of copper on coho salmon: Impacts on nonoverlapping receptor pathways in the peripheral olfactory nervous system,» *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 22, pp. 2266-2274, 2003.
- [79] A. C. M. Bourg og C. Bertin, «Diurnal variations in the water chemistry of a river contaminated by heavy metals: natural biological cycling and anthropic influence,» *Water, Air and Soil Pollution*, pp. 101-116, 1996.
- [80] C. M. Brick og J. N. Moore, «Diel Variations of Trace Metals in the Upper Clark Fork River, Montana,» *Environmental Science and Technology*, 1996.
- [81] D. A. Nimick, T. E. Cleasby og R. B. McCleskey, «Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentrations in a Rocky Mountain stream,» *Environmental Geology*, 2005.
- [82] C. H. Gammons, D. H. Nimick, S. R. Parker, T. E. Cleasby og R. B. McCleskey, «Diel behaviour of iron and other heavy metals in a mountain stream with acidic to neutral pH: Fisher Creek, Montana, USA,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 69, 2005.
- [83] S. R. Parker, C. H. Gammons, F. L. Pedrozo og S. A. Wood, «Diel changes in metal concentrations in a geogenically acidic river: Rio Agrio, Argentina,» *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2008.
- [84] A. B. Sullivan og J. I. Drever, «Spatiotemporal variability in stream chemistry in a high-elevation catchment affected by mine drainage,» *Journal of Hydrology*, 2001.
- [85] P. C. Hagen, Innføring i sannsynlighetsregning og statistikk, Oslo: J. W. Cappelens forlag, 2007.
- [86] B. K. Alsberg, Chemometrics, Trondheim, 2014.
- [87] Bio-met, «Bio-met,» [Internett]. Available: bio-met.net. [Funnet 14 januar 2016].
- [88] T. Fjeldstad, *NVE*, Personlig korrespondanse, 2016, 10. februar.

- [89] Opphaug, Camilla, «Studier av speciering og korttidsvariasjoner for jern, kobber og sink i Raubekken med tilførsel av pyritt- og gruveavrenning,» NTNU, Trondheim, 2013.
- [90] «Historie - Løkken Verk,» 29 Oktober 2015. [Internett]. Available: <http://www.oi.no/historie/1%C3%B8kken-verk/>.
- [91] Ø. Mikkelsen, K. Strasunskiene, S. Skogvold, K. H. Schrøder, C. C. Johnsen, M. Rydningen, P. Jonsson og A. Jonsson, «Automatic Voltammetric System for Continuous Trace Metal Monitoring in Various Environmental Samples,» *Electroanalysis* 19, 2007.
- [92] E. R. Iversen, «Elvestrekninger påvirket av gruvaforurensning,» NIVA / SFT, Oslo, 2002.
- [93] B. H. Hansen, Ø. A. Garmo, P. A. Olsvik og R. A. Andersen, «Gil metal binding and stress gene transcription in brown trout (*Salmo Trutta*) exposed to metal environments: The effect of pre-exposure in natural populations,» *Environmental Science and Chemistry*, vol. 26, 2007.
- [94] «Wikipedia,» 16 januar 2016. [Internett]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Total_organic_carbon. [Funnet 28 mars 2016].
- [95] D. Chambers, R. Moran og L. Trasky, «Brisotl Bay's Wild Salmon Ecosystem and the Pebble Mine: Key considerations for a large-scale mine proposal,» Wild Salmon Center & Trout Unlimited, 2012.
- [96] J. A. Hargreaves og C. S. Tucker, «Measuring Dissolved Oxygen Concentrations in Aquaculture,» SRAC, 2002.

Liste over vedlegg

Vedlegg 1 – Oversikt over alle prøver tatt

Vedlegg 2 – Omregning av oksygenmetning

Vedlegg 3 – Resultat fra ICP-MS for relevante elementer

Vedlegg 4 – Resultat for alle målinger gjort i felt

Vedlegg 5 – Resultat fra måling av DOC og SUV_{254}

Vedlegg 1 – Oversikt over alle prøver tatt

Tabell VI: Oversikt over alle prøver tatt i perioden, med prøvenummer, sted, filtrert/ufiltrert og dato angitt.

30.11.12	1	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	2	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	3	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	4	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	5	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	6	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	7	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	8	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	9	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	10	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
04.01.13	11	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	12	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	13	Raubekken, ved Løkken	F
	14	Raubekken, ved Løkken	UF
	15	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	16	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	17	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	18	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
23.05.13	19	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	20	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	21	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	22	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	23	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	24	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	25	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	26	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
01.06.13	27	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	28	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	29	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	30	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	31	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	32	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	33	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F

	34	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	35	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	36	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
09.06.13	37	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	38	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	39	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	40	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	41	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	42	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	43	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	44	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	45	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	46	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
18.06.13	47	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	48	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	49	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	50	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	51	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	52	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	53	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	54	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	55	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	56	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
27.09.13	57	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	58	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	59	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	60	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	61	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	62	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	63	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	64	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	65	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	66	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF

26.10.13	67	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	68	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	69	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	70	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	71	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	72	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	73	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	74	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	75	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	76	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
23.11.13	77	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	78	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	79	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	80	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	81	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	82	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
14.05.14	85	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	86	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	87	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	88	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	89	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	90	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	91	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	92	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	93	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	94	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
21.05.14	95	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	96	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	97	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	98	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	99	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	100	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	101	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	102	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	103	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	104	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
2	105	Prøvepunkt 4, Vorma	F

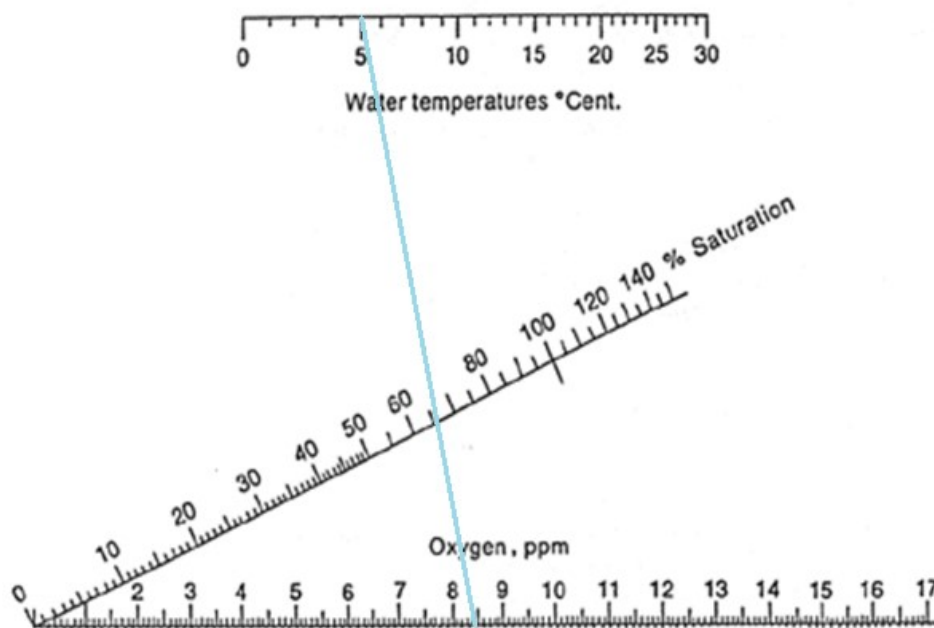
12.06.14	106	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	107	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	108	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	109	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	110	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	111	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	112	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	113	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	114	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
	115	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	116	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	117	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	118	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	119	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
120	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF	
13.07.14	121	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	122	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	123	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	124	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
	125	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	126	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	127	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	128	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	129	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	130	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	131	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	132	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	133	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	134	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
27.07.14	135	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	136	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	137	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	138	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	139	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	140	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	141	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	142	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF

	143	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	144	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
	145	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	146	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	147	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	148	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	149	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	150	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	151	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	152	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	153	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	154	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	155	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	156	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	157	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	158	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	159	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	160	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	161	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	162	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
22.08.14	163	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	164	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	165	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	166	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	167	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	168	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	169	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	170	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	171	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	172	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
14.09.14	173	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	174	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	175	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	176	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	177	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	178	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	179	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F

	180	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	181	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	182	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
28.09.14	183	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	184	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
	185	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	186	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	187	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	188	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	189	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	190	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	191	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	192	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
28.10.14	193	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	194	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	195	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	196	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	197	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	198	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	199	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	200	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	201	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	202	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF
09.11.14	203	Prøvepunkt 4, Vorma	F
	204	Prøvepunkt 4, Vorma	UF
	205	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	F
	206	Prøvepunkt 3, Mellomstrøms	UF
	207	Prøvepunkt 2, Raubekken	F
	208	Prøvepunkt 2, Raubekken	UF
	209	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	F
	210	Prøvepunkt 1, Oppstrøms	UF
	211	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	F
	212	Prøvepunkt 5, Nedstrøms	UF

Vedlegg 2 – Omregning av oksygenmetning

Figur viser figur som kan brukes for å anslå en omregning fra % oksygenmetning til konsentrasjon, eller motsatt, ved hjelp av temperatur. Ved oppgitt %-verdi og temperatur trekkes en rett linje fra den gjeldende verdien for temperatur til riktig oksygenmetning. Denne streken kan så trekkes videre for å kunne angi konsentrasjon. Markert i figuren er eksempel. Ved en temperatur på 5 °C vil en metning på 65 % tilsvare en konsentrasjon på 8,5 ppm eller mg/L. Denne metoden er noe usikker, men gir en indikasjon på hvilket område verdien ligger i.



Figur V1: Figur for omgjøring av % oksygenmetning til konsentrasjon i ppm, eller motsatt, ved hjelp av temperatur. Eksempel-linje vist i blått.

Tabell V2: Oversikt over beregnede verdier for konsentrasjon av oksygen i ellevann.

Dato	Prøvepunkt	Temp (°C)	O ₂ -metning (%)	Kons. O ₂ (mg/L)
23.05.13	Mellomstrøms	4,6	89,9	11,5
01.06.13	Mellomstrøms	13,5	89,8	9,5
09.06.13	Mellomstrøms	9,2	41,7	4,7
18.06.13	Mellomstrøms	12,2	38,3	4,3
27.09.13	Mellomstrøms	7,8	87,2	10,5

Dato	Prøvepunkt	Temp (°C)	O₂-metning (%)	Kons. O₂ (mg/L)
23.11.13	Mellomstrøms	0,2	70,2	10,3
22.08.14	Mellomstrøms	11,7	105,2	11,3
14.09.14	Mellomstrøms	12,6	123	13,3
23.05.13	Nedstrøms	5	86	10,7
01.06.13	Nedstrøms	14,3	88,4	9,1
09.06.13	Nedstrøms	9,4	36,6	4,3
18.06.13	Nedstrøms	11,9	40,3	4,5
27.09.13	Nedstrøms	7,9	89,9	10,2
22.08.14	Nedstrøms	11,9	102,2	10,9
14.09.14	Nedstrøms	12,8	94	9,6
23.05.13	Oppstrøms	4,7	100	12,7
01.06.13	Oppstrøms	13	89,3	9,6
09.06.13	Oppstrøms	8,6	39,2	4,8
18.06.13	Oppstrøms	12	38	4,4
27.09.13	Oppstrøms	7,8	89,4	10,6
23.11.13	Oppstrøms	0	75,1	11
22.08.14	Oppstrøms	11,7	99,9	11,2
14.09.14	Oppstrøms	12,3	111,6	12
01.06.13	Raubekken	9,9	80,8	9,2
09.06.13	Raubekken	7,6	38,5	4,9
18.06.13	Raubekken	11	32,9	3,3
27.09.13	Raubekken	7	82,1	10,2
22.08.14	Raubekken	11,7	103,5	11,3
14.09.14	Raubekken	12,4	104,6	11,3
23.05.13	Vorma	6,6	79,2	9,9
01.06.13	Vorma	13,8	94	9,8
09.06.13	Vorma	10,5	36,2	4,3
18.06.13	Vorma	14,2	46,5	4,9
27.09.13	Vorma	7,5	85	10,3
23.11.13	Vorma	2	82,6	11,4
22.08.14	Vorma	14,7	107,3	10,7
14.09.14	Vorma	12,9	104,8	11,1

Vedlegg 3 – Resultat fra ICP-MS for relevante elementer

Tabell V3: Oversikt over resultater fra ICP-MS for relevante elementer for alle prøver. Pr.p angir prøvepunkt, F/UF angir filtrert/ufiltrert prøve, rsd angir relativt standardavvik i prosent.

No.	Pr.p.	Filt.	Dato	Cd114(LR)		Pb208(LR)		Mg25(MR)		Al27(MR)		Ca44(MR)		Cr52(MR)		Fe56(MR)		Ni60(MR)		Cu63(MR)		Zn66(MR)		As75(HR)		S34(MR)		Sr88(MR)		Ba137(MR)	
				μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd	μg/L	rsd
1	4	F	30.11.12	0,016	14,2	0,006	13,0	1 125	0,8	29,1	3,9	9 117	2,9	0,14	5,0	45,1	1,1	0,57	3,3	9,95	3,5	9,74	3,5	0,080	18,2	1 515	3,7	34,29	3,0	3,83	2,1
2	4	UF	30.11.12	0,017	7,4	0,014	2,8	1 080	2,6	36,7	4,1	9 127	1,5	0,17	6,4	65,8	0,2	0,56	5,8	9,47	2,5	10,35	1,5	0,077	11,2	1 372	5,0	32,89	4,3	4,12	5,9
3	2	F	30.11.12	0,141	5,6	0,007	1,1	2 078	4,2	16,0	2,7	28 344	1,7	0,16	6,0	52,9	5,0	0,70	5,3	9,34	4,6	33,18	0,6	0,170	7,6	5 173	3,7	60,34	4,2	6,35	1,5
4	2	UF	30.11.12	0,144	4,3	0,012	1,0	2 026	1,5	22,8	0,7	27 477	2,2	0,19	4,6	68,0	4,1	0,72	2,5	9,29	2,4	31,73	2,0	0,172	3,9	4 978	2,0	59,10	2,5	6,35	3,3
5	1	F	30.11.12	0,011	19,5	0,006	7,8	901	4,1	15,6	5,2	11 054	1,8	0,10	5,3	27,2	3,8	0,56	11,0	1,28	3,1	3,03	2,9	0,084	2,5	1 296	2,8	32,39	1,8	7,17	3,9
6	1	UF	30.11.12	0,012	14,0	0,010	9,3	915	10,8	21,9	2,3	11 262	6,9	0,11	4,3	41,5	1,0	0,55	7,2	1,38	3,9	3,06	2,0	0,083	8,0	1 244	2,7	32,60	1,8	7,62	2,1
7	3	F	30.11.12	0,019	14,4	0,006	19,7	749	0,4	19,2	3,7	7 599	3,3	0,09	7,4	34,6	1,1	0,59	1,7	2,38	6,7	4,65	2,8	0,056	16,6	1 231	3,9	21,33	3,6	6,83	3,7
8	3	UF	30.11.12	0,019	7,7	0,029	3,5	758	6,1	36,1	3,4	7 822	11,3	0,15	5,8	70,6	3,9	0,67	6,4	3,20	4,6	4,91	2,7	0,058	11,0	1 280	2,3	22,16	2,2	6,95	5,0
9	5	F	30.11.12	0,019	10,0	0,005	17,8	789	5,1	19,9	2,2	8 698	3,0	0,10	11,1	36,4	5,5	0,63	3,7	2,84	1,7	5,42	4,7	0,065	7,9	1 349	7,6	25,11	3,7	6,67	3,1
10	5	UF	30.11.12	0,020	11,1	0,013	7,7	813	3,4	35,0	7,6	8 451	4,7	0,13	1,4	71,6	2,4	0,64	6,1	3,19	1,2	5,46	3,9	0,064	10,1	1 330	2,3	24,11	0,7	6,89	2,6
11	4	F	04.01.13	0,023	8,3	0,032	4,9	1 288	5,1	32,5	2,1	9 460	4,0	0,16	0,4	48,4	1,2	0,86	1,5	9,99	4,0	12,72	1,6	0,124	10,1	1 760	2,4	36,76	3,8	5,29	2,6
12	4	UF	04.01.13	0,027	4,5	0,061	3,3	1 315	2,4	83,4	3,1	8 937	4,4	0,30	5,6	117,4	4,9	1,00	2,3	10,79	0,7	13,26	1,6	0,121	3,6	1 551	2,5	35,24	3,1	5,61	7,1
13	2*	F	04.01.13	0,530	1,6	0,020	2,5	1 798	3,0	293,0	3,2	9 429	5,0	0,41	4,5	750,7	2,7	2,47	3,6	113,73	4,1	165,17	1,6	0,162	9,1	6 122	3,8	26,59	2,0	3,75	2,0
14	2*	UF	04.01.13	0,542	2,6	0,075	2,5	1 809	1,6	645,2	2,6	9 132	3,3	1,03	6,2	1 251,1	4,1	2,47	2,6	137,66	4,2	167,52	2,8	0,250	0,1	6 264	2,0	27,37	4,9	3,95	1,6
15	2	F	04.01.13	0,147	2,8	0,013	5,1	2 290	6,6	9,8	2,5	30 974	1,6	0,46	4,0	31,8	4,1	0,81	1,9	8,93	1,4	33,31	1,4	0,153	2,6	6 064	1,1	67,80	2,9	7,39	3,3
16	2	UF	04.01.13	0,161	1,3	0,062	4,5	2 585	2,4	132,1	3,2	31 272	4,5	1,10	5,1	219,0	2,9	1,15	2,6	10,63	1,8	35,06	1,8	0,193	4,6	6 335	1,0	67,67	4,3	7,92	2,9
17	5	F	04.01.13	0,021	6,7	0,011	2,3	1 172	8,9	14,6	3,6	13 071	3,0	0,08	7,7	23,0	3,5	0,84	0,3	4,12	2,0	5,90	2,1	0,084	10,3	2 229	4,1	35,92	2,2	9,31	5,7
18	5	UF	04.01.13	0,024	6,7	0,068	2,7	1 336	6,2	213,2	3,1	13 528	5,5	0,90	4,5	316,5	3,4	1,32	2,3	5,53	1,1	7,28	4,1	0,107	4,5	2 171	2,0	36,53	2,6	10,99	2,9
19	4	F	23.05.13	0,020	8,9	0,022	0,5	1 028	1,7	56,2	5,9	7 658	4,1	0,23	4,3	124,9	1,8	0,83	3,3	8,38	6,6	11,96	3,2	0,103	4,4	1 181	3,2	29,85	3,5	3,49	8,0
20	4	UF	23.05.13	0,030	2,1	0,144	4,6	1 262	4,0	355,1	4,2	7 968	3,5	1,44	4,6	531,4	1,7	1,81	3,1	9,67	3,4	13,42	1,0	0,164	9,4	1 218	1,7	29,91	5,5	5,77	5,1
21	3	F	23.05.13	0,011	6,9	0,071	3,2	412	0,8	99,0	4,8	3 259	5,1	0,33	4,3	174,9	2,3	1,48	3,1	4,40	2,3	2,48	6,5	0,182	7,2	596	2,1	9,13	2,0	4,13	5,4
22	3	UF	23.05.13	0,068	3,2	1,444	3,2	1 175	1,2	1 547,0	0,1	3 711	5,2	5,25	3,2	2 647,8	4,6	6,64	5,9	14,50	3,1	15,80	0,9	0,761	1,6	592	5,6	11,54	2,8	18,03	3,9
23	1	F	23.05.13	0,010	19,0	0,063	1,3	432	3,6	103,7	6,3	3 201	3,2	0,32	1,0	160,9	2,5	1,52	3,4	4,36	5,2	2,40	3,9	0,165	4,4	582	3,7	9,10	3,2	4,25	1,1
24	1	UF	23.05.13	0,060	8,5	1,118	1,2	1 090	4,1	1 313,3	5,4	3 741	1,7	4,36	0,0	2 172,2	2,0	5,90	5,5	13,83	3,2	12,56	3,1	0,544	1,6	588	1,1	11,20	8,7	16,63	4,7
25	5	F	23.05.13	0,013	6,3	0,066	7,5	438	2,5	99,1	4,9	3 621	2,1	0,31	2,6	163,8	1,6	1,33	2,5	4,52	2,5	3,41	4,7	0,194	6,5	658	2,8	10,36	1,8	3,81	2,1
26	5	UF	23.05.13	0,081	4,2	1,494	3,3	1 499	2,4	1 951,3	3,5	4 211	3,0	7,03	6,2	3 007,9	4,0	7,98	1,6	16,75	3,3	20,78	1,6	0,716	3,4	647	3,7	12,72	1,2	20,31	0,8
27	4	F	01.06.13	0,018	7,7	0,011	5,4	982	2,4	24,3	3,0	6 953	6,8	0,14	5,0	68,8	2,2	0,50	3,7	9,64	3,0	10,85	5,8	0,096	4,6	1 184	2,3	27,72	0,7	2,90	2,6
28	4	UF	01.06.13	0,026	7,2	0,036	4,8	1 025	3,1	78,2	5,4	7 557	3,8	0,31	4,0	156,5	1,3	0,64	6,1	10,14	4,1	12,36	4,2	0,106	9,9	1 305	2,6	28,06	2,8	3,44	2,8
29	3	F	01.06.13	0,015	14,4	0,021	4,1	630	6,5	28,6	7,8	6 546	6,1	0,13	2,1	39,3	2,6	0,65	5,7	3,14	4,9	5,51	2,3	0,115	9,3	1 003	4,7	19,68	1,8	4,81	1,8
30	3	UF	01.06.13	0,015	18,4	0,038	7,2	650	6,2	48,9	6,6	6 551	6,5	0,21	2,2	77,6	2,0	0,69	4,1	3,33	1,6	5,69	4,0	0,110	4,5	942	4,1	20,38	1,2	4,84	1,9
31	2	F	01.06.13	0,130	2,8	0,018	6,8	1 951	0,2	25,1	3,5	25 363	1,9	0,16	4,2	45,9	1,7	0,90	3,1	11,94	5,2	27,38	0,4	0,209	7,2	5 292	3,8	55,29	2,5	6,37	6,0
32	2	UF	01.06.13	0,139	3,5	0,097	5,6	2 029	0,3	233,9	9,9	27 112	1,4	1,06	6,5	334,9	4,2	1,60	5,4	13,19	9,5	31,60	3,0	0,250	5,5	5 229	3,1	53,01	0,6	7,79	4,0
33	1	F	01.06.13	0,004	20,9	0,047	3,0	626	5,1	28,8	1,7	6 440	4,4	0,15	2,9	43,3	3,4	0,65	8,6	2,52	1,8	2,33	3,1	0,094	8,3	934	1,8	19,86	1,0	5,04	5,0
34	1	UF	01.06.13	0,005	7,4	0,107	3,0	663	8,0	60,3	7,0	6 586	3,2	0,29	4,2	91,7	5,2	0,81	4,7	2,65	2,9	2,58	7,5	0,114	7,3	913	3,7	20,84	3,7	5,40	6,4
35	5	F	01.06.13	0,025	4,7	0,062	2,4	698	1,9	27,8	2,0	6 697	2,4	0,13	5,8	44,3	5,3	0,70	5,3	4,72	5,7	9,73	4,1	0,112	8,7	1 129	3,2	21,14	3,7	4,64	3,5
36	5	UF	01.06.13	0,029	3,0	0,099	3,3	694	2,0	71,0	2,9	6 841	2,4	0,28	1,3	108,8	3,3	0,80	8,6	5,15	2,1	10,30	5,6	0,118	9,7	1 140	4,1	21,57	2,9	4,74	1,5

Vedlegg 4 – Resultat for alle målinger gjort i felt

Tabell V4: Oversikt over alle målinger gjort for alle prøvepunkt i perioden.

Dato	Prøvepunkt	pH	Kond. (μ S)	Turb. (NTU)	Temp. ($^{\circ}$ C)	Redoks (mV)	O ₂ (%)
30.11.12	Mellomstrøms		57,7				
30.11.12	Nedstrøms		65				
30.11.12	Oppstrøms		78,2				
30.11.12	Raubekken		202				
30.11.12	Vormstad		79,5				
04.01.13	Nedstrøms	7,81	97,2	6,89	0,5	156	
04.01.13	Raubekken	9,90	212	4,90	0,8		
04.01.13	Vormstad	6,92	95,7	3,90	0,1		
23.05.13	Mellomstrøms		433		4,6	160	90
23.05.13	Nedstrøms		463		5	180	86
23.05.13	Oppstrøms		430		4,7	166	100
23.05.13	Raubekken						
23.05.13	Vormstad		71,3		6,6	153	79
01.06.13	Mellomstrøms		765	2,38	13,5	140	90
01.06.13	Nedstrøms		768	2,56	14,3	134	88
01.06.13	Oppstrøms		736	2,92	13	130	89
01.06.13	Raubekken		2620	9,83	9,9	130	81
01.06.13	Vormstad		1019	3,98	13,8	160	94
09.06.13	Mellomstrøms	7,92	729		9,2	144	42
09.06.13	Nedstrøms	7,30	734		9,4	141	37
09.06.13	Oppstrøms	7,30	672		8,6	139	39
09.06.13	Raubekken	7,20	1879		7,6	138	39
09.06.13	Vormstad	7,98	1110		10,5	150	36
18.06.13	Mellomstrøms		56,2	6,05	12,2	165	38
18.06.13	Nedstrøms		54,2	2,99	11,9	170	40
18.06.13	Oppstrøms		55	1,92	12	166	38
18.06.13	Raubekken		164,7	2,63	11	177	33
18.06.13	Vormstad		71,1	1,92	14,2	177	47
27.09.13	Mellomstrøms	7,90	73,3	0,45	7,8	102	87

Dato	Prøvepunkt	pH	Kond. (µS)	Turb. (NTU)	Temp. (°C)	Redoks (mV)	O ₂ (%)
27.09.13	Nedstrøms	8,02	74,8	0,87	7,9	111	90
27.09.13	Oppstrøms	8,10	72,2	0,53	7,8	110	89
27.09.13	Raubekken	7,85	187	1,45	7	114	82
27.09.13	Vormstad	7,89	92,6	0,66	7,5	115	85
26.10.13	Mellomstrøms			1,25	4,2	148	
26.10.13	Nedstrøms			0,10	4,3	145	
26.10.13	Oppstrøms			0,40	4,1	131	
26.10.13	Raubekken			0,67	4,7	150	
26.10.13	Vormstad			0,71	4,2	192	
23.11.13	Mellomstrøms	7,50	85,1	0,60	0,2		70
23.11.13	Oppstrøms	7,84	78,5	1,56	0		75
23.11.13	Vormstad	7,52	77,5	2,30	2		83
14.05.14	Mellomstrøms	7,69	54	1,75	5,4		
14.05.14	Nedstrøms	7,60	50,8	2,23	5,2		
14.05.14	Oppstrøms	7,76	50,4	1,60	5,5		
14.05.14	Raubekken	8,02	186,8	0,87	6,7		
14.05.14	Vormstad	7,83	75,7	1,50	7		
21.05.14	Mellomstrøms	6,86	36,1	2,62	10,5		
21.05.14	Nedstrøms	6,84	36	2,83	9,8		
21.05.14	Oppstrøms	7,03	37,3	1,69	10,6		
21.05.14	Raubekken	7,40	196,9	0,76	12,5		
21.05.14	Vormstad	7,08	74,7	1,17	12,5		
25.05.14	Mellomstrøms	7,35	37,6	2,03	9,2		
25.05.14	Nedstrøms	7,27	37,5	2,15	9,5		
25.05.14	Oppstrøms	7,41	38,4	1,92	9,1		
25.05.14	Raubekken	7,85	177,4	1,63	8,6		
25.05.14	Vormstad	7,38	78,1	1,78	10,2		
13.07.14	Mellomstrøms	8,44	74,4	1,41	18,5		
13.07.14	Nedstrøms	8,75	74	1,58	19		
13.07.14	Oppstrøms	8,59	66,6	3,19	17,4		
13.07.14	Raubekken	8,00	232	5,25	14		
13.07.14	Vormstad	7,81	89,5	4,77	18,6		
27.07.14	Mellomstrøms	8,39	75	1,30	18,9		

Dato	Prøvepunkt	pH	Kond. (µS)	Turb. (NTU)	Temp. (°C)	Redoks (mV)	O₂ (%)
27.07.14	Nedstrøms	8,47	72,9	1,42	19,8		
27.07.14	Oppstrøms	8,40	68,1	1,58	18,2		
27.07.14	Raubekken	8,08	209	3,94	16,8		
27.07.14	Vormstad	8,01	87,6	1,46	19,2		
22.08.14	Mellomstrøms	7,30	50,2	2,82	11,7		105
22.08.14	Nedstrøms	7,27	51,4	2,77	11,9		102
22.08.14	Oppstrøms	7,43	49,4	2,18	11,7		100
22.08.14	Raubekken	7,57	144,3	1,62	11,7		104
22.08.14	Vormstad	7,43	79,9	2,11	14,7		107
14.09.14	Mellomstrøms	7,49	88,4	1,27	12,6		123
14.09.14	Nedstrøms	7,84	92,7	1,81	12,8		94
14.09.14	Oppstrøms	7,62	76,3	1,31	12,3		112
14.09.14	Raubekken	7,41	327	5,81	12,4		105
14.09.14	Vormstad	7,30	111,7	1,42	12,9		105
28.09.14	Mellomstrøms	7,12	52,7	5,28	8,9		
28.09.14	Nedstrøms	7,06	54,8	7,74	8,9		
28.09.14	Oppstrøms	7,17	53,1	4,03	8,5		
28.09.14	Raubekken	7,43	115,1	2,74	8,6		
28.09.14	Vormstad	7,44	95,5	5,01	9,3		
28.10.14	Mellomstrøms	7,58	79,7	1,31	4,7		
28.10.14	Nedstrøms	7,61	74	1,17	4,6		
28.10.14	Oppstrøms	7,76	75,1	1,11	4,8		
28.10.14	Raubekken	7,58	167,2	0,97	5,7		
28.10.14	Vormstad	7,40	109,2	2,62	5,7		
09.11.14	Mellomstrøms	7,53	88,7	0,97	1,9		
09.11.14	Nedstrøms	8,04	84,4	1,20	1,8		
09.11.14	Oppstrøms	7,81	93,7	0,83	1,5		
09.11.14	Raubekken	7,02	193,2	0,89	1,7		
09.11.14	Vormstad	7,51	81,6	2,03	3		

Vedlegg 5 – Resultat fra måling av DOC og SUV₂₅₄

Prøve	dato	Prøvested	DOC (mg/L)	RSD (%)	UV254 (abs)	SUV (L/mg*cm)	SUV (L/mg*M)
1	30.11.12	Oppstrøms	6,65		0,187	0,0281	2,81
2	30.11.12	Øyumbrua	11,29		0,128	0,0113	1,13
3	30.11.12	Nedstrøms					
4	04.01.13	Vormstad	4,49	8,00	0,134	0,0298	2,98
5	04.01.13	Raubekken (v/Løkken)	6,91	2,80	0,187	0,0271	2,71
6	04.01.13	Raubekken	4,37	0,02	0,072	0,0165	1,65
7	04.01.13	Nedstrøms	3,73	3,10	0,079	0,0212	2,12
8	23.05.13	Vormstad	5,45	2,95	0,021	0,0038	0,38
9	23.05.13	Øyumbrua	6,55	4,84	0,275	0,0420	4,20
10	23.05.13	Oppstrøms	6,85	0,87	0,288	0,0420	4,20
11	23.05.13	Nedstrøms	7,15	1,89	0,271	0,0379	3,79
12	01.06.13	Vormstad	4,42	0,21	0,148	0,0335	3,35
13	01.06.13	Øyumbrua	3,43	7,44	0,120	0,0350	3,50
14	01.06.13	Raubekken	4,02	2,31	0,114	0,0284	2,84
15	01.06.13	Oppstrøms	3,45	0,59	0,125	0,0362	3,62
16	01.06.13	Nedstrøms	3,44	3,61	0,108	0,0314	3,14
17	09.06.13	Vormstad	6,05	2,23	0,202	0,0334	3,34
18	09.06.13	Øyumbrua	6,05	0,06	0,224	0,0370	3,70
19	09.06.13	Raubekken	6,78	4,88	0,226	0,0333	3,33
20	09.06.13	Oppstrøms	7,26	2,64	0,276	0,0380	3,80
21	09.06.13	Nedstrøms	5,74	7,52	0,207	0,0361	3,61
22	18.06.13	Vormstad	4,67	5,34	0,144	0,0308	3,08
23	18.06.13	Øyumbrua	5,33	0,20	0,184	0,0345	3,45
24	18.06.13	Raubekken	5,06	2,13	0,154	0,0304	3,04
25	18.06.13	Oppstrøms	5,13	6,94	0,177	0,0345	3,45
26	18.06.13	Nedstrøms	5,22	4,83	0,178	0,0341	3,41
27	27.09.13	Vormstad	5,73	6,44	0,150	0,0261	2,61
28	27.09.13	Øyumbrua	7,51	11,42	0,103	0,0137	1,37
29	27.09.13	Raubekken	8,25	3,25	0,143	0,0174	1,74
30	27.09.13	Oppstrøms	6,5	4,43	0,099	0,0152	1,52
31	27.09.13	Nedstrøms	4,05	1,58	0,106	0,0261	2,61

Prøve	dato	Prøvested	DOC (mg/L)	RSD (%)	UV254 (abs)	SUV (L/mg*cm)	SUV (L/mg*M)
32	23.11.13	Vormstad	6,66	5,41	0,138	0,0207	2,07
33	23.11.13	Øyumbrua	6,44	1,80	0,100	0,0156	1,56
34	23.11.13	Oppstrøms	6,11	5,68	0,101	0,0165	1,65
35	23.11.13	Nedstrøms					
36	14.05.14	Vormstad	5,28	4,19	0,129	0,0244	2,44
37	14.05.14	Øyumbrua	4,32	1,17	0,152	0,0351	3,51
38	14.05.14	Raubekken	3,27	0,70	0,089	0,0271	2,71
39	14.05.14	Oppstrøms	5,2	0,45	0,155	0,0299	2,99
40	14.05.14	Nedstrøms	6,53	0,95	0,144	0,0221	2,21
41	21.05.14	Vormstad	6,02	2,57	0,130	0,0215	2,15
42	21.05.14	Øyumbrua	3,32	1,17	0,117	0,0351	3,51
43	21.05.14	Raubekken	3,73	10,39	0,077	0,0206	2,06
44	21.05.14	Oppstrøms	4,57	0,39	0,116	0,0253	2,53
45	21.05.14	Nedstrøms	3,39	0,06	0,118	0,0348	3,48
46	25.05.14	Vormstad	5,13	11,53	0,136	0,0265	2,65
47	25.05.14	Øyumbrua	3,86	11,22	0,110	0,0286	2,86
48	25.05.14	Raubekken	4,12	1,73	0,123	0,0297	2,97
49	25.05.14	Oppstrøms	3,57	4,73	0,118	0,0331	3,31
50	25.05.14	Nedstrøms	3,2	3,10	0,110	0,0343	3,43
51	12.06.14	Vormstad	7,88	4,81	0,250	0,0317	3,17
52	12.06.14	Øyumbrua	6,3	0,47	0,212	0,0336	3,36
53	12.06.14	Oppstrøms	5,17	1,01	0,172	0,0333	3,33
54	12.06.14	Raubekken	7,54	4,03	0,183	0,0242	2,42
55	12.06.14	Nedstrøms	6,65	0,87	0,179	0,0269	2,69
56	13.07.14	Vormstad	4,17	0,73	0,109	0,0260	2,60
57	13.07.14	Øyumbrua	3,23	1,39	0,087	0,0269	2,69
58	13.07.14	Raubekken	2,24	10,02	0,046	0,0204	2,04
59	13.07.14	Oppstrøms	2,23	4,87	0,079	0,0356	3,56
60	13.07.14	Nedstrøms	3,07	2,91	0,089	0,0288	2,88
61	27.07.14	Vormstad	5,24	5,63	0,107	0,0204	2,04
62	27.07.14	Øyumbrua	2,26	6,64	0,081	0,0358	3,58
63	27.07.14	Raubekken	2,93	8,97	0,049	0,0167	1,67
64	27.07.14	Oppstrøms	4,14	6,15	0,078	0,0188	1,88

Prøve	dato	Prøvested	DOC (mg/L)	RSD (%)	UV254 (abs)	SUV (L/mg*cm)	SUV (L/mg*M)
65	27.07.14	Nedstrøms	3,61	2,29	0,075	0,0208	2,08
66	27.07.14	Øyumbrua	4,01	0,65	0,079	0,0198	1,98
67	27.07.14	Øyumbrua	4,37	0,23	0,075	0,0172	1,72
68	27.07.14	Øyumbrua	2,98	9,30	0,073	0,0244	2,44
69	22.08.14	Vormstad	5,67	5,72	0,176	0,0311	3,11
70	22.08.14	Øyumbrua	6,71	0,71	0,249	0,0372	3,72
71	22.08.14	Raubekken	9,62	1,94	0,369	0,0384	3,84
72	22.08.14	Oppstrøms	6,65	2,75	0,258	0,0388	3,88
73	22.08.14	Nedstrøms	6,69	4,01			
74	14.09.14	Vormstad	3,77	4,66	0,103	0,0272	2,72
75	14.09.14	Øyumbrua	3,38	6,93	0,074	0,0218	2,18
76	14.09.14	Raubekken	1,69	0,94	0,043	0,0252	2,52
77	14.09.14	Oppstrøms	2,83	1,60	0,080	0,0283	2,83
78	14.09.14	Nedstrøms	2,59	1,76	0,076	0,0292	2,92
79	28.09.14	Nedstrøms	9,65	0,14	0,338	0,0350	3,50
80	28.09.14	Vormstad	14,22	2,79	0,570	0,0400	4,00
81	28.09.14	Øyumbrua	9,06	1,09	0,370	0,0409	4,09
82	28.09.14	Raubekken	14,24	2,12	0,554	0,0389	3,89
83	28.09.14	Oppstrøms	9,68	1,29	0,391	0,0404	4,04
84	28.10.14	Vormstad	6,13	1,14	0,212	0,0346	3,46
85	28.10.14	Øyumbrua	5	1,35	0,167	0,0333	3,33
86	28.10.14	Oppstrøms	5,55	3,43	0,195	0,0351	3,51
87	28.10.14	Raubekken	5,75	1,13	0,228	0,0396	3,96
88	28.10.14	Nedstrøms	5,06	1,56	0,161	0,0318	3,18
89	09.11.14	Vormstad	3,81	5,02	0,121	0,0317	3,17
90	09.11.14	Øyumbrua	2,59	4,84	0,076	0,0295	2,95
91	09.11.14	Raubekken	3,3	5,80	0,098	0,0297	2,97
92	09.11.14	Oppstrøms	2,59	8,28	0,080	0,0307	3,07
93	09.11.14	Nedstrøms	2,92	7,58	0,088	0,0300	3,00