

Miljøkonsekvenser av tidligere gruvedrift på Litlabø, Stord

Masteroppgave

Anders Lund



Institutt for geovitenskap

Universitetet i Bergen

Juni 2023

Sammendrag

Gruvedrift medfører miljøutfordringer, der håndteringen av sulfidholdige overskuddsmasser er spesielt utfordrende siden oksidering og forvitring av disse massene ofte medfører sur avrenning og utlekking av miljøskadelige tungmetaller. For å begrense oksidering og påfølgende utslipp av forurenset avrenning begynte norske sulfidgruver allerede på slutten av 1960-tallet å deponere sulfidholdige avgangsmasser i vann og innsjøer. Dette foregikk frem til den siste sulfidgruven i Norge ble nedlagt i 1995. Til tross for at deponiene har ligget i flere tiår har det hittil vært gjennomført lite forskning på denne deponeringsmetoden. Ved Stordø Kisgruber på Litlabø ble sulfidholdige avgangsmasser deponert ut i Storavatnet mellom 1912 og 1968. I denne studien undersøkes dette avgangsdeponiet med hovedfokus på (bio)geokjemiske prosesser med den målsetning å øke forståelsen av miljøkonsekvensene denne typen deponi gir. Dette ble gjort ved å kombinere (bio)geokjemiske analyser av vannkolonnen og sedimentkjerner tatt i Storavatnet. I tillegg ble det tatt vannprøver av gruveavrenningen for å kartlegge tilførselen av forurenset avrenning til Storavatnet, samt prøver fra havnebassenget ved utløpet av vannet for å undersøke mulig spredning til det marine miljøet. Resultatene viste at finmateriale fra avgangsmassene var trolig spredt og avsatt i hele vannet. De (bio)geokjemiske analysene viste forhøyede jern og mangan konsentrasjoner og forbruk av oksygen gjennom vannkolonnen slik at bunnforholdene var nærmest anoksiske. Jern og mangan reduseres i bunnsedimentene og diffunderer så trolig opp i den oksygenrike delen av vannkolonnen der de oksiderer og feller ut som jern(oksi)hydroksid og manganoksid, som så avsettes på bunnen av vannet igjen. Resultatene antyder at de sulfidholdige avgangsmassene oksideres, selv uten oksygen, og fører til diffusjon av sulfat. Disse prosessene har ført til at bunnvannet var nesten uten oksygen, hadde høye Fe^{2+} , Mn^{2+} og SO_4^{2-} konsentrasjoner, og oppbygning av et tyktflytende lag med jernhydroksid og jernsulfid partikler. Samhandlingen mellom de (bio)geokjemiske prosessene har medført en syklus av jern, mangan og svovel slik at miljøpåvirkningen sannsynligvis vil kunne fortsette i svært lang tid. Dette forsterkes også av en konstant tilførsel av jern og mangan fra gruveavrenningen. Det ble ikke påvist mobilisering av tungmetaller, og ettersom bunnforholdene var anoksiske er sannsynligvis miljøpåvirkning ved utlekking av tungmetaller begrenset i de dypere anoksiske delene av vannet. Ved utløpet av Storavatnet var konsentrasjonene av Cu og Zn i sedimentene på tilstandsklasse «dårlig» til «moderat» i henhold til Miljødirektoratets tilstandsklassifisering. Dette er mest sannsynlig et resultat av annen industri i området ettersom utløpet av Storavatnet viste lite tegn til miljøpåvirkning fra avgangsdeponiet.

Forord

Jeg vil først rette en stor takk til min hovedveileder Haflidi Haflidason for utmerket veiledning, gode konstruktive tilbakemeldinger og for at kontordøren din alltid har stått åpen. Jeg ønsker også å si tusen takk til mine to medveiledere Ingunn Hindenes Thorseth og Steffen Leth Jørgensen for deres gode veiledning og tilbakemeldinger. En ekstra takk til Ingunn for hjelp med SEM-EDS analyser og for all hjelpen med oppsettet av oppgaven.

Uten hjelpen fra mannskapet om bord F/F Hans Brattstrøm og Jonas Pedersen ville det ikke vært noe å skrive om, en stor takk for all hjelp under feltarbeidet. Også en stor takk til Venelaget for Gruo for at vi fikk låne lokaler og verktøy under feltarbeidet. Jeg vil anbefale alle en tur innom gruvemuseet for en omvisning i gruvene på Litlabø. I tillegg vil jeg takke Hildegunn Almelid for ICP-OES analyser, Sven Le Moine-Bauer for DNA-analyser, Jan Magne Cederstrøm for CT-skanning og til Irene Heggstad for hjelp med SEM-EDS analyser.

Min tid ved Universitetet i Bergen ville ikke vært den samme uten alle de flinke og kjekke folkene jeg har hatt gleden av å jobbe sammen med. En stor takk til gjengen på lesesalen «Black Smoker» for alle faglige og ikke faglige samtaler, og ikke minst alle quizene under morgenkaffen. En ekstra takk til min gode venn Idar Martin Knutsen, både for motivasjonen under alle de sene kvelder på lesesalen og for alle de kjekke stundene utenfor universitetsdørene. Til siste vil jeg også takke alle venner og familie utenfor studiene for deres støtte.

Bergen 28.05.2023

Anders Lund

Innhold

1 Introduksjon	1
1.1 Miljøutfordringer tilknyttet deponering og lagring av overskuddsmasser	2
1.1.1 Forvitring av sulfider og miljøpåvirkning.....	3
1.1.2 Biogeokjemiske prosesser og redokssonering i sedimenter.....	5
1.2 Studieområde	7
1.2.1 Berggrunnsgeologi	10
1.2.2 Tidligere studier	11
1.2.3 Formål med studien.....	12
2 Historisk bakgrunn – gruvedriften på Litlabø (1865 – 1968)	13
3 Materiale og metoder	16
3.1 Innsamling av prøvemateriale	16
3.2 Sedimentanalyser.....	20
3.3 Vannanalyser	22
3.4 Mikrobielle samfunnsanalyser.....	24
3.5 Dateringsmetoder.....	24
3.5.1 Radiokarbon (¹⁴ C).....	24
3.5.2 Tefra identifisering.....	25
4 Resultat.....	26
4.1 Storavatnet.....	26
4.1.1 Vannanalyser.....	26
4.1.2 HB22-239-Storavatnet-01 kjerneanalyser	30
4.1.3 HB22-239-Storavatnet-02A kjerneanalyser.....	33
4.1.4 HB22-239-Storavatnet-03 kjerneanalyser	36
4.1.5 Mikrobielle samfunnsanalyser	39
4.1.6 Datering.....	41
4.2 Litlabø.....	42
4.2.1 Gruveavrenning og elvevann	42
4.3 Sagvåg	44
4.3.1 CTD-profil	44
4.3.2 Vannkolonne	45
4.3.3 HB22-239-04MC-A kjerneanalyser.....	47
4.3.4 Porevannsprofil for kjerne HB22-239-04MC-B	49
5 Diskusjon.....	51
5.1 Storavatnet	51

5.1.1 Stratigrafi og avsetningsmiljø	51
5.1.2 Geokjemiske og biogeokjemiske prosesser i Storavatnet	54
5.2 Gruveavrenning og elvevann på Litlabø	59
5.3 Sagvåg	61
5.3.1 Utløp av Storavatnet og sjøvannsprofil.....	61
5.3.2 Sedimentprofil.....	62
5.3.3 Porevannsprofil	62
5.4 Bruk av naturlige vann som avgangsdeponi	63
6 Konklusjon	64
7 Videre arbeid	65
Referanser.....	66

1 Introduksjon

Bergindustrien i Norge har vært en viktig næringsvirksomhet for mange lokalsamfunn i flere hundre år (Sørby et al., 2010). De siste 100 – 200 årene har også gruvedrift vært en viktig næringsvirksomhet der majoriteten av mineralene som ble utvunnet ble eksportert ut av landet. Gruvedrift har en rekke kjente miljømessige utfordringer særlig tilknyttet avfallshåndtering av overskuddsmasser, der sulfidgruver er regnet som spesielt utfordrende da oksidering av sulfidholdige masser ofte medfører sur avrenning og utlekking av tungmetaller. Norge har tradisjonelt hatt mange sulfidgruver hvor utvinning av blant annet kobber, nikkel, bly, sink og svovel har vært hovedvirksomheten (Sørby et al., 2010). Dette omfatter blant annet store gruveanlegg som Løkken verk (Trøndelag, aktiv fra 1654 til 1987), Røros kobberverk (Trøndelag, aktiv fra 1644 til 1978) og Follidal verk (Innlandet, aktiv fra 1748 til 1993), samt mindre gruver som Stordø Kisgruber på Litlabø (Vestlandet, aktiv 1865 til 1968). Til tross for at de aller fleste sulfidgruvene ble nedlagt på 1970 og 1980-tallet er forurensing fra gruveavrenning, og avrenning fra deponier av overskuddsmasser fra majoriteten av disse gruveanleggene fortsatt et miljøproblem (Sørby et al., 2010). Som et tiltak for å begrense miljøpåvirkningen begynte de ennå aktive norske sulfidgruvene på slutten av 1960-tallet å benytte vanndekkede deponier ved å deponere overskuddsmasser ut i innsjøer, vann eller kunstige dammer. Til tross for at overskuddsmassene har ligget flere tiår i og rundt områder med bosetning og næringsvirksomhet har det hittil vært gjennomført lite forskning på denne deponeringsmetoden. Det er derfor et stort behov for mer kunnskap knyttet til hvilke miljøkonsekvenser denne deponeringsmetoden gir. Klima- og forurensingsdirektoratet skriver i sin statusrapport vedrørende miljøutfordringer og kunnskapsnivå tilknyttet bergverk at det trengs mer forskning rundt nedlagte innsjødeponier, og på hvordan miljøpåvirkningen endres med tid, særlig etter endt drift (Sørby et al., 2010). Hittil er det likevel ikke blitt publisert forskning på dette området utover enkeltundersøker av vannkvaliteten og partikkelforurensning ved norske overskuddsdeponier med vanndekke.

De neste tiårene er gruvedrift forventet å spille en sentral rolle i det grønne skiftet da overgangen fra fossile til fossilfrie energikilder krever en kraftig økning i bruk av alle typer mineralressurser. Metaller som kobber, nikkel og molybden brukes blant annet i vindmøller, og batteriteknologi tar i bruk sjeldne jordartselementer (Jonsson et al., 2023; Kleiv et al., 2017). Den økte etterspørselen har medført en opptrapping i letevirsomhet og produksjon etter disse råstoffene internasjonalt, og er forventet å medføre til opptrapping av gruveaktiviteten også i Norge (Jonsson et al., 2023; Ramirez-Llodra et al., 2015; Sørby et al., 2010). Ettersom

essensielle tungmetaller som kobber og nikkel har høyest konsentrasjon i sulfidavsetninger kan det også bli aktuelt å starte opp gruvedrift på sulfider igjen. Undersøkelser av tidligere gruveanlegg vil derfor gi viktig kunnskap om hvordan deponering av overskuddsmasser burde praktiseres fremover for å minimere miljøpåvirkningen, særlig om en vurderer å ta i bruk innsjødeponi igjen.

1.1 Miljøutfordringer tilknyttet deponering og lagring av overskuddsmasser

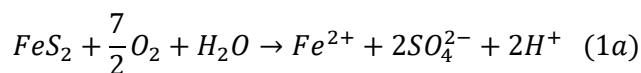
Overskuddsmasser er de resterende bergmassene etter at mineralet/metallet som utvinnes er separert fra malmen, og som ikke har noen ytterligere nytte som for eksempel pukk eller grus. Basert på hva som utvinnes vil prosentandelen av bergmassen som ender opp som overskuddsmasser variere, f.eks. for jerngruver blir 20 - 60% overskuddsmasser, og for kobbergruver blir 99% til overskuddsmasser (Vogt, 2013). Dette resulterer i svært store volum av materiale uten nytteverdi og med potensiale for sur avrenning og utlekking av tungmetaller. Bare i Norge ble det for eksempel i 2011 produsert og deponert over 30 millioner tonn overskuddsmasser fra mineralindustrien som omfatter gruvedrift etter bl.a. jern, nikkel, ilmenitt, kvarts, kalkstein m.fl. (Høgaas, 2013; Kleiv et al., 2017). Overskuddsmasser deles inn i to kategorier, gråberg og oppredningsavgang (Vogt, 2013). Gråberg er bergmasser som må fjernes for å nå malmen. For underjordiske gruver er det generelt relativt små volum av gråberg, mens det ved dagbrudd produseres store mengder. Det er vanlig at gråberget inneholder noe malm, men ofte i så små konsentrasjoner at den normalt ikke oppredes. Gråberget kan likevel medføre miljømessige utfordringer, særlig om massene inneholder sulfider (Sørby et al., 2010).

Oppredningsavgang, også bare kalt avgang, er de resterende massene etter oppredning/flotasjon er gjennomført. Stort sett er avgang veldig finkornet og vil også inneholde flotasjonskemikalier dersom dette er brukt i oppredningen. Globalt er det vanligst at avgangen lagres på land, enten under vandekke i innsjødeponier eller oppdemte innsjøer, eller uten vandekke i bergvelter (Vogt, 2013). I enkelte tilfeller er det også blitt tatt i bruk sjødeponier. Lagring av avgang med vandekke ble introdusert for å hindre oksidering av bergmassene, og dermed minimere forurenset avrenning forbundet med oksidering av sulfider. I Norge var det Folldal verk på Hjerkin som i 1969 var det første sulfidgruveanlegget som begynte å lagre avgangsmasser i vandekkede deponier som et tiltak for å begrense problematisk avrenning (Sørby et al., 2010). Etter dette gikk samtlige norske sulfidgruver som fortsatt var i drift over til denne deponeringsmetoden, deriblant Løkken verk, Røros kobberverk, Sulitjelma m.fl. Lagring under vandekke har likevel kjente miljøutfordringer da forurensing fra demningsutslipp og spredning fra innsjødeponier har forekommet (Kossoff et al., 2014; Vogt, 2013). Deponering av

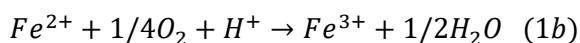
gruveavfall i naturlige innsjøer og vann vil ha en negativ innvirkning på bunnforhold, og medføre betydelig partikkelforurensning, som kan ha en ødeleggende effekt på økosystemet i innsjøen/vannet.

1.1.1 Forvitring av sulfider og miljøpåvirkning

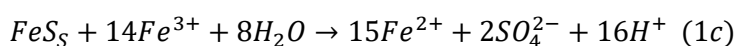
Sulfider er ofte omtalt som mest problematisk da oksidering av sulfidholdige avgangsmasser, der innholdet av buffere (hovedsakelig karbonater) ikke er høyt nok til å nøytralisere syreproduksjonen, gir avrenning med lav pH (typisk $\text{pH} < 3$), et høyt innhold av oppløste metaller/metalloider og høy sulfatkonsentrasjon (SO_4^{2-}) (Balistreri et al., 2007; Elghali et al., 2021; Plante et al., 2012). Det er også vanlig at avrenningen inneholder forhøyede konsentrasjoner av miljøskadelige tungmetaller som Cu, Pb, Zn, As og Co, da disse typisk er anriktet i sulfidmineraler (Balistreri et al., 2007; Sørby et al., 2010). I kontakt med atmosfærisk oksygen og sirkulerende vann oksiderer og oppløses sulfidmineraler, som f.eks. pyritt, først til sulfat og toverdigg jern (1a). Ettersom denne reaksjonen krever mye O_2 var det å begrense O_2 tilgangen, og dermed begrense problematisk avrenning, grunnlaget for å begynne deponeringen av sulfidholdige avgangsmasser under vanndekke i Norge mot slutten av 1960-tallet.

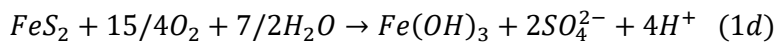


Videre oksiderer toverdigg jern (Fe^{2+}) til treverdigg jern (Fe^{3+}) (1b). I gruveavrenning er denne reaksjonen ofte katalysert av sulfid- og jern-oksiderende mikroorganismer som bidrar til å øke reaksjonshastigheten. Ettersom abiotisk oksidasjon av toverdigg til treverdigg jern er en relativt treg reaksjon, særlig ved lav pH ($\text{pH} < 4$), vil biokatalysering av denne reaksjonen bidra til å effektivisere pyrittoksidasjonen betraktelig (Banks et al., 1997; Singer & Stumm, 1970). Dette vil ha stor innvirkning på omfanget av oksidasjonen ettersom denne reaksjonen typisk vil være hastighetsbestemmende for den fullstendige oksidasjonen av pyritt.



Avhengig av pH vil treverdigg jern (Fe^{3+}) felle ut som jernhydroksid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ($\text{pH} > 3$), eller forbli i løsning ($\text{pH} < 3$). Dersom treverdigg jern forblir i løsning vil det kunne oksidere metallsulfider (1c), noe som muliggjør oksidasjon av sulfidmineraler selv under anoksiske forhold (Singer & Stumm, 1970) (1c). For å få dannet treverdigg jern kreves likevel oksygen ved oksidering av toverdigg til treverdigg jern, slik at oksygentilgangen fortsatt vil være en begrensende faktor for den fullstendige oksidasjonen av pyritt (1d).





Oksidasjon og forvitring av sulfider i avgangsdeponier vil også kunne medføre utfelling av sekundærmineraler som f.eks. jern(oksi)hydroksider og gips (Elghali et al., 2021; Uzarowicz & Skiba, 2011). Ettersom jern(oksi)hydroksider har svært høy absorpsjonsevne vil disse kunne ta opp tungmetaller fra avrenningen (Elghali et al., 2021). Likevel, ved en nedgang i pH vil sekundærmineralene kunne løses opp noe som vil medføre remobilisering av de absorberte metallene. Den bremsende effekten sekundærmineraler har på utslipp av metallforurensing er derfor størst ved oksidering av ferske avgangsmasser. Ettersom massene oksideres synker pH-verdien av avrenningen, og utslippet av metaller og metalloider øker ved at sekundærmineraler løses opp (Elghali et al., 2021).

Vann som sirkulerer gjennom gruveganger, vil også medføre oksidasjon av sulfider. Dette gir avrenning med lav pH, samt høye konsentrasjoner av oppløste metaller og sulfat. Sammensetningen av avrenningen fra sulfidmalmgruver og avgangsdeponier, samt spredningen av forurensing, avhenger av komplekse mineralogiske, geokjemiske, biologiske og hydrologiske faktorer og prosesser (Balistreri et al., 2007). Transport av metaller er tett knyttet til mobilitet, hovedsakelig styrt av løselighet. Lave pH-verdier øker løseligheten av metallene, noe som fører til økt mobilisering og muliggjør vannbåren transport, og biologisk opptak (Gundersen, 2002; Tack et al., 1996). Når den sure tungmetallforurensete avrenningen møter uforurenset vann med en nær nøytral pH vil økningen i pH medføre en nedgang i løseligheten av metaller. Dersom økningen i pH er stor nok, kan dette resultere i utfelling og oppbygning av okeravsetninger. Utfelling av jern- og aluminium(oksi)hydroksid partikler vil bidra til å fjerne tungmetaller som kobber, bly og sink ved adsorpsjon (Balistreri et al., 2007). Denne effekten er størst når nylig dannede jern- og aluminium(oksi)hydroksider er i suspensjon og fraktes med vannmassene (Balistreri et al., 2007). Derimot, om jern- og aluminium(oksi)hydroksid partiklene avsettes langs elvebunnen, f.eks. ved perioder med mindre vannføring, svekkes denne effekten.

Om elementer felles ut der avrenningen møter uforurensete vannmasser avhenger også av reaksjonshastigheten og transporthastigheten (dvs. vannføringen) til vannmassene. For eksempel om avrenningen møter en elv der reaksjonshastigheten er raskere eller lik transporthastigheten til elven felles elementer raskt ut og transporten begrenses (Balistreri et al., 2007). Derimot om transporthastigheten er høyere enn reaksjonshastigheten vil utfellingen være minimal og transporten av oppløste tungmetaller muliggjøres (Balistreri et al., 2007). Potensialet for utbredt spredning vil også kontrolleres av hydrologi da sesongvariasjoner i

nedbørsmengde vil påvirke vannføringen. Ved flom kan økt vannføring også kunne føre til re-sedimentasjon og videre transport av metallforurensede partikler (Gundersen, 2002). Generelt sett vil grunnvannstilsig til elvesystemer medføre økt alkalinitet, men under flomepisoder vil andel grunnvann reduseres betraktelig noe som vil medføre lavere pH. Dette vil dermed kunne føre til at utfelte og/eller adsorberte metaller løses opp og remobiliseres (Gundersen, 2002).

1.1.2 Biogeokjemiske prosesser og redokssonering i sedimenter

Naturlige sedimenter inneholder typisk en del organisk materiale, der mengden vil variere mellom ulike avsetningsmiljø. Nedbrytningen av det organiske materialet i sedimenter er hovedsakelig kontrollert av mikrobielle prosesser som medfører redokssonering som kan påvises med geokjemiske analyser av porevannet (Fig. 1.1) (Canfield & Thamdrup, 2009). For å produsere energi oksiderer mikroorganismer organisk materiale ved å redusere oppløst oksygen, nitrat/nitritt, sulfat og jern- og/eller mangan oksid(hydroksi)der. Energiutbyttet som oppnås gjennom disse respirasjonsreaksjonene kontrollerer rekkefølgen av sonene, da den reaksjonen som gir størst energiutbytte benyttes først (Canfield & Thamdrup, 2009; Konhauser, 2007).

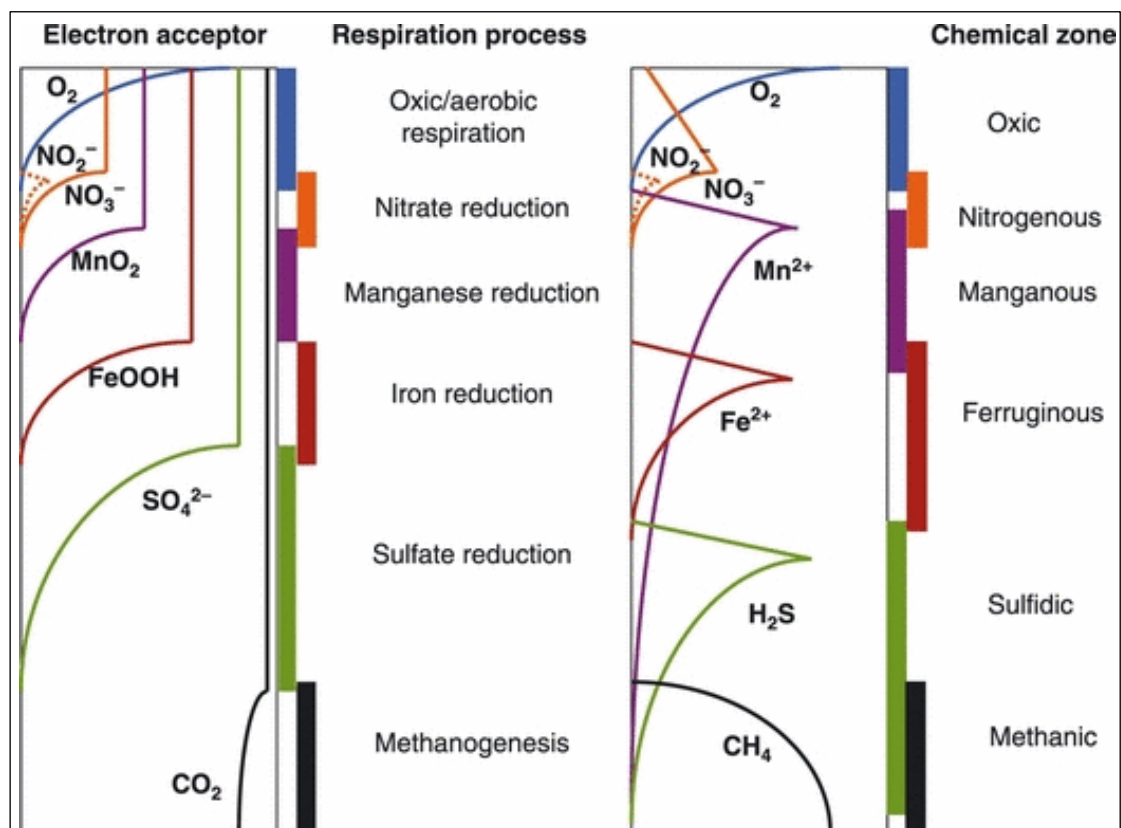


Fig 1.1. Til høyre, idealisert porevannsprøfil i marine sedimenter. Rekkefølgen av sonene er kontrollert av geomikrobiologiske prosesser som et resultat av et synkende energiutbytte fra elektronakseptorene (til venstre) som utnyttes (hentet fra: Canfield og Thamdrup (2009)).

Den mikrobielle respirasjonsprosessen som gir høyest energiutbytte er oksisk respirasjon der oksygen er elektronakseptor, og dette markerer derfor den første sonen i det ideelle porevannsprofilen (Fig. 1.1) (Burdige, 2007; Canfield & Thamdrup, 2009). Ettersom oksygen konsumeres gir dette en gradvis nedgang av oksygen konsentrasjonen nedover i sedimentkolonnen, samtidig som nitrat (NO_3^-) produseres gjennom nitrifisering av NH_4^+ . Når oksygenet er konsumert overtar den respirasjonen som gir nest mest energiutbytte, som er nitrat reduksjon. Dette medfører at nitrat konsentrasjoner synker, og manganreduksjon med akkumulering av oppløst Mn^{2+} i porevannet overtar når nitraten er oppbrukt. Deretter følger jernreduksjon der oppløst Fe^{2+} akkumuleres som følge av mikrobiell reduksjon av jern(oksi)hydroksider. Når reaktivt Fe^{3+} er fullstendig redusert, følger sulfatreduksjon. Her reduseres sulfat (SO_4^{2-}) til sulfid (H_2S, HS^-). Ettersom Fe^{2+} reagerer raskt med oppløst sulfid og feller ut som jernsulfid (pyritt), vil akkumulering av oppløst sulfid i porevannet ikke skje før alt oppløst Fe^{2+} har felledd ut (Canfield & Thamdrup, 2009). Dette medfører også at konsentrasjonen av Fe^{2+} i porevannet avtar i sonen der det pågår sulfatreduksjon.

Jernsulfid oksideres i kontakt med oksygen, men kan også oksideres med f.eks. manganoksid (Schippers & Jørgensen, 2001). Dersom sedimentene inneholder rikelig mengde manganoksid vil jernsulfid/pyritt derfor kunne oksideres selv uten tilgjengelig oksygen. Dersom oppløst sulfid ikke reagerer med Fe^{2+} og feller ut som jernsulfid/pyritt vil det kunne diffundere oppover i sedimentene. I skillet mellom den oksiske og anoksiske sonene, der det ikke er nok tilgjengelig oksygen, kan for eksempel jern(oksi)hydroksid og manganoksid fungere som oksidanter for sulfid istedenfor oksygen (Yao & Millero, 1996). Når sulfid diffunderer over den jernreduserende sonen kan det derfor oksidere tilbake til sulfat ved reaksjon med Fe^{3+} , samtidig som Fe^{3+} reduseres til Fe^{2+} . Fe^{2+} er mobilt og vil oksidere tilbake til Fe^{3+} dersom det diffunderer opp i den oksiske sonen (Yao & Millero, 1996). I sonen der en har oppløst sulfid, og enten tilgjengelig oksygen eller nitritt/nitrat, vil også sulfidoksidierende bakterier ha mulighet til å oksidere oppløst sulfid tilbake til sulfat (Li et al., 2021). Der forholdene ligger til rette for disse prosessene vil det derfor kunne foregå en (re)sirkulering av jern og svovel.

Hvilke soner som er til stede avhenger av den opprinnelige kjemiske sammensetningen av avsetningen og porevannet (Konhauser, 2007). Figur 1.1 presenterer et ideelt porevanns profil i marine sedimenter, og variasjoner i hvilke soner som er til stede samt dybden på sonene må derfor forventes i naturlige og miljøpåvirkede systemer. Avgangsmasser vil typisk inneholde veldig lite organisk material utenom rester av organiske prosesskjemikalier fra flotasjonsprosessen, men kan derimot inneholde større mengder reaktive mineraler slik som

sulfider (Elghali et al., 2021; Sørby et al., 2010). Ved lite tilgjengelig organisk materiale vil mikrobiell produktivitet være begrenset, mens ved høyt innhold av sulfider vil mikrobielle samfunn som utnytter oksidering av sulfid og/eller reduksjon av sulfat sannsynligvis ha en større innvirkning på de biogeokjemiske prosessene i sedimentene sammenliknet med naturlige miljø (Li et al., 2021).

1.2 Studieområde

Studieområdet omfatter Storavatnet, Litlabø, og Sagvåg sørvest i Stord kommune (Fig. 1.2). På Litlabø var det nesten sammenhengende gruvedrift fra 1865 frem til driften opphørte i 1968. Det ble utvunnet svovelkis for ekstraksjon av svovel til blant annet papirproduksjon, og svovelsyre til dynamittproduksjon (Tautra, 2008; Tautra, u.å). Avgangsmassene fra oppredningsverket (vaskeriet) ble hovedsakelig deponert ut i Storavatnet, mens deler av massene også ligger på land langs den nordlige bredden av vannet (Tautra, u.å). Under og etter driften er det gjort få tiltak for å begrense miljøpåvirkning fra gruveavrenning og avgangsdeponiet. Denne studien omfatter først og fremst undersøkelser av avgangsdeponiet i Storavatnet. I tillegg er avrenningen fra Høgåsen gruve og Kiselvo som leder ut i Storavatnet, samt havnebassenget i Sagvåg ved utløpet fra Storavatnet også undersøkt (Fig. 1.2).

Storavatnet ligger 11 m.o.h., dekker et areal på 1,45 km² og er tilknyttet et nedslagsfelt på 18 km² nord for vannet (Steinsvåg et al., 2007). Storavatnet har en gjennomsnittlig dybde på 15,6 m mens det største dypet er på ~51 m (Steinsvåg et al., 2007), noe som tilsvarer ca. 40 m under dagens havnivå. Dybden er varierende gjennom hele Storavatnet, og flere terskler deler vannet inn i totalt 5 mindre bassenger, henholdsvis Hovedbassenget, Litlabø, Almås, Valvatna og Vassenden (Fig. 1.2 og Fig. 3.1). Det nordligste bassenget (Litlabøbassenget) ligger ved utløpet av Kiselvo, og langs den nordlige bredden av dette bassenget er det deponert avgangsmasser som delvis ligger på land, og delvis er deponert ut i Storavatnet (Tautra, 2008). Avgangsmassene ble deponert direkte ut fra oppredningsverket (vaskeriet), som under driften lå ved den nordlige bredden av Litlabøbassenget (Fig. 1.2). Det ble også deponert store mengder gråberg i området som ble brukt som fyllmasser under konstruksjonen av jernbanen mellom Litlabø og Grunnvågsneset i Sagvåg (Tautra, 2008). Massene fra gruvedriften som ble deponert på land er i dag stort sett tildekket av vegetasjon, med unntak av områdene langs strandsonen ved den nordlige bredden av Storavatnet der det ligger delvis eksponerte deponier med gråberg (Fig. 3.3). Utløpet fra Storavatnet ligger øst i Almåsbassenget og leder ut til havnebassenget i Sagvåg (Fig. 1.2). Sagvåg-bassenget strekker seg cirka 800 m fra Tymbervik i øst til utløpet ved Sagvågfjorden i vest (Fig. 1.2). Ved Grunnvågsneset i Sagvåg lå også tidligere Kiskaien.

Ved denne kaien ble kisen mellomlagret før den ble omsider ble lastet opp på skip og eksportert videre.

Kiselvo er hovedvassdraget i området og renner gjennom gruveområdet på Litlabø, og ut i Storavatnet (Fig. 1.2). Ved gruveområdet møter elven avrenning fra Høgåsen gruve og tilsig av overvann fra de vannfylte gruvegangene (Moe et al., 2019). Nedstrøms for dette området har elveløpet en tydelig rødbrun farge og oppbygning av okeravsetninger som følge av jernutfelling (Iversen, 1994). Elven er også delvis regulert av demninger og kanaler som fører noe av vannet inn til området der oppredningsverket lå under perioden med aktive gruvedrift. (Fig 1.2) (Moe et al., 2019). Øst for Rossneset har Dalelva utløp ut i Storavatnet. Dalelva kommer fra Ulvatjørna og er betydelig mindre påvirket av gruvedriften (Moe et al., 2019).

På Litlabø og i Sagvåg er det relativt tett bebyggelse, med 3417 innbyggere i Sagvåg per 2022, og ca. 500 innbyggere på Litlabø per 2020. Både Litlabø og Sagvåg grenser til Storavatnet som brukes til både til næringsvirksomhet og fritidssysler, som blant annet fritidsfiske, padling og bading. På Litlabø er det gruvedriften som har vært den historisk største næringsvirksomheten. Av annen næringsvirksomhet var det fra 1987 et merdbasert smoltanlegg sørvest i Storavatnet ved Almås. Dette anlegget ble senere nedlagt og byttet ut med et landbasert anlegg på Grunnvågsneset i Sagvåg (Johnsen, 2006). Selv om anlegget er flyttet opp på land benyttes fortsatt Storavatnet som vannkilde. Sagvåg hatt sagbruk i lang tid der sagbruk ved bruk av oppgangssag skal ha blitt nevnt så tidlig som år 1564 (Brekke et al., 1993). Av annen industri har det tidligere også vært et båtbyggeri i Sagvåg. Forurensing tilknyttet den tidligere gruvedriften påvirker derfor ikke bare potensielt økologien rundt gruveområdet og Storavatnet, men kan også ha en negativ innvirkning både for innbyggerne og besøkende på Litlabø og i Sagvåg, samt næringsvirksomheten som drives her.



Fig. 1.2. Oversikt over studieområdet **(A)** Plassering av Stord på norgeskartet, **(B)** Avgrensningen av studieområdet sørøst på Stord, Vestlandet **(C)** Studieområdet med oversikt over plasseringen av Litlabø, Storavatnet og Sagvåg. Kartet er laget i programvaren ArcGIS pro 2.9.1 levert av Esri (2021).

1.2.1 Berggrunnsgeologi

Berggrunnen på Litlabø og Sagvåg består hovedsakelig av grønskifer, med mindre forekomster av jernsulfid (hovedsakelig svovelkis/pyritt), trondhemitt, metsandstein (som er stedvis kalsitt-rik), fyllitt og leirstein (Fig. 1.3) (Færseth et al., 1999). Vest av studieområdet består majoriteten av berggrunnen av konglomerat med spredte forekomster av fyllitt og grønnstein, mens berggrunnen øst av studieområdet består av metasandstein og fyllitt/leirskifer (Fig. 1.3). Berggrunnen i tilknytning til gruveområdet er en del av Kyrkjetuft formasjonen i Langevåg gruppen (tidlig silur alder) og består hovedsakelig av grønskifer med forekomster av jernsulfider, og stedvis kalkspatrike sandsteiner. Langevåg gruppen er tolket som avsatt i et marint rift-basseng, der bergartene har gjennomgått en relativt lav grad av metamorfose (grønskiferfacies) (Grenne & Slack, 2019).

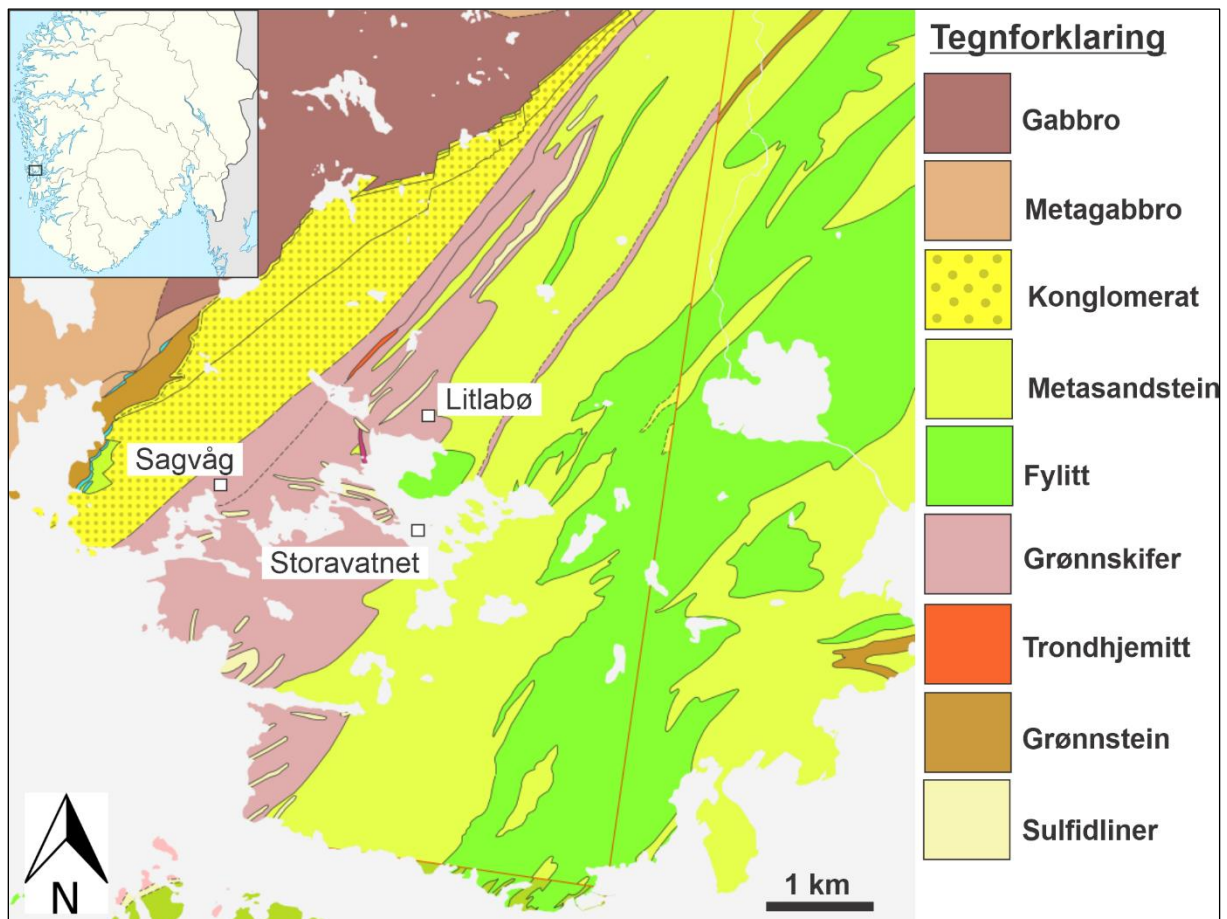


Fig. 1.3. Berggrunnskart over Litlabø og Sagvåg. Modifisert berggrunnskart (1:50 000) fra NGU, 21.03.2023 (https://geo.ngu.no/kart/berggrunn_mobil/).

Det var forekomstene av jernsulfider i Langevåg-gruppen som dannet grunnlaget for gruvedriften på Litlabø i årene mellom 1865 og 1968. Jernsulfiden opptrer som ~150 m avlange linser med ~50 m tykkelse (Korneliussen et al., 2020). De viktigste malmkroppene for gruvedriften, henholdsvis Høgåsen, Sadalen og Bjørnevad, opptrer parallelt innenfor samme belte, orientert med en nordøstlig strøkretning (Foslie, 1926). Malmen består av to typer kis, «svart-kis» og «blank-kis» beskrevet av Foslie (1926). Begge malmtypene er svært finkornet, men til forskjell fra svart-kisen som er båndet og stedvis sterkt foldet, er blank-kisen beskrevet som massiv uten bånding. Svart-kisen er også beskrevet som bituminøs med innhold av organisk karbon på omtrentlig 2% (Foslie, 1926). Svovelkismalmen var regnet som svært fattig, og den eksporterte kisen (dvs. etter oppredning) hadde et gjennomsnittlig innhold av svovel på 40%, jern på 32,9%, sink på 0,28%, samt et maksimalt innhold av kobber på 0,11% (Foslie, 1926).

1.2.2 Tidligere studier

Tidligere undersøkelser har vist betydelig gruverelatert forurensing i området (Hobæk & Aanes, 1996; Steinsvåg et al., 2007; Urdal & Johnsen, 2002), dette til tross for at malmen som ble utvunnet skal ha vært svært fattig på miljøskadelige tungmetaller (Foslie, 1926; Tautra, u.å). Tidligere undersøkelser viser at vassdraget gjennom gruveområdet på Litlabø (Kiselvo) har svært dårlig vannkvalitet med høyt innhold av oppløst jern, mangan og sulfat, samt lav pH og betydelig partikkelforurensning (Hobæk & Aanes, 1996). Undersøkelsene viser også at Storavatnet er påvirket av gruverelatert forurensing. Det er blant annet målt forhøyede konsentrasjoner av sulfat, jern og mangan i overflatevannet i Storavatnet (Hobæk & Aanes, 1996). Bunnforholdene er beskrevet som stagnerende og oksygenfrie med nesten ingen levende organismer og relativt høye konsentrasjoner av oppløst jern, mangan og sulfat, samt målte verdier av kobber og sink. Analyser av de øverste 5 cm av bunnsedimentene viste liknede verdier som for de landdeponerte avgangsmassene, med konsentrasjoner av jern, mangan, kobber, sink og arsen over antatt naturtilstand (Hobæk & Aanes, 1996). Analyser av fiskekjøtt ga også verdier over naturtilstand for kobber og sink, men om dette er relatert til gruvedriften er usikkert ifølge rapporten (Urdal & Johnsen, 2002). Undersøkelser av marine bunnsedimenter i Sagvåg viser relativt høye konsentrasjoner av kobber, sink, kvikksølv og bly (Johnsen, 2006). Dette er antatt å ha sin kilde fra bunnsmøring av båter og muligens, men i liten grad, avrenning tilknyttet gruvedriften.

1.2.3 Formål med studien

Formålet med denne studien var å undersøke avgangsdeponiet i Storavatnet, med hovedfokus på sedimentære og (bio)geokjemiske prosessene. Dette ble undersøkt ved å kombinere ulike geokjemiske og biogeokjemiske analyser av både sedimentkjerner og prøver av vannkolonnen i Storavatnet. I tillegg ble det tatt prøver av gruveavrenning fra Høgåsen gruve og elvevann fra Kiselvo for å undersøke tilførselen av forurenset avrenning ut i Storavatnet. Det ble også tatt prøver fra utløpselven fra Storavatnet og fra havnebassenget i Sagvåg for å undersøke mulig spredning av gruverelatert forurensing fra Storavatnet.

Motivasjonen for studien var å gi en økt forståelse rundt avgangsdeponering i vann/innsjø ettersom denne deponeringsmetoden var utbredt for norske sulfidgruver fra 1969 til den siste sulfidgruven i Norge ble nedlagt i 1995. Håndteringen av overskuddsmateriale fra spesielt sulfidgruver, men også gruveindustrien generelt, har potensiale til å medføre stor miljøpåvirkning og omfattende skade på økosystem og akvatiske organismer. I takt med økende etterspørsel etter råmateriale fra denne industrien vil det være viktig å ta lærdom fra tidligere gruveanlegg for å finne gode løsninger for fremtiden. Større kunnskap om den lokale miljøpåvirkningen på Litlabø vil kunne danne et viktig grunnlag for å forstå andre nasjonale/internasjonale deponier og miljøkonsekvenser knyttet til disse for planleggingen av nye gruveanlegg og deponier.

2 Historisk bakgrunn – gruvedriften på Litlabø (1865 – 1968)

Gruvedriften i studieområdet startet i 1865 på henholdsvis Nysæter og Litlabø (Tautra, u.å.). I perioden fra 1865 til 1903 pågikk driften ved flere mindre områder spredt rundt Storavatnet, der utvinningen av svovelkis foregikk utelukkende fra dagbrudd. Den største produksjonen foregikk i denne perioden på Rossneset og på Nysæter. Kisen ble opprinnelig fraktet med båt eller flåte over Storavatnet og ut til Sagvåg der den ble eksportert videre med skip (Steinsvåg et al., 2007). På grunn av det lave svovelinnholdet i kisen, samt stor konkurranse fra europeiske svovelgruver, stengte driften ned i 1903 grunnet ugunstig økonomiske utsikter (Tautra, u.å.). Med nye eiere i 1907 ble A/S Stordø Kisgruber stiftet og produksjonen startet offisielt opp igjen i 1912. Ved oppstarten i 1912 ble gruvedriften endret fra å være utelukkende drevet som dagbrudd til hovedsakelig underjordisk drift i Høgåsen. Gruveanlegget var da blitt modernisert med blant annet oppredningsverk (Fig. 2.1, Fig 2.2), ny kai ved Grunnvågsneset i Sagvåg, og jernbane mellom Litlabø og kaianlegget (Fig. 2.3) (Tautra, 2008). Konstruksjonen av jernbanen førte til at Hustredalsvika ble isolert fra Storavatnet og er i dag et separat vann (Hustredalsvatnet) med avløp ut i Storavatnet gjennom dreneringsrør under veien.



Fig. 2.1. Foto av gruveområdet på Litlabø rundt 1910, bak til venstre i bildet er Storavatnet og vaskeriet, fremme til høyre er den gamle heissjakten og kabelbanene som fraktet malmen fra gruve til vaskeriet. (hentet fra: Tautra (u.å))

Fra 1912 og utover foregikk driften ved at malmen fra gruven ble fraktet opp til overflaten gjennom en heissjakt før den ble oppredet i vaskeriet (oppredningsverket på Litlabø) (Tautra, 2008). Her ble bergmassene finknust, og svovelkisen separert fra gråberget ved flotasjon. For å øke svovelkonsentrasjonen ble det etter hvert tatt i bruk flotasjonsagenser, dvs. kjemikalier som gjør det mulig å separere ut svovelholdig materiale fra de finknuste massene. Kjemikaliene som ble brukt under flotasjonen på Litlabø var en kreosot/terpentin blanding (blandingsforhold 1:2) som skummer, og Na-ethyl-xanthat som samler (Digre, 1960; Digre & Mikkelsen, 1961). Na-ethyl-xanthat fester seg til sulfidmineraler og danner en hydrofobisk film rundt mineralkornene samtidig som kreosot/terpentin blandingen danner skum. Sulfidmineralene har, på grunn av den hydrofobiske filmen, høy affinitet mot luftboblene som dannes i skummet og flyter derfor mot toppen der de tas ut, mens de fuktige partiklene (avgangen) synker til bunns. Flotasjonen var likevel relativt lite effektiv på Litlabø, noe som resulterte et høyt forbruk av flotasjonskjemikalier. Etter flotasjonen var utført ble svovelkisen fraktet videre med jernbane til Sagvåg, mens avgangsmassene fra vaskeriet ble deponert ut ved nordenden av Storavatnet (Fig. 2.2). Massene skal over tid ha bygget seg opp over vannoverflaten og utover i vannet slik at deler av de deponerte massene i dag ligger på land, og deler ligger deponert under vannflaten (Hobæk & Aanes, 1996; Tautra, 2008). Selve deponeringen foregikk ved at avgangen ble spylt ut i renner med vannet fra flotasjonen. Renne ble med tiden forlenget etterhvert som fyllingen bygget seg utover i Storavatnet (Fig 2.2) (Hobæk & Aanes, 1996).



Fig 2.2. Fotografiet viser vaskeriet (oppredningsverket) på Litlabø og deponeringen av avgangsmasser ut i Storavatnet og Hustredalsvatnet helt til venstre i bildet. Fotografiet er tatt på 1950-tallet. (Hentet fra: Tautra (u.å))

Svovelkisen ble deponert for mellomlagring på kiskaien ved Grunnvågsneset i Sagvåg før den etter hvert ble lastet opp på skip og eksportert videre. Gruvedriften på Litlabø ble nedlagt i 1968 og de deponerte avgangsmassene ved nordenden av Storavatnet ble utjevnet, og graven ble vannfylt opp til såle 3 (første etasje under bakkenivå) som følge av grunnvannstilsig. Det finnes ikke eksakte tall på gruvens størrelsen ved endt drift, men mot slutten av 1965 bestod graven av totalt 16 såler (etasjer) med en total dybde på 720 meter, og et nettverk av ganger og sjakter med en total lengde på 82,5 km (Tautra, u.å). Dette representerer trolig den omtrentlige størrelsen på gruvene etter endt drift. Frem til 1965 ble det produsert totalt 3,32 millioner tonn eksportert kis oppredet fra 7,53 millioner tonn råmalm (Tautra, u.å). Dette gir totalt 4,21 millioner tonn overskuddsmasser, hvis man ser bort fra produsert gråberg.

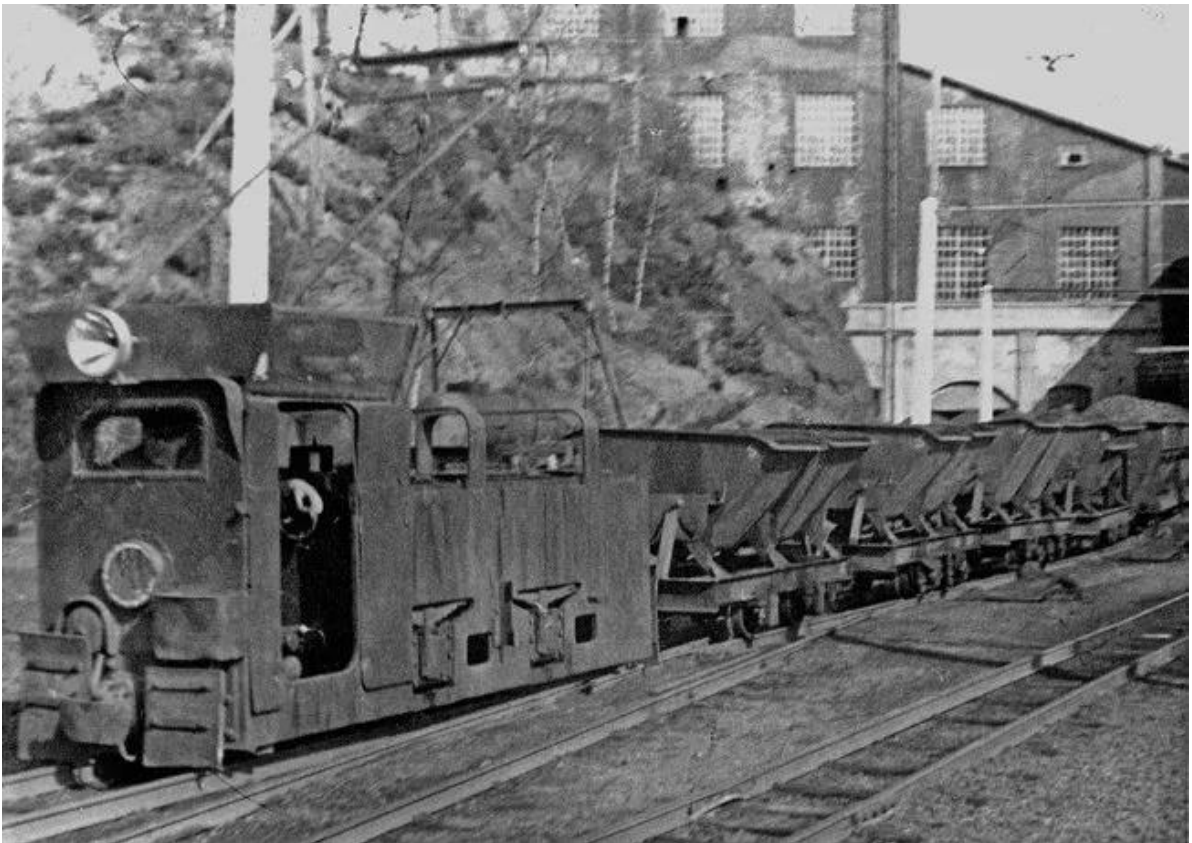


Fig. 2.3. Fotografi av jernbanene som fraktet kisen mellom Litlabø og Grunnvågsneset i Sagvåg. Bygget i bakgrunnen er vaskeriet (oppredningsverket på Litlabø). Ukjent årstall, men fotografiet er antatt å være tatt på 1950-tallet. (Hentet fra: Tautra (u.å))

3 Materiale og metoder

3.1 Innsamling av prøvemateriale

Den 21. april 2022 ble det tatt 4 sedimentkjerner fra tre lokaliteter i Storavatnet, og vannprøver gjennom vannkolonnen ved den ene lokaliteten (Fig. 3.1). For all prøveinnsamling i Storavatnet ble det benyttet flåte med en fastmontert vinsj med dybdeteller (Fig. 3.2). Vannprøvene ble innsamlet med en mekanisk vannprøvetaker (Ruttner 1,7 L, KC Denmark A/S) fra en stasjon i midtre del av Litlabøbassenget på henholdsvis 2 m, 10 m, 20 m, 30 m, 38 m og 45 m dybde (basert på vinsjens dybdeteller) (Fig. 3.1, Tabell 3.1). Vannprøvene ble fylt på 1 liters plastflasker før de raskt ble transportert til feltlaboratoriet for preparering. Sedimentkjernene ble innsamlet med en UVITEC kjernetaker (fallkjerne). Tre av kjernene ble tatt i Litlabøbassenget (Storavatnet-01, Storavatnet-02A, Storavatnet-02B), mens Storavatnet-03 kjernen ble tatt fra sørsiden av terskelen som skiller Litlabøbassenget og Hovedbassenget (Fig 3.1, Tabell 3.1). De to parallelle kjernene fra lokalitet 2 ble benyttet til sedimentologiske og kronologiske analyser (Storavatnet-02A) og geokjemiske analyser av porevann og mikrobielle samfunnsanalyser (Storavatnet-02B). Alle kjernene fra Storavatnet ble stabilisert med oasis i felt, med unntak av Storavatnet-02B der oasis ikke ble benyttet for å unngå å påvirke prøvemateriale.

Samme dag ble det også innsamlet vannprøver av avrenningen fra Høgåsen gruve (ved gruveinngangen), fra grunnvannsig i Juaholet, og fra Kiselvo (både ovenfor og nedenfor gruveplanet på Litlabø), samt 3. mai en vannprøve fra utløpet av Storavatnet og 7. mai også en vannprøve av avrenningen innerst i Høgåsen gruve (Tabell 3.1, Fig. 3.1, Fig. 3.3). Vannprøvene ble tatt med plastsprøyter der lufttilgang ble nøye unngått før sprøyten ble lukket med ventil og tatt med til et feltlaboratorium som ble satt opp hos gruvemuseet på Litlabø for umiddelbar analyse av pH, samt preparering for videre analyser ved Universitetet i Bergen. I tillegg ble det innsamlet en stein med rustbelegg fra Kiselvo nedenfor gruveplanet som ble lufttørket. Under felt-/toktarbeidet var det relativt varmt (lufttemperatur på 18 – 20 °C den 21. april) og ingen nedbør, noe som var gjennomgående store deler av april 2022. Lite nedbør i denne perioden medførte blant annet relativt lav vannstand og liten vannføring i Kiselvo under prøveinnsamlingen.

De marine prøveinnsamlingene i Sagvåg ble utført den 20. april 2022 med F/F Hans Brattstrøm (Fig. 3.2). Det ble tatt 3 målprofiler med en Seabird CTD (konduktivitet, temperatur og dybde) sonde fra yttersiden av Sagvåg og innover i havnebassenget. CTD-01 var lokalisert ytterst i Sagvåg, CTD-02 ved Grunnvågsneset og CTD-03 innerst i Sagvåg (Fig. 3.1). Ved to av CTD

stasjonene, henholdsvis CTD-02 og CTD-03, ble det også innsamlet vannprøver fra vannkolonnen med en vannflaskerosett montert til CTD sonden (Tabell 3.1). Det ble også innsamlet 3 sedimentkjerner med multikjernetaker innerst i Sagvåg ved samme lokalitet som CTD-03 (Tabell 3.1, Fig. 3.1). Grunnet feil med den ene utløseren på multikjernetakeren ble HB22-239-03MC tatt uten parallelkjerne, det ble derfor tatt nye kjerner ved samme lokalitet for å ha en kerne til sediment-analyser (04MC-A), og en for porevannsanalyser (04MC-B). Det ble forsøkt å ta multikjerner ved Grunnvågsneset (samme lokalitet som CTD-02), men prøverørene kom opp uten sedimenter. Om bord F/F Hans Brattstrøm ble prøver av toppvannet i kerne HB22-239-03MC-A tatt med plastsprøyte der lufttilgang ble nøye unngått før sprøyten ble lukket med ventil. Alle vannprøver ble så umiddelbart målt for pH og preparert for videre analyser. Kjernene ble tatt med tilbake til Universitetet i Bergen der det resterende toppvannet ble forsiktig fjernet med hivert, og sedimentene ble stabilisert med oasis før videre analyser.

Tabell 3.1. Oversikt over data og prøver innsamlet fra Storavatnet, Litlabø og Sagvåg 20. og 21. april 2022.

	Prøve	Type prøve	Vanndybde (m)	Geografiske koordinater	
Storavatnet	Storavatnet22-01	Kjerne	47	59°47,600'N	05°25,210'Ø
	Storavatnet22-02-Vannprofil	Vannprøver	2,10,20,30,38,45	59°46,998'N	05°25,098'Ø
	Storavatnet22-02A	Kjerne	48	59°46,590'N	05°25,600'Ø
	Storavatnet22-02B	Kjerne	47,4	59°46,580'N	05°25,800'Ø
	Storavatnet22-03	Kjerne	43,7	59°46,500'N	05°25,320'Ø
Litlabø	Juaiolet	Vannprøve	-	59°47,472'N	05°25,188'Ø
	Kiselvo (ovenfor gruve)	Vannprøve	-	59°47,496'N	05°25,122'Ø
	Høgåsen (inne i graven)	Vannprøve	-	59°47,538'N	05°25,212'Ø
	Høgåsen (ved inngangen)	Vannprøve	-	59°47,472'N	05°25,188'Ø
	Kiselvo (nedenfor gruve)	Vannprøve	-	59°47,286'N	05°25,068'Ø
Sagvåg	Utløp Storavatnet	Vannprøve	-	59°46,626'N	05°23,634'Ø
	HB22-239-CTD-01	CTD	244	59°45,989'N	05°21,861'Ø
	HB22-239-CTD-02	CTD & Vannprøve	2,10,21	59°46,330'N	05°22,822'Ø
	HB22-239-CTD-03	CTD & Vannprøve	2,5,10	59°46,647'N	05°23,186'Ø
	HB22-239-03MC	Kjerne	12	59°46,647'N	05°23,186'Ø
	HB22-239-04MC	Kjerne	13	59°46,647'N	05°22,186'Ø

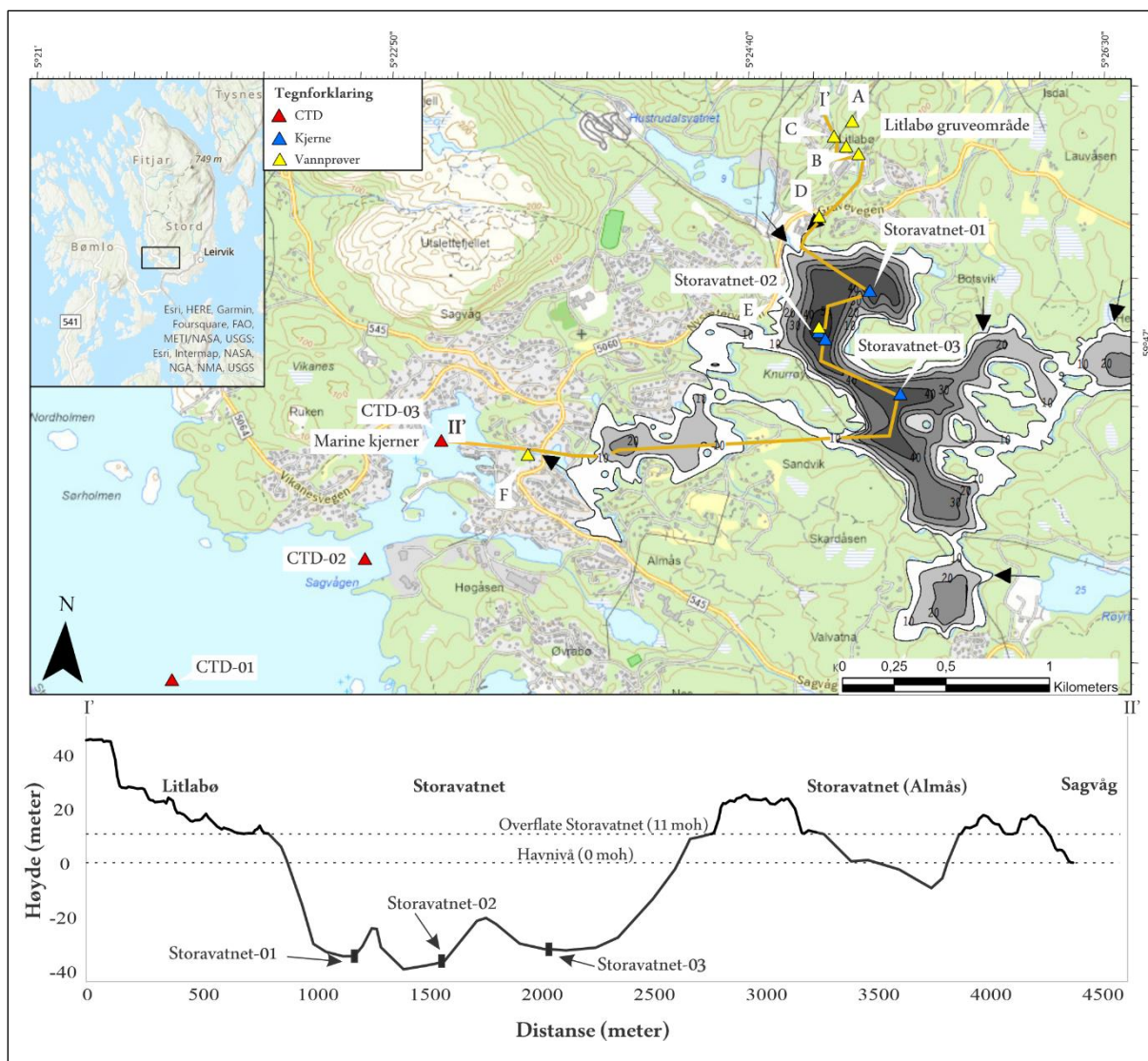


Fig. 3.1. Oversikt over prøveinnsamlingen. Profilet I' – II' følger Kiselvo ned til Storavatnet, gjennom stasjonene for kjernetaking og vannprøver i Storavatnet og ut utløpet av Storavatnet i Sagvåg. A – E viser hvor bildene i Figur 3.3 er tatt, A: Avrenning inne i Høgåsen gruve B: Avrenning ved gruveinngangen og Juaholet. C: Kiselvo ovenfor gruveplanet, D: Kiselvo nedenfor gruveplanet, E: Storavatnet ved gråbergdeponiet, F: Utløpet av Storavatnet. Dybdekartet er modifisert fra Urdal og Johnsen (2002) og kartet er laget i programvaren ArcGIS pro 2.9.1 levert av Esri (2021).



Fig 3.2. Venstre: flåte med vinsj benyttet under prøveinnsamling i Storavatnet. Høyre: F/F Hans Brattstrøm.

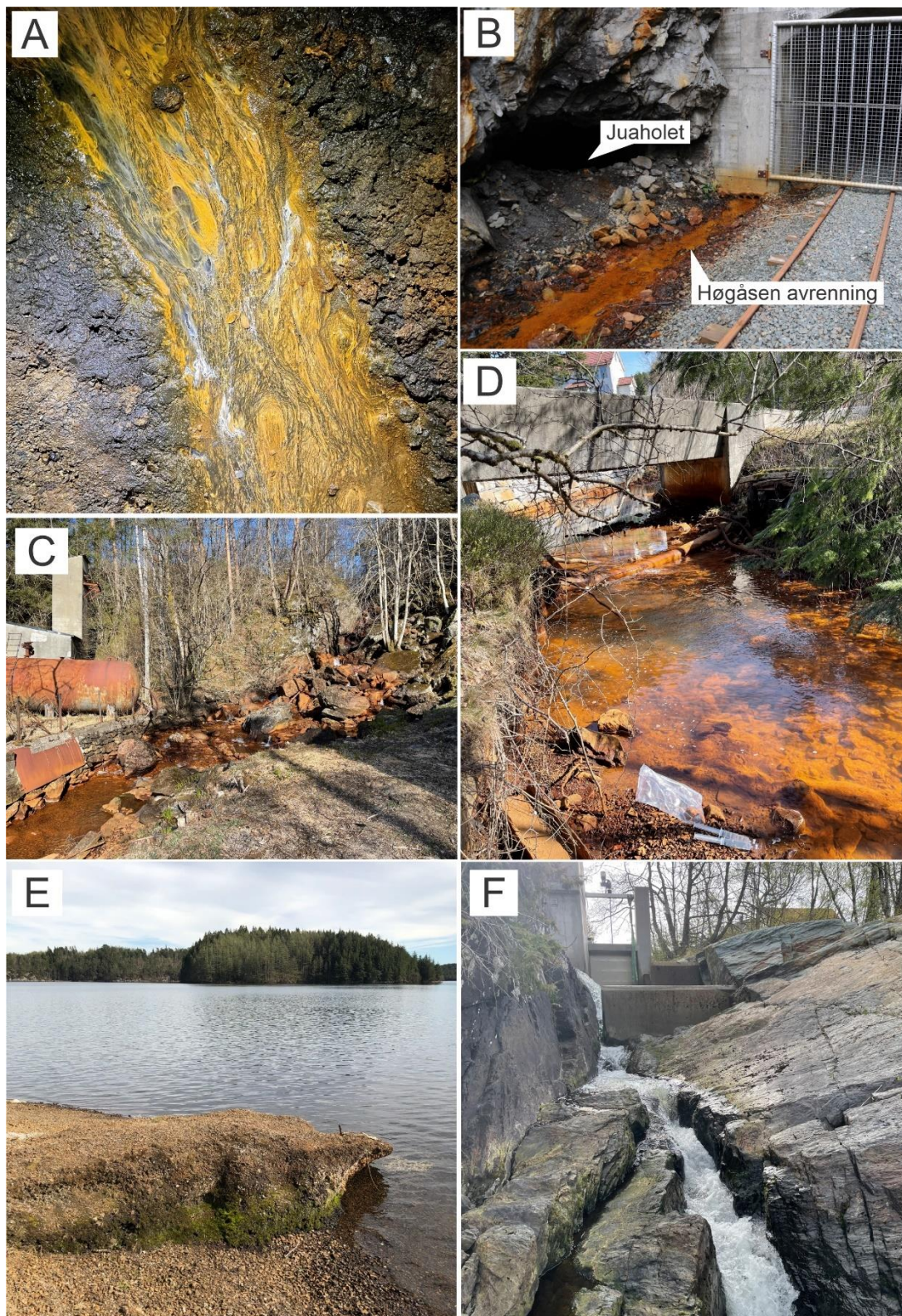


Fig. 3.3. Lokalteter for innsamling av vannprøver på Litlabø og i Storavatnet. **A)** Overvannet inne i Høgåsen gruve med rikelig dannelse av hvit- og rustfargede filamentøse mikrobielle matter, **B)** Inngangen til Høgåsen gruve og avrenningen som renner ut av gruveinngangen, og Juaholet til venstre for gruveinngangen, **C)** Kiselvo ovenfor gruveplanet og gruveavrenningen, **D)** Kiselvo nedenfor gruveplanet og etter møte med gruveavrenning og tilsig av grunnvann fra lavere gruvenivå, **E)** Storavatnet langs den nordlige bredden av Litlabøbassenget. Fremme i bildet er rustfarget gråberg som ble deponert under konstruksjonen av jernbanen, og i bakgrunnen er Rossneset, **F)** Utløpselven fra Storavatnet som renner ut i Sagvåg-bassenget.

3.2 Sedimentanalyser

For visualisering av sedimentologiske strukturer ble kjernene fra Storavatnet (Storavatnet-01, -02A og -03) skannet med ProCon X-ray CT-ALPHA Computed Tomography (CT) skanner på EARTHLAB ved Universitetet i Bergen. CT-skanneren var utstyrt med 3000 x 3000 piksel detektorer og et 240 kV røntgenrør («micro-focus tube»). Dette er en ikke destruktiv metode der røntgenbilder prosesseres til en 3D-visualisering som viser tetthetsforskjellene i den skannede kjernen. 3D-visualiseringen er presenter i gråskala fra hvit (høy tetthet) til sort (lav tetthet). Dataene ble analysert og visualisert med «Avizo Fire 3D analysis» programvaren. Kjernene ble skannet hele, med unntak av Storavatnet-01, som ble splittet før skanningen ble utført. Som følge av dette måtte kjernen stabiliseres ytterligere med oasis, noe som medførte at toppen av kjernen ble svakt komprimert.

For den relative geokjemiske sammensetningen av sedimentkjernene ble en røntgenfluorescens (XRF) kjerneskaner av typen ITRAX (utstyrt med molybden (Mo) rør) benyttet. Analysen er en rask, ikke destruktiv metode som gir den relative konsentrasjonen av elementer mellom Al og U (Croudace et al., 2006; Rothwell & Croudace, 2015). XRF-analysen ble utført på sedimentlaboratoriet (EARTHLAB) ved Universitet i Bergen. Samtlige av kjernen ble splittet på langs og analysert med XRF med en oppløsning på 200 μm og 10 sek telletid per måleintervall. 0 cm dybdereferanse ble satt ved toppen av kjernerøret for samtlige kjerner. XRF-data for de øverste 23,5 cm i Storavatnet-03 mangler. Grunnet høyt vanninnhold i toppen av kjernen ble en del materiale forspilt under splittingen noe som resulterte i for stor høydeforskjell mellom sedimentene og XRF-detektoren i denne kjernen. Samtidig som XRF-analysen ble utført ble det også tatt høyoppløsningsbilder av sedimentkjernene med ITRAX kjerneskanerens innebygde kamera.

Fra XRF-analysen ble elementene Br, Fe, S, Pb, Cu og Zn valgt ut og plottet ettersom disse elementene kan fungere som gode indikatorer for avsetningsmiljø, sediment-sammensetning, diagenetiske prosesser og/eller antropogen påvirkning. Under følger en beskrivelse av de utvalgte elementene som indikatorer, og bakgrunnen for hvorfor disse ble valgt.

Brom (Br): Br er en mye brukt indikator for organisk innhold i marine sedimenter, der høy elementverdi tilsvarer et høyt organisk innhold (Rothwell & Croudace, 2015). Br er også blitt anvendt som indikator for organisk innhold i ferskvannsedimenter, men er imidlertid tilknyttet en større usikkerhet da det ikke er blitt utført systematiske studier på relasjonen mellom Br og organisk innhold i ferskvann (Rothwell & Croudace, 2015; Woodward & Gadd, 2019). Grunnet denne usikkerheten vil ikke Br bli brukt som en direkte indikator for organisk innhold for

ferskvannssediment i denne studien. Likevel, ettersom Br viser en sterkt negativ korrelasjon mellom Fe, S, Pb, Cu og Zn i kjernene fra Storavatnet blir Br anvendt som en indikator for avsetningsmiljø.

Jern (Fe) og svovel (S): Fe er en mye anvendt indikator for kildemateriale, der høy Fe element verdi typisk indikerer en større grad av terrigen/minerogen sedimenttilførsel (Rothwell & Croudace, 2015). Fe er imidlertid redoks-sensitivt, og diagenetiske prosesser vil derfor kunne påvirke Fe cps (Rothwell & Croudace, 2015). I denne studien brukes Fe i korrelasjon med Pb, Cu og Zn for å definere endringer i sedimenttilførsel, og sammen med S for å definere redoksforhold og diagenetiske prosesser.

Bly (Pb), kobber (Cu) og zink (Zn): Pb, Cu og Zn vil typisk indikere antropogen påvirkning og/eller svært høy terrigen/minerogen sedimenttilførsel (Miller et al., 2015; Rothwell & Croudace, 2015). I denne studien anvendes Pb, Cu og Zn sammen med Fe for å indentifisere endringer i avsetning miljø, og sammen med kvantitative sedimentanalyser for å korrelere elementverdiene fra XRF-analyser med faktiske konsentrasjoner av disse elementene.

For kvantitative analyser av hoved- og sporelementer i sedimentene ble det tatt ut totalt 19 sedimentprøver fra Storavatnet-01, Storavatnet-02, Storavatnet-03, og 04MC-A. Det ble tatt ut ca. 1 cm³ materiale for hver prøve som ble overført til prøveglass og tørket over natten ved 50°C. Etter prøvene var tørket ble de knust til et fint pulver i en agat morter. Prøvene ble deretter glødet (1 time ved 1000°C) og oppløst med flussyre (HF) før de ble analysert med induktivt koblet protoplasma optisk emisjonsspektrometri (ICP-OES) med en Thermo Scientific iCAP 7600 ved Universitetet i Bergen. Deteksjonsgrensen var 1250 ppm for Na, 5000 ppm for Mg, 2500 ppm for K, 1250 ppm for Ca, 2,5 ppm for Mn, 50 ppm for Fe, 12,5 ppm for Pb, 5 ppm for Cu og 5 ppm for Zn. Resultatene fra analysen ble korrigert for glødetap, og hovedelementene ble utregnet som vektprosent (wt%). Preparering med flussyre medfører tap av silisium (Si), og SiO₂ innholdet er derfor estimert ut fra differansen mellom 100 wt% og total sum av wt% oksid analysert. Denne metoden gir imidlertid bare veiledende SiO₂ verdier siden mengde jernsulfid heller ikke ble bestemt ettersom sulfid fordampes under gløding. Ved å beregne alt jern som Fe₂O₃, og ikke noe som FeS₂, innføres det en feil ettersom molekylvekten er ulik.

For identifisering av mineraler i toppsedimentene i Storavatnet-02 og belegg/okeravsetning i Kiselvo, samt for forsøk av tefraidentifisering, ble det benyttet et ZEISS SUPRA 55VP skanning elektron mikroskopi (SEM) utstyrt med et energidispersivt røntgenspektroskopi (EDS) system ved ELMILAB på Universitet i Bergen. Før analysene ble prøvene festet til Al-stubber med dobbeltsidig karbonteip og deretter belagt med et tynt lag av karbon med en Agar Turbo Carbon Coater. For EDS-analysene ble det brukt en arbeidsavstand (WD) på 8,5 mm og en akselerasjonsspenning på 15 kV. For SEM avbildning av belegget i Kiselvo og av toppsedimentene i Storavatnet-02 ble det benyttet en mye kortere arbeidsavstand (< 4 mm) og lavere spenning (rundt 6 kV).

3.3 Vannanalyser

Umiddelbart etter innsamlingen ble vannprøvene fra gruveavrenning, Kiselvo, Storavatnet og Sagvåg filtrert (0,2 µm) og fordelt på HDPE flasker etter type analyse. Delprøvene for pH ble analysert i falkonrør i felt kort tid etter innsamlingen med et håndholdt pH-meter (Metrohn 826). De samme prøvene ble tatt med til Universitetet i Bergen der de straks ble målt for alkalinitet med en autotitrator (Metrohn Titrando). Delprøver for analyser med induktivt koblet protoplasma optisk emisjonsspektrometri (ICP-OES) ble lagret i syrevaskede HDPE flasker og tilsatt ultraren HNO₃ (3 vol%) for å forhindre utfelling frem til analysen. Alle vannprøver for videre analyser på Universitetet i Bergen ble lagret ved 6°C, med unntak av delprøvene for analyse av næringsstoffer som ble nedfrost ved -20°C frem til analysen.

Det ble ekstrahert porevann fra to kjerner, en fra Sagvåg (HB22-239-04MC-B) og en fra Storavatnet (Storavatnet-02B). Rett før porevannsekstraksjonen ble det i tillegg tatt ut en mindre prøve av toppsedimentene i Storavatnet-02B for SEM-EDS analyse. Denne prøven ble tilsatt 96% etanol og deretter filtrert ned på et 0,2 µm nylonfilter og lufttørket. Porevannsekstraksjonen ble utført så snart som mulig etter at kjernene var innsamlet for å unngå atmosfærisk påvirkning, med påfølgende oksidasjon og utfelling av reduserte kjemiske komponenter som Fe²⁺, Mn²⁺ og sulfid (H₂S). Ekstraksjonen av porevann i 04MC-B ble utført om bord F/F Hans Brattstrøm den 20. april, mens porevannet fra Storavatnet-02B ble ekstrahert på Universitetet i Bergen 23. april. Prøvetakingen ble utført ved at det ble boret hull i kjernerørene ved ulike dybder for innsetting av Rhizon-prøvetakere (med 0,15 µm porøs mikrostruktur) med påmontert sprøyte satt under vakuum for oppsamling av porevann. Porevannsprøvene ble deretter fordelt i HDPE flasker etter analysemetode, og pH ble umiddelbart målt i falkonrør. Oppløst H₂S i porevannet fra kjernen 04MC-B ble også analysert om bord F/F Hans Brattstrøm med et mobilt fotospektrometer (YSI9500), med

deteksjonsgrense for H₂S på 0 – 0,5 mg/L. Prøver som overskred deteksjonsgrensen ble fortynnet og analysert igjen så langt det var prøvemateriale til overs. Delprøvene for analyse av anioner med ionekromatografi (IC) ble tilsatt sinkacetat (ZnAc) for å forhindre at oppløst sulfid oksiderte til sulfat. Porevannprøvene ble så oppdelt, preparert og lagret på samme måte som beskrevet ovenfor frem til videre analyse ved Universitetet i Bergen. Alkalinitet i porevannsprøven fra 65 og 75 cm i Storavatnet-02B og fra 15, 20, 25 og 30 cm i HB22-239-04MC-B ble ikke målt grunnet instrumentfeil.

Ved Universitetet i Bergen ble konsentrasjoner av næringsstoffer (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻ og PO₄) målt med fotospektrometri med et Analytical QuAAtro autoanalyser system (Seal), og konsentrasjonen av anioner (Cl⁻ og SO₄²⁻) ble analysert med en ionekromatograf (IC, Metrohm). Ferskvannsanalysene med IC hadde deteksjonsgrense på 0,01 mM for SO₄²⁻ og 0,06 mM for Cl⁻. Konsentrasjonen av oppløste elementer i vannprøvene ble målt med induktivt ICP-OES (Thermo Scientific iCAP 7600). Salpetersyreløsning (3vol% HNO₃) ble benyttet ved fortynning av prøver med høye konsentrasjoner. Den syntetiske standardreferansen SPS-SW2 ble brukt som referanseverdi for kvalitetskontroll av samtlige vannprøver analysert ved ICP-OES. I ferskvannsprøvene ga dette relative standardavvik på < 3%, med unntak av Fe, Pb og K (< 4,5%), og Cr (< 6%). Ti ble detektert i flere av ferskvannsprøvene. Ettersom deteksjonsgrensen for Ti er ukjent ble konsentrasjoner under 1 µM (50 ppb) satt som ikke detektert. Det relative standardavviket for Ti var også høy slik at de oppgitte Ti konsentrasjonene burde ses som relative. Kvalitetskontrollen for sjøvannsprøvene ga relativt standardavvik på < 2 % med unntak av K og Zn (< 4%). Deteksjonsgrensene for ICP-OES analyser av ferskvannsprøvene var 0,4 µM for Fe, 0,2 µM for Zn og < 0,1 µM for Co, As, Ni, Cr, Cu, Ba og Pb, mens for sjøvannsprøvene var deteksjonsgrensene 9 µM for Si og Al, 2 µM for Fe, 1 µM for As og < 1 µM for Mn, Ba, Cr, Co, Ni, Cu, Zn og Pb.

3.4 Mikrobielle samfunnsanalyser

Totalt fire sedimentprøver ble tatt fra kjerne Storavatnet-02B for mikrobielle samfunnsanalyser. Det ble boret hull i kjernerøret ved henholdsvis 1, 28, 40 og 70 cm, og sedimenter ble ekstrahert fra disse dybdene med en avkuttet sprøyte. Ekstraksjon, amplifisering og sekvensering av DNA fra prøvene ble utført ved laboratorium for geomikrobiologi ved Universitetet i Bergen. DNA ble ekstrahert fra prøvemateriale etter *FastDNATM SPIN kit* protokollen. Lysing Matrix E. ble brukt for å bryte opp cellemembranene, mens MT Buffer og natriumfosfat buffer ble tilsatt for å beskytte og solubilisere DNA-et mens cellene ble homogenisert i en reagensrørrister. Prøvene ble deretter sentrifugert for å skille sediment og Lysing Matrix E. (samles som bunnfall i pellet form), fra cellematerialet (i suspensjon i supernatant). DNA ble så skilt fra supernatanten med SPIN filter.

Ekstrahert DNA ble amplifisert med polymerasekjedereaksjon (PCR), der primere for V4 av prokaryotisk 16S rRNA genen ble benyttet, henholdsvis 519f (5'-CAGCMGCCGCGGTAA) fremover primere, og 805r (5'-GACTACHVGGGTATCTAATCC) revers primere. Sekvensering ble utført med en Ion Torrent Personal Genome Machine (PGM) fra Life Technologies. Etter sekvensering ble dataene kvalitetssikret og kun sekvenser med høy kvalitet ble beholdt. Deretter ble sekvenser med 97% eller høyere likhetsgrad samlet og tildelt en OTU (operational taxonomic unit). Silva databasen ble benyttet for taksonomisk tildeling av hver OTU. Resultatene ble deretter plottet på taksonomisk klasse nivå der klasser som representerte mindre enn 2% av det totale samfunnet ble samlet. Bakteriegrupper som inngår i svovel- og/eller jernsyklusen ble deretter sortert ut av datasettet, samlet og plottet etter prosentvis oppslutning av det totale mikrobielle samfunnet i separate plot.

3.5 Dateringsmetoder

3.5.1 Radiokarbon (¹⁴C)

Organisk materiale (terrestriske makro fossiler) ble tatt ut for radiokarbondatering fra to intervaller i Storavatnet-03, henholdsvis mellom 79 – 80 cm og mellom 96 – 98 cm (Tabell 3.2). Prøvene ble sendt til radiokarbon daterings laboratoriet ved Lunds Universitet i Sverige, der de ble analysert med akselerator massespektrometri (AMS). ¹⁴C alder ble beregnet ut fra en halveringstid av ¹⁴C på 5568 år. ¹⁴C aldrene ble deretter korrigert til kalenderår med en atmosfærisk kalibreringskurve for den nordlige halvkule (IntCal20) (Reimer et al., 2020) med programvaren OxCal v3.10. utviklet av Bronk Ramsey (2005). Den korrigerte alderen er utregnet med $\pm 1 \sigma$ og $\pm 2\sigma$ standardavvik.

Tabell 3.2. Prøvemateriale sendt til Lunds Universitet for radiokarbon datering (¹⁴C-datering).

Prøvemateriale	Dybde	Lab ID	Prøvemengde (mg C)	Materiale
Storavatnet-03	79 – 80 cm	LuS 18533	1,6	Terrestrisk
Storavatnet-03	96 – 98 cm	LuS 18534	1,4	Terrestrisk

3.5.2 Tefra identifisering

Det ble tatt ut 4 cm lange sediment-prøver gjennom hele kjerne Storvatnet-01 for å identifisere mulige spor av tefra-partikler i kjernen. Prøvene ble tilsatt vann og hydrogenperoksid (H_2O_2) for å løse opp organisk materiale. Deretter ble de siktet i fire kornfraksjoner på henholdsvis 100, 63, 45 og 32 μm , og tørket på 50° C. Identifiseringen av mulige tefrakorn ble først utført med mikroskop. I intervallet hvor det ble observert mulige tefra partikler ble det tatt nye sediment-prøver over 2 cm lange intervall (mellom 65 – 69 cm og mellom 93 – 97 cm). Prøvene ble så siktet og tørket på samme måte, men det ble kun tatt ut kornfraksjoner på 63 μm og 45 μm .

Tefrakorn ble deretter forsøkt indentifisert med mikroskop, plukket, og festet på Al-stubber med dobbeltsidig teip for videre analyse med SEM-EDS (se seksjon 3.2). Resultatet fra EDS analysen ble deretter korrelert opp mot den geokjemiske signaturen av kjente Islandske vulkanutbrudd for å undersøke om kornene som ble plukket var tefra, og eventuelt hvilke utbrudd de stammer fra.

4 Resultat

4.1 Storavatnet

4.1.1 Vannanalyser

Vannkolonne

Resultatet fra de geokjemiske analysene av vannprøvene fra Storavatnet er presentert i Tabell 4.1 og Figur 4.1. Vannmassene var tydelig stratifisert med små endringer i sammensetningen fra overflaten og ned til rundt 30 m dybde. O₂ konsentrasjonen var relativt stabil fra 347 µM i overflaten til 346 µM ved 30 m. Mellom 30 og 38 m gikk konsentrasjonen brått ned til 34 µM, og videre ned til 29 µM ved 45 m dyp, og var under deteksjonsgrensen i sedimentkjernen (Storavatnet-02B). Fra overflaten og ned til 30 m dyp var pH svakt økende fra 6,90 til 7,00, og alkaliteten var i samme intervall stabil på 0,11 mM. Under 30 m og ned til bunnen av Storavatnet var det en svak nedgang i pH fra 7,0 til 6,6 samt en økning i alkalinitet til 1,86 mM ved 45 m dyp. Sulfatkonsentrasjonen (SO₄²⁻) var mellom 0,23 og 0,26 µM fra 2 m til 30 m dyp, men økte så kraftig til 7,27 µM og 7,00 µM ved henholdsvis 40 og 45 m dybde.

Ammonium (NH₄⁺) konsentrasjonen var mellom 0,8 – 1,4 µM ned til 30 m og økte så til 110,1 og 208,7 µM ved henholdsvis 38 og 45 m. Nitrat (NO₃⁻) hadde motsatt trend der konsentrasjonen var mellom 11,7 og 12,2 µM ned til 30 m, med høyeste konsentrasjon (12,2 µM) ved 10 m dybde. Konsentrasjonen gikk så brått ned til 2,7 og 2,9 µM ved henholdsvis 38 og 45 m dybde. Nitritt (NO₂⁻) ble ikke detektert. Fosfat (PO₄³⁻) ble målt til 0,3 µM ved 10, 20 og 30 m dybde, og ble ikke detektert ved 2, 38 eller 45 m.

Konsentrasjonen av Ca var stabil rundt 0,3 µM ned til 30 m, men økte til 5,6 og 5,9 µM ved henholdsvis 38 og 45 m dybde. Konsentrasjonene av Si viste samme trend med 38 - 39 µM ned til 30 m, og med 190 og 152 µM ved henholdsvis 38 og 45 m dybde.

Konsentrasjonene av Fe var 5 µM, og Mn var mellom 3 og 4 µM ned til 30 m. De dypere prøvene fra 38 og 45 m viste en kraftig økning i konsentrasjonen av Fe til henholdsvis 1280 og 1225 µM, og av Mn til henholdsvis 205 og 166 µM. Al konsentrasjonen var i motsetning til Fe og Mn høyest i overflaten (2,3 µM ved 2 m), og sank gradvis til 0,5 µM ved 38 m dyp. Zn ble kun detektert ved 10, 20 og 30 m dybde, og ble målt til mellom 0,3 og 0,4 µM. Cu ble detektert ved 10 og 38 m, og Ni ble detektert i prøvene fra 10 og 20 m dyp. Konsentrasjonene av Cu og Ni var imidlertid svært nært deteksjonsgrensen (Cu: 0,03 µM, Ni: 0,04 µM). Hverken Pb, As, Ti, Cr eller Co ble detektert i vannprøvene fra Storavatnet.

Tabell 4.1. Geokjemiske vannanalyser av Storavatnet (nd = ikke detektert).

Parameter	Enhet	Storavatnet-02 vannkolonne					
		2 m	10 m	20 m	30 m	38 m	45 m
O ₂	µM	347	351	355	346	34	29
pH		6,90	6,90	6,89	7,00	6,62	6,63
Alk	mM	0,11	0,11	0,11	0,11	1,35	1,86
NH ₄	µM	0,8	1,4	1,2	0,9	110,1	208,7
NO ₃	µM	11,9	12,2	11,8	11,7	2,7	2,9
NO ₂	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PO ₄	µM	nd	0,3	0,3	0,3	nd	nd
Cl	mM	0,38	0,44	0,50	0,81	0,91	1,13
SO ₄	mM	0,23	0,24	0,24	0,26	7,27	7,00
Na	mM	0,4	0,4	0,5	0,7	1,8	1,7
Mg	mM	0,06	0,07	0,08	0,10	0,66	0,75
Ca	mM	0,3	0,3	0,3	0,3	5,6	5,9
K	mM	0,01	0,02	0,02	0,02	0,04	0,06
Si	µM	38	39	39	39	190	152
Mn	µM	3	4	4	4	205	166
Fe	µM	5	5	5	5	1280	1225
Al	µM	2,3	1,9	1,9	1,8	0,5	0,7
Ba	µM	nd	nd	nd	0,02	0,14	0,19
Sr	µM	0,5	0,5	0,5	0,5	8,2	10,3
Ti	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Co	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ni	µM	nd	0,07	nd	nd	0,04	nd
Cu	µM	nd	0,06	0,03	nd	nd	nd
Zn	µM	nd	0,4	0,3	0,4	nd	nd
As	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pb	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cr	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Porevannsprøfil fra kjerne Storavatnet-02B

Porevannet i kjerne Storavatnet-02B er presentert i Tabell 4.2 og Figur. 4.1. Oksygen var under deteksjonsgrensen gjennom hele kjernen. pH var 7,09 ved 1,5 cm dyp med svakt synkende verdier nedover i kjernen til 6,61 ved 45 cm. Alkaliteten var synkende fra 1,91 til 0,40 mM i samme intervall. Ved 55 cm var det en svak økning av pH til 6,70, men deretter en nedgang igjen til ~6,6 i de tre dypeste porevannsprøvene (65, 75 og 89 cm). Alkaliteten var 0,28 mM ved 89 cm. På grunn av en instrumentfeil er alkalinitet ukjent ved 65 og 75 cm (se seksjon 3.3).

Hverken nitrat, nitritt og fosfat (NO_3^- , NO_2^- og PO_4^{3-}) ble detektert i porevannet. Ammonium (NH_4^+) konsentrasjonen var høyest i toppen av kjernen, med en verdi på 354,2 μM ved 1,5 cm, og sank gradvis til 204,4 μM ved 35 cm dybde. Ved 45 cm var det en markant nedgang i konsentrasjon til 133,7 μM , og deretter en videre gradvis nedgang til 11,7 μM ved 89 cm.

Konsentrasjonen av Si ble målt til 163 μM i toppen av kjernen ved 1,5 cm og sank så til 67 μM ved 55 cm. Under 55 cm økte Si gradvis til 83 μM ved 89 cm. Konsentrasjonen av Ca sank også gradvis fra 6,6 μM ved 1,5 cm til 5,1 μM ved 45 cm, før konsentrasjonen økte gradvis igjen til 6,8 μM ved 89 cm.

Konsentrasjonen av oppløst Fe var høyest i toppen av kjernen, målt til 1407 og 1090 μM ved henholdsvis 1,5 og 15 cm. Under 15 cm sank konsentrasjonen til ~800 μM , og var stabil rundt denne konsentrasjonen i resten av kjernen. Oppløst Mn fulgte en liknende trend der konsentrasjonen var høyest ved 1,5 og 15 cm dybde, henholdsvis 80 og 28 μM . Konsentrasjonen sank så til 6 μM ved 25 cm og var under 5 μM i alle prøvene under denne dybden.

Sulfat (SO_4) konsentrasjonen var 6,98 mM ved 1,5 cm og sank gradvis til 4,75 mM ved 35 cm dybde. Konsentrasjonen økte så fra 4,89 mM ved 45 cm til 7,77 mM ved 89 cm.

Det ble detektert Cu (0,03 μM) i prøven ved 15 cm, og As konsentrasjoner på 0,1 μM ved 55 og 65 cm og 0,2 μM ved 75 cm. Konsentrasjonene var imidlertid tilsvarende eller svært nært deteksjonsgrensene (Cu: 0,03 μM , As: 0,1 μM). Det ble ikke detektert hverken Pb, Zn, Ni, Ti, Cr eller Co i noen av porevannsprøvene.

Tabell 4.2. Geokjemisk porevannsanalyser fra kjerne Storavatnet-02B. (nd = ikke detektert).

Parameter	Enhet	Storavatnet-02B									
		1,5	5	15	25	35	45	55	65	75	89
Dybde	cm										
O ₂	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
pH		7,09	-	6,95	6,69	6,78	6,61	6,70	6,63	6,60	6,63
Alk	mM	1,91	-	1,59	1,43	0,54	0,40	0,15	-	-	0,28
NH ₄	µM	-	354,2	293,1	274,5	204,4	133,7	64,9	24,6	13,9	11,7
NO ₃	µM	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO ₂	µM	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PO ₄	µM	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	mM	1,37	-	1,32	1,46	1,68	1,56	2,19	2,44	2,49	3,02
SO ₄	mM	6,98	-	6,10	6,08	4,75	4,89	6,13	6,24	6,94	7,77
Na	mM	2,0	-	1,9	1,8	1,8	1,7	1,7	2,1	1,9	1,7
Mg	mM	0,9	-	0,9	0,9	0,9	0,8	0,9	0,9	1,0	1,1
Ca	mM	6,6	-	5,9	5,4	5,2	5,1	5,4	5,9	5,9	6,8
K	mM	0,10	-	0,12	0,16	0,16	0,13	0,10	0,05	0,04	0,02
Si	µM	163	-	118	93	82	69	67	53	67	83
Mn	µM	80	-	28	6	3	2	2	2	3	5
Fe	µM	1407	-	1090	828	816	795	806	847	791	779
Al	µM	0,9	-	0,7	0,6	0,8	0,6	0,9	0,6	1,0	0,6
Ba	µM	0,74	-	1,11	1,22	1,36	1,20	0,55	0,11	0,05	0,03
Sr	µM	14,0	-	13,7	13,0	13,0	12,5	12,9	12,5	10,9	10,0
Ti	µM	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Co	µM	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ni	µM	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cu	µM	nd	-	0,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zn	µM	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
As	µM	nd	-	nd	nd	nd	nd	0,1	0,1	0,2	nd
Pb	µM	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cr	µM	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

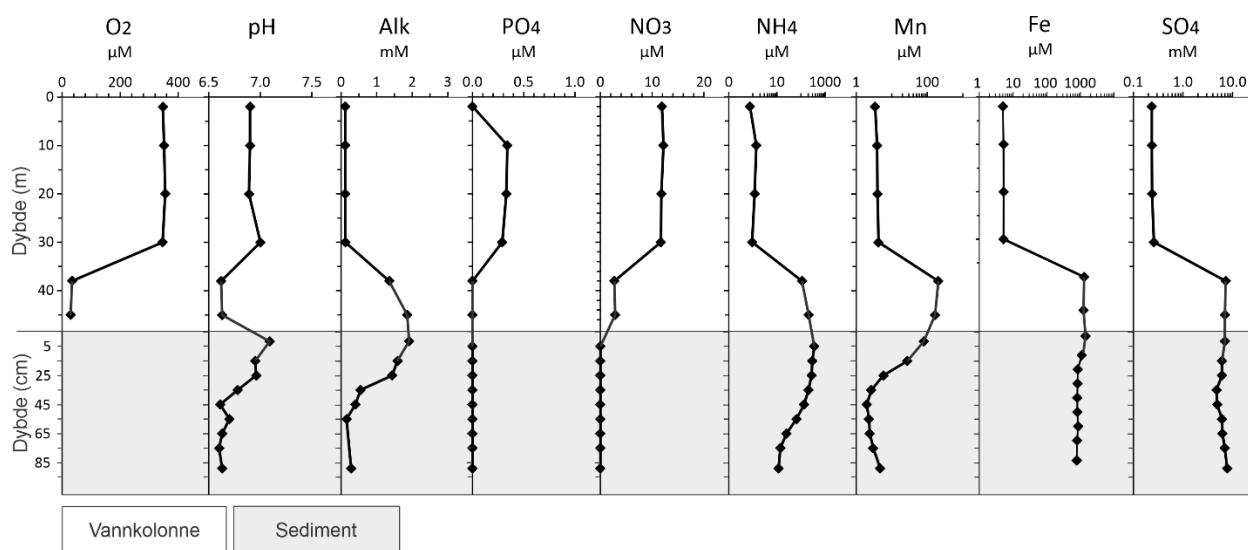


Fig. 4.1. Samlet vertikalt plot av vannanalyser av utvalgte kjemiske komponenter i vannkolonnen i Storavatnet og porevannsprøfil i Storavatnet-02B. Det grå partiet representerer sedimentene (porevann) og det hvite partiet representerer vannkolonnen. Merk: Mn, Fe og SO₄ har logaritmsk skala for å bedre visualisere endringer ved lave konsentrasjoner.

4.1.2 HB22-239-Storavatnet-01 kjerneanalyser

Kjerne Storavatnet-01 er en 90 cm lang sedimentkjerne tatt i østre del av Litlabøbassenget (Fig. 3.1) i Storavatnet ca. 450 m sørøst fra utløpet av Kiselvo og området der oppredningsverket til Stordø Kisgruber var plassert. Kjernen ble delt inn i 3 uformelle litologiske enheter, navngitt L3 – L1, hvor L1 er yngst. Enhetene ble definert ut fra sedimentologiske, strukturelle og geokjemiske parameter presentert i Tabell 4.3 og Figur 4.2.

Enhet L3 (99 – 93 cm)

L3 var den stratigrafisk dypeste enheten i kjerne Storavatnet-01. Den nedre grensen ble ikke penetrert og ble derfor definert som bunnen av kjernen (99 cm). Enheten bestod utelukkende av siltig-leire med en veldig mørk brun farge (7,5 YR 2,5/2), tynne (<1 cm) godt definerte sorte (7,5 YR 2,5/1) lamineringer, samt et rustfarget lag (7,5 YR 4/6) ved 97 cm. CT-skanningen viste at enheten var svakt laminert, på grensen til homogen (Fig 4.2). XRF-analysene viste relativt høy Br verdi, og økende Fe, Pb, Cu og Zn verdier oppover i enheten. Det rustfargede laget ved 97 cm hadde en brå nedgang i Br verdi med en sammenfallende topp i Fe og Pb verdier (Fig 4.2).

Enhet L2 (93 – 45 cm)

Nedre grense ble definert ut fra en tydelig fargeendring, en brå nedgang i Br verdi og en svak økning i kornstørrelse (Fig. 4.2). Enheten bestod av siltig-leire, med noe høyere silt-innhold sammenliknet med L3, samt sporadisk innsalg av veldig fin sand. CT-skanningen viste at enheten hadde vekslende homogene og laminerte lagpakker. De homogene lagene var mørk oliven grå (5Y 3/2), mens de laminerte sekvensene var veldig mørk grå (5Y 3/1). Partiet mellom 51 og 45 cm hadde oliven grå farge (5Y 4/2), og ~1 cm tykke rustfargede (7.5YR 4/6) lamineringer ved henholdsvis 51 og 45 cm. XRF-analyse viste relativt lav, og tilnærmet stabil Br verdi gjennom hele enheten samt relativt høye Fe, Cu, Pb og Zn verdier. De kvantitative sediment-analysene viste et relativt høyt innhold av Fe₂O₃ (39,15 – 44,99 vt%), og relativt høye konsentrasjoner av Pb (68 – 73 ppm), Cu (126 – 151 ppm) og Zn (327 – 553 ppm).

Nedre del av enheten (93 – 89 cm) hadde en tydelig rustfarge (7,5 YR 4/6), der CT-skanningen viste en noe lavere tetthet sammenliknet med enheten ellers. Dette partiet hadde også en noe høyere Fe verdi, samt lavere Pb, Cu, Zn, og S verdier. De kvantitative sediment-analysene viste samme trend med markant høyere innhold av Fe₂O₃ (86,16 vt%) og lavere konsentrasjon av Pb (2 ppm), Cu (18 ppm) og Zn (29 ppm) i dette intervallet sammenliknet med enheten ellers (Tabell 4.3, Figur 4.2).

Enhet L1 (45 – 9 cm)

Nedre grense ble definert fra en økning i Br verdi og en tydelig fargeendring (Fig. 4.2). Nedre del av enheten bestod av siltig-leire som gradvis gikk over til svært finkornede partikler i suspensjon (tilsvarende materialet analysert med SEM-EDS i Storavatnet-02A, seksjon 4.1.3) oppover. Sedimentene hadde veldig mørk farge, stedvis på grensen til sort (5Y 2,5/1). Intervallet mellom 42 og 28 cm var karakterisert av ikke-parallele lag med antydning til krysslamineringer som hadde en veldig mørk grå farge (5Y 3/1). CT-skanningen viste en høyere tetthet av de mørkegrå sedimentene sammenliknet med det omsluttende materialet.

XRF-analyse viste en økning i Br verdi, samt en generell nedgang i S, Fe, Pb, Cu og Zn verdier oppover i enheten, men imidlertid en økning i S verdi mellom 12 cm og 9 cm. Fra de kvantitative sediment-analysene hadde L1 et høyere innhold CaO (1,68 vt%) og MnO₂ (1,43 vt%) sammenliknet med L2. Ellers var Fe₂O₃ (41,22 wt%) samt konsentrasjonene av Pb (67 ppm), Cu (137 ppm) og Zn (509 ppm) i prøven fra L1 (32 cm) tilsvarende/nær prøvene fra enhet L2 (sett bort fra prøven fra 90 cm).

Tabell 4.3. Kvantitative geokjemiske analyser av utvalgte sedimentprøver fra kjerne Storavatnet-01. (vt%: vektprosent, LOI: glødetap) *Si er estimert ut fra differansen mellom 100 vt% oksid og total sum vt% oksid analysert (Se metode seksjon 3.2.3).

Enhet Dybde (cm)	L1		L2		
	32	48	67	76	90
<i>Hovedelement oksid (vt%)</i>					
Na ₂ O	0,33	0,32	0,23	0,22	0,28
MgO	1,84	1,87	2,01	1,93	nd
Al ₂ O ₃	6,41	7,19	8,03	7,15	0,39
SiO ₂ *	25,42	22,55	28,18	26,01	
P ₂ O ₅	0,53	0,62	0,64	0,69	0,49
K ₂ O	1,24	1,53	1,65	1,38	nd
CaO	1,68	0,87	0,84	0,79	0,15
TiO ₂	0,71	0,70	0,78	0,66	0,03
MnO ₂	1,43	0,59	0,95	0,91	0,12
Fe ₂ O ₃	41,22	44,99	39,14	43,25	86,16
LOI	19,19	18,77	17,55	17,02	23,33
<i>Sporelementer (ppm)</i>					
Pb	67	73	68	71	20
Cu	137	126	138	151	18
Zn	509	327	553	471	29

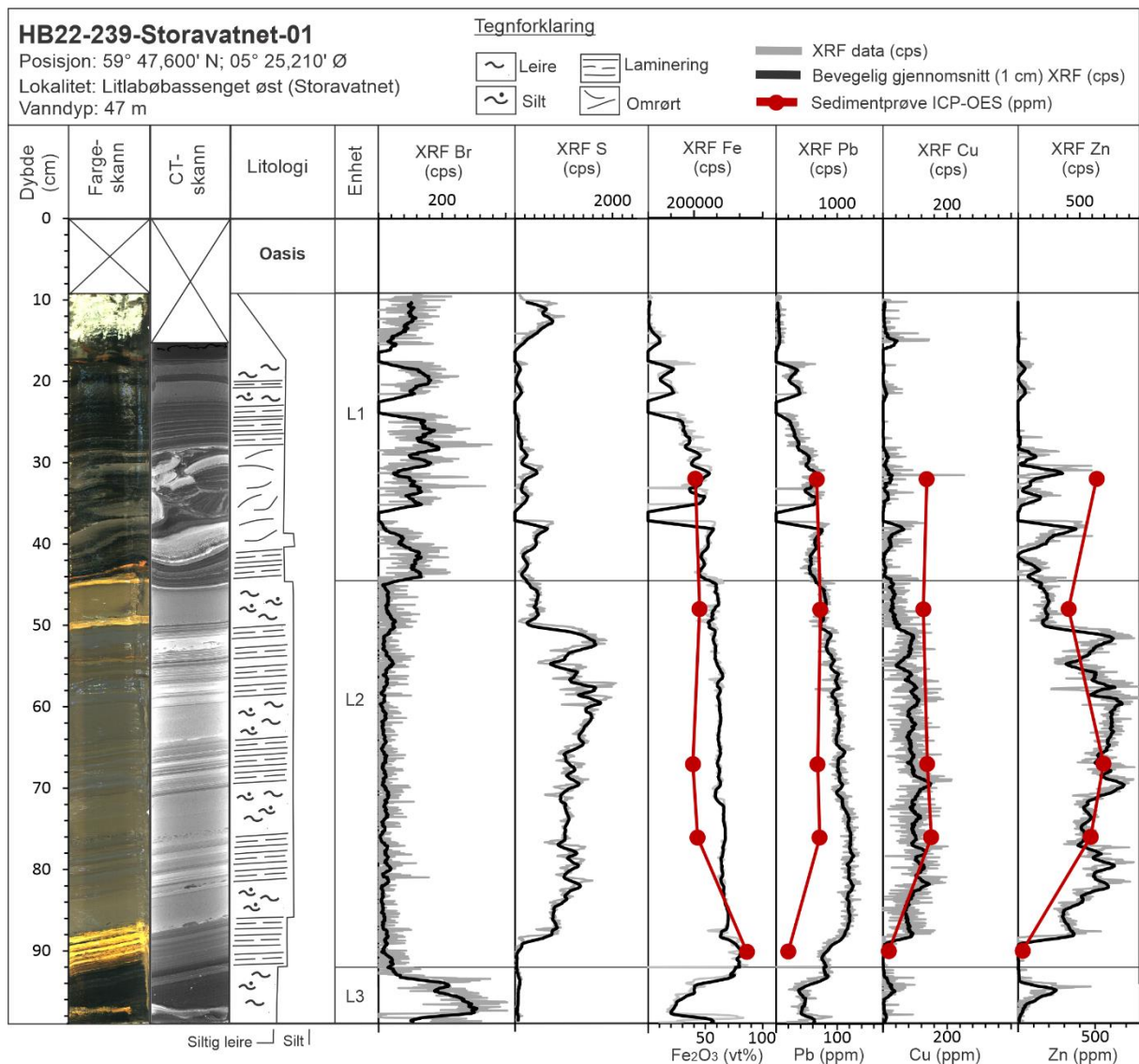


Fig. 4.2. Litologisk logg, farge-skann og CT-skann, samt utvalgte XRF-data fra kjerne Storavatnet-01 (plottet med og uten bevegelig gjennomsnitt (1cm)), og resultat fra kvantitative analysen av sediment-prøver (plottet for Fe₂O₃, Pb, Cu og Zn) fra henholdsvis 32, 48, 67, 76 og 90 cm. (Betegnelsen cps = counts per second).

4.1.3 HB22-239-Storavatnet-02A kjerneanalyser

Kjerne Storavatnet-02A er en 87 cm lang sedimentkjerne tatt i midtre og dypeste del av Litlabøbassenget (Fig. 3.1) i Storavatnet ca. 500 m sør fra utløpet av Kiselvo og området oppredningsverket til Stordø Kisgruber lå. Kjernen er delt inn i 2 uformelle litologiske enheter, navngitt L1 – L2 hvor L1 er yngst. Enhetene er tolket ut fra sedimentologiske, strukturelle og geokjemiske parameter presentert i Tabell 4.4 og Figur 4.3.

Enhet L2 (93 – 30 cm)

Nedre grense ble ikke penetrert og derfor definert som bunnen av kjernen (93 cm). Enheten bestod av siltig-leire med få sporadiske forekomster av veldig fine sandkorn. Sedimentene var mørk oliven grå (5Y 4-1) med en fargeovergang til veldig mørk grå (5Y 3-1) ved 72 cm. XRF-analysen viste generelt lave Br verdier og høye S, Fe, Pb, Cu og Zn verdier. De Kvantitative analysene viste at L2 hadde et relativt høyt innhold Fe_2O_3 (33,84 – 44,74 vt%), SiO_2 (estimert 20,86 – 27,67 vt%) og Al_2O_3 (5,69 – 7,61 vt%), mens konsentrasjonene av Pb var mellom 62 og 73 ppm, Cu var mellom 116 og 167 ppm, og Zn var mellom 404 og 632 ppm (Tabell 4.4, Fig. 4.3).

Fra CT-skanningen fremstod enheten som veldig homogen, med unntak av partiet mellom 75 – 54 cm. Mellom 75 – 71 cm hadde deler av sedimentene en veldig mørk brun farge (7,5YR 2,5/2). Dette partiet var strukturløst og tynnet ut mot den ene siden av kjernen, samt hadde en svært ujevn kontakt mot de omkringliggende lysere sedimentene. Gjennom dette partiet viste XRF-analysen en topp i Br verdi, og en nedgang i Fe, Pb, Cu og S verdier sammenliknet med enheten ellers. De kvantitative sediment-analysene viste at prøven ved 75 cm hadde noe lavere innhold Fe_2O_3 (33,84 vt%), og noe høyere innhold Al_2O_3 (7,61 vt%) sammenliknet med de to andre prøvene fra L2 (Tabell 4.4). Mellom 70 og 54 cm hadde sedimentene en kaotisk til svakt krysslaminert struktur med veldig mørk grå farge (5Y 3-1).

Enhet L1 (30 – 6 cm)

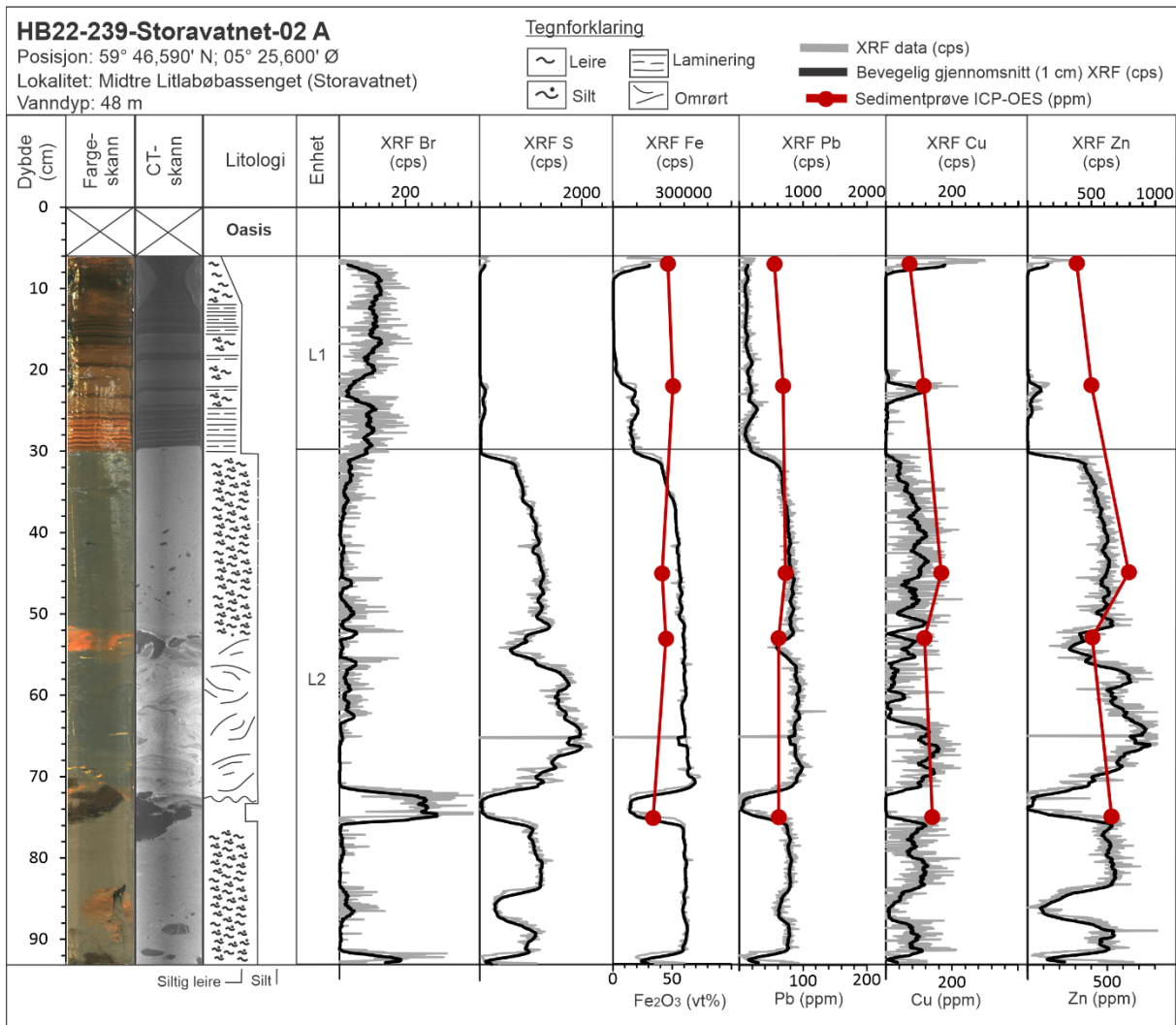
Nedre grense ble definert ut fra en markant økning i Br verdi, og en tydelig fargeendring. Sedimentene bestod av siltig-leire som var laminert med vekslende rustfargede (7,5YR 4/6), veldig mørk brune (7,5YR 3/3) og sorte (7,5YR 2,5/1) lamineringer. Kjernemateriale hadde en økning i vanninnhold oppover i kjernen med en gradvis overgang til en flytende sort masse. Grensen mellom vann og sediment var derfor svært vanskelig å stadfeste. SEM-EDS analyser av toppsedimentene viser at dette materiale bestod av hovedsakelig tre ulike mineraler, 200 – 500 nm store kubiske korn av jernsulfid, 10 – 50 μm lange nålformede gipskrystaller, og

nanopartikler av jernhydroksid (Fig 4.4). EDS-spekteret av jernoksidpartiklene viste også et relativt høyt innhold av Al, Si og Ca, og mindre mengder S, Cl, P og Mn (Fig. 4.4).

XRF-analysen viste en økning i Br og en nedgang i Fe, S, Fe, Pb, Cu og Zn verdier i enhet L1 sammenliknet med enhet L2. De kvantitative sediment-analysene viste imidlertid ikke tilsvarende nedgang i Pb, Cu og Zn konsentrasjoner (Pb: 55 – 69 ppm, Cu: 72 – 114 ppm, Zn: 306 – 398 ppm) sammenliknet med XRF-analysen (Fig 4.5). Det samme gjelder Fe, da sediment-prøvene hadde et relativt høyt innhold Fe₂O₃ (46,35 - 50,66 vt%) (Tabell 4.4). Ellers viste analysen at prøven fra 7 cm hadde et lavere innhold MnO₂ (0,46 vt%) og Fe₂O₃ (46,35 vt%) sammenliknet med prøven fra 22 cm (MnO₂: 1,16 vt%, Fe₂O₃: 50,66 vt%), mens CaO innholdet hadde motsatt trend med 1,35 vt% i prøven fra 7 cm og 1,91 vt% i prøven fra 22 cm.

Tabell 4.4. Kvantitative geokjemiske analyser av utvalgte sedimentprøver fra kjerne Storavatnet-02A. (vt%: vektprosent, LOI: glødetap) *Si er estimert ut fra differansen mellom 100 vt% oksid og total sum vt% oksid analysert (Se seksjon 3.2.3).

Enhet Dybde (cm)	L1		L2		
	7	22	45	53	75
Hovedelement oksid (vt%)					
Na ₂ O	0,28	0,27	0,22	0,29	0,37
MgO	0,75	1,18	1,95	1,48	1,96
Al ₂ O ₃	4,71	5,25	7,28	5,56	7,61
SiO ₂ *	8,53	11,15	26,06	20,86	27,67
P ₂ O ₅	0,41	0,45	0,63	0,51	0,76
K ₂ O	0,54	0,83	1,41	1,09	1,38
CaO	1,35	1,91	1,16	1,72	1,92
TiO ₂	0,26	0,44	0,70	0,55	0,74
MnO ₂	0,46	1,16	1,28	1,09	1,21
Fe ₂ O ₃	46,35	50,66	41,53	44,74	33,84
LOI	36,36	26,69	17,79	21,98	22,54
Sporelement (ppm)					
Pb	55	69	73	62	62
Cu	72	114	167	116	140
Zn	306	398	632	404	524



Figur 4.3. Litologisk logg, farge-skann og CT-skann, samt utvalgte XRF-data fra kjerne Storavatnet-02A (plottet med og uten bevegelig gjennomsnitt (1cm)), og resultat fra kvantitative analysen av sediment-prøver (plottet for Fe₂O₃, Pb, Cu og Zn) ved henholdsvis 7, 22, 45, 53 og 75 cm. (Betegnelsen cps = counts per second).

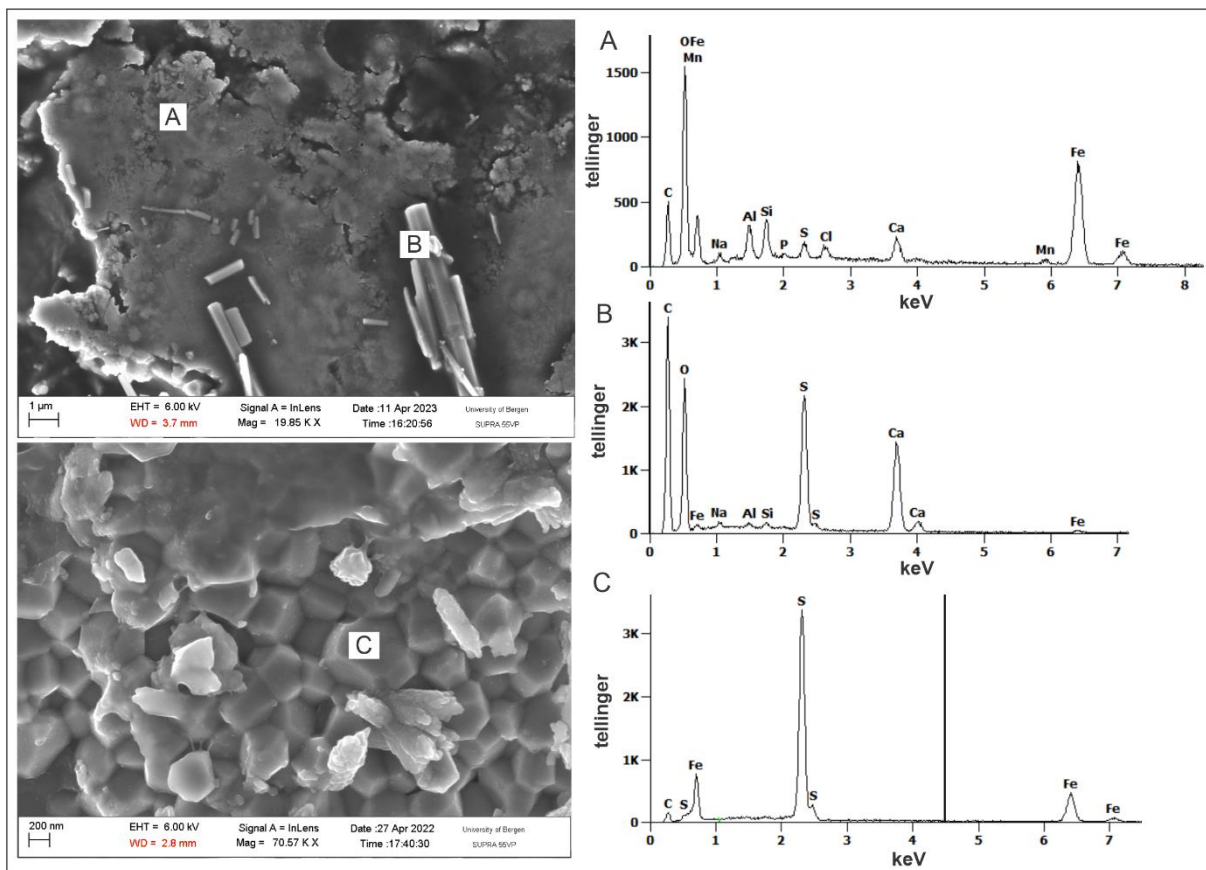


Fig 4.4. SEM-EDS analyser av toppsedimentene (flytende sort masse) i parallelkjernen Storavatnet-02B. **A:** Nanopartikler av jern(oksi)hydroksid (og mindre mengder Al, Si og Ca), **B:** Nålførmede gips krystaller, **C:** kubiske mineralkorn av jernsulfid.

4.1.4 HB22-239-Storavatnet-03 kjerneanalyser

Storavatnet-03 er en 92 cm lang sedimentkjerne tatt nordøst i hovedbassenget i Storavatnet ca. 300 m sør fra terskelen mellom Litlabøbassenget og hovedbassenget (Fig. 3.1). Kjernen ble delt inn i 3 uformelle litologiske enheter, navngitt L1 – L3, hvor L1 er yngst. Enhetene ble definert ut fra sedimentologiske, strukturelle og geokjemiske parameter presentert i Tabell 4.5 og Figur 4.5.

Enhet L3 (96 – 47 cm)

Den nedre grensen ble ikke blitt penetrert, og ble derfor definert som bunnen av kjernen (92 cm). Sedimentene hadde vekslende lamineringer med veldig mørk brun (7,5YR 2,5/3) og mørkebrun (7,5YR 3/3) farge. Br verdien var relativt høy og stabil, med antydning til en svært svak nedgang over 64 cm. Fe, Pb og S verdiene var stabilt lav gjennom enheten, mens Cu og Zn var nesten ikke målbar med standard talletiden på 10 sek som ble benyttet for hvert måleintervall på ITRAX XRF-kjerneskanteren. CT-skanningen viste at enheten var svakt laminert og hadde relativt lav tetthet. Unntaket var to lamineringer (<1 cm tykkelse) som hadde

noe høyere tetthet ved henholdsvis 50 og 51 cm. Lamineringene samsvarte med en topp i Zn verdi.

De kvantitative sedimentanalysene viste at prøvene fra 90 og 80 cm hadde et høyere innhold Al_2O_3 (10,12 – 10,42 wt%) samt lavere innhold Fe_2O_3 (13,91 – 14,84 wt%) sammenliknet med prøvene fra enhet L2. Disse prøvene hadde også lavere konsentrasjoner av Pb (24 – 29 ppm) og Cu (45 – 47 ppm). Prøven fra 47 cm hadde imidlertid innhold Fe_2O_3 (54,95 wt%), Al_2O_3 (4,68 wt%), samt konsentrasjon av Cu (63 ppm) som var nærmere prøvene fra L2, mens konsentrasjon av Pb (151 ppm) var betraktelig høyere enn i prøvene fra L2. Zn konsentrasjonen var ~200 ppm i alle tre prøver fra L3. (Tabell 4.5, Fig. 4.5).

Enhet L2 (47 – 27 cm)

Nedre grense av enheten ble definert ut fra en markant nedgang i Br verdi, samt en økning i Fe, Pb, Cu og S verdier. Enheten bestod utelukkende av laminert siltig-leire som var rustfarget (7,5YR 2,5/3) mellom 44 – 40 cm, og hadde en veldig mørk grå farge (5Y 3/1) mellom 40 cm og 27 cm. CT-skanningen viste en markant høyere tetthet gjennom enhet L2 sammenliknet med enhet L3, og at tettheten hadde en svak økning over 40 cm. Br verdien var gjennomgående lav gjennom hele enheten, mens Fe verdien var høyest mellom 44 – 40 cm, og gikk litt ned over 40 cm. Pb, Cu, Zn, og S verdiene fulgte motsatt trend sammenliknet med Fe, der verdiene var høyere over 40 cm. De kvantitative analysene viste at enhet L2 hadde et høyere innhold Fe_2O_3 (45,54 – 59,91 wt%), samt en høyere konsentrasjon av Pb (62 – 75 ppm), Cu (66 – 165 ppm) sammenliknet med de to dypeste prøvene i enhet L3. Prøven fra 27 cm hadde konsentrasjon av Zn (200 ppm) tilsvarende prøvene i L3, mens prøven fra 35 cm hadde betydelig høyere konsentrasjon (555 ppm) sammenliknet med samtlige prøver fra kjerne Storavatnet-03.

Enhet L1 (27 – 5 cm)

Nedre grense ble definert ut fra en nedgang i tetthet og en tydelig fargeendring. Sedimentene bestod av leire til siltig-leire som var gjennomgående svakt laminert med en sort farge (5Y 2,5/1), og enkelte rustfargede området (7,5YR 2,5/3), særlig i nedre del av enheten (Fig. 4.5). CT-skanningen viste at enheten hadde betraktelig lavere tetthet sammenliknet med L2. Toppen av enheten bestod også i denne kjernen av et sort flytende materiale. XRF-data fra enheten mangler da en del materiale ble forspilt under splittingen av kjernen, noe som resulterte i for stor høydeforskjell mellom XRF-detektoren og sedimentene.

Tabell 4.5. Kvantitative geokjemiske analyser av utvalgte sedimentprøver fra kjerne Storavatnet-03. (vt%: vektprosent, LOI: glødetap) *Si er estimert ut fra differansen mellom 100 vt% oksid og total sum vt% oksid analysert (Se metode seksjon 3.2.3).

Enhet	L2		L3		
	27	35	47	80	90
Dybde (cm)					
Hovedelement oksid (vt%)					
Na ₂ O	0,26	0,17	0,42	0,64	0,67
MgO	0,80	1,91	0,71	1,33	1,42
Al ₂ O ₃	4,53	7,32	4,68	10,12	10,42
SiO ₂ *	4,33	22,95	0,79	29,42	30,47
P ₂ O ₅	0,45	0,65	0,76	1,01	1,21
K ₂ O	0,71	1,40	0,65	1,34	1,19
CaO	0,45	0,85	0,53	0,84	0,81
TiO ₂	0,28	0,62	0,25	0,50	0,52
MnO ₂	0,62	1,17	0,55	0,85	1,02
Fe ₂ O ₃	59,81	45,54	54,95	14,84	13,91
LOI	27,79	17,42	35,71	39,22	38,36
Sporelementer (ppm)					
Pb	62	75	151	29	24
Cu	66	165	63	47	45
Zn	200	555	200	223	197

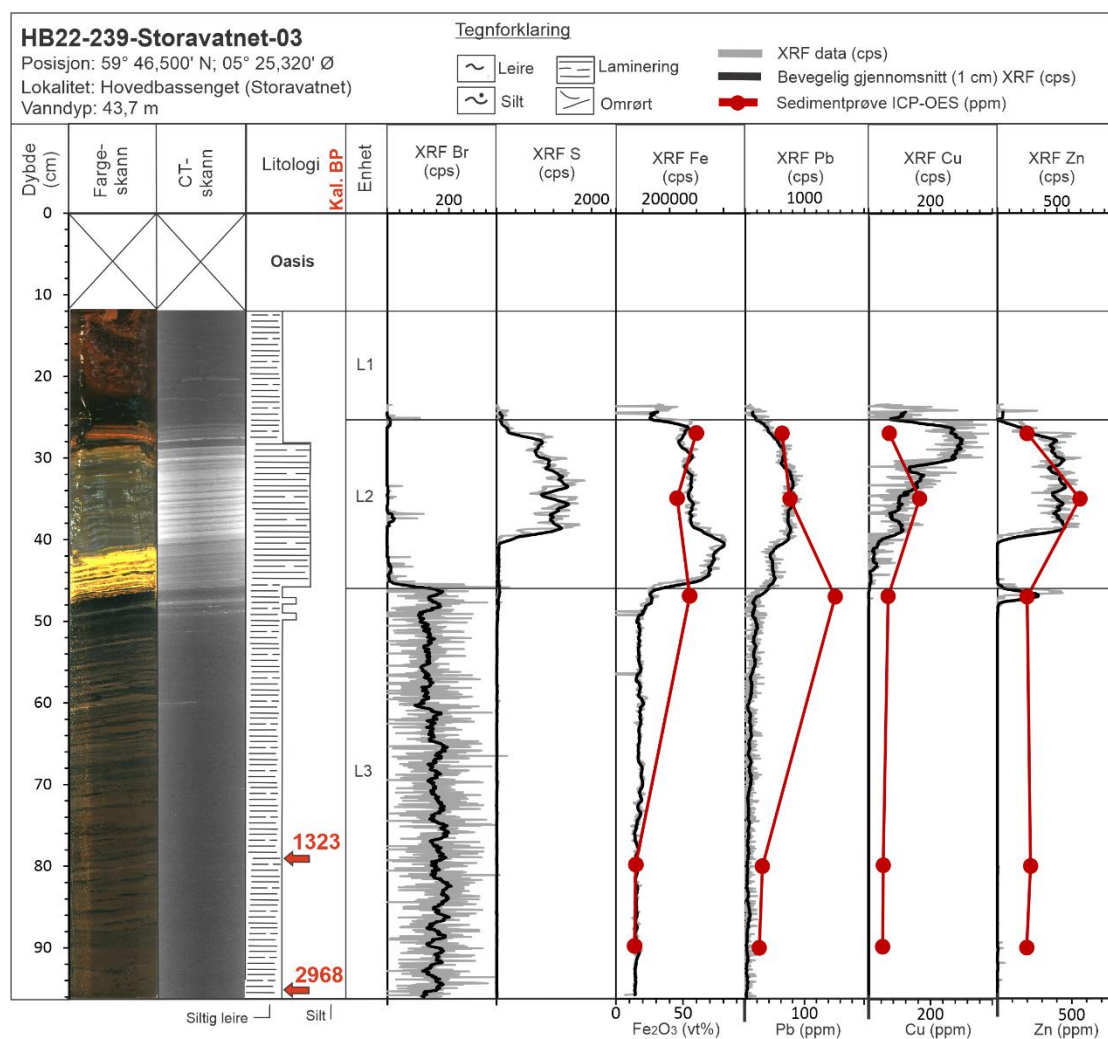


Fig 4.5 Litologisk logg, farge-skann og CT-skann, samt utvalgte XRF-data fra kjerne Storavatnet-03 (plottet med og uten bevegelig gjennomsnitt (1cm)), og resultat fra kvantitative analysen av sediment-prøver (plottet for Fe₂O₃, Pb, Cu og Zn) ved henholdsvis 27, 35, 47, 80 og 90 cm. (Betegnelsen cps = counts per second).

4.1.5 Mikrobielle samfunnsanalyser

DNA-analysene viste at prøvene inneholdt 1357 ulike OTU-er (tilsvarende ulike arter) fordelt på 107 ulike taksonomiske klasser. Fordelingen av ulike taksonomiske klasser i de ulike prøvene er presentert i Figur 4.6. Av de totalt 107 ulike taksonomiske klassene var det 21 av disse som opptok mer enn 2% av den totale mikrobielle relative tallrikheten (Fig. 4.6).

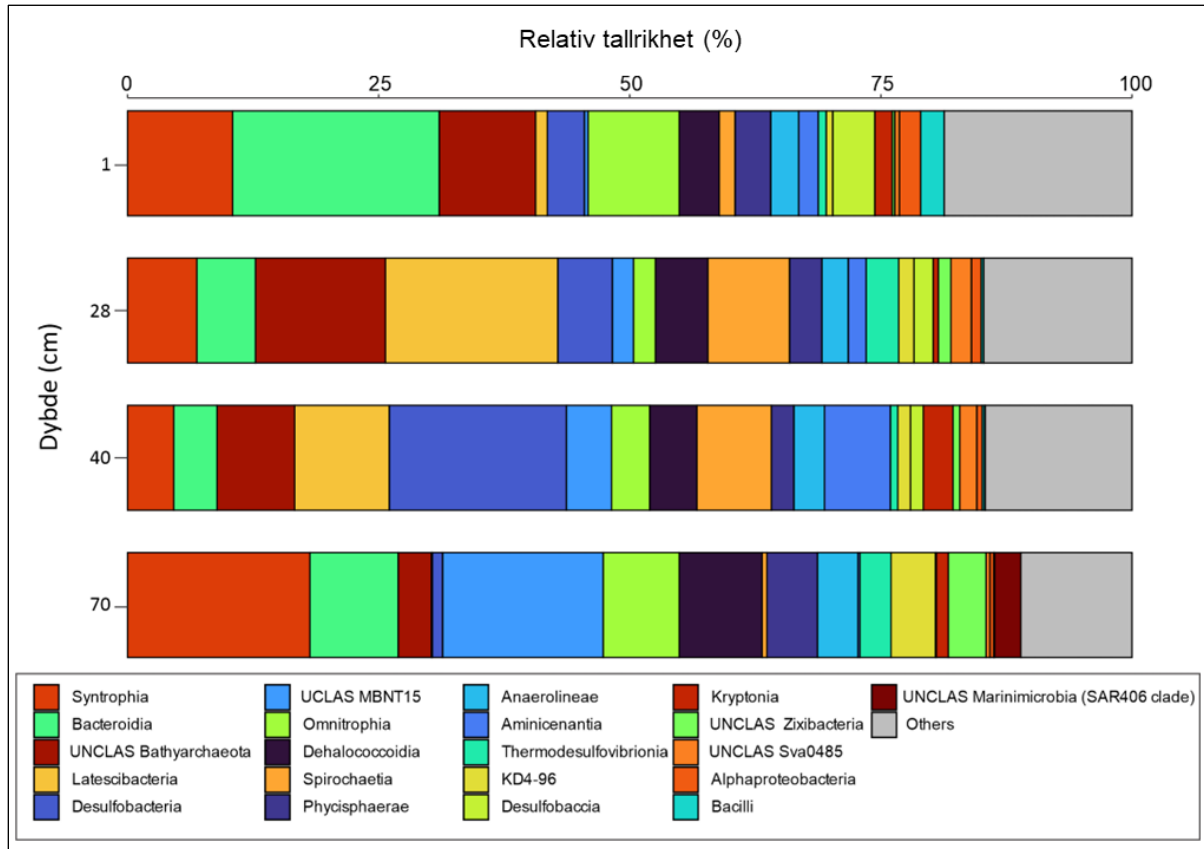


Fig. 4.6. Resultat fra DNA-analyser av kjerne Storavatnet-02B, inndelt etter klassenivå vist som prosentvis opplutning av total tallrikhet (UNCLAS = uklassifisert).

Ettersom sulfatreduserende bakterier i mindre grad utnytter andre respirasjonsprosesser, ble disse sortert ut og samlet for å muliggjøre korrelasjoner med de geokjemiske analysene. Resultatene viste at de sulfatreduserende bakteriene opptok en generelt høyere andel av de mikrobielle samfunnene i de tre grunneste prøvene (~10 - 21 %), mens i prøven fra 70 cm opptok sulfatreduserende bakterier ~5% av det mikrobielle samfunnet (Fig. 4.7). Totalt 11 ulike sulfatreduserende bakterier, samt en kjent svoveloksiderende (*Sulfurovum*) ble identifisert fra Storavatnet-02B (Fig. 4.7).

DNA-analysen viser også tilstedeværelse av 4 mulig jernreduserende grupper av bakterier, henholdsvis *Ferruginibacter*, *Acidiferrobacterales*, *Kryptonita* og MBNT15 (Begmatov et al., 2022; Eloë-Fadrosh et al., 2016). Av disse var *Kryptonita* og MBNT15 mest tallrike, og ble observert i alle 4 prøver (Fig. 4.8).

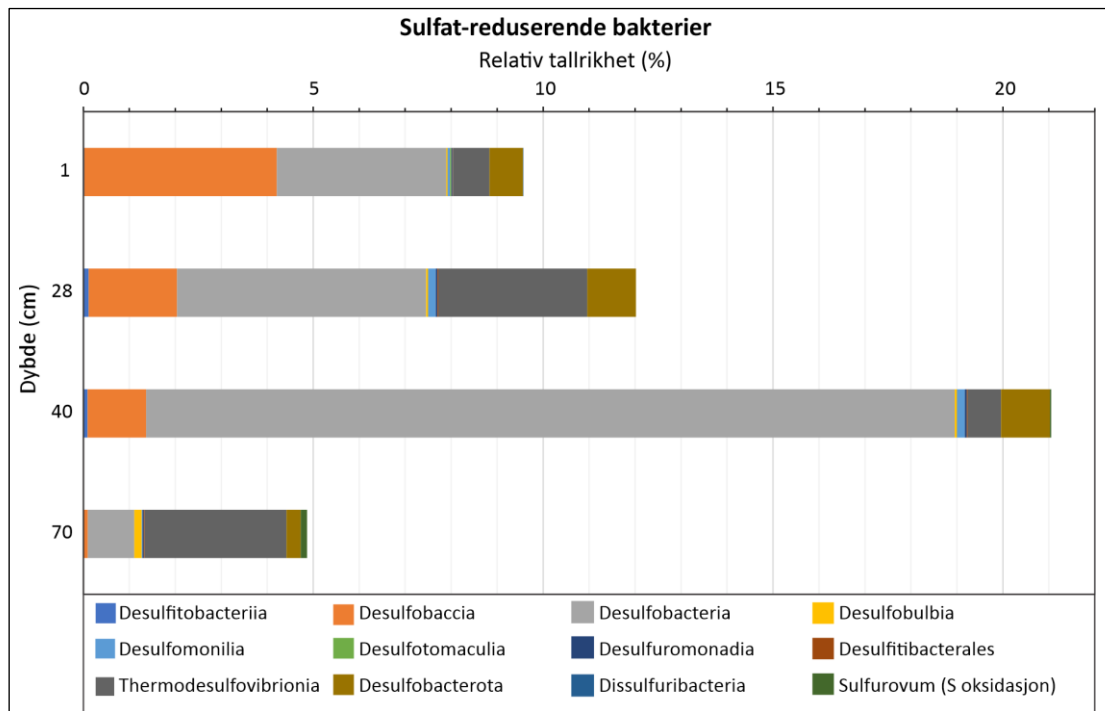


Fig. 4.7. Prosentvis tallrikhet av sulfatreduserende bakterier, og en svovel oksiderende bakterie (*Sulfurovum*) i kjerne Storavatnet-02B.

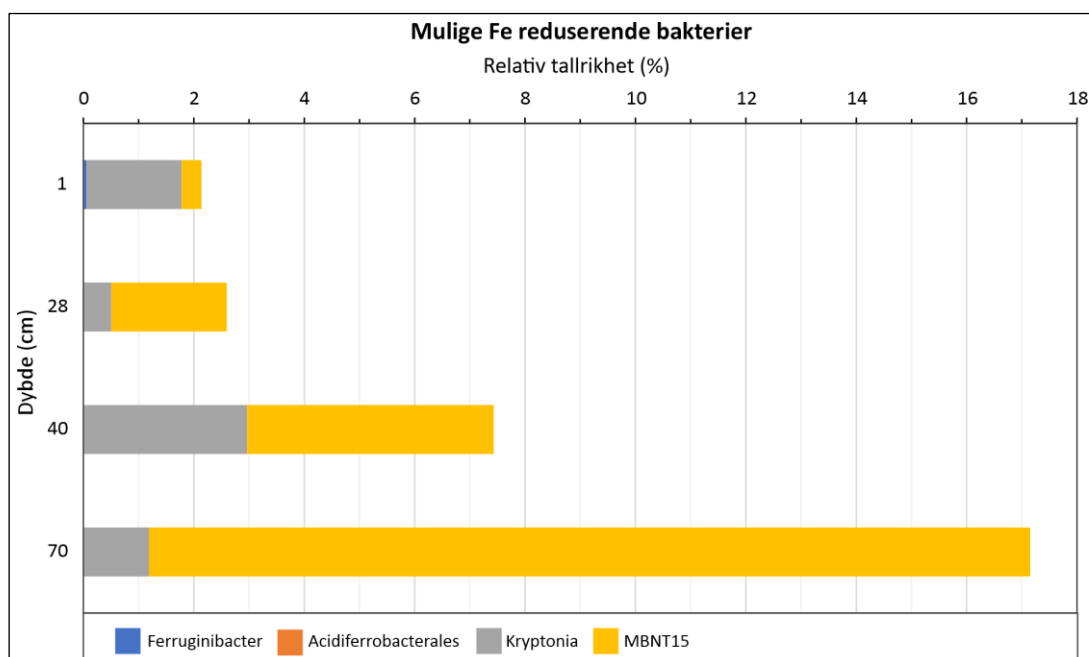


Fig. 4.8. Prosentvis tallrikhet av mulige jernreduserende bakterier (*Ferruginibacter*, *Acidiferrobacterales*, *Kryptonita* og MBNT15) i kjerne Storavatnet-02B.

4.1.6 Datering

¹⁴C-datering

Materiale fra enhet L3 i Storavatnet-03, analysert for ¹⁴C, ga kalibrert alder for intervallet 79 - 80 cm til 1320 ± 25 Kal. BP (1 σ) og 1323 ± 38 Kal. BP (2σ), og intervallet 96 – 98 cm til 2963 ± 43 Kal. BP (1 σ) og 2968 ± 98 Kal. BP (2σ) (Tabell. 4.6, Fig. 4.5). Dette gir en omtrentlig sedimentasjonsrate på 0,011-0,012 cm/år (11-12 cm/ka) ved 1σ og 2σ mellom punktene for prøveuttak i kjerne Storavatnet-03.

Tabell 4.6. AMS ¹⁴C målinger fra sedimentkjerne Storavatnet-03. ¹⁴C aldrene er korrigert til kalender år (cal. BP) med programvaren OxCal v3.10 utviklet av Bronk Ramsey (2005). Korrigeringen ble foretatt med en atmosfærisk kalibreringskurve for den nordlige halvkule (IntCal20) (Reimer et al., 2020). BP = før 1950.

Lab. ID	Dybde (cm)	Materiale	¹⁴ C alder (BP)	Kal. BP (1σ)	Kal. BP (2σ)	Enhet
LuS 18533	79 – 80 cm	Terrestrisk	1415 ±30	1320 ± 25	1323 ± 38	L3
LuS 18534	96 – 98 cm	Terrestrisk	2850 ±30	2963 ± 43	2968 ± 98	L3

Tefrakronologi

SEM-EDS analyser av de utvalgte håndplukkete kornene fra prøve 65 – 67 cm (kornfraksjon 63 μm) og 95 – 97 cm (kornfraksjon 63 og 45 μm) viste at disse antatte tefra kornene bestod av forskjellige mineral typer og kunne derfor ikke benyttes som tefra markør for noen aldersbestemmelser.

4.2 Litlabø

4.2.1 Gruveavrenning og elvevann

De geokjemiske analysene av vannprøvene er vist i Tabell 4.7. Avrenningen fra Høgåsen gruve hadde svært lav pH på 2,30 innerst i gruvegangen og 2,57 ved utgangen av gruvegangen, og alkaliniteten var 0 mM for begge prøvene. Den innerste prøven hadde de høyeste konsentrasjonene av SO₄ (75,81 mM), Fe (32,39 mM), Mn (1,13 mM) og Al (4,91 mM), mens det ved utgangen av gruvegangen ble målt betydelig lavere verdier (SO₄: 23,78 mM, Fe: 4,59 mM, Mn: 0,54 mM og Al: 1,10 mM).

Det ble også påvist Ti (4 µM), Cr (2,6 µM), Cu (8,4 µM), Zn (73,2 µM), As (9,8 µM) og Pb (0,14 µM) i avrenningen innerst i gruvegangen. Disse elementene ble også detektert i avrenningen ved utgangen, men med klart lavere konsentrasjoner (Ti: 1 µM, Cr: 0,6 µM, Cu: 1,8 µM, Zn: 14,5 µM, As: 0,7 µM, Pb: 0,02 µM). Vannprøven fra Juaholet (lokalisert kun 2 m fra avrenningen ved utgangen av Høgåsen gruve, Fig. 3.3) hadde derimot en mye høyere pH (6,89) og alkalinitet (1,09 mM). Det ble ikke detektert Fe i prøven fra Juaholet, mens det ble påvist SO₄ (0,44 mM), Mn (25,4 µM) og Al (0,7 µM). Det ble også påvist Zn (0,2 µM) og Ni (0,06 µM), mens Pb, As, Cu, Cr, Ni og Ti var under deteksjonsgrensen.

Vannprøvene fra Kiselvo hadde en pH på 5,01 ovenfor avrenningen fra Høgåsen gruve, og 5,71 nedenfor gruveplanet. Sulfat- og metallkonsentrasjonene var markant høyere i elvevannet nedenfor gruveplanet (SO₄: 3,88 mM, Fe: 309 µM, Mn: 62,5 µM, Al: 19,8 µM, Zn: 1,6 µM, Ni: 0,11 µM), enn ovenfor gruveavrenningen fra Høgåsen (SO₄: 0,17 mM, Fe: 21 µM, Mn: 6,2 µM, Al: 2,4 µM, Zn: 0,3 µM, Ni: ikke detektert). Det ble ikke detektert hverken Cu eller Pb i elvevannet. SEM-EDS analyser av det rødbrune bunnbelegget i Kiselvo viser at materiale bestod av sfæriske nanopartikler av jernhydroksid, samt betydelige mengder Al og Si, og mindre mengder S, Cl og Ca (Fig 4.9).

Prøven fra utløpet av Storavatnet hadde pH 6,98 og alkalinitet 0,22 mM. Sulfatkonsentrasjonen var 0,23 mM, som var det samme som for vannprøven fra 2 m dybde i Storavatnet (se seksjon 4.1.1). Det ble påvist Fe (2 µM), Mn (0,2 µM) og Al (0,7 µM), mens Pb, Cu, Zn, As, Ti, Cr og Co var under deteksjonsgrensen.

Tabell 4.7. Geokjemisk sammensetning av vannprøvene fra gruveområdet på Litlabø. Kiselvo A: Kiselvo ovenfor gruveplanet og gruveavrenning, Høgåsen A: Gruveavrenningen fra innsiden av Høgåsen gruve. Høgåsen B: Gruveavrenning fra Høgåsen ved inngangen av gruva, Kiselvo B: Kiselvo nedenfor gruveplanet og gruveavrenningen. (nd = ikke detektert).

Parameter	Enhet	Juaholet	Kiselvo A over	Høgåsen A inne	Høgåsen B ute	Kiselvo B ned	Storavatnet utløp
pH		6,86	5,71	2,30	2,57	5,01	6,98
Alk	mM	1,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22
NH ₄	μM	0,7	1,2	-	26,4	3,3	-
NO ₃	μM	3,5	8,0	-	7,6	8,2	-
NO ₂	μM	0,0	0,0	-	8,1	0,0	-
PO ₄	μM	0,2	0,1	-	31,8	0,1	-
Cl	mM	0,55	0,31	0,31	0,29	0,39	0,41
SO ₄	mM	0,44	0,17	75,81	23,78	3,88	0,23
Na	mM	0,4	0,3	0,6	0,5	0,5	0,4
Mg	mM	0,1	0,1	3,2	0,7	0,2	0,1
Ca	mM	0,9	0,2	4,2	2,1	1,2	0,3
K	mM	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
Si	μM	160	61	1 676	872	126	20
Mn	μM	25,4	6,2	1130,4	543,6	62,5	0,2
Fe	μM	nd	21	32 389	4 589	309	2
Al	μM	0,7	2,4	4 911,8	1 097,0	19,8	0,7
Ba	μM	nd	0,02	nd	0,02	0,02	nd
Sr	μM	1,0	0,3	4,1	2,3	1,8	0,5
Ti	μM	nd	nd	4	1	nd	nd
Co	μM	nd	nd	2,3	2,3	nd	nd
Ni	μM	0,06	nd	7,04	1,91	0,11	nd
Cu	μM	nd	nd	8,4	1,8	nd	nd
Zn	μM	0,2	0,3	73,2	14,5	1,6	nd
As	μM	nd	nd	9,8	0,7	nd	nd
Pb	μM	nd	nd	0,14	0,02	nd	nd
Cr	μM	nd	nd	2,6	0,6	nd	nd

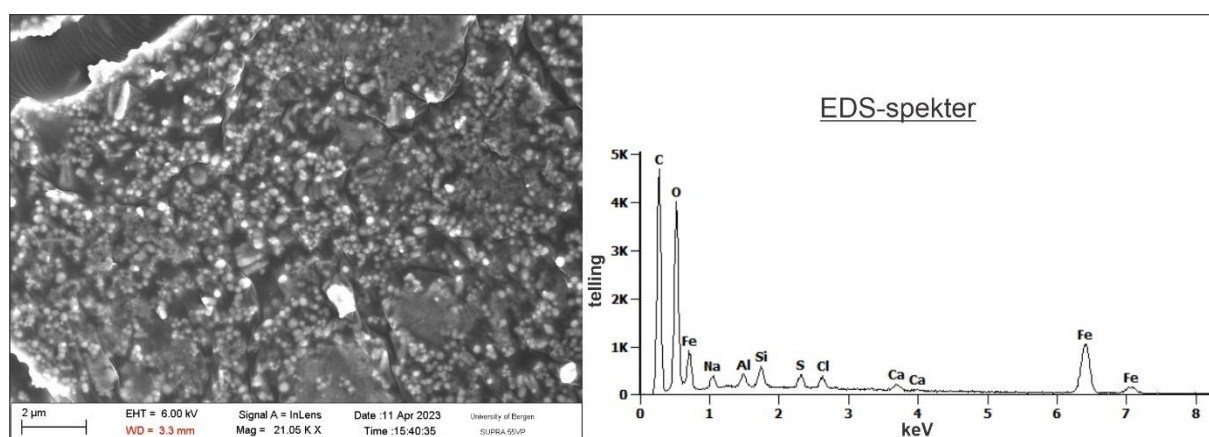


Fig. 4.9. SEM bilde av rustfarget steinbelegg i Kiselvo og EDS spekter som viser at belegget bestod av nanopartikler av trolig jernhydroksid, men at det også inneholdt en god del Na, Al, Si, S og Cl og mindre mengder Ca.

4.3 Sagvåg

4.3.1 CTD-profil

CTD-profilen ved CTD-01 (Sagvågsfjorden) viste at temperaturen i vannoverflaten var 7,7°C og var gradvis synkende til 7,35°C ved 20 m dyp (Fig. 4.10). Temperaturen var så økende til 7,85°C ved 110 m. Fra 110 til 160 m var temperaturen svakt synkende ned til den stabiliserte seg på 7,73°C. Saliniteten var 32,50 ‰ i vannoverflaten og var svakt økende til den stabiliserte seg på 35,00‰ ved 140 m dybde. CTD-profilen ved CTD-02 (Grunnvågsneset) viste en temperatur på 7,7°C i vannoverflaten som var synkende ned til den stabiliserte seg på 7,35°C ved 11 m dybde (Fig. 4.10). Saliniteten var gradvis økende gjennom hele CTD-profilen fra 32,25 ved overflaten til 33,55‰ ved 21 m dybde. CTD-profilen ved CTD-03 (Innerst i Sagvåg-bassenget) viste vanntemperatur i overflaten på 7,9°C som var svært svakt synkende til 7,6°C ved 11 m dyb. Saliniteten var 32,00‰ ved vannoverflaten og relativt stabil, men svakt økende til 32,70‰ ved 11 m dybde.

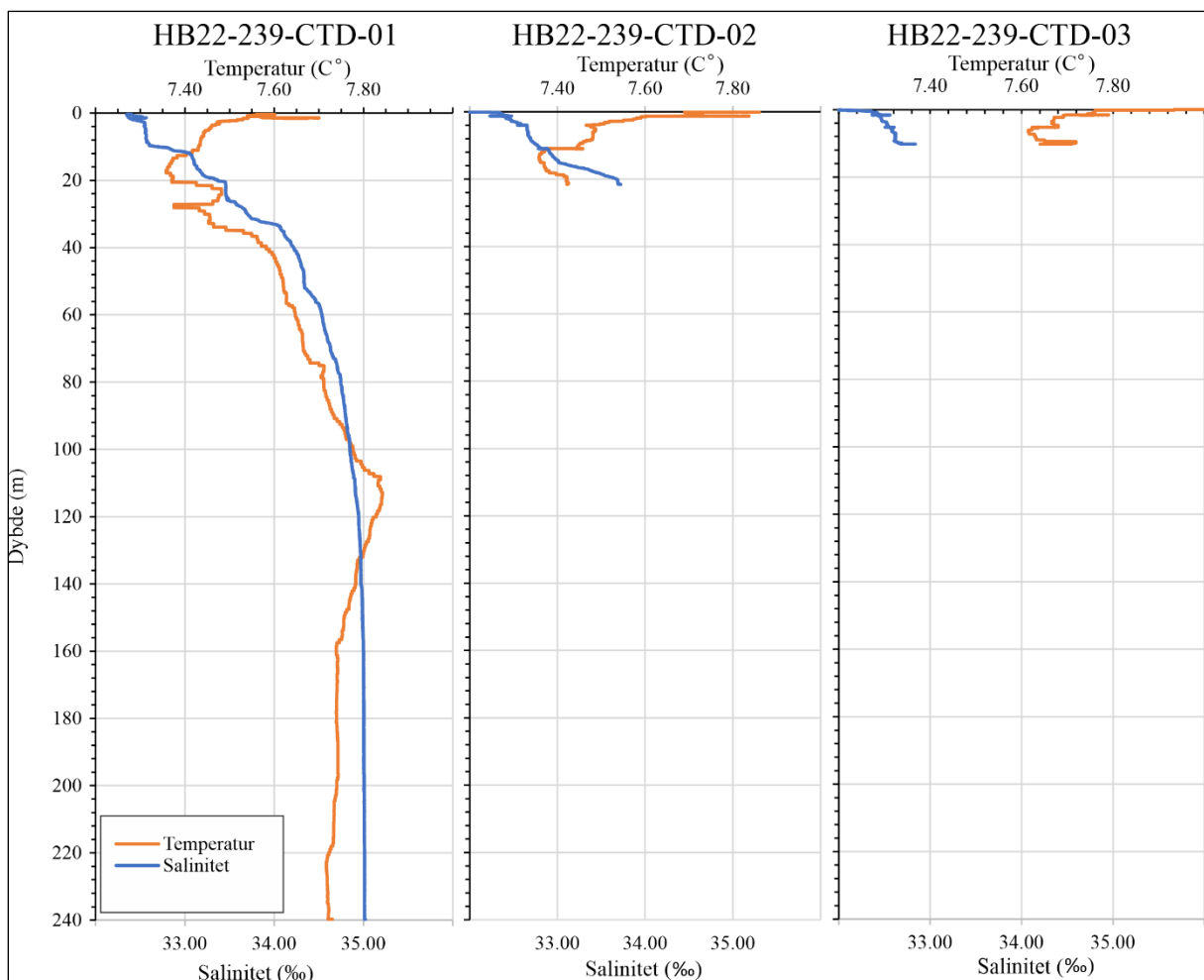


Fig. 4.10 Vannkolonne-profil over temperatur (°C) og salinitet (‰) ved stasjon CTD-01, CTD-02 og CTD-03 i Sagvåg. Lokalisering av stasjonene kan ses i Figur 3.1.

4.3.2 Vannkolonne

Resultatene fra de geokjemiske analysene av prøver fra sjøvannskolonnen i Sagvåg er presentert i Tabell 4.8.

HB22-239-CTD-02 (midtre Sagvåg-bassenget ved Grunnvågneset)

Vannprøvene i midtre Sagvågen (CTD-02) viste relativt stabile pH-verdier, målt til 8,03 ved 2 og 10 m, og 7,93 ved 21 m dybde. Alkaliniteten var 2,24 mM ved 2 m dybde og økte svakt økende til 2,38 mM ved 21 m dybde. Oksygen (O₂) konsentrasjonen var gradvis synkende med dybde fra 360 µM ved 2 m til 307 µM ved 21 m dybde. Ammonium (NH₄) konsentrasjonen var gradvis økende med dybde fra 0,21 µM ved 2 m til 0,83 µM ved 21 m dybde. Nitritt (NO₂⁻) varierte litt med 3,68 µM ved 2 m, 1,89 µM ved 10 m og 4,44 µM ved 21 m dybde. Fosfat (PO₄³⁻) var relativt stabil, målt til 0,12 µM ved 2 m og 0,14 µM ved henholdsvis 10 og 21 m dybde. Det ble ikke detektert hverken Fe, Mn, Si, Al, Ni, Cu, Zn, Pb eller As (Tabell 4.8).

HB22-239-CTD-03 og toppvann fra HB22-239-03MC-A (Indre Sagvåg-bassenget)

Vannprøvene fra stasjon CTD-03 i indre Sagvågen hadde noe høyere O₂ konsentrasjoner enn CTD-02, med ~370 µM mellom 2 og 5 m og 357 µM ved 10 m dybde. Alkalinitet ble målt til 2,2 – 2,3 mM for alle prøver. Ammonium (NH₄) ble ikke detektert, og nitrat (NO₃⁻) konsentrasjonen var lavere enn for stasjon CTD-02, med en gradvis økende konsentrasjon fra 0,05 til 0,24 µM fra henholdsvis 2 til 10 m dybde. Fosfat (PO₄³⁻) ble ikke detektert ved 2 m, og ble målt til 0,03 og 0,07 µM ved henholdsvis 5 og 10 m dybde.

Prøven av toppvannet i multikjerne 04MC-A hadde pH 8,06 og alkalinitet på 2,3 mM. Oksygenkonsentrasjonen viste en videre nedgang fra prøven ved 10 m med en konsentrasjon på 344 µM. Det ble detektert ammonium (0,8 µM) og nitrat (0,9 µM), men ikke fosfat. Prøven var den eneste fra Sagvåg bassenget som det ble detektert Zn (0,82 µM) i, mens Fe, Mn, Si, Al, Cu og Pb var under deteksjonsgrensen både i toppvannet og gjennom vannkolonnen.

Tabell 4.8. Geokjemiske analyser av vannprøver hentet ved stasjonene CTD-02 (ved Grunnvågsneset) og CTD-03 (innerst i Sagvåg-bassenget ved Tymbervik), samt fra toppvannet i multikjerne HB22-239-03MC-A tatt ved 13 m vanddybde fra samme lokalitet som CTD-03 i Sagvåg. (nd = ikke detektert).

Parameter	Enhet	HB22-239-CTD-02			HB22-239-CTD-03			03MC-A
		2 m	10 m	21 m	2 m	5 m	10 m	13 m
O ₂	µM	360	339	307	370	372	357	344
pH		8,03	8,03	7,93	8,1	8,07	8,06	8,06
Alk	mM	2,24	2,28	2,38	2,24	2,26	2,29	2,54
NH ₄	µM	0,21	0,48	0,83	0	0	0	0,8
NO ₃	µM	3,68	1,89	4,44	0,05	0,11	0,24	0,9
PO ₄	µM	0,12	0,14	0,14	0	0,03	0,07	0
Cl	mM	529,4	544,2	555,4	525,7	533,9	533,2	538,6
SO ₄	mM	26,6	26,8	27,4	26,4	26,6	26,5	26,9
Na	mM	425	449	450	419	431	434	429,8
Mg	mM	50,5	51,4	52,3	50,1	50,3	50,7	50,8
Ca	mM	9,2	9,3	9,4	9,1	9,1	9,2	9,2
K	mM	9,0	9,1	9,2	8,9	8,9	9,0	9,0
Si	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Mn	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fe	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Al	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ba	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sr	µM	78,7	79,5	81,2	79,1	78,6	79,6	80,0
Ti	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Co	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ni	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cu	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zn	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,8
As	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pb	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cr	µM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

4.3.3 HB22-239-04MC-A kjerneanalyser

Kjerne HB22-239-04MC-A er en 34,5 cm lang sedimentkjerne tatt innerst i Sagvågbassenget ved Tymbervik ca. 200 m fra utløpet til Storavatnet (Fig. 3.1). Kjernen ble delt inn i 2 uformelle litologiske enheter, navngitt S2 – S1 der S1 er yngst. Enhetene er definert og tolket ut fra sedimentologiske, strukturelle og geokjemiske parameter presentert i Tabell 4.9 og Figur. 4.11.

Enhet S2 (34,5 – 26 cm)

Nedre grense ble ikke penetrert og ble derfor definert som bunnen av kjernen (34,5 cm). Enheten bestod av trebiter/sagspon omgitt av organisk materiale/finkornede strukturløse sedimenter med en brun til lys brun farge. Enheten hadde relativt høy Br verdi ved bunnen av enheten som gradvis avtok oppover, mens S, Fe og Pb element verdiene var relativt lave gjennom hele enheten. Cu og Zn element verdiene var nesten ikke målbar med standard telletiden på 10 sek som er benyttet for hvert måleintervall på ITRAX XRF-skanneren. De kvantitative analysene viste også relativt lave konsentrasjoner av Pb (7 ppm), Cu (83 ppm) og Zn (9 ppm) i prøven fra 33 cm (Tabell 4.9, Figur 4.11). Innholdet av Fe₂O₃ var også markant lavere i S2 (2,34 vt%) sammenliknet med S1, mens Al₂O₃ (4,30 vt%), CaO (1,23 wt%) og MnO₂ (0,02 vt%) var noe lavere i S2 sammenliknet med S1 (Tabell 4.9).

Enhet S1 (26 – 6,5 cm)

Nedre grense ble definert fra tydelig fargeendring, samt en nedgang i Br verdi og en økning i S og Fe verdi. Kjernematerialet bestod av kompakt organisk materiale (trebiter, blader o.l.), og siltig-leire med en svært homogen struktur. Pb, Cu og Zn element verdiene var gradvis økende mellom 26 og 17 cm. Pb og Cu verdiene var vedvarende høye, men fluktuerende over 17 cm. Zn element verdiene avtok gradvis fra 14 cm til toppen av enheten.

De kvantitative sediment-analysene viste høyere metallkonsentrasjoner i S1 (Pb: 13 – 48 ppm, Cu: 193 – 258 ppm, Zn: 302 – 487 ppm) sammenliknet med S2, samt et høyere innhold Fe₂O₃ (11,61 – 31,81 vt%), og et lavere innhold Al₂O₃ (6,43 - 6,74 vt%) og MnO₂ (0,06 - 0,13 vt%) sammenliknet med prøven fra S2.

Tabell 4.9. Kvantitative geokjemiske analyser av utvalgte sedimentprøver fra kjerne HB22-239-04MC-A. (vt%: vektprosent, LOI: glødetap) *Si er estimert ut fra differansen mellom 100 vt% oksid og total sum vt% oksid analysert (Se metode seksjon 3.2.3).

Enhet	S1		S2
	8	23	33
Dybde (cm)			
<i>Hovedelement oksid (vt%)</i>			
Na ₂ O	5,08	5,81	3,91
MgO	2,42	2,39	2,36
Al ₂ O ₃	6,74	6,43	4,30
SiO ₂ *	27,79	12,40	21,02
P ₂ O ₅	0,53	0,88	0,37
K ₂ O	2,02	1,17	1,88
CaO	4,45	3,27	1,23
TiO ₂	0,43	0,09	0,29
MnO ₂	0,13	0,06	0,02
Fe ₂ O ₃	11,61	31,81	2,34
LOI	38,81	35,69	62,27
<i>Sporelementer (ppm)</i>			
Pb	13	48	7
Cu	258	193	83
Zn	302	487	9

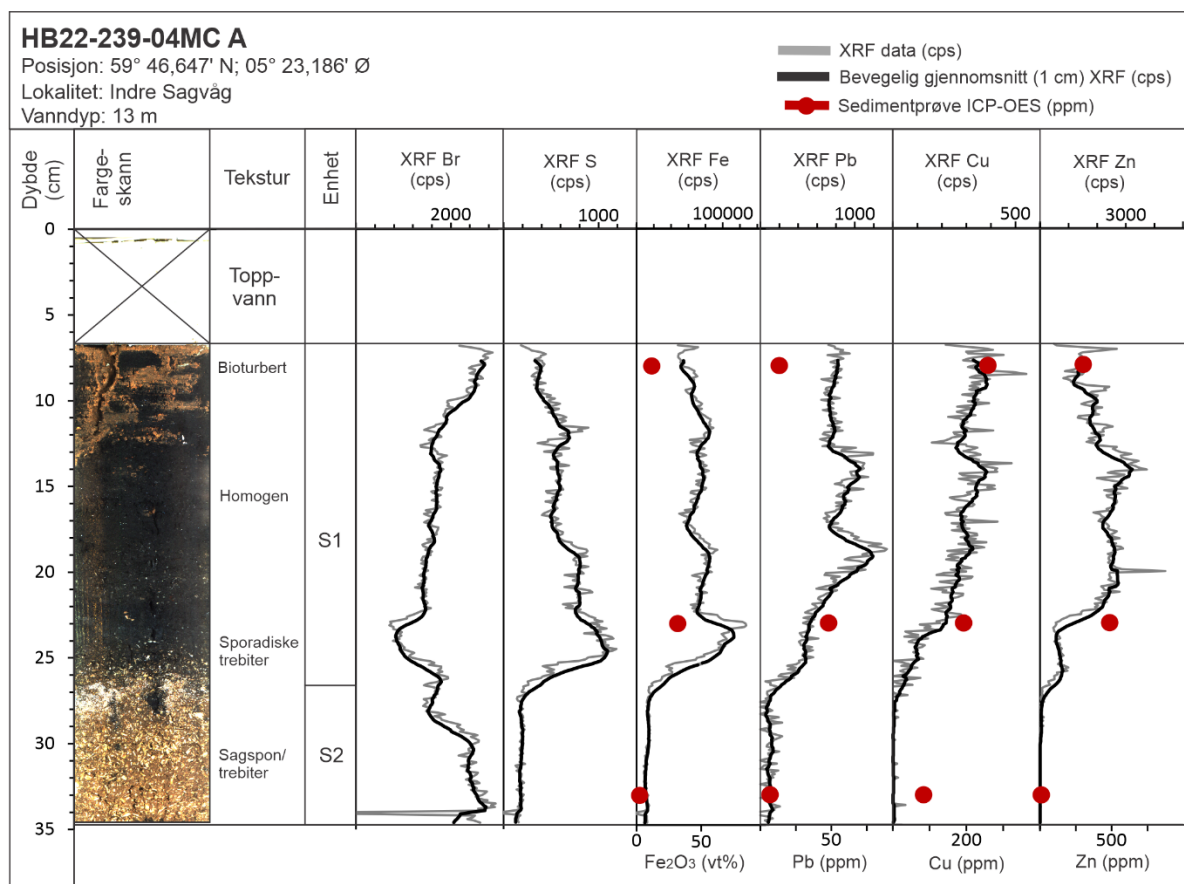


Fig 4.11. Litologisk logg, farge-skann samt utvalgte XRF-data fra kjerne HB22-239-04MC-A (plottet med og uten bevegelig gjennomsnitt (1 cm)), og resultat fra kvantitative analysen av sediment-prøver (plottet for Fe₂O₃, Pb, Cu og Zn) ved henholdsvis 8, 23 og 33 cm. (Betegnelsen cps = counts per second).

4.3.4 Porevannsprøfil for kjerne HB22-239-04MC-B

Resultatet fra geokjemiske analyser av porevannet i kjerne 04MC-B (tatt parallelt med 04MC-A) viste en pH 7,72 og alkalinitet på 2,43 μM i toppen av kjernen (2 cm) (Tabell 4.10, Fig. 4.12). pH økte så svakt til en verdi på 7,95 ved 15 cm, men sank så til 7,55 ved 30 cm. Alkalinitet økte fra 2,43 mM ved toppen av kjernen (2 cm) til 5,38 μM ved 10 cm. Alkaliniteten for prøver dypere enn 10 cm ble ikke målt på grunn av instrumentfeil (se seksjon 3.3). Oppløst oksygen (O_2) hadde en konsentrasjon på 160 μM i toppen av kjernen (2 cm), og var ikke detekterbar under denne dybden.

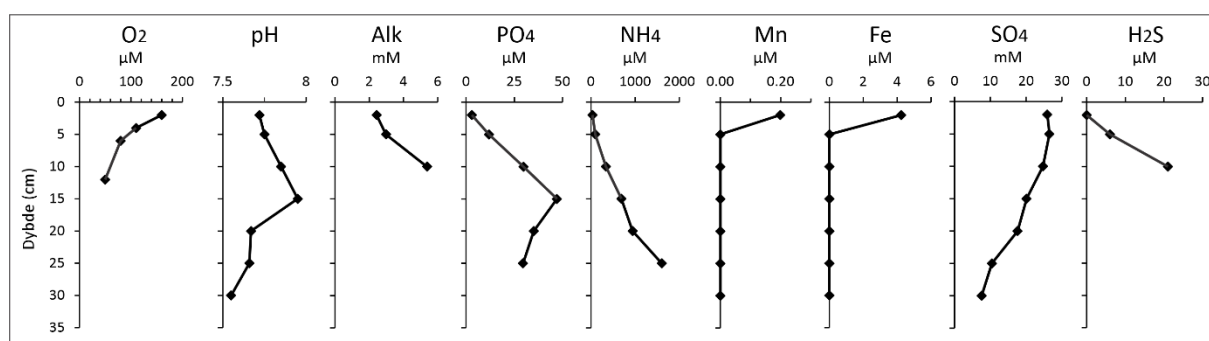
Ammonium (NH_4^+) konsentrasjonen var stigende gjennom hele kjernen fra 33,9 μM ved 2 cm dybde til 334,1 μM og 1599,6 μM ved henholdsvis 10 og 25 cm. Fosfat (PO_4^{3-}) konsentrasjonene økte fra 3,0 μM ved 2 cm til 47,2 μM ved 15 cm, og sankt så til 29,5 μM ved 25 cm. Nitrat (NO_3^-) ble ikke detektert i porevannet. Si konsentrasjonen var gradvis økende gjennom hele kjernen fra 47,3 μM ved 2 cm til 326,3 μM ved 30 cm. Ca konsentrasjonen var relativt stabil (8,8 – 8,9 μM) ned til 15 cm, og sank gradvis til ~ 8 μM ved 30 cm.

Fe ble kun detektert i porevannsprøven fra 2 cm med en konsentrasjon på 4 μM . Det samme gjelder Mn som også kun ble detektert ved 2 cm med en konsentrasjon på 0,2 μM . Hverken Al, Cu, Zn, eller Pb ble detektert i noen av porevannsprøvene.

Sulfat (SO_4^{2-}) konsentrasjonen var 25,92 μM ved 2 cm, og var så avtakende nedover i hele kjernen fra 26,49 μM ved 5 cm til 7,58 μM ved 30 cm. Sulfid (H_2S) ble ikke detektert i toppen av kjernen (2 cm), men ble målt til 6 μM ved 5 cm og var så økende til 21 μM ved 10 cm. I samtlige porevannsprøver under 10 cm var sulfidkonsentrasjonen over deteksjonsgrensen. (Tabell 4.10, Fig. 4.12)

Tabell 4.10. Porevannsanalyser av kjerne HB22-238-04MC-B (nd = ikke detektert).

Parameter	Enhet	HB22-238-04MC-B									
		2	4	5	6	10	12	15	20	25	30
Dybde	cm										
O ₂	μM	160	110	-	80	-	50	nd	nd	nd	nd
pH		7,27	-	7,75	-	7,85	-	7,95	7,67	7,66	7,55
Alk	mM	2,43	-	2,98	-	5,38	-	error	error	error	error
NH ₄	μM	33,9	-	93,8	-	334,1	-	688,4	940,4	1599,6	-
NO ₃	μM	0	-	0	-	0	-	0	0	0	-
PO ₄	μM	3,0	-	11,9	-	29,9	-	47,2	35,1	29,5	-
Cl	mM	485	-	501	-	535	-	537	535	547	533
SO ₄	mM	25,9	-	26,5	-	24,7	-	20,1	17,6	10,5	7,6
H ₂ S	μM	0		6		21		nd	nd	nd	nd
Na	mM	412	-	418	-	418	-	407	415	411	417
Mg	mM	48,9	-	48,7	-	49,1	-	48,8	48,3	48,1	48,9
Ca	mM	9,0	-	9,0	-	9,0	-	8,8	8,6	8,0	8,1
K	mM	8,9	-	8,9	-	8,9	-	8,8	8,7	8,7	8,8
Si	μM	47	-	65	-	97	-	115	112	190	326
Mn	μM	0,2	-	nd	-	nd	-	nd	nd	nd	nd
Fe	μM	4	-	nd	-	nd	-	nd	nd	nd	nd
Al	μM	nd	-	nd	-	nd	-	nd	nd	nd	nd
Ba	μM	nd	-	nd	-	0,11	-	0,14	0,22	0,38	0,47
Sr	μM	78,3	-	78,6	-	78,7	-	78,4	77,2	74,6	75,3
Ti	μM	nd	-	nd	-	nd	-	nd	nd	nd	nd
Co	μM	nd	-	nd	-	nd	-	nd	nd	nd	nd
Ni	μM	nd	-	nd	-	nd	-	nd	nd	nd	nd
Cu	μM	nd	-	nd	-	nd	-	nd	nd	nd	nd
Zn	μM	nd	-	nd	-	nd	-	nd	nd	nd	nd
As	μM	nd	-	nd	-	nd	-	nd	nd	nd	nd
Pb	μM	nd	-	nd	-	nd	-	nd	nd	nd	nd
Cr	μM	nd	-	nd	-	nd	-	nd	nd	nd	nd



Figur 4.12. Geokjemiske analyser av porevannet fra kjerne HB22-239-04MC-B.

5 Diskusjon

5.1 Storavatnet

5.1.1 Stratigrafi og avsetningsmiljø

Kjernene i Storavatnet ble inndelt i tre uformelle enheter, der den eldste enheten (Enhet L3) representerer de sedimentære forholdene i Storavatnet før deponeringen av avgangsmasser. Radiokarbondateringene viste aldre langt forut gruvedriften (2968 og 1323 Kal. BP), og nedre del av enheten karakteriseres av gjennomgående lave metallkonsentrasjoner (Fe, Pb, Cu) samt lav sedimentasjonsrate (11-12 cm/ka). Prøvene fra nedre del av enhet L3 hadde også høyere innhold Al_2O_3 , og et lavere innhold Fe_2O_3 (Tabell 4.5), sammenliknet med resten av kjernematerialet. Sedimentene som ble avsatt før deponeringen av avgangsmasser vil inneholde organisk materiale og sedimenter fra forvitring av berggrunnen i nedslagsfeltet til Storavatnet (Lewis, 2009). Forvitring medfører en anrikelse av motstandsdyktige mineraler og sekundære Al-rike mineraler (Wilson, 2004), noe som forklarer et høyere Al_2O_3 innhold i de naturlige sedimentene. Mot toppen av enheten var det en økning i Fe, Pb og Zn konsentrasjoner, noe som tyder på antropogen påvirkning (Miller et al., 2015), trolig som følge av oppstarten av gruvedriften i området rundt år 1865.

Enhet L2 representerer hovedsakelig avgangsmasser, sett ut fra en sammenfallende fargeendring og økning i metall- og svovelverdier. Nedre grense av L2 er derfor tolket til å representere oppstarten av avgangsdeponeringen i 1912. Sammensetningen av avgangsmassene vil være minimalt påvirket av transport og vil derfor sannsynligvis inneholde svært lite sekundære mineraler tilknyttet forvitring sammenliknet med enhet L3. Oksidsammensetningen vil trolig være tilnærmet lik bergartene som ble oppredet, dvs. hovedsakelig svovelkis (pyritt) og mindre deler gråberg (grønnskifer). Dette reflekteres ved et høyere innhold Fe_2O_3 og et lavere innhold Al_2O_3 sammenliknet med enhet L3. Etersom svovel-konsentrasjonen ikke ble analysert fra sedimentene (se metodebeskrivelse seksjon 3.2) er det økte innholdet av Fe_2O_3 mer sannsynlig et resultat av et høyt innhold av jernsulfid, noe som også indikeres fra XRF-analysen ved høye svovel og jern verdier gjennom enhet L2.

Enhet L1 er den yngste definerte enheten i Storavatnet, og er ut fra den markante litologiske forskjellen fra enhet L2 tolket til å være avsatt etter avgangsdeponeringen ble avsluttet i 1968. Enheten hadde en gradvis overgang fra sedimenter ved nedre grense, til et flytende materiale mot toppen av kjernen bestående av hovedsakelig jernsulfider (pyritt), gips og jernhydroksid. I kerne Storavatnet-02A viste XRF-analysen en tydelig nedgang av Fe, Pb, Cu og Zn verdier, mens de kvantitative analysene viste liten til ingen nedgang. Inkongruensen mellom XRF

dataene og de kvantitative sediment-analysene gjennom L1 i denne kjernen skyldes trolig det høye vanninnholdet. Dette er en kjent feilkilde som kan medføre upålitelige XRF elementverdier (Rothwell & Croudace, 2015). Der er derfor sannsynlig at metallkonsentrasjoner fra XRF-analysen i Storavatnet-01 er høyere enn dataene gir inntrykk for.

De lave Br verdiene gjennom L2 skyldes trolig en økt sedimenttilførsel fra avgangsdeponeringen som maskerte den naturlige sedimentasjonen. Økningen i Br verdier i enhet L1 antyder derfor en større andel naturlige sedimenter (tilsvarende enhet L3) sammenliknet med enhet L2. De høye metallkonsentrasjonene (Fe, Pb, Cu og Zn) tyder på en vedvarende tilførsel av metaller selv etter avgangsdeponeringen, trolig tilført fra Kiselvo og de underliggende avgangsmassene (se videre diskusjon under). I tillegg hadde nedre del av enhet L1 i kjerne Storavatnet-01 partier med samme farge og tilsvarende tetthet som enhet L2, noe som antyder delvis innblanding av avgangsmasser. Dette skyldes trolig utglidninger fra vaskerifyllingen eller grunnere avsetninger av avgangsmasser i Storavatnet.

Gitt at nedre grense av enhet L2 representerer starten på avgangsdeponeringen (år 1912) (Fig. 5.1) er sedimentasjonsraten som er beregnet ut fra radiokarbondateringene i L3 for lav til at den kan representere hele enheten. Dette tyder derfor på en økning i sedimentasjonsrate oppover i L3. Ettersom den yngste radiokarbonaldere var 1323 kal. BP kan en økning i sedimentasjonsrate ses i sammenheng med bosettelse og avskoging i området. Spesielt avskoging vil medføre økt avrenning som igjen vil kunne medføre en økt sedimentasjonsrate. Sagvåg har hatt sagbruk med oppgangssag så tidlig som 1564 (Brekke et al., 1993), og storskala hogst i området fra denne perioden vil derfor være sannsynlig. En svak nedgang i Br og en svært svak økning i Fe og Pb verdier oppover i enhet L3 i Storavatnet-03 støtter også opp om en økning i sedimentasjonsrate (Rothwell & Croudace, 2015).

Basert på de tolkede horisontene som representerer oppstarten og slutten på avgangsdeponeringen (Fig. 5.1) ble sedimentasjonsrate for enhet L2 beregnet til 0,82 cm/år i kjerne Storavatnet-01, minimum 1,13 cm/år i kjerne Storavatnet-02A og 0,39 cm/år i kjerne Storavatnet-03. Forskjellene i sedimentasjonsrate og vertikal tykkelse av enhet L2 mellom kjernene korrelerer med avstanden fra deponeringsområdet (vaskeriet) ved den nordlige bredden av Litlabøbassenget. Den ulike strukturen av avgangsavsetningen mellom kjernene skyldes trolig forskjeller i tilførselen av avgangsmasser mellom lokalitetene. Kjerne Storavatnet-02 ble tatt rett utenfor den dypeste delen av Litlabøbassenget, der den homogene strukturen tyder på en jevn og relativt høy sedimentasjonsrate. De omrørte sedimentene

indikerer massebevegelse, og skyldes trolig utglidninger av avgangsmasser fra grunnere områder. Partiet mellom 76 – 72 cm hadde tilsvarende XRF-signatur og litologi som de naturlige sedimentene i enhet L3, og er derfor også sannsynligvis avsatt i forbindelse med massebevegelser/utglidninger. De laminerte partiene i kjerne Storavatnet-01 og Storavatnet-03 indikerer tidvis lavere tilførsel av avgangsmasser slik at bakgrunns-sedimentasjonen har blitt mer fremtredende. Dette ses best fra CT-skanningen der lamineringen består av vekslende lag med ulik tetthet (Fig. 4.2, Fig. 4.5). Ettersom kjerne Storavatnet-03 ble tatt på sørsiden av terskelen som skiller Litlabøbassenget og Hovedbassenget, tyder dette på at avgangsmassene har vært i suspensjon relativt lenge før de ble avsatt. Det er derfor sannsynlig at det er avsatt avgangsmasser i store deler av vannet utenfor det tiltenkte deponeringsområdet (Litlabøbassenget). Utbredelsen av avgangsmassene burde undersøkes nærmere, da særlig grunnere avsetninger vil være mer utsatt for oksidering og dermed mulig utlekking av tungmetaller i forbindelse med oksidasjon av sulfider (Kleiv & Brattli, 1997).

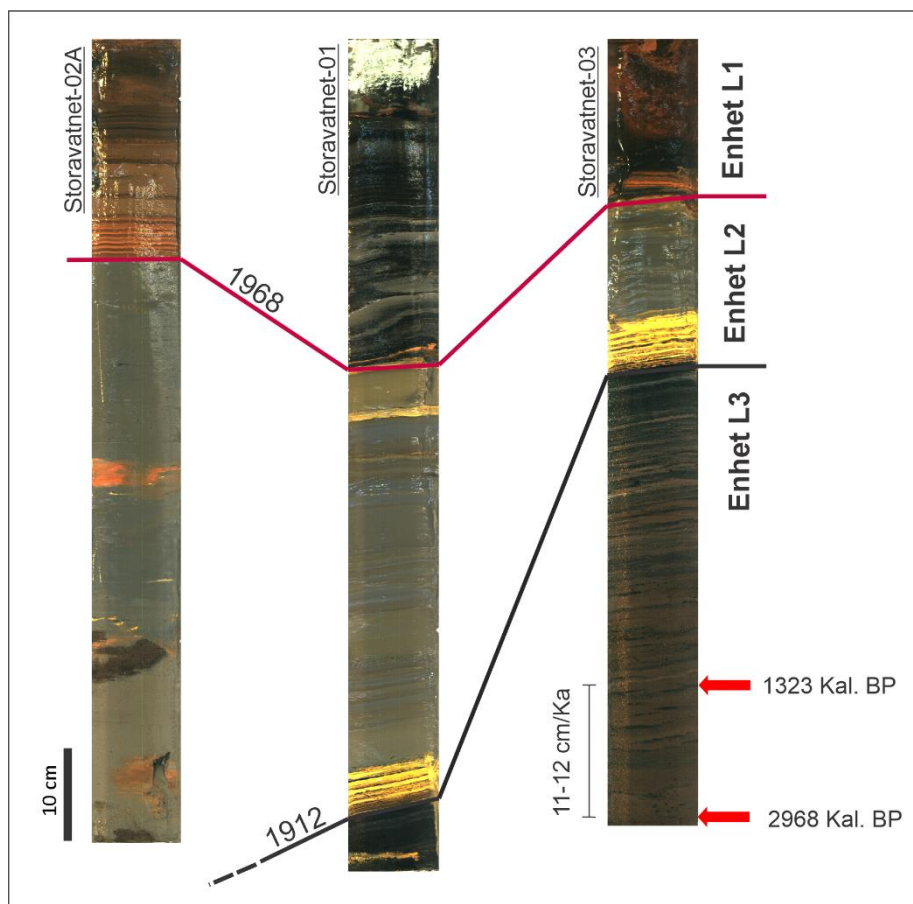


Fig 5.1. Sammenstilling av kjernene Storavatnet-01, Storavatnet-02A og Storavatnet-03 med tolkede tidshorisonter som representerer start (år 1912) og slutt (1968) på avgangsdeponeringen.

Nedre del av enhet L2 i kjernene Storavatnet-01 og Storavatent-03 var rustfarget og hadde klart det høyeste innholdet av Fe_2O_3 , noe som indikerer oksidering og utfelling av jern(oksi)hydroksider. XRF-analysen av de rustfargede lamineringene viste høye verdier av Fe, samt relativt lave verdier av S sammenliknet resten av L2. Lav S verdi indikerer at Fe hovedsakelig inngår som jern(oksi)hydroksid, og i liten grad som jernsulfid. Avgangsmassene inneholdt trolig betydelige mengder jernsulfid (pyritt) ved deponering, som ved eksponering for oksygen vil oksidere og frigi oppløst sulfat og Fe^{3+} som deretter vil felle ut som jernhydroksid (Kleiv & Brattli, 1997). Dette ville føre til en negativ korrelasjon mellom Fe og S, slik som XRF-analysen viser i det rustfargede partiet. Dette indikerer derfor oksiske bunnforhold i Storavatnet i første fase av avgangsdeponeringen. At oksideringen avtar oppover i kjernen tyder på en overgang til anoksiske forhold som trolig skyldtes at sulfidoksidasjon har forbrukt oksygenet i bunnvannet (Banks et al., 1997). Oksidasjon av sulfider i bunn sedimentene kan også ha medført en nedgang i pH, og de relativt lave konsentrasjonene av Pb, Cu og Zn tyder på mobilisering av disse elementene fra det oksiderte laget, trolig som følge av en nedgang i pH (Tack et al., 1996).

5.1.2 Geokjemiske og biogeokjemiske prosesser i Storavatnet

Resultatene fra vannkolonnen i Storavatnet viste en stratifisering av vannmassene med hensyn til blant annet oksygen (O_2), sulfat (SO_4^{2-}), nitrat (NO_3^-), ammonium (NH_4^+), jern (Fe^{2+}) og mangan (Mn^{2+}) ved 30 m dyp (Fig 4.1). De relativt stabile konsentrasjonene i dybde intervallet mellom 0 – 30 m antyder en jevn miksing av vannmassene, mens nedgangen i oksygenkonsentrasjon under 30 m dybde antyder at vannmassene var stagnerende og at utskiftningen var begrenset under denne dybden. Til tross for at konsentrasjonen av jern og mangan var mye lavere i overflatelaget var disse vannmassene likevel tydelig påvirket. Under oksiske forhold med nær nøytral pH vil en normalt forvente at konsentrasjonen av Fe^{2+} er svært lav (typisk < 1 nM) da Fe^{2+} vil oksidere og felle ut som jern(oksi)hydroksid som har svært lav løselighet (Klar et al., 2017). Ettersom det ble målt betydelige konsentrasjoner av jern og mangan antyder dette at tilførselen av disse elementene fra Kiselvo og landdeponiene var stor nok til å opprettholde relativt høye konsentrasjoner selv i de øvre oksygenrike vannmassene, enten i redusert form (Fe^{2+} og Mn^{2+}) og/eller kompleksert form. Dette medfører trolig at jern(oksi)hydroksid og manganoksid konstant avsettes ved oksidering av Fe^{2+} og Mn^{2+} i den oksiske sonen i Storavatnet.

Årsaken til nedgangen i oksygenkonsentrasjon under 30 m er trolig sammensatt. Oksidering av Fe^{2+} til Fe^{3+} i den oksiske sonen vil medføre et forbruk av O_2 . I tillegg indikerer en nedgang i oksygen og nitrat (NO_3^-), og en økning i ammonium (NH_4^+) med dybde på mikrobiell nedbrytning av organisk materiale i vannkolonnen (Canfield & Thamdrup, 2009). Aerob respirasjon er den termodynamisk mest gunstige mikrobielle respirasjonsprosessen, og vil medføre en rask nedgang i oksygenkonsentrasjon (Burdige, 2007; Canfield & Thamdrup, 2009). Når oksygen nærmest er oppbrukt vil nitrat overta som den foretrukne elektron akseptoren i mikrobiell respirasjon, noe som medfører en nedgang i nitrat konsentrasjon. Mikrobiell nedbrytning av organisk materiale i et anoksisk miljø vil også resultere i en økning i ammonium og fosfat konsentrasjoner (Burdige, 2007). Målingene viste en økning i ammonium under 30 m dybde, mens fosfat konsentrasjonen var lav ned til 30 m og ble ikke detektert under denne dybden. Fosfat har imidlertid høy affinitet mot blant annet jern(oksi)hydroksider (Burdige, 2007), og utfelling av disse i vannkolonnen er en mulig forklaring på den manglende korrelasjonen mellom ammonium og fosfat gjennom vannkolonnen i Storavatnet.

Den markante økningen i jern, mangan og sulfat under 30 m tyder på en diffusjonsdrevet fluks fra bunnsedimentene. Reduksjon av jern- og manganoksider følger denitrifikasjon suksessivt, og er de dominerende biogeokjemiske prosessene i sedimenter når nitrat er utarmet (Burdige, 2007). Oppløst Fe^{2+} og Mn^{2+} er mobilt og vil derfor kunne diffundere oppover. De ukomprimerte sedimentene som dekker bunnen av Storavatnet medfører sannsynligvis at Fe^{2+} og Mn^{2+} lett kan unnsnippe porevannet. Uten tilgjengelig oksygen vil oppløst Fe^{2+} og Mn^{2+} forbli i løsning slik at konsentrasjonen forblir høy frem til de eventuelt diffunderer opp i den oksiske/suboksiske sonen der de oksideres og feller ut. Oksygenhorisonten rundt 30 m vanndybde fungerer derfor antakelig som en barriere som begrenser fluksen av metaller videre opp i vannkolonnen.

Den jernreduserende og den manganreduserende sonen ble ikke direkte identifisert i kjernen ettersom Fe^{2+} og Mn^{2+} konsentrasjon var synkende med dybde. Sees porevannprofilen i sammenheng med kjemien av vannkolonnen, er det imidlertid klart at Fe^{2+} akkumulerer i sedimentene (Fig. 4.1). Mn^{2+} var imidlertid høyere i bunnvannet enn i porevannet. Ettersom Fe^{2+} konsentrasjonen i bunnvannet av Storavatnet var svært høy vil Fe^{2+} kunne redusere nylig dannede MnO_2 partikler før disse avsettes, noe som vil kunne forklare en noe høyere Mn^{2+} konsentrasjon der. De høye konsentrasjonene av Fe^{2+} og Mn^{2+} sammen med relativt høye konsentrasjoner av NH_4^+ i porevannet antyder at det pågår mikrobiell reduksjon av jern og mangan. (Burdige, 2007; Sahrawat, 2004). Mikrobielle samfunnsanalyser viste at *Kryptnoia* og

MBNT15, som begge har vist muligheten for jernrespirasjon (Begmatov et al., 2022; Elo-Fadrosh et al., 2016), utgjorde ~2 % av det totale mikrobielle samfunnet ved henholdsvis 1 og 28 cm. Oppløst Fe^{2+} og Mn^{2+} kan imidlertid også tilføres porevannet gjennom abiotiske prosesser, for eksempel ved at oppløst H_2S oksideres ved reduksjon av jern(oksi)hydroksid, og ved at Fe^{2+} oksideres ved reduksjon av manganoksid (Burdige, 2007; Yao & Millero, 1996).

Den markante økningen i sulfatkonsentrasjoner i bunnvannet tyder også på at sulfat diffunderer fra sedimentene, dvs. avgangsmassene. Avgangsmassene inneholder betydelige mengder jernsulfid/pyritt som vil være den største kilden til svovel i dette systemet, og indikerer derfor at avgangsmassene oksideres. Hva som driver denne oksidasjonen er usikkert, særlig ettersom bunnforholdene var anoksiske. Under anoksiske forhold kan imidlertid jern(oksi)hydroksid og manganoksid være mulige elektron akseptorer for oksidasjonen av jernsulfid (Schippers & Jørgensen, 2001). Ettersom både jern(oksi)hydroksid og manganoksid kontinuerlig feller ut i vannkolonnen vil det være et høyt innhold av disse i bunnsedimentene til enhver tid. Nålfornede gips krystaller ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ble også observert med SEM-EDS analyser av bunnsediment. Gips er et typisk sekundært mineral som dannes i forbindelse med oksidasjon av sulfidmineraler til sulfat (Uzarowicz & Skiba, 2011), og støtter opp om at jernsulfid oksideres i bunnsedimentene. Konsentrasjonene av kalsium i porevannet og bunnvannet var betydelig høyere enn i øvre del av vannkolonnen, mens sedimentene inneholdt ~1 – 2 vt% CaO i kjerne Storavatnet-02A. Dette tyder på at kalsium tilføres porevannet ved oppløsning av CaO i sedimentene, og at vannet når metning med hensyn til gips, som derfor felles ut som et sekundært mineral med sulfat.

Sulfatkonsentrasjonen var svært svakt synkende i de øverste 35 cm av kjernen og sulfatreduserende bakterier utgjorde ~9 - 12 % av de mikrobielle samfunnet, noe som indikerer mikrobiell sulfatreduksjon. Ettersom H_2S er et biprodukt av sulfatreduksjon vil også abiotisk jernreduksjon med sulfid trolig skje (Hansel et al., 2015). Normalt vil mikrobiell sulfatreduksjon medføre en tydelig nedgang i sulfat konsentrasjonen, mens i Storavatnet var nedgangen kun 1 mM i de øvre 35 cm av kjernen. Dette skyldes trolig at sulfat kontinuerlig tilføres ved oksidasjon av avgangsmassene. Oppløst sulfid kan også redusere jern(oksi)hydroksider og/eller manganoksider og dermed oksidere tilbake til sulfat dersom det er noe sulfid som ikke reagerer med Fe^{2+} og danner jernsulfid (pyritt) (Yao & Millero, 1996). SEM-EDS analyser av bunnsedimentene viste både jern(oksi)hydroksid og jernsulfid, dvs. både redusert og oksidert jern. Tilførselen av jern(oksi)hydroksid er sannsynligvis et resultat av oksidering av oppløst Fe^{2+} i den oksiske delen av vannkolonnen. Jernsulfidene kan enten komme

fra avgangsmasser som glir ut fra grunnere områder, eller ha blitt dannet ved reaksjon mellom Fe^{2+} og oppløst sulfid (H_2S) i porevannet. Ettersom kjemisk flotasjon vil være lite effektiv dersom materialet er knust til finere kornstørrelser enn $5\ \mu\text{m}$ (Wills & Napier-Munn, 2006), og de observerte jernsulfid-krystallene var mellom $200 - 500\ \text{nm}$, antyder dette at sulfid-mineralet er dannet *in situ* ved reaksjon mellom oppløst H_2S fra mikrobiell sulfatreduksjon og Fe^{2+} . Likevel, ettersom kisen på Litlabø var beskrevet som svært finkornet (Foslie, 1926), og det fremkommer i rapporter at flotasjonen var lite effektiv på Litlabø, muligens på grunn av kornstørrelsen (Digre, 1960; Digre & Mikkelsen, 1961), kan det ikke utelukkes at jernsulfid også delvis stammer fra avgangsmassene.

Samspillet mellom de (bio)geokjemiske prosessene der jern, mangan og svovel inngår tyder på en kontinuerlig (re)sirkulering av disse elementene (Fig. 5.2). Denne syklusen gjør at systemet sannsynligvis ikke blir utarmet for elektron akseptorer/donorer, slik at disse prosessene kan vedvare. Som følge av at de (bio)geokjemiske prosessene hovedsakelig foregår i sedimentoverflaten, der også organisk materiale kontinuerlig tilføres, opprettholdes sannsynligvis den mikrobielle aktiviteten. I tillegg begrenses tildekking med naturlige sedimenter ettersom jern(oksi)hydroksid og manganoksid kontinuerlig avsettes fra vannkolonnen, slik at den jern- og manganreducerende sonen forblir i sedimentoverflaten.

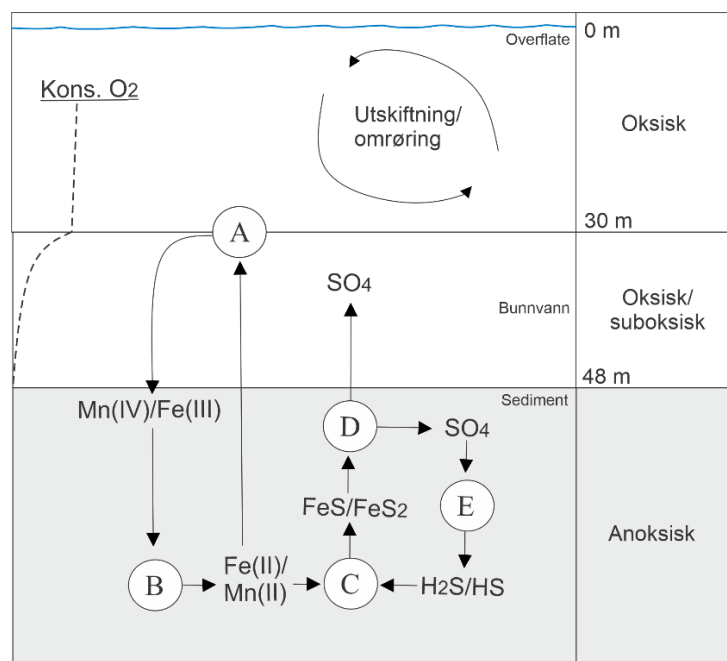


Fig. 5.2. Skisse av jern, mangan og svovel syklusen i Storavatnet (Kons. = konsentrasjon). **A:** Oksidasjon av Fe^{2+} og Mn^{2+} til jern(oksi)hydroksid og manganoksid. **B:** Jern- og manganreduksjon, **C:** Utfelling av jernsulfid og jernsulfid fra avgangsmassene, **D:** Oksidasjon av jernsulfid (trolig med manganoksid og muligens jern(oksi)hydroksid) og påfølgende diffusjon av sulfat, **E:** mikrobiell sulfatreduksjon. Merk: dybden er ikke i skala.

Mobilisering av tungmetaller er kontrollert av både redoksforhold, pH og alkalinitet. Reduksjon og oppløsning av jern(oksi)hydroksider og oksidering av jernsulfid vil kunne mobilisere tungmetaller, mens utfellingen av jernsulfider og/eller jern(oksi)hydroksider vil ha en immobiliserende effekt (Burdige, 2007; Elghali et al., 2021). Dannelse av alkalinitet er hovedsakelig et resultat av mikrobielle prosesser som sulfatreduksjon og produksjon av ammonium (Berner et al., 1970; Burdige, 2007), og til dels oppløsning av karbonater. Både alkalinitet og pH hadde relativt høye verdier ned til 25 cm i kjerne Storavatnet-02B. Dette tyder på at tilførselen av alkalinitet er større en syreproduksjonen fra oksidasjonen av jernsulfid slik at pH bufres. Dette tyder på at oksidasjonen av jernsulfid under de anoksiske forholdene i Storavatnet er mye mindre effektiv en dersom bunnforholdene hadde vært oksiske.

Det ble ikke detektert tungmetaller i noe av porevannsprøvene, med unntak av mindre konsentrasjoner Cu og As som var svært nær deteksjonsgrensen. Dette tyder på at mobiliseringen av tungmetaller er begrenset. Likevel, lavere tungmetallkonsentrasjoner enn deteksjonsgrensen for ICP-OES analysene kan ha negativ innvirkning på akvatiske organismer (Miljødirektoratet, 2016) og tungmetallene burde derfor også analyseres med metoder som har lavere deteksjonsgrenser (slik som ICP-MS). Sporelementanalysene av sediment-prøvene viste «moderat» til «dårlig» tilstandsklasse for Cu og Zn, slik at en (eventuell) mobilisering av disse metallene kan ha miljømessig betydning (Miljødirektoratet, 2016). For eksempel dersom det oppstår utskiftning av bunnvannet med påfølgende tilførsel av oksygen kan dette medføre en mer omfattende oksidasjon av jernsulfid, slik at tungmetaller blir mobilisert.

Porevannsprøvene viser et markant skille i kjemisk sammensetning under 45 cm. Hoved elektron donorer/akseptorer for mikrobielle prosesser (Fe^{2+} , Mn^{2+} , og SO_4^{2-}) divergerer bort fra trendene sett over 45 cm, og avviker fra det typiske diagenetiske dybde profilet (Burdige, 2007). Dette kan ha sammenheng med en endring i sediment-sammensetningen. Avgangsmassene (Enhet L2) inneholder svært lite organisk materiale, noe som vil være en begrensende faktor for den mikrobielle aktiviteten. Nedgangen i alkalinitet kan også ses i sammenheng med en lavere mikrobiell aktivitet da alkalinitet hovedsakelig tilføres porevannet ved sulfatreduksjon og produksjon av ammonium (Burdige, 2007). Endringen i porevannkjemien korrelerer imidlertid ikke med nedre grense av enhet L1. Under oppredningen ble det etter hvert tatt i bruk flotasjonskjemikalier, deriblant terpentint og kreosot, der forbruket av disse økte mot slutten av gruvedriften (Digre, 1960; Digre & Mikkelsen, 1961). Dette er organiske forbindelser som muligens kan utnyttes i geomikrobiologiske prosesser. Skillet ved 45 cm kan derfor ha en mulig sammenheng med mengden av flotasjonskjemikalier som ble brukt, der en økning i bruk av

kjemikalier senere i gruvedriften medfører en økning i mikrobiell produktivitet i grunnere deler av avgangsmassene. Sedimentene hadde også antydning til omrøring under denne dybden, og det kan derfor ikke utelukkes at den kjemiske sammensetningen av porevannet kan ha bli påvirket av dette også.

Ammonium konsentrasjonen var synkende med dybde i kjernen, noe som er motsatt av trenden en forventer i naturlige system (Burdige, 2007). En mulig forklaring er at diffusjonen fra øvre del av kjernen, med høyere mikrobielle aktivitet, er større en akkumulasjonen i nedre del av kjernen. Dette vil medføre at diffusjonen av ammonium fra grunnere deler av sedimentene utkonkurrerer ammonium akkumulasjonen i dypere deler av kjernen slik at ammoniumprofilen blir invertert. En annen mulighet kan være oksidasjon av ammonium med sulfat som foreslått av Schrum et al. (2009).

5.2 Gruveavrenning og elvevann på Litlabø

I tillegg til avgangsdeponiet i Storavatnet vil avrenning fra gruvene og landdeponiene ha innvirkning på de (bio)geokjemiske forholdene i vannet. Prøver av gruveavrenningen og Kiselvo ble tatt for å undersøke dagens fluks av forurensede vannmasser til Storavatnet. Den kjemiske sammensetningen av avrenningen vil imidlertid kunne endres betraktelig med sesongbaserte og hydrologiske faktorer som nedbørsmengde, vannføring o.l. (Balistreri et al., 2007). For å kvantifisere miljøpåvirkningen fra avrenningen burde det derfor gjennomføres prøveinnsamlinger ved flere lokaliteter over en lengre periode. Prøvene viser imidlertid de generelle endringene i vannsammensetningen fra gruveavrenningen frem til Storavatnet, og gir en indikasjon på sammensetningen av gruverelatert forurensingen som tilføres Storavatnet.

Avrenningen inne i Høgåsen gruve hadde svært lav pH, høy sulfatkonsentrasjon og høy konsentrasjon av oppløste metaller (Fe, Mn, Cu, Zn m.fl.), noe som tyder på omfattende oksidasjon og oppløsning av sulfider (Balistreri et al., 2007; Kleiv & Brattli, 1997). Inne i gruen hadde vannet optimal pH for acidofile sulfidoksiderende bakterier (pH 1,5 - 3), og området der prøve ble tatt hadde rikelig dannelse av hvite og rustfargede filamentøse mikrobielle matter. Dette tyder på at oksidasjonen av sulfid til sulfat og av Fe^{2+} til Fe^{3+} er katalysert av mikroorganismer som bidrar til å øke reaksjonshastigheten av oksidasjon (Kleiv & Brattli, 1997). Med en $\text{pH} < 3$ vil Fe^{3+} forbli i løsning, og sulfidoksidasjonen er trolig drevet av både oksygen og treverdige jern (Kleiv & Brattli, 1997). Dette muliggjør sulfidoksidasjon selv om oksygen brukes opp.

Den lave pH-verdien medfører mobilisering av både jern og tungmetaller, noe som gjenspeiles i vannsammensetningen med svært høye Fe konsentrasjoner, og påviste konsentrasjoner av blant annet Cu, Zn, As, Ti, Ni og Pb. Konsentrasjonene av tungmetaller var imidlertid markant lavere, og pH var høyere i prøven fra gruveinngangen sammenliknet med prøven fra innsiden av gruen. Dette har trolig sammenheng med utfelling av jernhydroksid langs avrenningen samt fortynning og bufring fra vannsig som har reagert med karbonatholdige bergarter i gruveveggen. Effekten av karbonatholdige bergarter var særlig synlig i prøven fra Juaholet (tatt 2 m bortenfor gruveavrenningen), der pH var nær nøytral og metallkonsentrasjonene var relativt lave.

Kiselvo hadde en tydelig nedgang i pH, samt en økning i konsentrasjoner av bl.a. SO_4^{2-} og Fe^{2+} nedenfor tilførselen av gruveavrenningen. pH var imidlertid betydelig høyere i Kiselvo sammenliknet med gruveavrenningen, og høy nok til at utfelling av metaller som Fe og Al vil kunne forekomme (Tack et al., 1996). SEM-EDS analyser viste at elvebunnen og steinene i Kiselvo er dekket av belegg bestående av jernhydroksider og mindre mengder Al, trolig aluminiumhydroksid. Dette indikerer utfellingen av jern- og aluminiumhydroksider i de gruvepåvirkede vannmassene i Kiselvo. Foruten fortynning er adsorpsjon av elementer som Cu, Zn, Ni, Co, og Pb til partikler av utfelt jernhydroksid og aluminiumhydroksid en betydelig faktor som bidrar til å fjerne og immobilisere disse elementene fra vannet (Balistrieri et al., 2007; Yu & Heo, 2001). Nedgangen i metall- og tungmetallkonsentrasjonene i Kiselvo sammenliknet med gruveavrenningen er derfor trolig kontrollert av både fortynning, utfelling og adsorpsjon til jern- og aluminiumhydroksider. Til tross for dette hadde Kiselvo fortsatt relativt høye konsentrasjoner av Fe^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} som tilføres Storavatnet, og selv om fluksen trolig vil variere med hydrologiske forhold vil det sannsynligvis være en betydelig tilførsel av gruverelatert forurensing til Storavatnet, via Kiselvo, til enhver tid. Ettersom vannføring i Kiselvo var relativt lav under feltarbeidet vil det være sannsynlig at en høyere fluks kan forventes, særlig i perioder med økt vannføring (Balistrieri et al., 2007; Gundersen, 2002). Massetransporten av tungmetaller vil sannsynligvis være mer avhengig av hydrologiske forhold. Ni og Zn ble detektert og antyder derfor at en viss massetransport av tungmetaller til Storavatnet burde medregnes.

5.3 Sagvåg

5.3.1 Utløp av Storavatnet og sjøvannsprofil

Utløpet av Storavatnet ligger i vestre del av Almåsbassenget og kommer ut i indre del av Sagvåg-bassenget. Prøven som ble tatt viser en omtrent tilsvarende kjemisk sammensetning som for overflatelaget i Storavatnet. For eksempel var sulfatkonsentrasjonen i utløpselven lik den i overflaten av Storavatnet. Etersom sulfat er konservativt (konsentrasjonen er hovedsakelig kontrollert av fortykning) indikerer det jevn miksing av overflatevannet i hele Storavatnet (Yu & Heo, 2001). Fe og Mn konsentrasjoner var noe lavere, noe som trolig skyldes utfelling av jernhydroksider og manganoksid i vannkolonnen innen vannmassene når utløpet. Det ble heller ikke detektert tungmetaller, og ettersom mobiliseringen av tungmetaller ser ut til å være begrenset i Storavatnet er utløpselva trolig ikke en kilde for tungmetaller i Sagvåg.

Saliniteten ved Grunnvågsneset (CTD-02) og innerst i Sagvåg ved Tymbervik (CTD-03) viste at vannkolonnen ved begge disse lokalitetene var påvirket av ferskvannstilførsel fra utløpet av Storavatnet. Både salinitet og temperatur profilet ved Tymbervik viste at utskifting av vannmassene var begrenset (brakkvann). Ved Grunnvågsneset var imidlertid vannmassene delt med et brakkvannslag fra overflaten ned til ~10 m, og mer saline vannmasser under 10 m dybde. Oksygenkonsentrasjonene var noe lavere ved Grunnvågsneset sammenliknet med Tymbervik, noe som trolig skyldes en høyere biologisk produktivitet, evident ved høyere konsentrasjoner av næringsstoffer som nitrat og fosfat med ved denne lokaliteten (Burdige, 2007). Relativt høye nitrat konsentrasjoner i overflaten ved Grunnvågsneset antyder avrenning fra land som er anrikt i nitrat, muligens som følge av gjødsel og/eller kloakktilførsel. Nitrat konsentrasjoner var også høyere ved 21 m vanddybde sammenliknet ved 10 m vanddybde ved Grunnvågsneset noe som kan indikerer en diffusjonsdrevet fluks av nitrat fra sedimentene lenger inn i Sagvåg, eller muligens tilførsel fra undersjøisk utslipp fra smoltanlegget på Grunnvågsneset (Johnsen, 2006).

Det ble målt Zn ($0,8 \mu\text{M}$) i toppvannet av kjernen ved Tymbervik (04-MCA). Dette tilsvarer tilstandsklasse IV (dårlig) etter miljødirektoratets veileder for grenseverdier i kystvann (Miljødirektoratet, 2016). Ved nedsettelsen av multikjernetakeren på havbunnen kan porevann mulig ha blitt presses ut slik at prøven vil kunne være påvirket av porevannet, og om denne prøver representerer faktiske bunnvannsforhold er derfor usikkert. Utover Zn ble det ikke detektert tungmetaller i vannkolonnen ved hverken Grunnvågsneset eller Tymbervik.

5.3.2 Sedimentprofil

Nedre del av kjernen i Sagvåg (enhet S2) bestod hovedsakelig av trebiter/sagspon som trolig er sluppet ut fra sagbruket som lå i Sagvåg. De lave S, Fe, Pb, Cu og Zn verdiene i denne enheten reflekterer trolig liten andel minerogent materiale og viser heller ingen antydning til antropogen påvirkning. Sporelement-analysen korrelerte bra med XRF-dataene og viste bakgrunns konsentrasjoner av Pb og Zn (tilstandsklasse I), og tilstandsklasse II (god) for Cu i prøven fra 33 cm i enhet S2 (Miljødirektoratet, 2016). Overgangen til S1 sammenfaller med en markant økning i Fe verdi som trolig har sammenheng med en mer minerogen sammensetning. Pb, Cu og Zn verdien økte mer gradvis enn for Fe noe som kan indikerer en annen kilde til disse elementene. Sporelement-analysen viste også en betydelig økning der Cu konsentrasjonene tilsvarte tilstandsklasse V (svært dårlig), mens Pb og Zn konsentrasjonene tilsvarte tilstandsklasse IV (dårlig) (Miljødirektoratet, 2016). Dette indikerer antropogen miljøpåvirkning. Ettersom Sagvåg har hatt industri (båtbyggeri), og er en aktiv småbåthavn vil miljøpåvirkning fra dette være svært sannsynlig. Hvorvidt gruvedriften har medført høye metallkonsentrasjoner er usikkert. Særlig ettersom det ikke finnes et sediment-arkiv i nært tilknytning til Kiskaien ved Grunnvågneset, trolig fordi en sterk bunnstrøm har hindret at det er avsatt sedimenter her. Utslipp i forbindelse med avrenning fra mellomagringsdeponiet og mindre utslipp av kis ved lossing kan imidlertid ha forekommet og mulig blitt spred til områder der sedimenter akkumulerer i Sagvåg-bassenget.

5.3.3 Porevannprofil

Ammonium (NH_4^+) konsentrasjonene var økende nedover i hele kjernen noe som antyder mikrobiell nedbrytning av organisk materiale under suboksiske/anoksiske forhold. Det ble imidlertid målt lave O_2 konsentrasjoner ned til 12 cm ($50 \mu\text{M}$), men ettersom ammonium akkumulerer indikerer det at oksisk respirasjon likevel ikke er den dominerende biogeokjemiske prosessen. Fe^{2+} og Mn^{2+} ble kun detektert ved 2 cm, der Mn^{2+} konsentrasjonen var nær deteksjonsgrensen. Sedimentanalysene viste et lavt innhold MnO_2 (0,2 - 0,13 wt%), som trolig begrenser mikrobiell manganreduksjon. Økningen i konsentrasjon av oppløst ammonium, fosfat og silisium antyder mikrobiell nedbrytning av organisk materiale, men siden det ble detektert Fe^{2+} i samme intervall kan den lave Mn^{2+} konsentrasjonen både være et resultat av mikrobiell manganreduksjon og/eller abiotisk reduksjon av manganoksid med Fe^{2+} (Burdige, 2007). Oppløst sulfid ble først detektert ved 5 cm, og ettersom sulfatkonsentrasjonen var lavere ved 2 cm enn ved 5 cm antyder dette at mikrobiell sulfatreduksjon er den dominerende biogeokjemiske prosessen under 5 cm. Ettersom sulfid akkumulerer fra 5 cm vil oppløst Fe^{2+} og oppløst H_2S reagere og felle ut som jernsulfid (pyritt) slik at Fe^{2+} ikke detekteres i porevannet

under denne dybden. Sulfidkonsentrasjonen var over deteksjonsgrensen under 10 cm, men en vedvarende nedgang i sulfatkonsentrasjon indikerer at mikrobiell sulfatreduksjon var den dominerende biogeokjemiske prosessen ned til bunnen av kjernen (30 cm). Det ble ikke detektert tungmetaller i porevannet. Etersom jern og mangan reduseres medfører dette trolig mobilisering av tungmetaller, men at konsentrasjonene er lavere enn det som kunne detekteres ved ICP-OES. Under sedimentoverflaten reduseres sulfat til sulfid som reagerer med Fe^{2+} og felles ut som jernsulfid, som vil begrense eventuell mobiliseringen av tungmetaller dypere i sedimentene.

5.4 Bruk av naturlige vann som avgangsdeponi

Sammenliknet med gruveavrenning fra Høgåsen, var miljøpåvirkningen fra avgangsdeponiet i Storavatnet betydelig mindre preget av mobilisering og spredning av tungmetaller (Banks et al., 1997; Sørby et al., 2010). Målinger som har blitt gjort ved andre avgangsdeponier med vanddekke i Norge, som f.eks. Hjerkinndammen (Folldal verk), Bjønndalsdammen (Løkken Verk) og Huddingsvatn (Grong Gruber), viste også at miljøpåvirkningen tilknyttet tungmetaller generelt var mindre sammenliknet med gruveavrenning og avrenning fra landeponerte avgangsmasser (Sørby et al., 2010). De geokjemiske og biogeokjemiske prosessene i Storavatnet viste imidlertid miljøpåvirkning som følge av avgangsdeponeringen også av andre grunner. Resultatene viste at det trolig foregår (bio)geokjemiske prosesser der jern, mangan og svovel (re)sirkuleres som illustrert i Figur 5.2. I hvor stor grad en syklus av jern, mangan og svovel også pågår ved andre avgangsdeponier i Norge er usikkert da faktorer som sammensetningen av avgangsmassene, fluksen av gruvepåvirket avrenning til vannet, størrelsen på vannet og/eller strømforholdene kan ha innvirkning på de (bio)geokjemiske prosessene. Flere vann og innsjøer som har blitt brukt som avgangsdeponier burde derfor undersøkes med fokus på geokjemiske og biogeokjemiske prosesser for å se hvilke faktorer som har innvirkning på miljøpåvirkningen, også utover mobilisering av tungmetaller. Særlig dersom en vurderer å ta i bruk denne deponeringsmetoden igjen.

6 Konklusjon

Avgangsdeponeringen i Storavatnet har hatt stor innvirkning på de (bio)geokjemiske prosessene i vannkolonnen og i sedimentene. I bunnsedimentene foregår det en konstant syklus av svovel, jern og mangan som medfører diffusjon av oppløst Fe^{2+} , Mn^{2+} og SO_4^{2-} til bunnvannet. Dette har også medført til oppbygning av et tyktflytende lag av jernsulfid og jern(oksi)hydroksid partikler langs bunnen av vannet. Ettersom elektron akseptorene/donorene (re)sirkuleres, og det konstant tilføres mer jern og mangan fra gruveavrenningen, tyder det på at miljøpåvirkningen tilknyttet avgangsdeponeringen vil vedvare og at en kortsiktig naturlig rehabilitering av vannet er usannsynlig. Sedimentkjernene viste at avgangsmassene er spredt til store deler av vannet, selv utenfor bassenget der deponeringen foregikk, og at miljøpåvirkningen derfor trolig dekker store deler av Storavatnet. Kjerneanalysene viste også tegn til utglidninger av avgangsmasser fra grunnere deler av vannet, noe som også vil kunne hindre tildekking med naturlige sedimenter.

Vannkvaliteten i øvre deler av Storavatnet var relativt god, men likevel karakterisert av miljøpåvirkning med forhøyede konsentrasjoner av jern, mangan og sulfat. Utskiftning og tilførsel av O_2 forekom ned til ~30 m dybde. Under denne dybden var vannet stagnerende og oksygenet ble oppbrukt gjennom (bio)geokjemiske prosesser som igjen har medført at bunnforholdene var anoksiske. De anoksiske bunnforholdene forhindrer omfattende oksidering av de deponerte avgangsmassene, og utlekking av tungmetaller fra avgangsdeponiet er derfor begrenset så lenge bunnvannet forblir anoksiske. Avgangsmasser som er avsatt ved grunnere områder kan være likevel være mer utsatt for oksidering og påfølgende utlekking av tungmetaller.

Avrenningen fra gruveområdet var sterkt påvirket av oksidasjon og oppløsning av sulfidminerale sett ut fra lav pH, høye metallkonsentrasjoner og høy sulfatkonsentrasjon. Lav pH har medført mobilisering av tungmetaller til tross for at graven i utgangspunktet var svært fattig på (tung)metaller. Metallkonsentrasjoner gikk betydelig ned som følge av fortykning, utfelling og sannsynligvis adsorpsjon til Fe- og Al(oksi)hydroksider frem til avrenningen nådde Storavatnet. Tilførsel av tungmetaller var derfor begrenset, men ettersom det tilføres betydelige mengder av bl.a., jern og mangan bidrar dette sannsynligvis også til å opprettholde syklusen av jern, mangan og svovel i Storavatnet.

Utløpet av Storavatnet viste lite tegn på forurensing relatert til avgangsdeponiet, og det var ikke mulig å spore økt miljøbelastning relatert til avgangsdeponeringen over andre forurensningskilder i hverken vannkolonnen eller i sedimentene i Sagvåg.

7 Videre arbeid

For å få en bredere innsikt over miljøkonsekvensene fra gruvedriften på Litlabø vil det være nyttig å kvantifisere massetransporten av gruverelatert forurensing i Kiselvo. En studie med regelmessige prøveinnsamlinger over en lengre periode vil gjøre det mulige å kvantifisere massetransporten, samt undersøke hvordan hydrologiske forhold påvirker kjemien av den forurensede avrenningen.

For å undersøke om det forekommer tidvise utskiftning av bunnvannet i Storavatnet med påfølgende oksygentilførsel ville en lengre tids prøveinnsamling av vannkolonnen også gi videre innblikk i mulig tungmetallmobilisering fra avgangsdeponiet. Dette i tillegg til å måle tungmetallkonsentrasjoner med metoder med lavere deteksjonsgrenser (f.eks. ICP-MS).

Den totale spredningen av avgangsmasser i Storavatnet er på dette tidspunktet uklar. Det bør derfor gjennomføres en kartlegging av distribusjonen av avgangsmassene slik at det totale omfanget blir kjent. En kartlegging burde rette hovedfokus mot grunnere deler av vannet da disse vil være mer utsatt for tilførsel av oksygen og påfølgende oksidering av eventuelle avgangsmasser.

Det burde også foretas analyser av flotasjonskjemikalier i avgangsmassene, og hvorvidt disse har innvirkning på den mikrobielle aktiviteten. Særlig kreosot burde analyseres da dette kjemikalie også kan inneholde både helse- og miljøskadelig bestanddeler.

Flere vann og innsjøer som har blitt brukt som deponier med sulfidholdig avgang burde undersøkes slik at resultatene kan sammenliknes for å finne ut om det er faktorer som begrenser eller medfører økt miljøpåvirkning. Særlig deponier fra gruver med høyere tungmetallkonsentrasjoner burde undersøkes, og om det vil være en mer betydelig mobilisering sammenliknet med de relativt tungmetallfattige avgangsmassene som er deponert i Storavatnet.

Referanser

- Balistrieri, L. S., Seal II, R. R., Piatak, N. M. & Paul, B. (2007). Assessing the concentration, speciation, and toxicity of dissolved metals during mixing of acid-mine drainage and ambient river water downstream of the Elizabeth Copper Mine, Vermont, USA. *Applied Geochemistry*, 22(5): 930-952.
- Banks, D., Younger, P. L., Arnesen, R.-T., Iversen, E. R. & Banks, S. B. (1997). Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*, 32(3): 157-174. doi: 10.1007/s002540050204.
- Begmatov, S., Beletsky, A. V., Dedysh, S. N., Mardanov, A. V. & Ravin, N. V. (2022). Genome analysis of the candidate phylum MBNT15 bacterium from a boreal peatland predicted its respiratory versatility and dissimilatory iron metabolism. *Frontiers in Microbiology*, 13. doi: 10.3389/fmicb.2022.951761.
- Berner, R. A., Scott, M. R. & Thomlinson, C. (1970). Carbonate alkalinity in the pore waters of anoxic marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 15(4): 544-549. doi: <https://doi.org/10.4319/lo.1970.15.4.0544>.
- Brekke, N. G., Skaar, R. B. & Nord, S. (1993). *Kulturhistorisk vegbok - Hordaland*, b. 1. Bergen: Hordaland Fylkeskommune.
- Burdige, D. J. (2007). *Geochemistry of Marine Sediments*. Princeton: Princeton University Press.
- Canfield, D. E. & Thamdrup, B. (2009). Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term 'suboxic' would go away. *Geobiology*, 7(4): 385-92. doi: 10.1111/j.1472-4669.2009.00214.x.
- Croudace, I., Rindby, A. & Rothwell, R. (2006). ITRAX: Description and Evaluation of a New Multi-Function X-ray Core Scanner. *Geological Society, London, Special Publications*, 267: 51-63. doi: 10.1144/GSL.SP.2006.267.01.04.
- Digre, M. (1960). *Notat for Stordø kisgruber: Undersøkelser vedr. flotasjonen*. Trondheim, Norge: Bergvesenet.
- Digre, M. & Mikkelsen, E. (1961). *PM br.2 for Stordø Kisgruber: Vedr. flotasjonen*. Trondheim, Norge: Bergvesenet.
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Abdelmoula, M., Dynes, J. J. & Jamieson, H. E. (2021). Role of secondary minerals in the acid generating potential of weathered mine tailings: Crystal-chemistry characterization and closed mine site management involvement. *Science of The Total Environment*, 784: 147105. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147105>.
- Eloe-Fadrosh, E. A., Paez-Espino, D., Jarett, J., Dunfield, P. F., Hedlund, B. P., Dekas, A. E., Grasby, S. E., Brady, A. L., Dong, H., Briggs, B. R., et al. (2016). Global metagenomic survey reveals a new bacterial candidate phylum in geothermal springs. *Nature Communications*, 7(1): 10476. doi: 10.1038/ncomms10476.
- Foslie, S. (1926). Norges svovelkisforekomster. *Norges geologiske undersøkelser*, 127: 122.
- Færseth, R. B., Andersen, T. B., Nielsen, P. E., Nordås, J. & Ragnhildstveit, J. (1999). *Berggrunnskart FITJAR 11141-1, M.1:50 000, foreløpig utgave.*: Norges geologiske undersøkelser.
- Grenne, T. & Slack, J. F. (2019). Mineralogy and geochemistry of silicate, sulfide, and oxide iron formations in Norway: evidence for fluctuating redox states of early Paleozoic marine basins. *Mineralium Deposita*, 54(6): 829-848. doi: <https://doi.org/10.1007/s00126-018-0840-2>.
- Gundersen, P. (2002). *Concentrations and speciation of Cu, Zn, Cd, and Al in mine-polluted Norwegian rivers, influence of main water parameters and consequences to fish*. Doktoravhandling. Trondheim: NTNU.
- Hansel, C. M., Lentini, C. J., Tang, Y., Johnston, D. T., Wankel, S. D. & Jardine, P. M. (2015). Dominance of sulfur-fueled iron oxide reduction in low-sulfate freshwater sediments. *The ISME Journal*, 9(11): 2400-2412. doi: 10.1038/ismej.2015.50.
- Hobæk, A. & Aanes, K. A. (1996). *Gruveforurensing av Storavatnet, Stord: Resipientundersøkelse og mulige konsekvenser av foreslåtte tiltak. NIVA-rapport 3575-96*.
- Høgaas, P. H. (2013). Overskuddsmasser fra mineralindustrien - anvendelse eller deponering. *Mineralproduksjonen*, 3: 5-9.
- Iversen, E. R. (1994). *NIVA Vannforurensninger fra nedlagte gruver del III*. Oslo, Norge: Norsk institutt for vannforskning.

- Johnsen, G. H. (2006). *Dokumentasjonsvedlegg til søknad om nytt settefiskanlegg Sagvåg Settefisk AS*. Bergen, Norge: Rådgivende biologer.
- Jonsson, E., Törmänen, T., Keiding, J. K., Bjerkgård, T., Eilu, P., Pokki, J., Gautneb, H., Reginiussen, H., Rosa, D., Sadeghi, M., et al. (2023). Critical metals and minerals in the Nordic countries of Europe: diversity of mineralization and green energy potential. *Geological Society, London, Special Publications*, 526(1): SP526-2022-55. doi: doi:10.1144/SP526-2022-55.
- Klar, J. K., Homoky, W. B., Statham, P. J., Birchill, A. J., Harris, E. L., Woodward, E. M. S., Silburn, B., Cooper, M. J., James, R. H., Connelly, D. P., et al. (2017). Stability of dissolved and soluble Fe(II) in shelf sediment pore waters and release to an oxic water column. *Biogeochemistry*, 135(1): 49-67. doi: 10.1007/s10533-017-0309-x.
- Kleiv, R. A. & Brattli, B. (1997). Frigjøring av tungmetaller og produksjon av sur avrenning ved oksidasjon av metallsulfid fra sulfidgruver. *VANN*, 32(3): 323-335.
- Kleiv, R. A., Aasly, A., Johansen, S. E., Larsen, R. B., Li, C., Ludvigsen, M., Lundteigen, M. A., Müller, D. B., Fossum, I. S., Heldal, T., et al. (2017). *Forskningsstrategi 2018-2022. Rapport B4: Bærekraftig utvinning av mineralressurser – Grunnlags- og strategirapport. 31.08.2017*. Trondheim, Norge: Norges tekniske-naturvitenskapelige universitet, fakultetet for ingeniørvitenskap.
- Konhauser, K. (2007). *Introduction to geomicrobiology*. Malden, MA: Blackwell Publishing.
- Korneliussen, A., Brønner, M., Heldal, T., Gautneb, H., Nilsson, L. P., Raaness, A., Sandstad, J. S., Schiellerup, H. & Wanvik, J. E. (2020). *Mineralressurser i Vestland fylke, 2020.027*. Trondheim, Norge: Norges geologiske undersøkelser
- Kossoff, D., Dubbin, W. E., Alfredsson, M., Edwards, S. J., Macklin, M. G. & Hudson-Edwards, K. A. (2014). Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Applied Geochemistry*, 51: 229-245. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010>.
- Lewis, W. M. (2009). Ecological Zonation in Lakes. I: Likens, G. E. (red.) *Encyclopedia of Inland Waters*, s. 416-422. Oxford: Academic Press.
- Li, M., Fang, A., Yu, X., Zhang, K., He, Z., Wang, C., Peng, Y., Xiao, F., Yang, T., Zhang, W., et al. (2021). Microbially-driven sulfur cycling microbial communities in different mangrove sediments. *Chemosphere*, 273: 128597. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128597>.
- Miljødirektoratet. (2016). *Grenseverdier for klassifisering av vann, sediment og biota - revidert 30.10.2020 M-608*. Tilgjengelig fra: <https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/M608/M608.pdf> (lest 17. januar 2023).
- Miller, H., Croudace, I. W., Bull, J. M., Cotterill, C. J., Dix, J. K. & Taylor, R. N. (2015). Modern Pollution Signals in Sediments from Windermere, NW England, Determined by Micro-XRF and Lead Isotope Analysis. I: Croudace, I. W. & Rothwell, R. G. (red.) *Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences*, s. 423-442. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Moe, A., Eldøy, K., Hope, K., Verdahl, T., Mossige, S. & Sjørusen, U. (2019). *Stadanalyse guveområdet på Litlabø*: ABO plan & arkitektur Stord AS.
- Plante, B., Bussière, B. & Benzaazoua, M. (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, 114: 57-69. doi: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.12.003>.
- Ramirez-Llodra, E., Trannum, H. C., Evensen, A., Levin, L. A., Andersson, M., Finne, T. E., Hilario, A., Flem, B., Christensen, G., Schaanning, M., et al. (2015). Submarine and deep-sea mine tailing placements: A review of current practices, environmental issues, natural analogs and knowledge gaps in Norway and internationally. *Marine Pollution Bulletin*, 97(1): 13-35. doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.062>.
- Reimer, P. J., Austin, W. E. N., Bard, E., Bayliss, A., Blackwell, P. G., Bronk Ramsey, C., Butzin, M., Cheng, H., Edwards, R. L., Friedrich, M., et al. (2020). The IntCal20 Northern Hemisphere Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55 cal kBP). *Radiocarbon*, 62(4): 725-757. doi: 10.1017/RDC.2020.41.
- Rothwell, R. G. & Croudace, I. w. (2015). Twenty Years of XRF Core Scanning Marine Sediments: What Do Geochemical Proxies Tell Us? I: Croudace, I. W. & Rothwell, R. G. (red.) *Micro-XRF*

- Studies of Sediment Cores: Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences*, s. 25-102. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Sahrawat, K. L. (2004). Ammonium Production in Submerged Soils and Sediments: The Role of Reducible Iron. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35(3-4): 399-411. doi: 10.1081/CSS-120029721.
- Schippers, A. & Jørgensen, B. B. (2001). Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(6): 915-922. doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00589-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00589-5).
- Schrump, H. N., Spivack, A. J., Kastner, M. & D'Hondt, S. (2009). Sulfate-reducing ammonium oxidation: A thermodynamically feasible metabolic pathway in subseafloor sediment. *Geology*, 37(10): 939-942. doi: 10.1130/g30238a.1.
- Singer, P. C. & Stumm, W. (1970). Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science*, 167 (3921): 1121-1123.
- Steinsvåg, M. J., Gjerde, O. & Verdal, T. (2007). *Vassbruksplan for Storavatnet i Stord: Arealbruk, miljømål og forvaltning.*: Stord Fitjar Lanbruks- og miljøkontor.
- Sørby, H., Storbråten, G., Braastad, G., Løkeland, M., Dalen, M., Thornhill, M., Bøe, R., Rye, H., Fosså, J. H., Dekko, T., et al. (2010). *Bergverk og avgangsdeponering: Status, miljøutfordringer og kunnskapsbehov*, TA-2715. Oslo: Klima- og forurensningsdirektoratet.
- Tack, F. M., Callewaert, O. W. J. J. & Verloo, M. G. (1996). Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environmental Pollution*, 91(2): 199-208. doi: [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00049-6).
- Tautra, P. I. (2008). *Nye og gamle spor i Gruo - jernbaneminne frå Stord*, b. 1: Mediehuset Sunnhordaland.
- Tautra, P. I. (u.å). *Frå saga om gruvene på Litlabø*. gruo.no: Gruvemuseet på Litlabø. Tilgjengelig fra: <https://www.gruo.no/fr%C3%A5-soga-om-gruvene-p%C3%A5-litlab%C3%B8> (lest 12.10.2022).
- Urdal, K. & Johnsen, G. H. (2002). *Prøvefiske i Storavatnet på Stord hausten 2002*, 604: Rådgivende biologer.
- Uzarowicz, Ł. & Skiba, S. (2011). Technogenic soils developed on mine spoils containing iron sulphides: Mineral transformations as an indicator of pedogenesis. *Geoderma*, 163(1): 95-108. doi: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.04.008>.
- Vogt, C. (2013). International Assessment of Marine and Riverine Disposal of Mine Tailings. Final report adopted by the International Marine Organization, London Convention/Protocol, IMO.
- Wills, B. A. & Napier-Munn, T. (2006). *Mineral Processing Technology : An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*. Oxford, United Kingdom: Elsevier Science & Technology.
- Wilson, M. J. (2004). Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates. *Clay Minerals*, 39(3): 233-266. doi: 10.1180/0009855043930133.
- Woodward, C. A. & Gadd, P. S. (2019). The potential power and pitfalls of using the X-ray fluorescence molybdenum incoherent: Coherent scattering ratio as a proxy for sediment organic content. *Quaternary International*, 514: 30-43. doi: <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.11.031>.
- Yao, W. & Millero, F. J. (1996). Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. *Marine Chemistry*, 52(1): 1-16. doi: [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00072-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00072-0).
- Yu, J.-Y. & Heo, B. (2001). Dilution and removal of dissolved metals from acid mine drainage along Imgok Creek, Korea. *Applied Geochemistry*, 16(9): 1041-1053. doi: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00017-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00017-8).