Aluminium i estuarine blandsoner -prosesser, gjellereaktivitet og tiltak

Hans-Christian Teien[1], Brit Salbu[1] og Frode Kroglund[2]
i samarbeid med
Bjørn Olav Rosseland[1,2] og Åse Åtland[1]

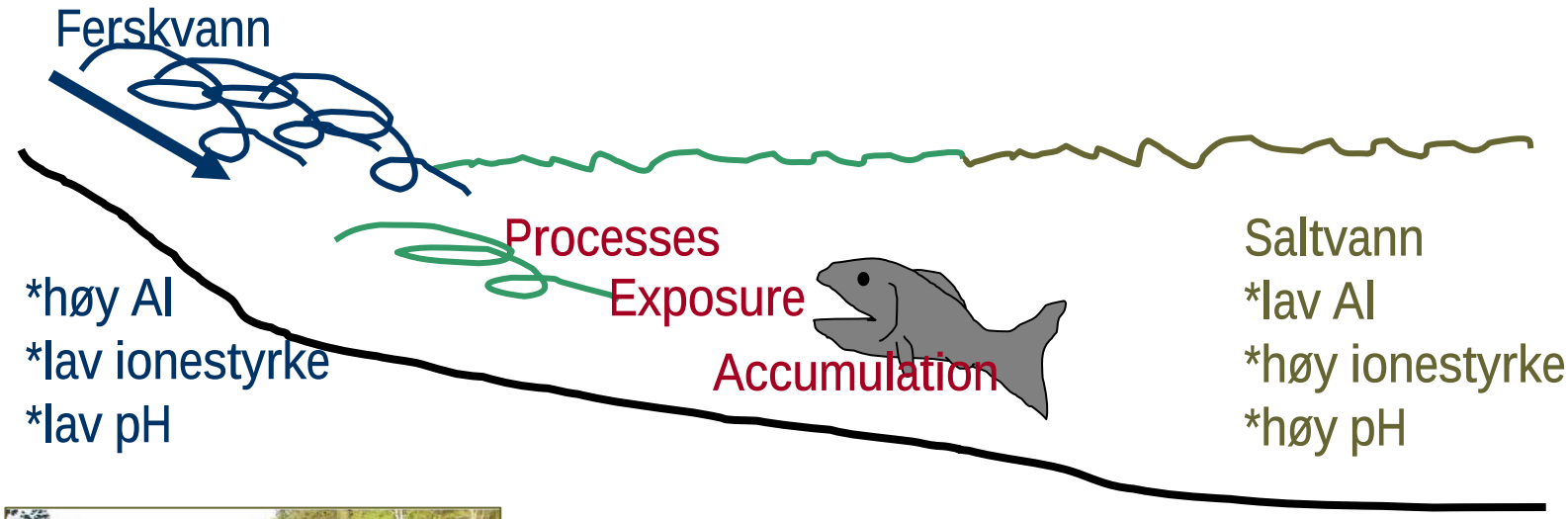
[1]UMB
[2]NIVA

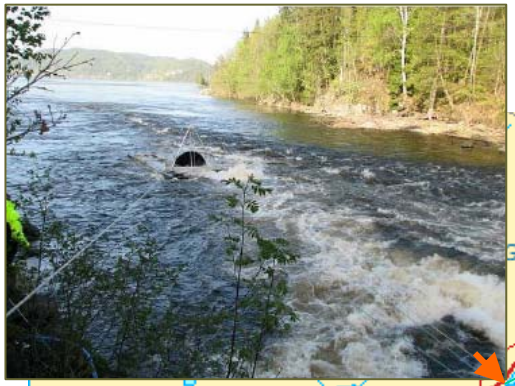
ALUMINIUM OG GJELLEREAKTIVITET I ESTUARINE BLANDSONER

- **Prosesser i estuarine blandsoner**
- **Al tilstandsformer og avsetning på fiskegjeller**
  - **Hvilke former av Al i ferskvann bidrar til gjellereaktivitet i brakkvann**
  - **Hva påvirker konsentrasjonene av gjellereaktivt Al i estuarier**
- **Silikat som tiltak**

- **Eksempler fra forskjellige forsøk**

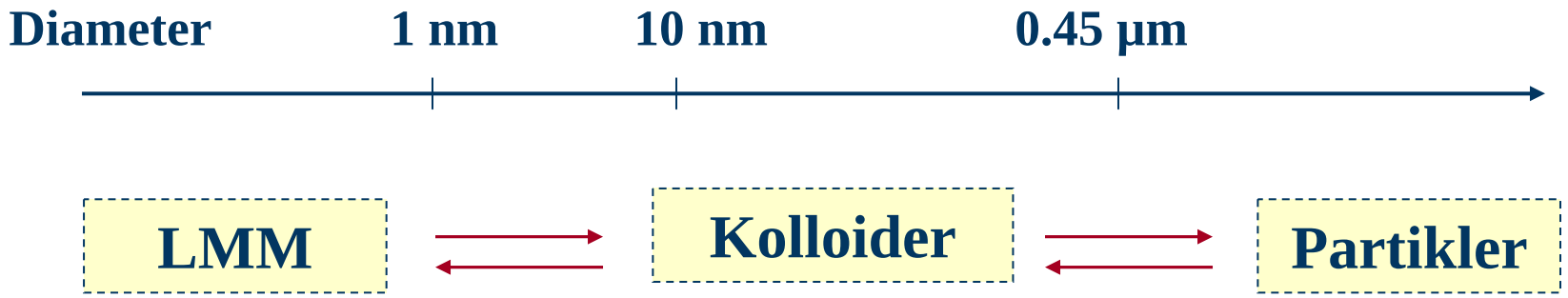
ESTUARINE BLANDSONER





Eksempel Sandnesfjorden

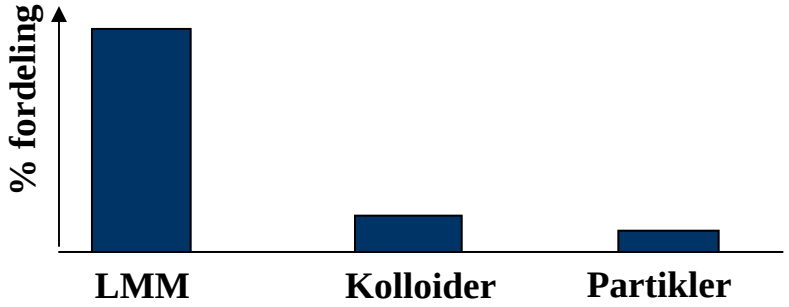
TILSTANDFORMER AV ALUMINIUM I FERSKVANN



Uorganisk/organisk Al-ioner Komplekser Molekyler	Al hydroksider Al binding til humus Leire	Uorganiske Al-partikler Leir partikler Organiske partikler Mikroorganismer
Mobile og gjellereaktive former		***Lite gjellereaktive former***

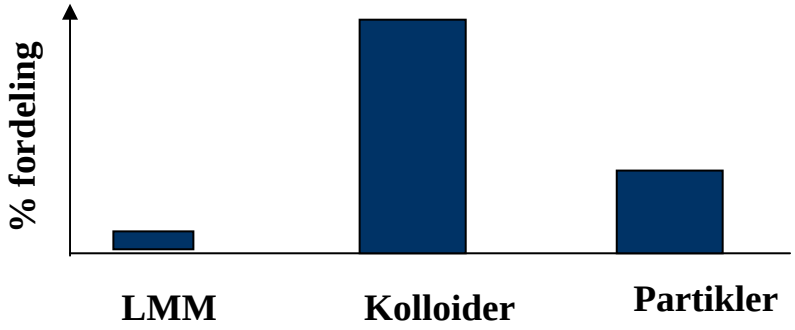
TILSTANDSFORMER AV Al ER AVHENGIG AV VANNKVALITETEN

Surt Al rikt vann



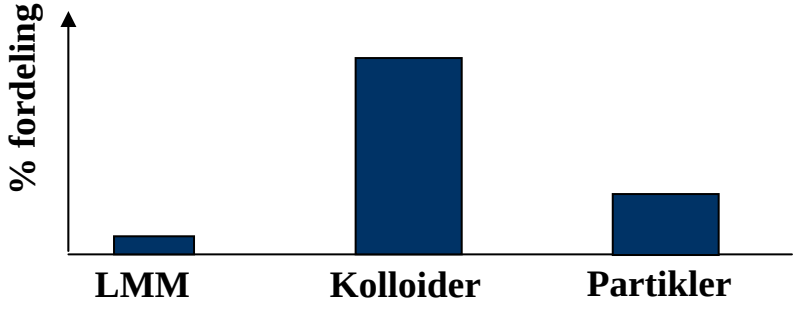
- **Høy kons. av Al-kationer**
- **-gjellereaktive Al former**

Surt Al rikt humøst vann



- **Høy sorpsjon/ kompleksering av Al ioner til organisk materiale**
- **- lav gjelle reaktivitet**

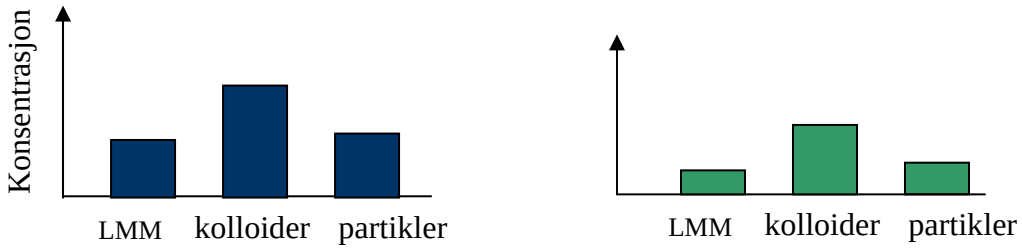
Kalket Al rikt humøst vann



- **Amorft HMM Al og sorpsjon/komplekser av Al ioner/polymerer til organisk materiale**
- **-lav gjelle reaktivitet**

BLANDING AV FERSKVANN OG SJØVANN – FORTYNNING AV Al

- Høy metallkonsentrasjoner i ferskvann avtar (fortynnes) med innblanding av sjøvann med lave konsentrasjoner

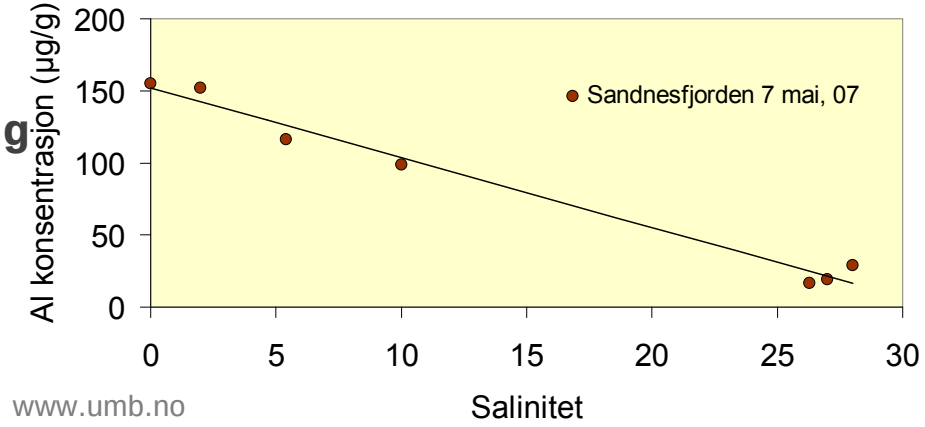


ferskvann estuariet

– **Ved kun fortynning – fordelingen av tilstandsformer skal opprettholdes**

– **Endret fordeling => transfomasjonsprosesser**

- **Al konsentrasjon i Sandnesfjorden fortynnes med økende innblanding av sjøvann, men det er en endret fordeling av Al tilstandformene.**



PROSESSER I ESTUARINE BLANDSONER ENDRER FORDELINGEN AV Al TILSTANDSFORMENE OG EKSPONERINGEN

Endringer i kjemi:

- pH øker
- Ionestyrken øker
- Endring i temperatur

Prosesser:

- Hydrolyse/ polymerisering
- Aggregering/ ionebytting
- Fortynning

Al tilstandsformer i elvevann

↓

Endret fordeling

↓

Endret mobilitet

↓

Endret gjellereaktivitet

Økt mobilitet

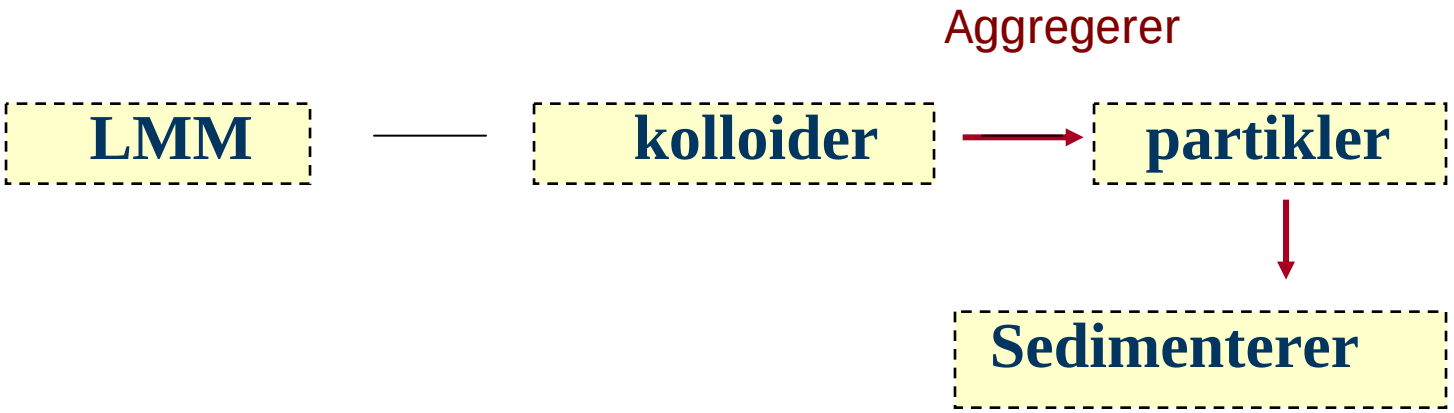
LMM — **Kolloider** — **Partikler**

Partikkel vekst

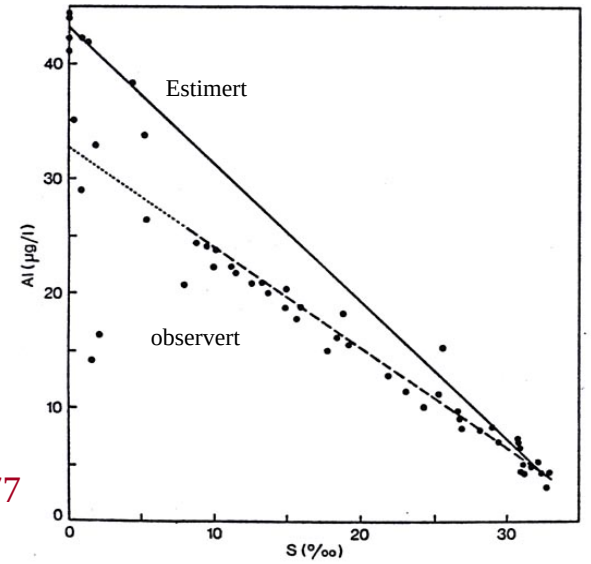
Gjelle reaktive

Lav gjelle reaktivitet

HØY IONESTYRKE – SEDIMENTASJON



- Økt ionestyrke - aggregering av kolloider og sedimentasjon i estuariet med store avsetninger utenfor elveutløpet
  - **=> Redusert konsentrasjon i vannet**
- Ikke observert i Sandnesfjorden



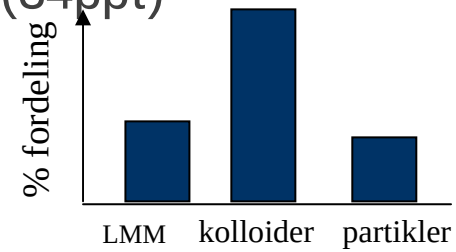
Hydes and Liss, 1977

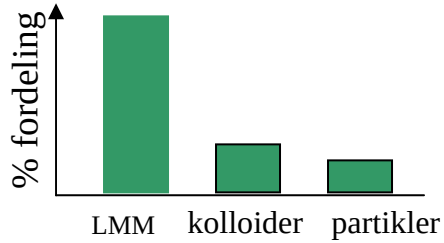
ØKNING I IONESTYRKE – MOBILISERING OG ØKT GJELLEREAKTIVITET



mobilisering (ionebytting)

- Høy Na, Ca og Mg i sjøvann erstatter spormetaller inkludert Al som er reversibelt bundet til kolloid- og partikkel overflater, særlig kolloidalt organisk materiale
- Na konsentrasjon: Storelva 2 mg/L, 10000 ganger mer i sjøvann (34ppt)





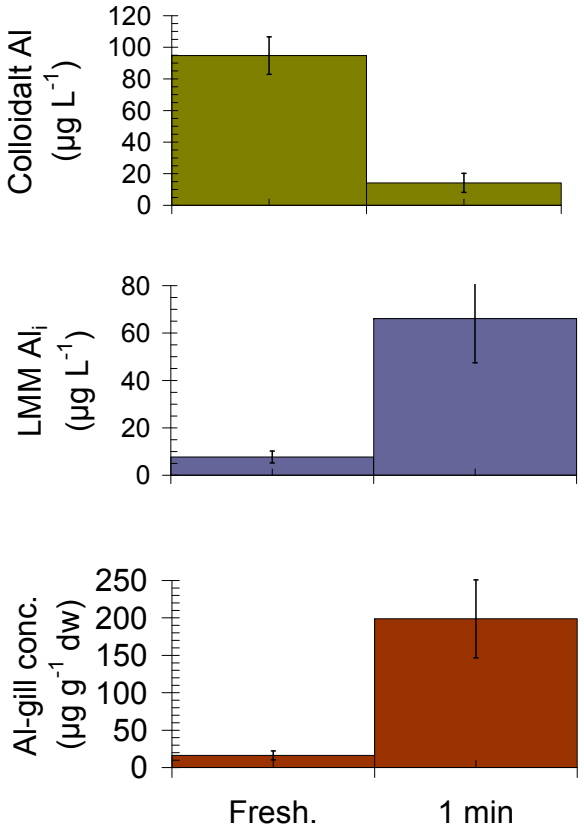
•Humøst Al rikt ferskvann → estuariet

•Kalket humøst Al rikt elvevann

=>Mobilisering og økt gjellereaktivitet

MOBILISERING – RESULTATER FRA FORSØK LONA, SUNNFJORD

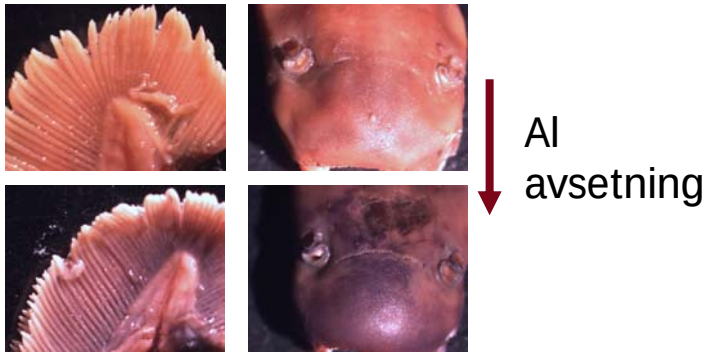
- Etter blanding av ferskvann med sjøvann (6 promille)



- Kolloidalt Al avtar
- LMM Al_i øker (ionebytting)
- Al avsetning på gjeller øker

⇒ Mobilisert LMM Al_i fra kolloidalt materiale avsettes på gjeller

⇒ Avsettes også på nesevev



Teien et al., 2006

ØKNING I pH -HYDROLYSE OG POLYMERISERING

ioner → kolloider — partikler

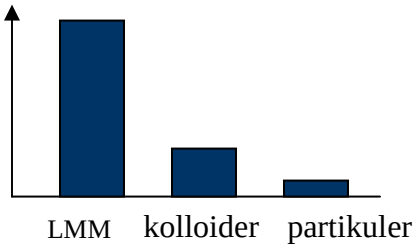
hydrolyse og polymerisering

- I det pH øker vil reaktivt LMM Al_i hydrolysere og polymerisere og danne transiente overflatereaktive polymere HMM Al_i-tilstandsformer. Disse har en viss levetid inntil likevekt inntrer, da er inerte uladde HMM Al_o former dannet
- Levetid avhengig av temperatur og pH

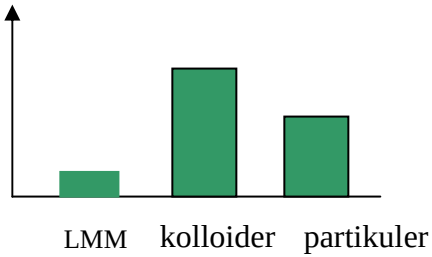
- Endret fordeling f(t):

Gjellereakativt — ikke gjellereaktivt

$LMM\ Al_i$ → $HMM\ Al_i$ → $HMM\ Al_o$

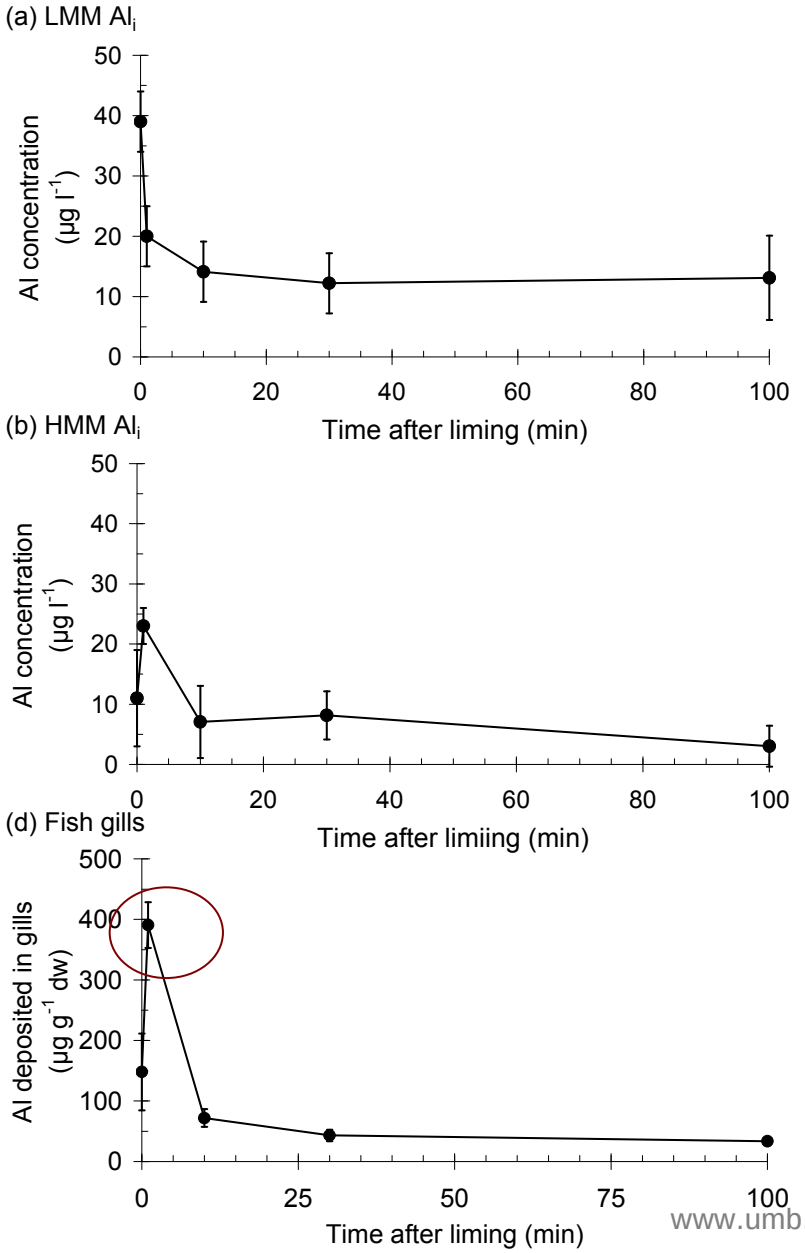


Surt Al rikt ferskvann



estuariet

AL POLYMERISERING OG AKKUMULERING PÅ GELLER



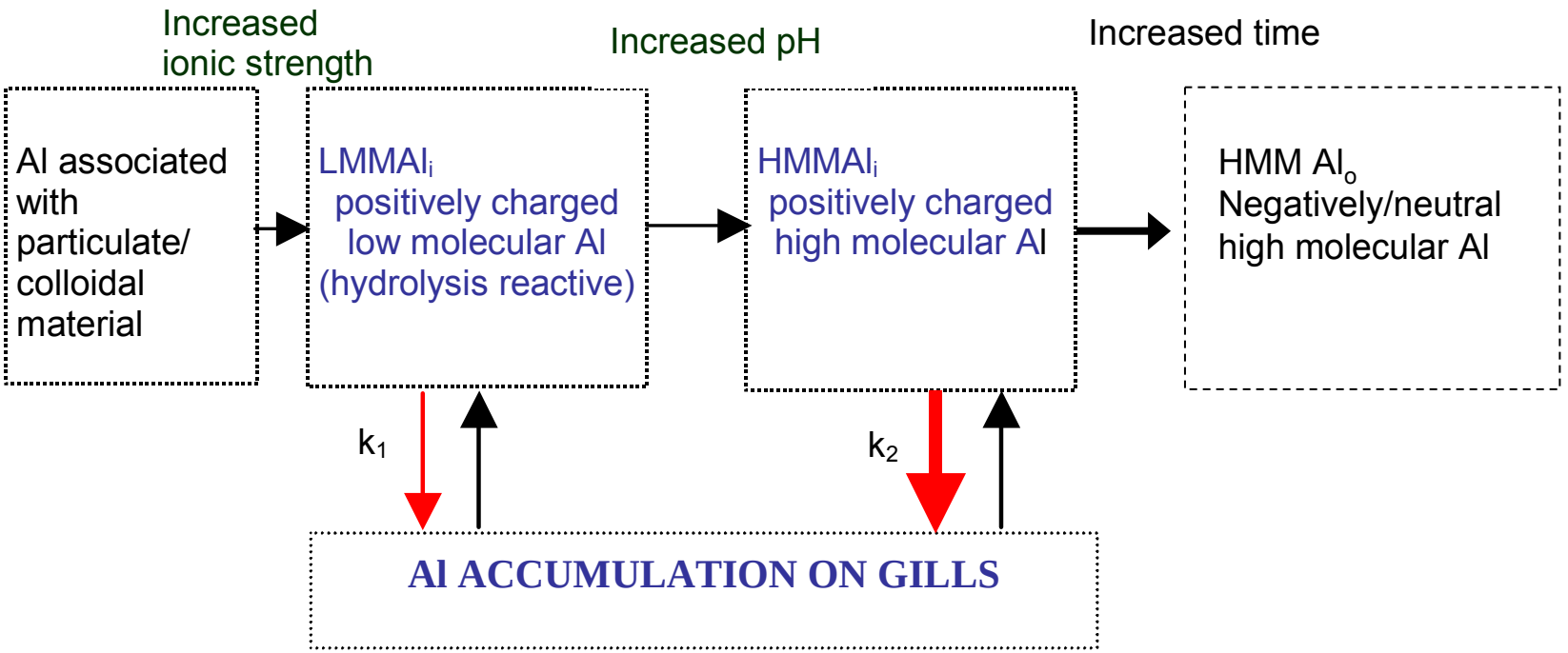
- Resultater fra kalking av ferskvann, renneforsøk Suldal 1997
  - Økt pH
  - ⇒ Konsentrasjonen av LMM Ali avtar
  - ⇒ Konsentrasjonen av HMM Ali øker før den avtar
  - ⇒ Konsentrasjonen av Al på gjeller øker før den avtar med økende avstand nedstrøms

Teien et al., 2006

FORMER AV Al I FERSKVANN SOM BIDRAR TIL GJELLEREAKTIVE FORMER I BRAKKVANN

- LMM Ali fra surt Al rikt ferskvann
- Al ioner/polymere reversibelt bundet til kolloidalt materiale, (f.eks. organisk materiale fra surt/kalket Al rikt humøst ferskvann) mobiliseres pga. ionebytting med Na, Ca og Mg i sjøvann.

=>Transportert/mobilisert LMM Ali hydrolyserer/polymeriserer og danner gjellereaktive HMM Al_i former som avsettes raskt på gjellene.

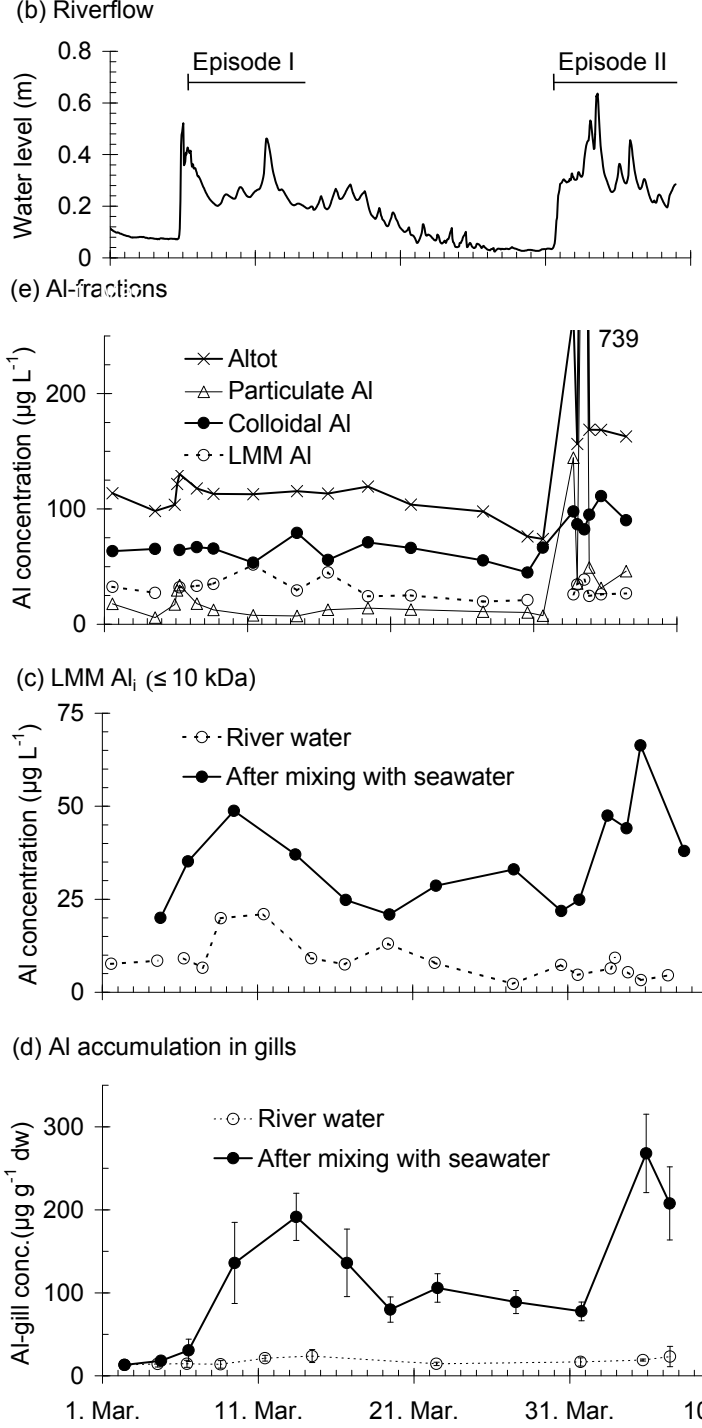


FAKTORER SOM PÅVIRKER MOBILISERING OG KONSENTRASJONEN AV GJELLEREAKTIVT Al I BRAKKVANN

- Ferskvann:

  -Al tilstandsformer og konsentrasjon
  -pH
  -partikkeltransport (flomepisoder/erosjon)
  -sjøsaltepisoder i moderat og forsurede områder

- Estuariet
  -fortynning
  -salinitet/ionestyrke (strømforhold: innblandingsforhold/oppholdstid)
  -pH
  -komplekser (eks. silikat)



FLOMEPISODER ER KRITISKE - EKSEMPEL FRA LONA:

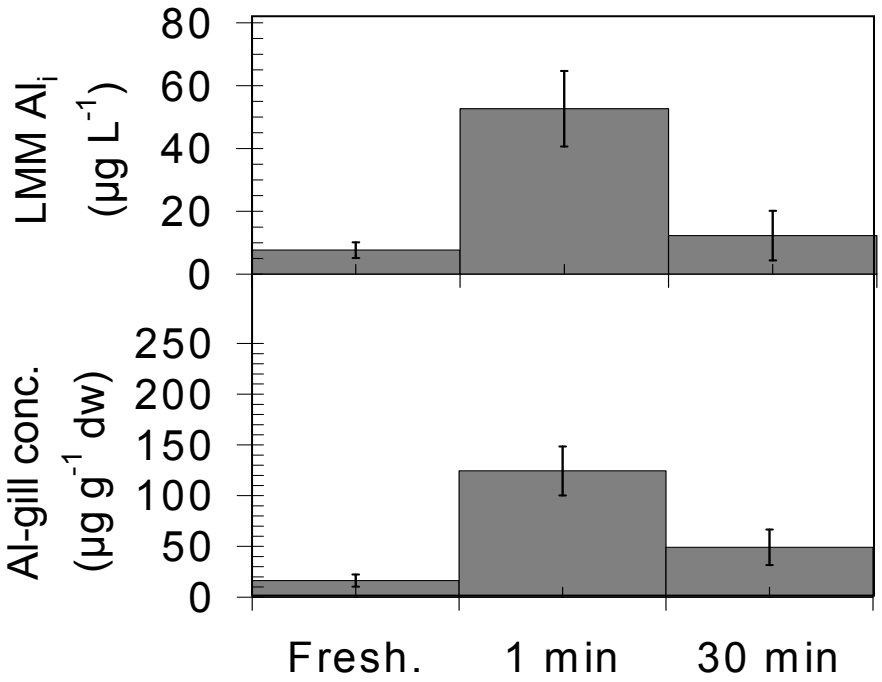
- Økt konsentrasjon av organisk materiale og Al i elva
- Økt Al mobilisering ved innblanding av sjøvann (pH øker fra 5.6 til 7.1, Na øker fra 13 til 1790 mg $L^{-1)}$
- Økt avsetning av Al på gjeller

=> Flomepisoder er kritiske
- økt konsentrasjonen av reversibelt bundet Al i ferskvann og økt konsentrasjon av gjellereaktivt Al ved innblanding av sjøvann.

Teien et al., 2006

OPPHOLDSTID I BRAKKVANNET-

- Økt oppholdstid ved en gitt salinitet reduserer konsentrasjon av Ali i brakkvannet og redusert avsetning av Al på gjeller
- Prosessene er trege og avsetningen på gjeller er betydelig lang tid etter innblanding av sjøvann (Lona 30 min, Matre 90 min).

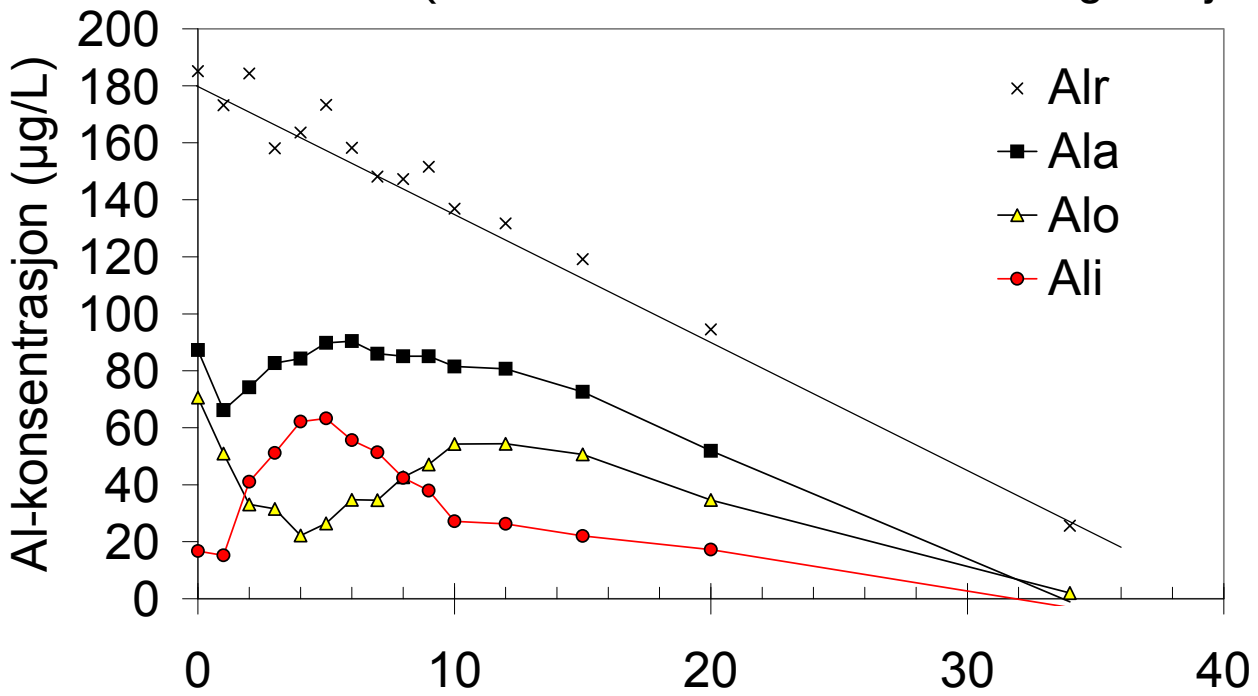


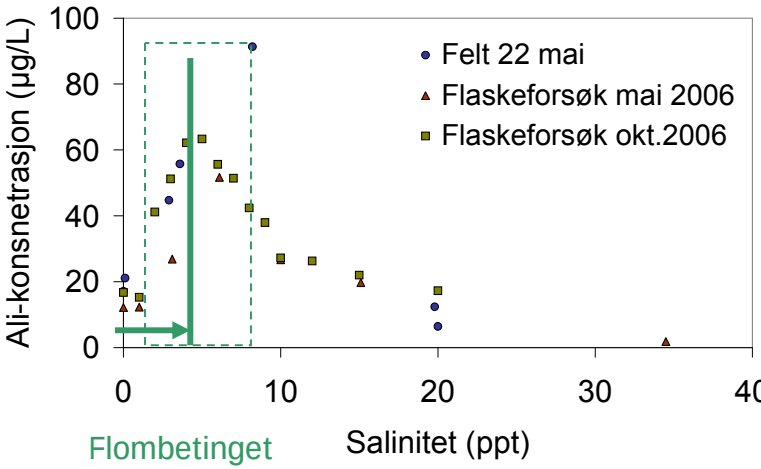
- Eksempel, innblanding av sjøvann i ferskvann til 6 ppt i Lona.

Teien et al., 2006

SALINITET - Al_i KONSENTRASJON

Batchforsøk Storelva 2006 (30min etter direkte innblanding av sjøvann)

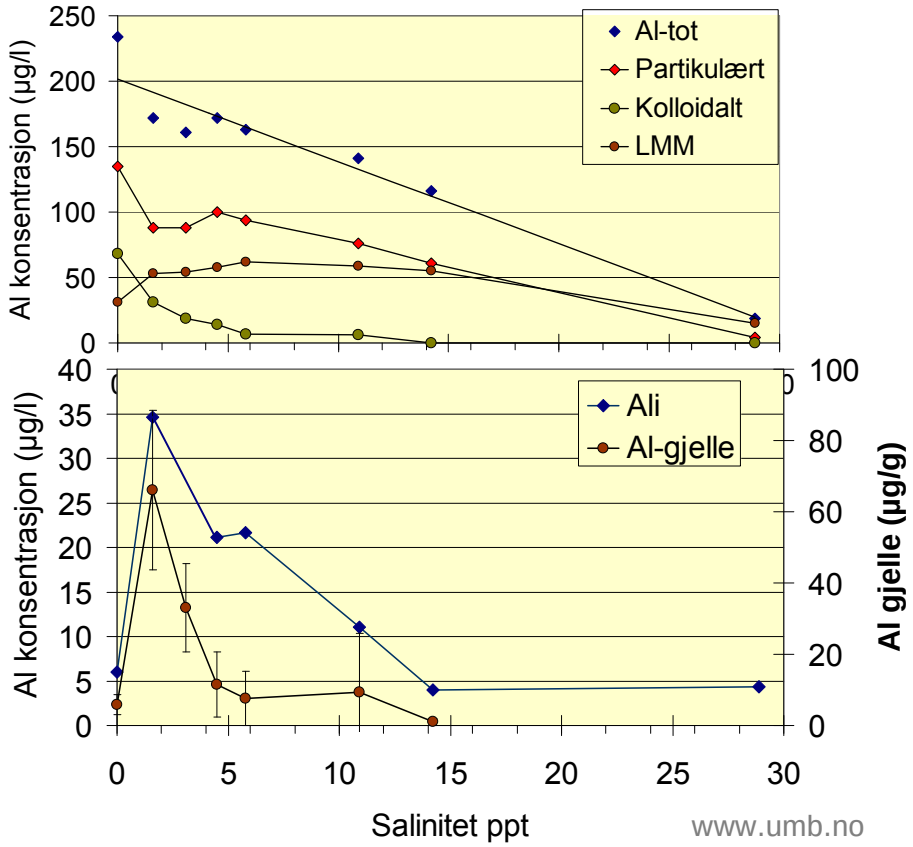




- Konsentrasjon av Ali i Storelva :
  -fortynning
  -konsentrasjonen av remobiliserbart Al og salinitet (konsentrasjon av salter)

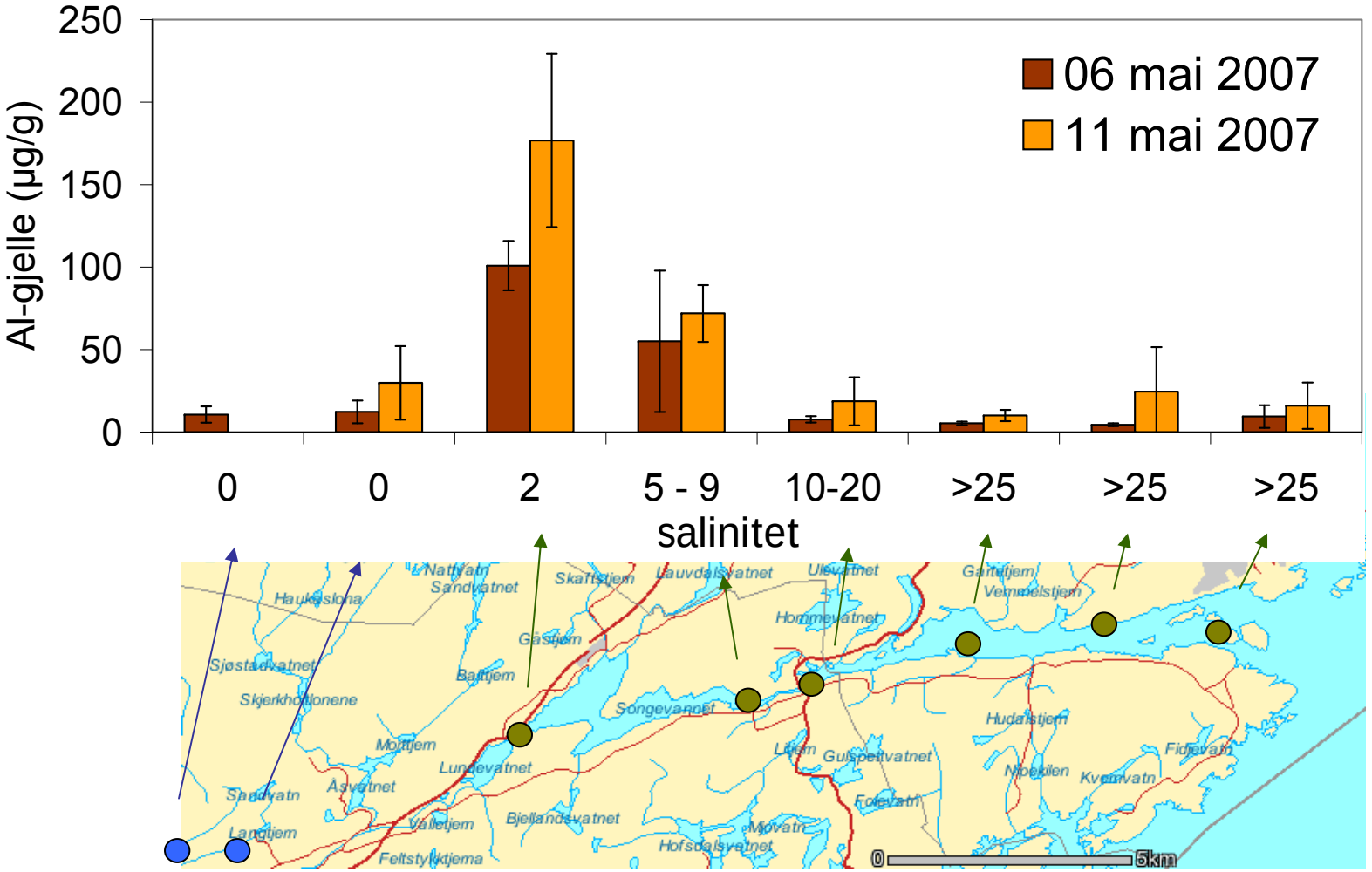
Stamp forsøk Storelva 2007





- Økende innblanding av sjøvann
  - Fraksjonering av vann
  - Eksponering fisk
- Økt innblanding av sjøvann
  - Fortynning av Al og Al partikler
  - Reduksjon av kolloidalt Al
  - Mobilisering av LMM Al
  - Økt konsentrasjon av Ali -Ali avtar med tid og økt innblanding av sjøvann
  - Økt Al avsetning på gjellene – gjelle Al avtar med tid og økt innblanding av sjøvann
- Betydelig avsetning på gjeller lang tid (90 min) etter blanding med sjø til høy salinitet

ØKT KONSENTRASJON AV GJELLEREAKTIVT Al I SANDNESFJORDEN VED 2-10 PPT SALINITET I FORHOLD TIL STORELVA (kan ha varierende oppholdstid)



SILIKATLUT

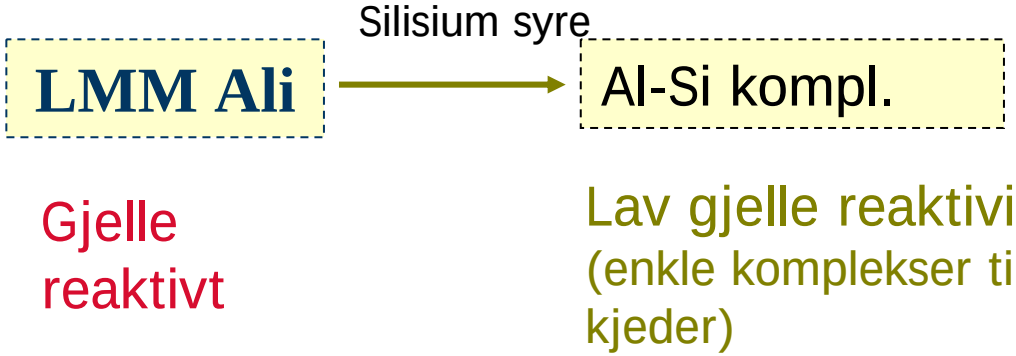
- Laget av hvit sand og Na_2CO_3 (bakepulver), smeltet ved 1200-1400ºC
- Konsentrert silikatlut innholder 27 % SiO_2, polymere/store kjeder av silisium
- Silikatlut tilsatt ferskvann => silisium vil løses som silisium syre (<50mgSi/L).
- Silisium syre kompleksbinder hydroksy Al-former og danner hydroxsyaluminosilicates (HAS) - hindrer polymerisering av Al^{3+}.
- Dannelse av HAS-reduserer gjellereaktiviteten av Al
- Silikatlut tilsatt sjøvann=> silisium vil aggregere, mindre evne til å reagere med Al



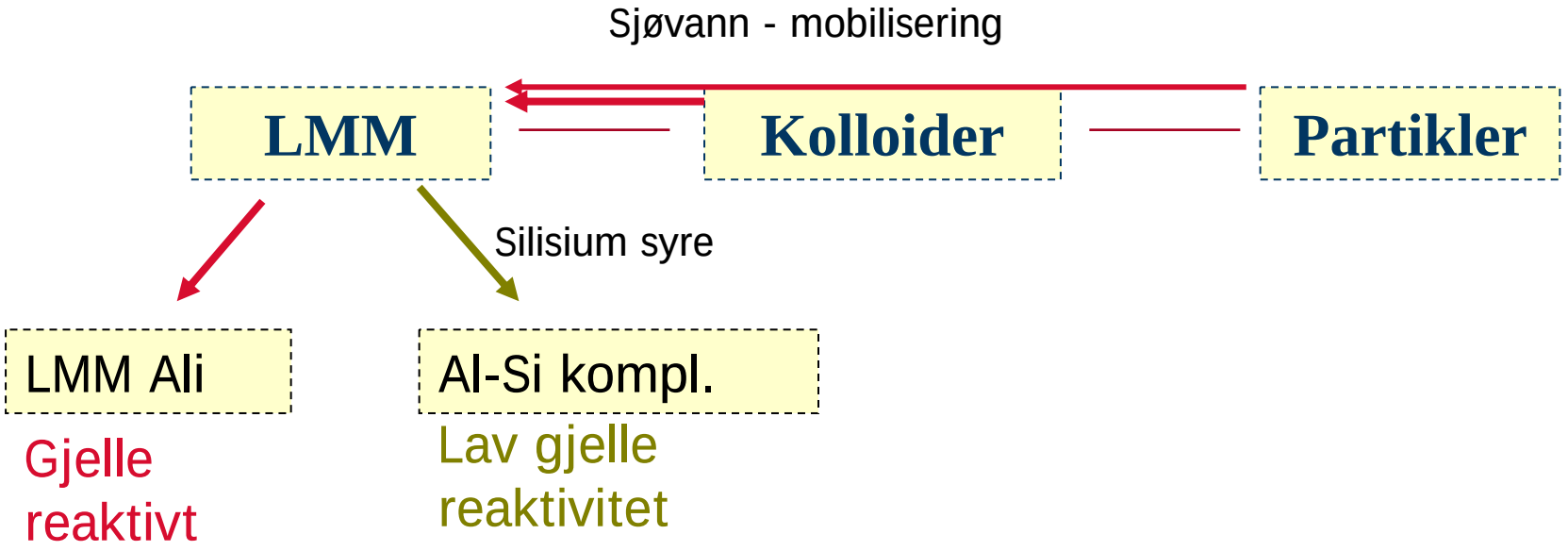
Foto Åse Åtland

EFFEKT AV SILISIUM SYRE (dosering av silikatlut til ferskvann)

- Ferskvann



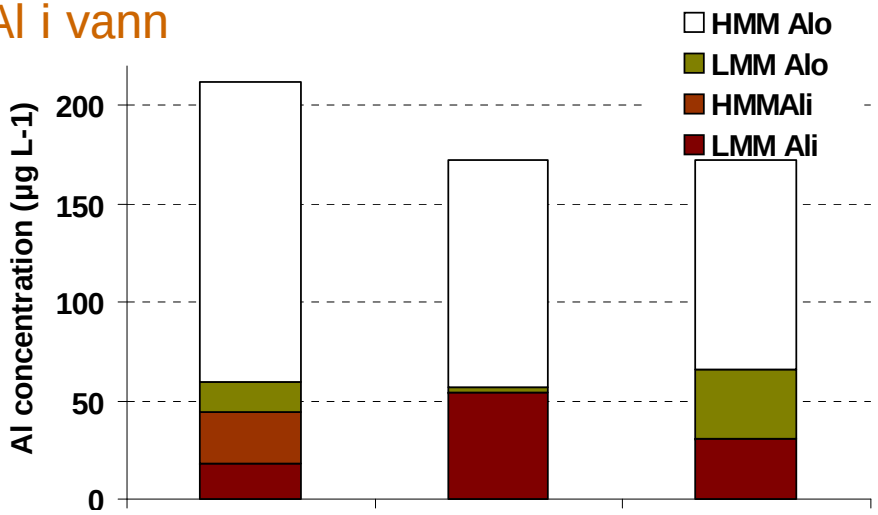
- Estuarine blandsoner



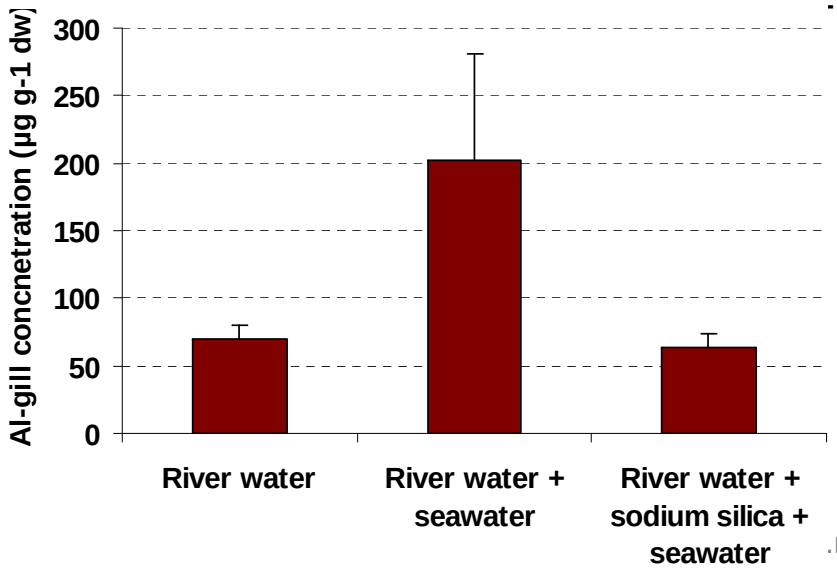
DOSERING AV SILIKATLUT TIL ELVEVANN FØR INNBLANDING AV SJØVANN

Tangedal

Al i vann



Al-gjelle

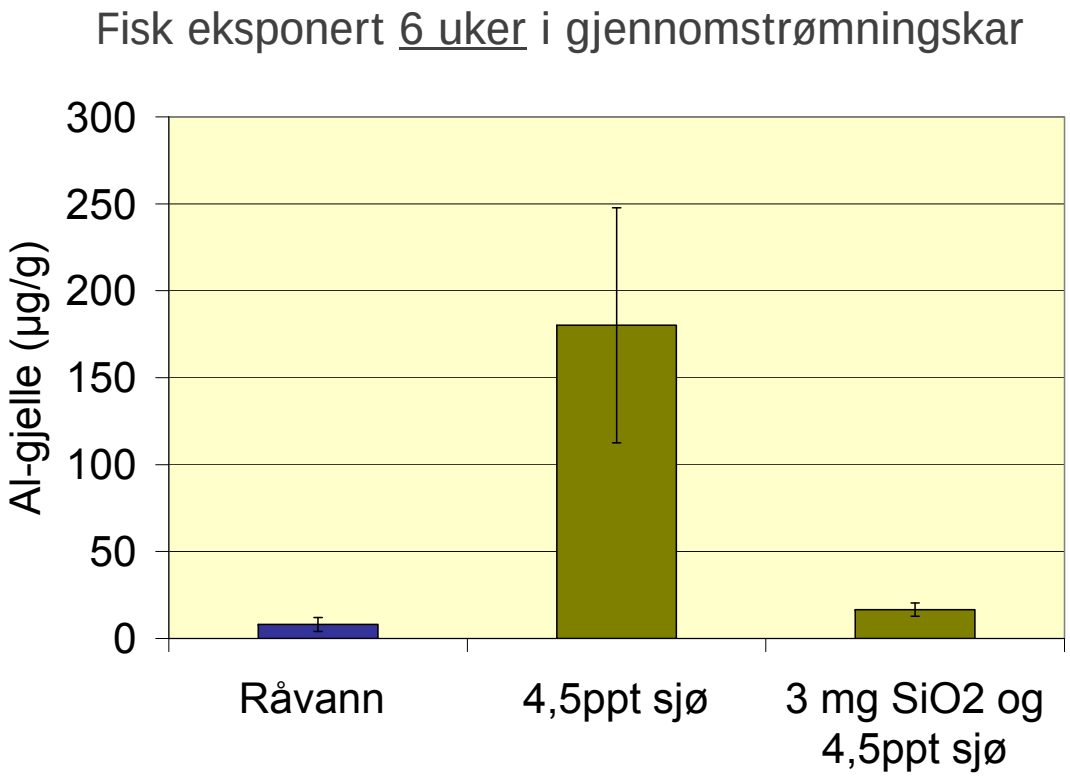


- Lav konsentrasjon av Ali i brakkvann
- Lav konsentrasjon av Al på gjeller til fisk i brakkvann

⇒ Redusert konsentrasjon av gjellereaktivt Al i brakkvann.

Teien 2006

LANGTIDSFORSØK MED SILIKATLUT SETTEFISKANLEGG, 2005-2006



- Økt Al avsetning på gjeller ved tilsetning av sjøvann
- Redusert Al akkumulering på gjeller ved dosering av fortynnet silikatlut minutter før tilsetning av sjøvann.

OPPSUMMERING Al

- Al_i og Al-ioner reversibelt bundet til uorganiske/organiske kolloider/partikler transportert med elva bidrar til gjellereaktive Al tilstandsformer i sjøvann. Irreversibelt bundet Al (stabile Al komplekser og leirmineraler) mobiliseres ikke.
  - Gjelle avsetning avhenging av forholdet mellom mobiliserbart Al og konsentrasjon av salter, samt fortynningsgraden.
- Økt konsentrasjon av gjellereaktivt Al ved økt partikkel/kolloid transport => flommer er kritiske
- Redusert konsentrasjon av gjellereaktivt Al med økt tid etter blanding (tidsavhengig prosesser, timer). Betydelig avsetning lang tid etter blanding
- Dosering av silikatlut til elvevannet like før innblanding av sjøvann reduserer konsentrasjonen av gjellereaktivt Al.
  - Usikkert hvor effektivt silikat kan avgifte Al i estuarier, lang tid etter dosering i elv.
  - Si og Al-Si komplekser avsettes på gjeller- konsekvenser?

UTFORDRINGER

- Mekanismer ved mobilisering av Al og andre metaller fra kolloidoverflater pga flommer og estuarier.
- Interaksjoner- samvirke mellom metaller ved Si-dosering (konkurrerende ligandere - komplekskonstanter)
- Gjelleavsetning – mekanismer og samvirkende effekter (Si, Al, Fe).
- Modell utvikling –prognoser knyttet til ulike vassdrag/estuarier

- Hvilke konsekvenser har økt aluminium avsetning på gjeller til fisk i brakkvann- preliminære resultater indikerer at gjelleavsetning kan være medvirkende årsak (hovedårsak?) til redusert tilbakevandring av laks i enkelte vassdrag?