

Geokjemisk kartlegging og vurdering av mulige kilder og mobiliseringsmekanismer for bly i en løsmasseakvifer

Av O. M. Sæther, A.H. Rosnes, Ø. Jæger, A. Dagestad og B. Brattli

O.M. Sæther, Ø. Jæger og A. Dagestad er alle tilknyttet Norges geologiske undersøkelse, NO-7491 Trondheim, Norway. A.H. Rosnes og B. Brattli er begge tilknyttet NTNU, Institutt for geologi og bergteknikk, NO-7491, Trondheim, Norway. A.H. Rosnes har adresse Storhaugen 8, NO-5955 Lindås, (annerosnes@gmail.com) Norway.

Summary

Geochemical mapping and evaluation of possible sources and mobilization mechanisms for lead in a shallow groundwater aquifer.

According to the Norwegian drinking water standard (Mattilsynet 2012) the concentration of lead (Pb) in tap-water must be less than 10 µg/L, and higher values in natural waters are rare. During the spring of 2014, high concentrations of Pb was reported occasionally in tap-water at two “end-users” at Sumstad groundwater works in Roan municipality, Sør-Trøndelag county. Simultaneously, the status of the source water was classified as “Very extensively contaminated” (SFT 1997).

Soil samples collected up-stream from the well show that there is a Pb anomaly around ammo walls and targets at the shooting range in the area. Previous to this episode, precipitation was low compared with previous years, and the groundwater level was 4.8 m below normal at the time when the highest concentrations of Pb were reported. The source of Pb is probably deposited rifle and shotgun ammunition, but may also be airborne contamination deposited in the uppermost parts of the soil. The Pb-isotope ratios in ammunition fragments are comparable with those reported in organic top soils and water samples. Mobilization of Pb from the soil to the

source water and tap-water may have been caused by a prolonged period of drought with unusual large lowering of the groundwater table and accumulation of humic substances and sea salts in the soils. During the following period of precipitation this might have caused a temporary lowering of pH and increased ion exchange resulting in mechanical and chemical leaching.

Sammendrag

I henhold til drikkevannsforskriften (Mattilsynet, 2012) skal konsentrasjonen av bly (Pb) i drikkevann være mindre enn 10 µg/L, og høyere verdier i naturlig vann forekommer sjelden. I løpet av våren 2014 ble det imidlertid periodevis påvist svært høye konsentrasjoner av Pb i drikkevannet hos abonnenter ved Sumstad grunnvannsverk i Roan kommune, Sør-Trøndelag fylke. Samtidig ble tilstanden i råvannet klassifisert som “Meget sterkt forurensset” (SFT, 1997).

Jordprøver tatt oppstrøms grunnvannsbrønnen viser at Pb er konsentrert rundt fangvoller og blinker på skytebanen i området. Forut for denne hendelsen var det en periode med svært lite nedbør på Sumstad sammenliknet med tidligere år og grunnvannsnivået lå hele 4,8 meter under normalt da de høyeste konsentrasjonene av Pb ble påvist. Kilde til Pb er sann-

synligvis deponert rifle- og haglammunisjon, men kan også være langtransporterte luftforurensninger avsatt øverst i jordsmonnet. Pb-isotopforholdene i ammunisjonsfragmenter stemmer overens med verdier påvist i humus- og vannprøver. Mobilisering av Pb fra jordsmonnet til råvann og drikkevann kan ha vært en følge av en lengre tørkeperiode med uvanlig stor senkning av grunnvannsnivået og akkumulasjon av humussyrer og havsalter i jordsmonnet. Under den påfølgende nedbørperiode kan det ha ført til en midlertidig senkning av pH og økt ionebytte med mekanisk og kjemisk utvasking som resultat.

Innledning

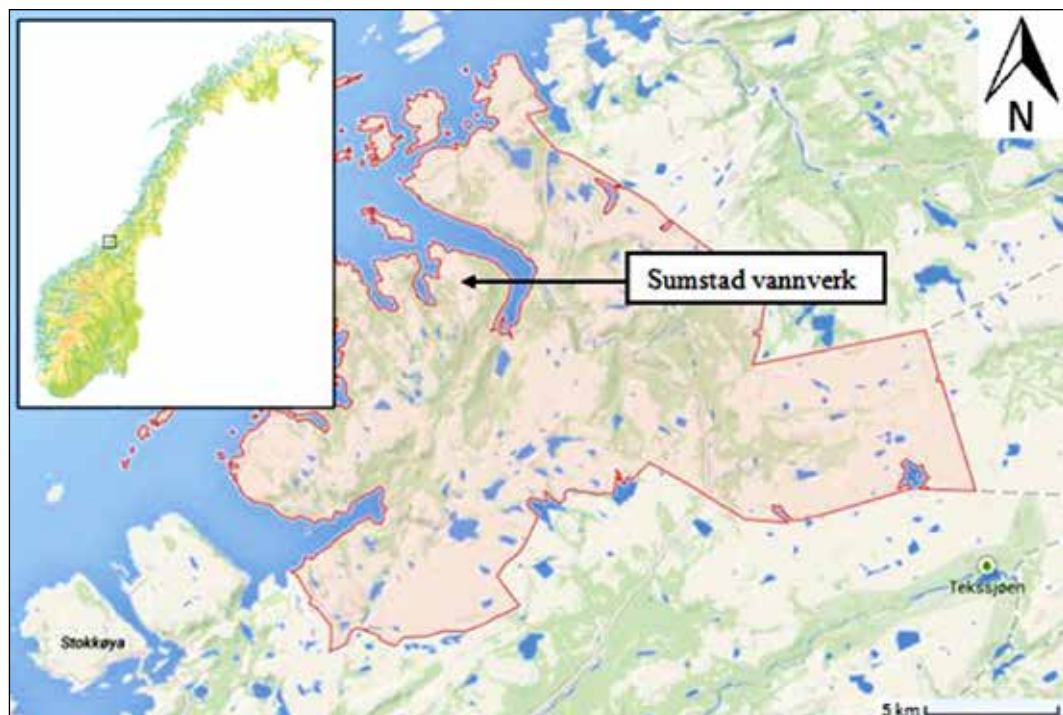
I løpet av våren 2014 ble det sporadisk påvist høye konsentrasjoner av Pb i drikkevannet hos abonnenter ved Sumstad grunnvannsværk i Roan kommune, Sør-Trøndelag fylke. Tilstanden i råvannet ble klassifisert som "Meget sterkt forurenset" (SFT, 1997). I henhold til drikkevannsforskriften (Mattilsynet, 2012) skal konsentrasjonen av bly (Pb) i drikkevann være mindre enn 10 µg/L, og høyere verdier i naturlig vann

forekommer sjeldent. I området rundt grunnvannsforsyningen er det fangvoller og blinker for den lokale skytebanen som også brukes til leirdueskyting. Det ble derfor planlagt en innsamling av vann- og jordprøver for om mulig å belyse hvordan bly mobiliseres i jordsmonnet og eventuelt kommer inn i råvann fra grunnvannsbrønnen og videre ut i kranvannet.

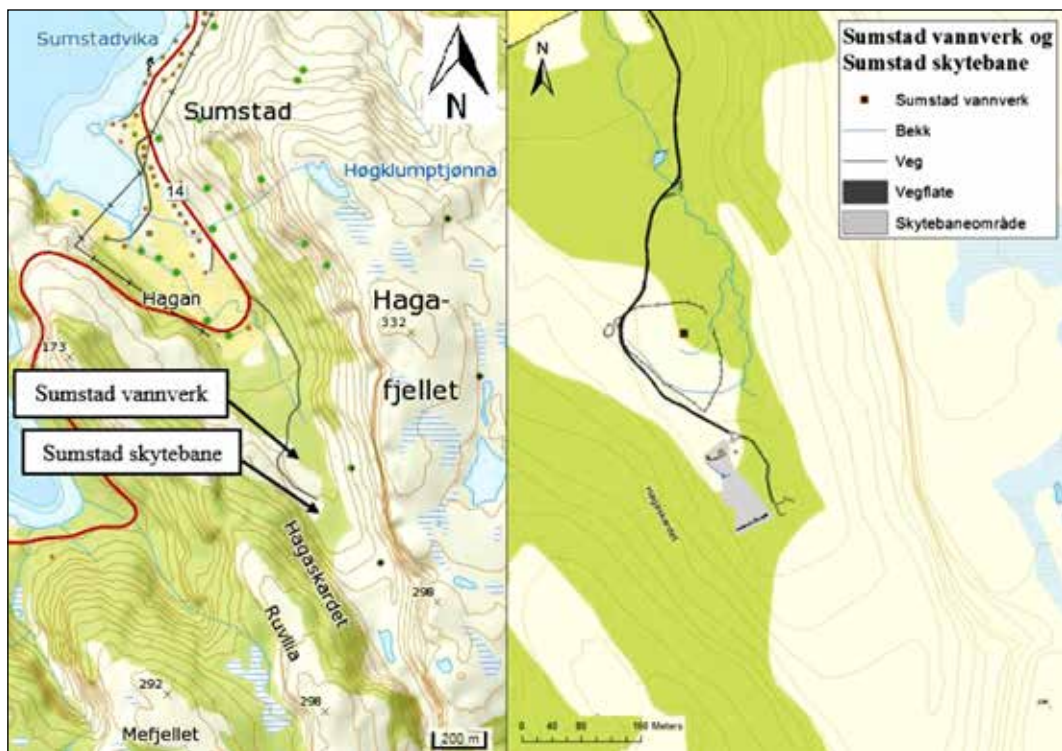
Sumstad vannverk er plassert i en botndal umiddelbart ovenfor bygda Sumstad i Roan kommune, Sør-Trøndelag fylke, omtrent 90 km nord for Trondheim, se figur 1. Botndalen er avgrenset av havet i nordvest, Hagafjellet i nord-øst og Hagaskardet i sør, se figur 2.

Fra havet og innover dalen er det en slak stigning opp til området der vannverkets grunnvannsbrønner ligger. På denne flaten er det lokalisert et skytebaneanlegg sørøst for vannverket. All skyting foregår i retning sørøst, dvs. bort fra vannverkets inntaksbrønner. Området blir også benyttet til leirdueskyting og fungerer som et turområde for lokalbefolkningen.

Videre sørøstover fra skytebanen går terrenget over i en bratt morenerygg fra slutten av siste



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



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



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



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

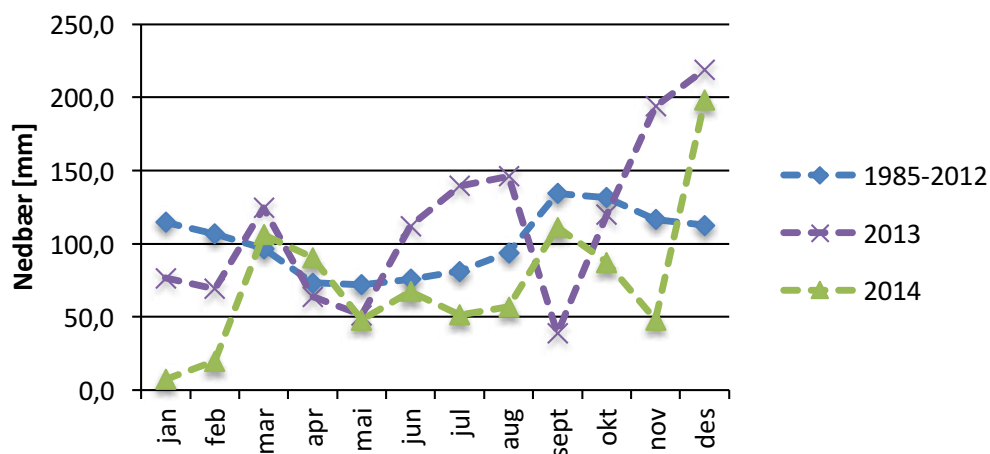
istid. I området sør for moreneryggen flater terrenget ut med et tjern før de omkringliggende fjellene møtes i Hagaskardet, se figur 3 og figur 4 for bilder av området.

Resultatene av nedbørmålingene er illustrert i figur 5. I januar og februar 2014 var det svært lite nedbør i forhold til det som er normalt. Året 2014 var generelt et nedbørfattig år. På den annen side var nedbøren i november og desember 2013 unormalt høy. Desember 2013 var den mest nedbørrike desembermåneden siden vannverket ble etablert i 1985. Sumstad vannverk ble startet opp i privat regi før kommunen overtok driften i 1988. Det har vært utfordrende å få tak i bakgrunnsdata om undersøkelser og utforming i forbindelse med etablering av vannverket, for eksempel mangler en oversikt over ledningsnettet.

Sumstad vannverk tar sitt vann fra én grunnvannsbrønn i løsmasser. Grunnvannskjemien preges av nedbørens kjemi og mineralogien i

løsmassene og bergartsformasjonene som vannet befinner seg i, men også av organisk materiale og sjøsalter. Under rutinemessige analyser av drikkevannskvaliteten på ettermøtet 2014 ble det tidvis påvist ekstremt høye verdier av bly (Pb) hjemme hos enkelte abonnenter.

Bly er ett av de mest benyttede metaller i menneskets historie (Mostad 2015). Det har vært utvunnet over årtusener for en rekke metallurgiske, medisinske, og industrielle formål (Sangster m.fl. 2000, Bryson 2003). Den akkumulerte produksjon av bly fra gruvevirksomhet er antatt å være 260×10^9 kg, og 85% av dette er produsert i løpet av de siste to hundre år (Nriagu og Pacyna 1988). Rundt millenniumskiftet ble den årlige globale produksjon av bly fra gruvevirksomhet antatt å utgjøre omkring 3×10^9 kg (Sangster m. fl. 2000). Mesteparten av det produserte bly brukes i alkylblyforbindelser som tilsettes bensin, som pigment i maling og plastartikler,



Figur 5. Nedbørmengder registrert på Bessaker værstasjon. Den blå linjen viser gjennomsnittsnedbøren for hver måned fra 1985 til 2012. Den lilla linjen viser nedbøren per måned i 2013, mens den grønne viser nedbøren per måned i 2014.

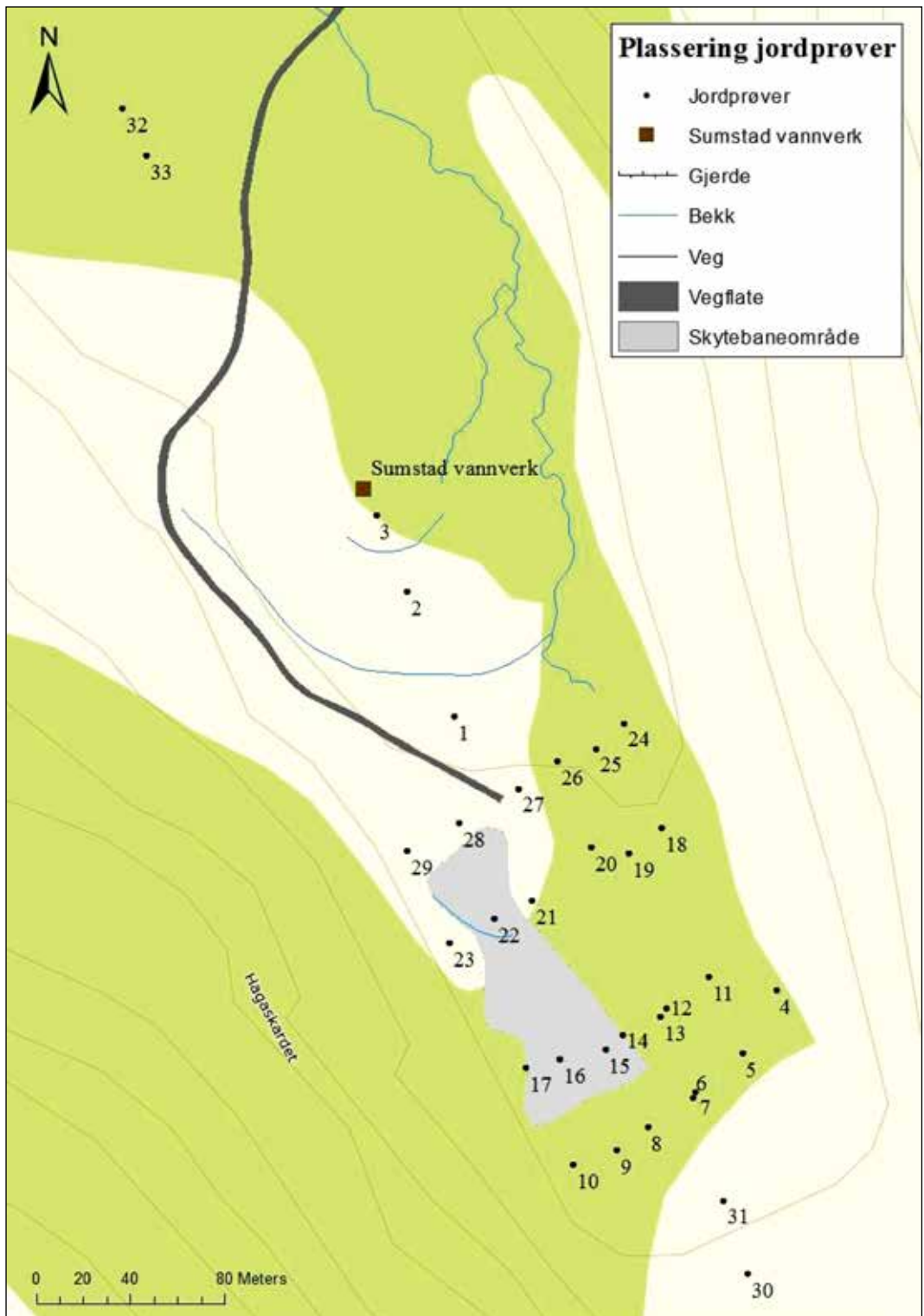
og i bilbatterier/-akkumulatorer (Nriagu 1983). Så vidt vi vet er bly verken essensielt eller gunstig for levende organismer (Nriagu 1979). For tiden er det i de fleste vestlige land ikke lov å selge blyholdig bensin og dette har ført til en reduksjon av atmosfærisk langtransportert bly. I Norge har det vært forbud mot å selge og bruke blyholdig haglammunisjon siden 1991. Imidlertid ble det i et stortingsvedtak medio 2015 bestemt at blyhagl igjen er tillatt brukt i jakt (Klima- og miljødepartementet, 2015). Det er et tankekors at store mengder bly på denne måten spres på en ukontrollert måte i jord og sedimenter hvor det vil være biotilgjengelig i meget lang tid (Miller et al. 1994, Steinnes 2013).

Innen miljøstudier er det vanlig å skille mellom antropogent bly og naturlig bly ved å studere forholdet mellom isotopene ^{206}Pb og ^{207}Pb (Doe 1970, Erel og Patterson 1994). Antropogent bly, slik det er påvist i europeiske ombrogener myrer, dvs. myrer som kun får næringsstoffer tilført ovenfra, kjennetegnes ved et gjennomsnittlig $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ på ca. 1,13 i perioden 1970-1990. Naturlig Pb i mineraljord innsamlet over fire forskjellige typer bergarter på Østlandet viser $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -verdier større enn 1,225 (Saether et al. 2011). Ifølge Sangster m. fl. (2000) kjennetegnes $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ i bly produsert fra de fleste blygruver med et intervall på 1.15-1.22.

Da hovedformålet i dette studiet har vært å avklare om deponerte prosjektiler på skytebanen er kilden til bly i grunnvannet, er det fokusert på bly og to hovedmetaller som bly er i legering med i prosjektiler; kobber (Cu) og sink (Zn) samt forholdene Cu/Pb og Cu/Zn. I tillegg er det fokusert på innhold av jern (Fe), mangan (Mn), aluminium (Al) og kalsium (Ca), siden disse muligens kan spille en viktig rolle i mobilisering/immobilisering av bly spesielt, og metaller generelt.

Det er også utført Pb-isotopanalyser på alle jord- og vannprøver for om mulig å finne en isotop-signatur som kan vise den opprinnelige kilden til bly. Resultatene fra jord- og vannprøvene er sammenliknet med forholdet mellom isotopene ^{206}Pb og ^{207}Pb på et kulefragment som ble funnet i én jordprøve under sikting, samt Pb-isotopanalyser på et annet kulefragment hentet fra skytebanen i regi av kommunen. Humus- og mineraljordprøver fra Nord-Trøndelag og Fosen ble samlet inn i 2013 (Finne et al. 2014). Resultatene av analysene er brukt som bakgrunnsverdier både for konsentrasjonen av forskjellige grunnstoffer i jord og løsmasser og for deres Pb-isotopforhold.

Datamaterialet danner et godt grunnlag for å kartlegge kilden til bly, og da spesielt for å bestemme om bly i drikkevannet hovedsakelig



Figur 6. Nummer og lokalitet til hver jordprøve.

har en naturlig eller mulig antropogen opprinnelse.

Ledningsnettet for Sumstad vannverk består i 2013 av ca. 2000 m PVC- og 200 m PE-rør (Folkehelseinstituttet 2015). Totalt magasin-volum er estimert til 30 m³ og årlig produksjon til 3190 m³. Kapasiteten på inntaket er 3 liter pr. sekund og nedbørfeltet er på 0,6 km². I 2013 forsynte vannverket totalt 94 personer (Folkehelseinstituttet 2015).

Vann fra brønnen til vannverket blir pumpet opp til et høydebasseng, og derfra renner det direkte ut på nett etter behov uten noen form for vannbehandling. Vedlikehold av vannverket innebærer vanlige vaskerutiner, som nedtapping og spyling av tanker og rørsystem. Vannverket har ikke vært ute av drift siden oppstart og har alltid hatt tilstrekkelig kapasitet. Det var først på forsommeren 2014 at kommunen konstaterte at det var kapasitetsproblemer. Etter en tørr vinter og vår var det på grensen til at vannverket ikke klarte å dekke etterspørselen. I samme periode

ble det påvist sporadisk høye konsentrasjoner av bly i kranvann ute på nett. I prøver (n=19) tatt av råvannet i pumpehuset ble det kun påvist sporadiske verdier av bly over deteksjonsgrensen og kun én prøve over gjeldende grenseverdi (Mattilsynet 2012).

Undersøkellesmetodikk

Prøver av humus og mineraljord ble tatt fra 33 lokaliteter, figur 6.

På hver lokalitet ble det tatt fem underprøver av humus som ble blandet til én prøve. På lokalitet 1, 2 og 3 ble det gravd et snitt ned til grunnvannsspeilet for å få tre vertikale jordsjiktsp profiler, figur 7a. I hver profil ble det tatt mellom to og fire prøver. På de øvrige tretti prøvelokalitetene ble det samlet inn en prøve av sandig mineraljord, figur 7b, etter å ha gravd ned til 20-30 cm dyp gjennom det organiske topplaget, som ble prøvetatt som humus.

Etter tørking (35 °C) og sikting (< 2 mm) ble grunnstoffer i jordprøvene veid inn med hhv.



Figur 7. Bildene viser lokalitet 1 til venstre (Fig.7a) og lokalitet 11 (Fig. 7b) til høyre. På lokalitet 1 ble det gravd ned til grunnvannet (ca. 60 cm), mens på lokalitet 11 ble det gravd ned til mineraljordlaget (ca. 30 cm).

0,500 g for humus og 1,000 g for mineraljord, og ekstrahert med 20 mL 7N HNO₃ i autoklav (30 minutter) i samsvar med Norsk Standard (NS4770).

Alle de surgjorte løsningene av ekstrakter fra jordprøvene ble analysert med ICP-MS (Perkin Elmer Elan DRCII) ved NTNU Institutt for geologi og bergteknikk på innhold av 64 grunnstoffer (Mg, P, S, Ca, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Sr, Ag, Cd, Pb, Bi, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Be, Na, Al, Si, K, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Ge, Rb, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Os, Ir, Pt, og Au) samt Pb-isotopene ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb og ²⁰⁸Pb. Kun konsentrasjonen av Pb, Cu, Zn, Al, Fe, Ca, Mn samt ²⁰⁶Pb og ²⁰⁷Pb er brukt videre i drøftingene her.

Atten par prøver av vann ble tatt henholdsvis fra pumpestasjonen (nummerert 1+2n, der n=0, 17) og fra vannkran hos abonnent (nummerert 2+2n, der n=0, 17).

Vannprøvene ble samlet inn i 500 milliliter polyetylenflasker. Før prøvetaking ble flaskene skylt med vann etter at vann fra kran eller pumpehus hadde fått renne i flere minutter. Preparering av vannprøvene ble innledet ved å sette alle prøvene i ultralydbad i 30 minutter for å løse opp eventuelle utfellinger og å homogenisere prøvene før splitting. Etter homogenisering ble vannprøvene splittet for prøveuttak til grunnstoffanalyse, anionanalyse og måling av fysikalske parametre som pH og spesifikk ledningsevne.

Vann for grunnstoffanalyse ble helt over i 50 mL-beholdere og deretter surgjort ved å tilsette en mengde 7N HNO₃ som utgjorde ca. 0,5 % av vannvolumet, dvs. 0,25 mL.

Vannprøvene ble analysert med ICP-MS ved NTNU på 64 grunnstoffer (samme grunnstoffer som nevnt over for analyse av ekstrakter fra jordprøver) ved å benytte 6 kalibreringsprøver på hhv. 100, 250, 500, 1000, 2000 og 4000 µg/L. Vannprøvene ble også analysert på sju anioner (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ og SO₄²⁻) med ionekromatografi (Dionex ICS-1100) ved NGU, kjemisk laboratorium.

Fysikalske parametre som pH, temperatur og ledningsevne ble målt på NTNUs laboratorium.

Prebio laboratorium har analysert prøver fra Sumstad vannverk fra april 2010 fram til 15. desember 2014, dvs. til sammen 36 prøver. Eurofins har analysert én prøve av råvann fra pumpehuset.

Kun konsentrasjonen av Na, Cl, Pb, Cu, Zn, ²⁰⁶Pb og ²⁰⁷Pb i vannprøvene samt pH og ledningsevne er brukt videre i drøftingene her.

Resultater og diskusjon

Jordprøver

I figurene 8 og 9 presenteres kart som viser konsentrasjonene av Pb i henholdsvis humus og mineraljord, der hver lokalitet er merket med fargekodene benyttet i "Tilstandsklasser for forurenset grunn" (SFT 2009). Mengden bly er klart størst i humussjiktet hvor 6 av de 33 lokalitetene

Humus (n=33)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu/Pb	Cu/Zn
Maksimum	22000	2840	183	1,16	18,0
Minimum	7,0	2,6	11	0,02	0,13
Gj.snitt	1155	129	37	0,43	1,34
Median	21	9,7	29	0,37	0,43
Mineraljord (n=33)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu/Pb	Cu/Zn
Maksimum	555	94,3	50,1	6,1	1,9
Minimum	1,0	0,5	1,0	0,11	0,04
Gj.snitt	22	6,3	12,7	0,96	0,33
Median	3,7	2,5	9,3	0,50	0,29

Tabell 1. Statistisk sammendrag av konsentrasjonene av Pb, Cu, og Zn samt forholdet Cu/Pb og Cu/Zn bestemt (med ICP-MS) i prøver samlet inn i området umiddelbart rundt Sumstad vannverk.

har Pb-nivåer i øverste tilstandsklasse “Svært dårlig”, og én mineraljordprøve tilhører nest høyeste kategori “Dårlig”. Statistiske parametre for humus- og mineraljordprøvene framgår av tabell 1.

Konsentrasjonene av Pb både i humus- og mineraljordsjiktet i seks prøver samlet inn i omgivelsene rundt Sumstad, tabell 2, er ikke vesentlig høyere enn bakgrunnsverdiene i jordprøver fra hele Nord-Trøndelag og Fosen, tabell 3. I begge datasett er det imidlertid en anrikning

av Pb, og delvis også Zn, i humussjiktet. Tilsvarende anrikning finnes ikke for Cu. Dermed antas den generelle anrikningen av Pb og Zn i humussjiktet å ha en antropogen opprinnelse, dvs. langtransportert nedfall fra luftforurensninger, tilsvarende det som er vist i Dunlap et al. (1999), Steinnes et al. (2005) og Saether et al. (2011).

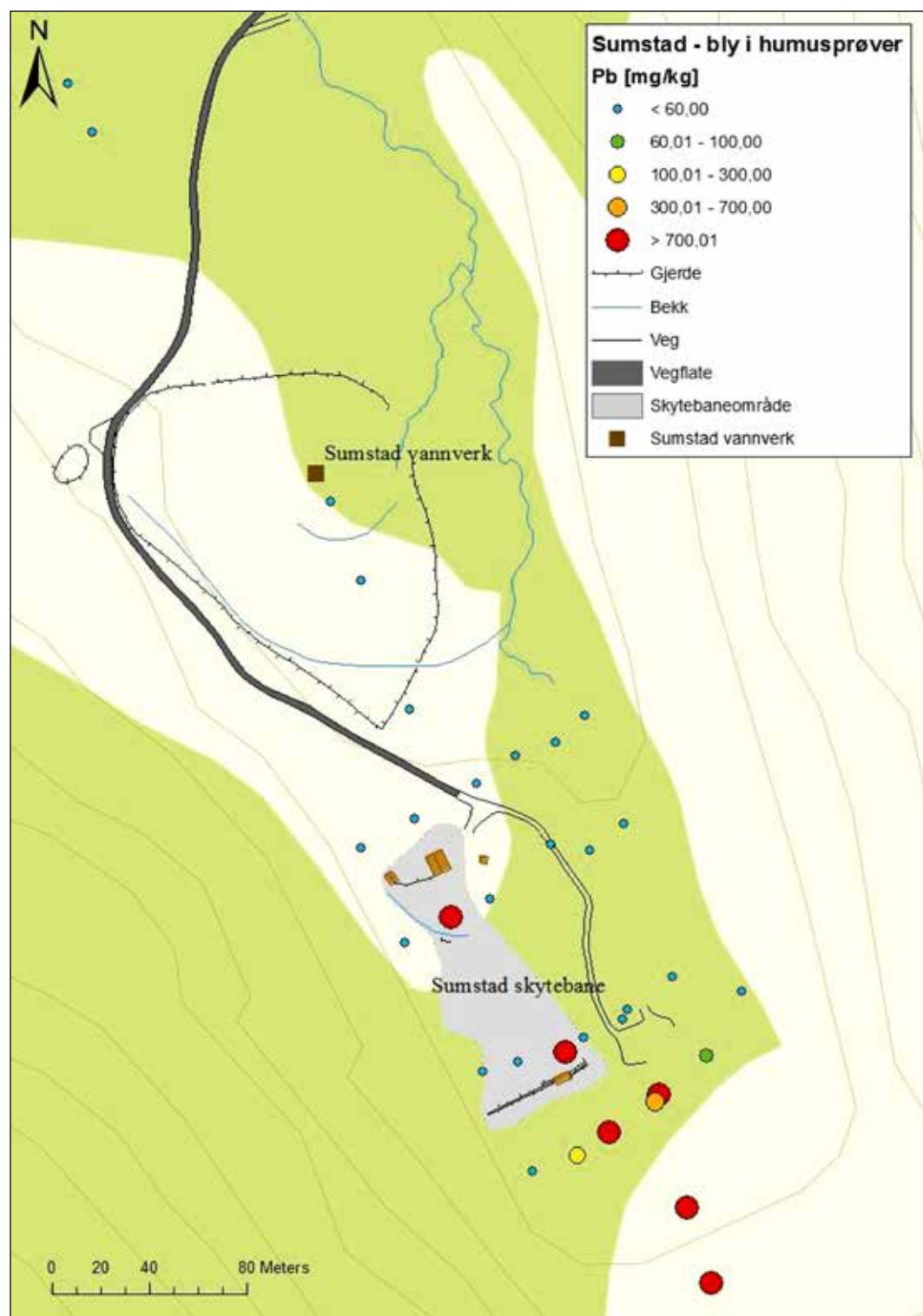
Av diagrammet i Figur 10a, som viser konsentrasjonen av Pb, Cu og Zn i humussjiktet på de 31 lokalitetene som ligger sørøst for grunnvannsbrønnen, går det fram at to av lokalitetene

Humus (n=6)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu/Pb	Cu/Zn
1	18,6	8,2	46,0	0,44	0,18
2	28,7	7,6	21,5	0,26	0,35
3	25,4	6,6	11,6	0,26	0,59
4	40,1	20,0	24,1	0,50	0,83
5	44,4	8,8	23,7	0,20	0,45
6	32,0	8,4	19,6	0,26	0,43
Mineraljord (n=6)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu/Pb	Cu/Zn
1	2,4	22,3	34,6	9,23	1,56
2	4,6	0,8	2,0	0,17	0,39
3	7,6	15	32,6	1,98	0,46
4	8,1	7,3	7,6	0,91	0,96
5	12,3	1,2	2,0	0,10	0,60
6	4,1	1,0	3,0	0,24	0,33

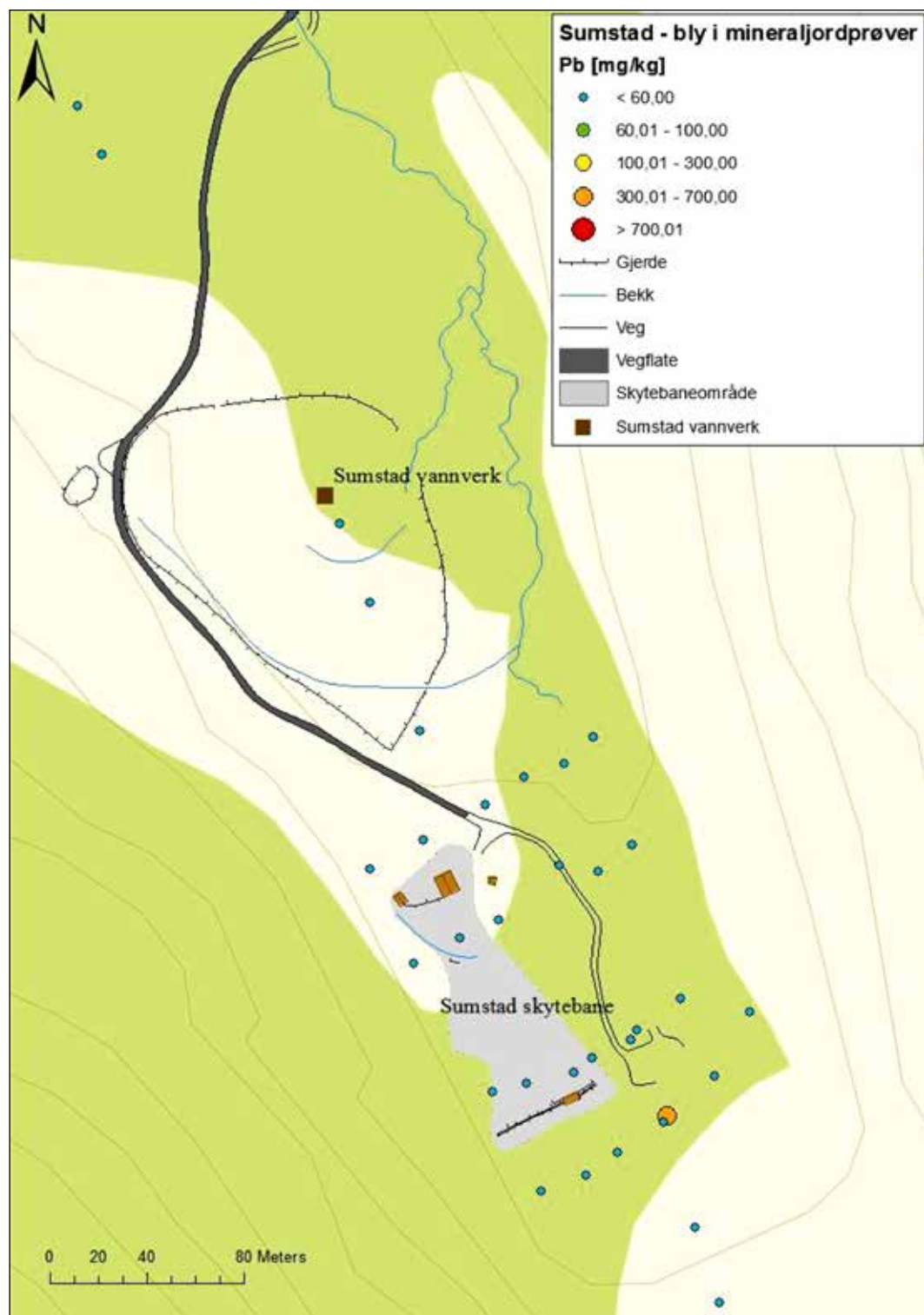
Tabell 2. Konsentrasjonen av Pb, Cu, og Zn i humus og mineraljord bestemt (med ICP-MS) fra 6 lokaliteter i Roan-regionen (Finne et al. 2014).

Humus (n=752)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu/Pb	Cu/Zn
Maksimum	3511	306	247	42	13
Minimum	3,1	2,7	3,4	0,003	0,05
Gj.snitt	33,8	11	41	0,48	0,32
Median	27,0	7,9	38	0,30	0,21
Mineraljord (n=752)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu/Pb	Cu/Zn
Maksimum	80	346	249	159	27
Minimum	0,43	0,05	0,17	0,007	0,2
Gj.snitt	7,4	18	29	3,6	0,6
Median	6,6	13	27	1,9	0,5

Tabell 3. Statistisk sammendrag av konsentrasjonen av Pb, Cu og Zn i humus og mineraljord bestemt (med ICP-MS) for hele datasettet fra Nord-Trøndelag og Fosen (Finne et al. 2014).



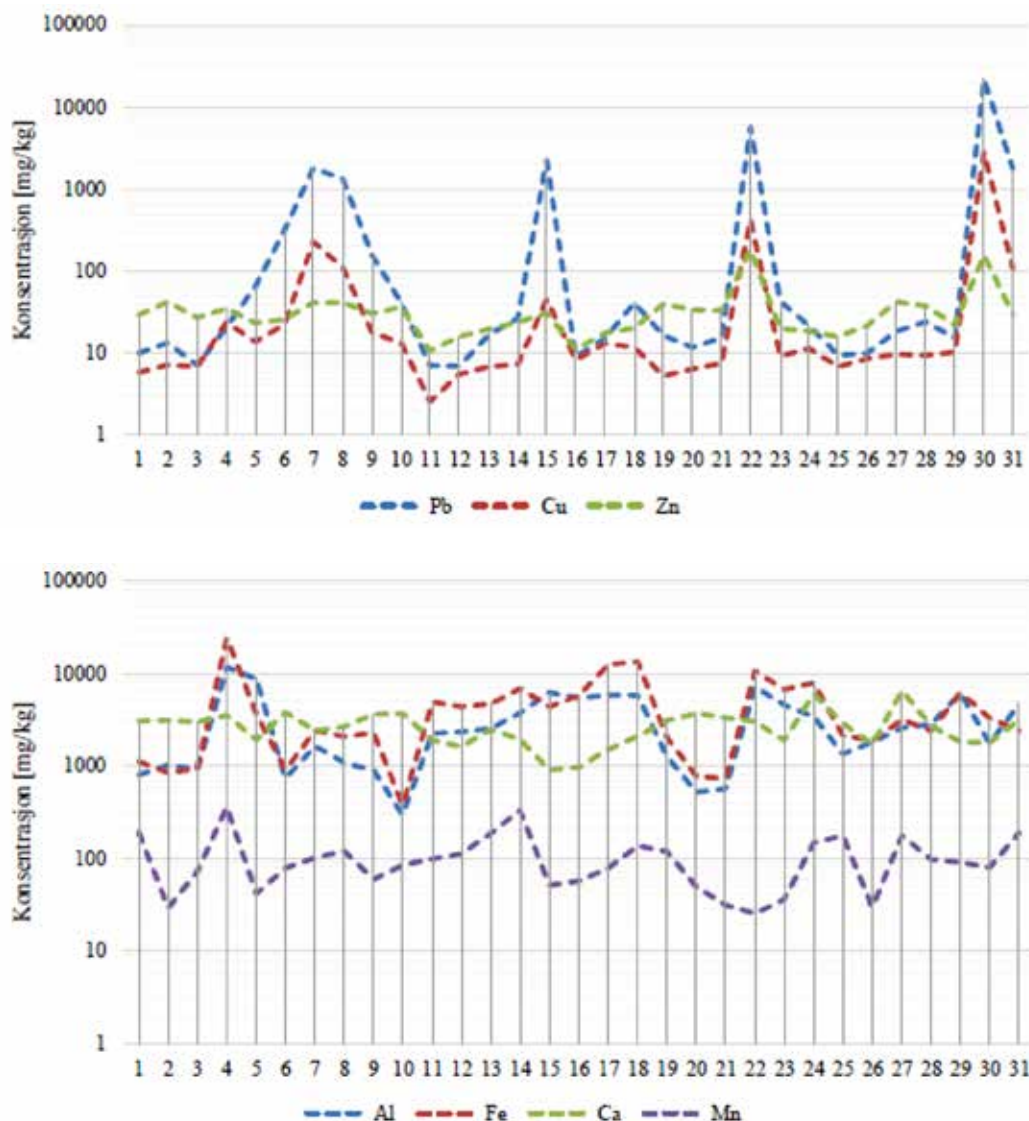
Figur 8. Visuell fremstilling av resultatene for bly fra analysene av humusprøvene.



Figur 9. Visuell fremstilling av resultatene for bly fra analysene av mineraljordprøvene.

(nr. 22 og 30) har høyere konsentrasjoner enn maksimumskonsentrasjonene registrert i datasettet med geokjemiske bakgrunnsverdier fra Nord-Trøndelag og Fosen, tabell 3. I tillegg ligger konsentrasjonene av metallene i humus på sju andre lokaliteter vesentlig høyere enn medianverdiene som er beregnet basert på datasettet med bakgrunnsverdiene. Videre er det slik at på

de samme lokalitetene på Sumstad hvor det er påvist konsentrasjoner av Pb langt over bakgrunnsverdiene for humusprøvene, er det også påvist forhøyede verdier av Cu og Zn, se figur 10a. I figur 10b er det samvariasjon mellom Al og Fe, og delvis Mn hvilket tyder på at disse grunnstoffene opptrer som partikler, antakelig oksider og hydroksider.

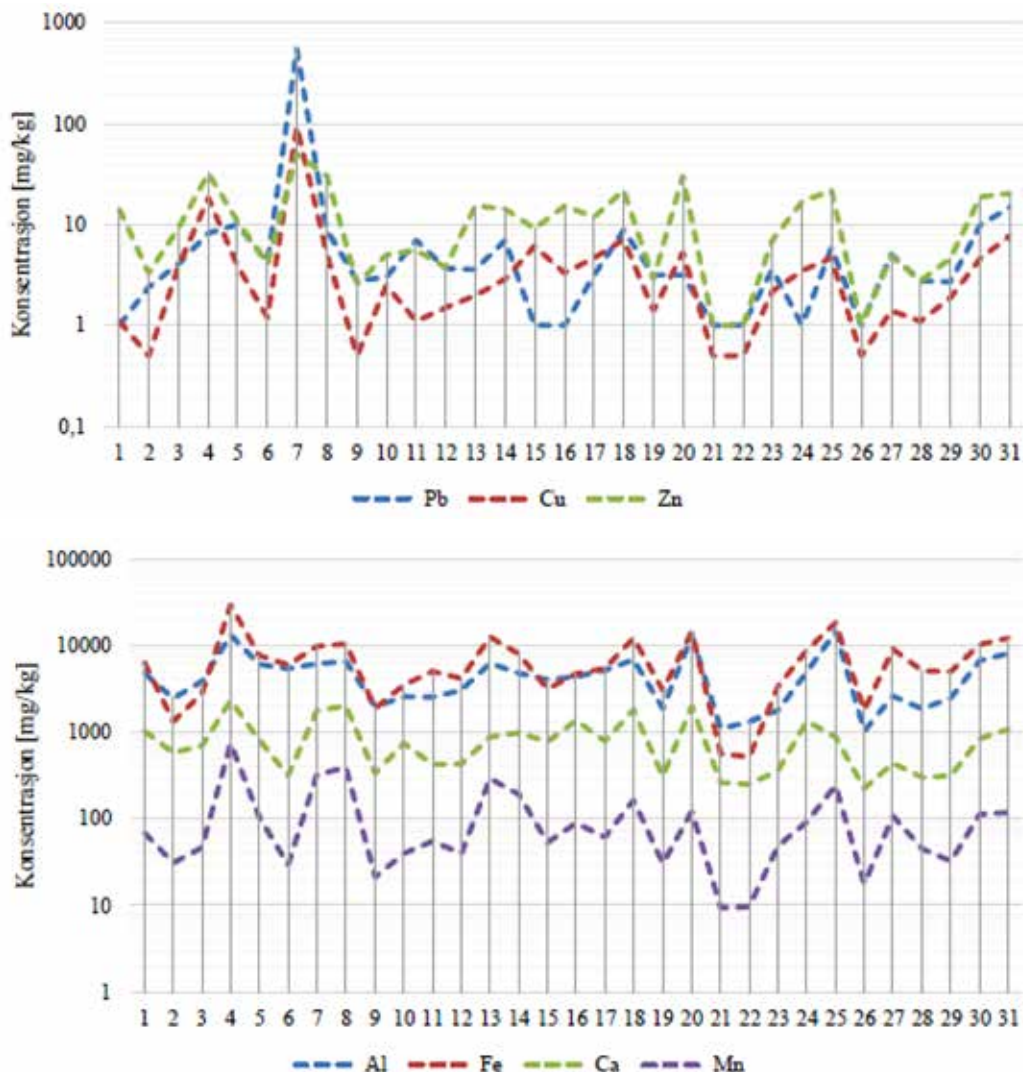


Figur 10. Øverste plott, figur 10a, viser hvordan konsentrasjonen av bly, kobber og sink varierer i humusprøvene, mens nederste plott, figur 10b, viser hvordan aluminium, jern, kalsium og mangan varierer. X-aksen viser prøvelokalitet, mens Y-aksen har logaritmisk skala for å få frem variasjonen ved lave konsentrasjoner.

Analysene av humus- og mineraljord på Sumstad, figur 8 og 9 og tabell 2, viser klare anomalier av Pb. Dette gjelder spesielt lokalitetene 7, 8, 15, 22, 30 og 31, som er sterkt påvirket av aktiviteter på skytebanen, for eksempel rundt fangvoller og blinker. Tilsvarende fordeling ble funnet på små skytebaner i USA (Interstate Technology and Regulatory Council 2003), der de høyeste konsentrasjonene ble funnet i selve fangvollene og i nærområdene umiddelbart rundt disse.

Sør for selve skytebaneområdet, viser det seg at hele rekken av prøver fra lokaliteter langs transektet nærmest fangvollen (dvs. lokalitetene 4-10), har noe høyere konsentrasjoner av Pb i humus enn medianverdien beregnet for alle humusprøvene.

Ved skyteøvelser er de fleste skudd rettet mot dette området, men det er også mulig at kulefragmenter spres til områder i umiddelbar nærhet. Dette er spesielt tilfelle ved skyting mot



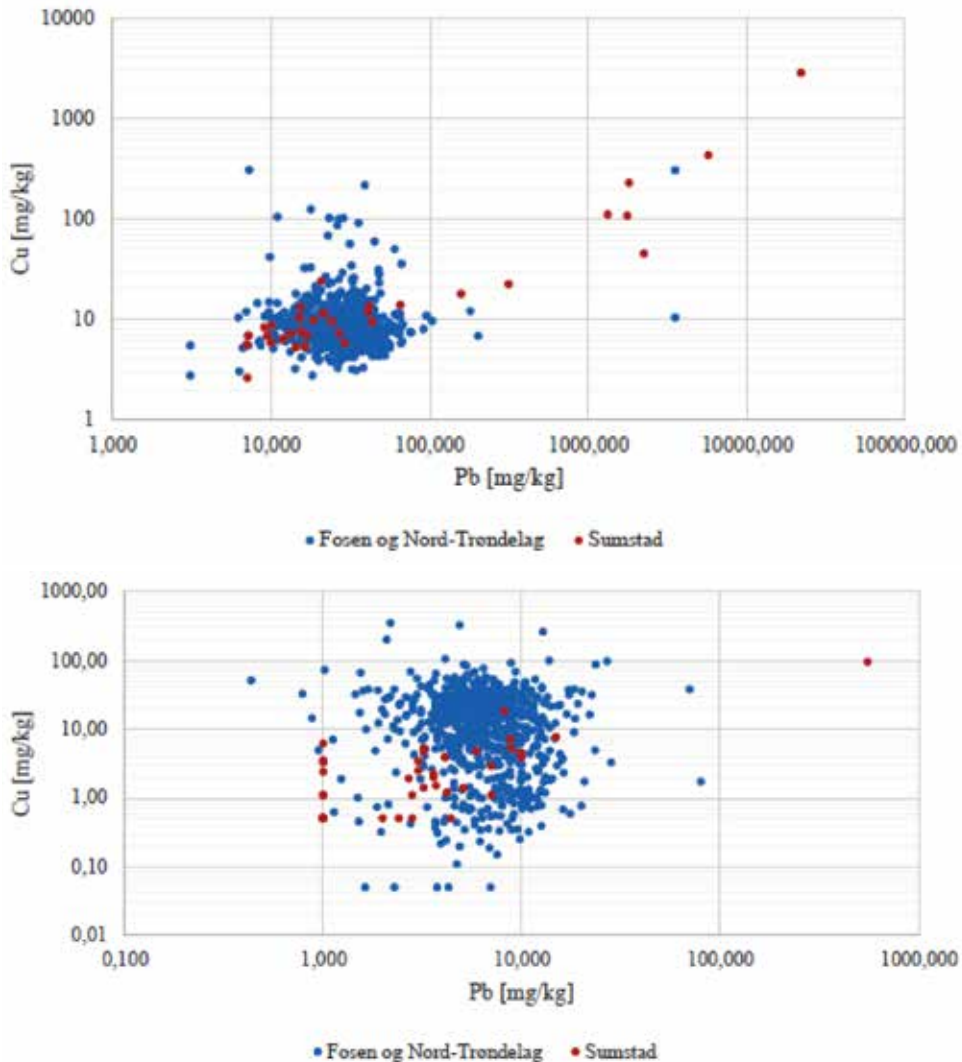
Figur 11. Øverste plott, figur 11a, viser hvordan konsentrasjonen av bly, kobber og sink varierer i mineraljordprøvene, mens nederste plott, 11b, viser hvordan aluminium, jern, kalsium og mangan varierer. X-aksen viser prøvelokalitet, mens Y-aksen har logaritmisk skala for å få frem variasjonen ved lave konsentrasjoner.

bevegelige blinker og kan forklare hvorfor humusprøvene fra lokalitetene 30 og 31 har de høyeste konsentrasjonene av Pb.

Analysene av humusprøvene viser at metaller fra ammunisjon i forbindelse med skytebanen er konsentrert i de beskytte områder. Det betyr at ammunisjon fra rifle eller haglgevær er kilden til de høye metallkonsentrasjonene i jordsmonnet, sannsynligvis som følge av fragmentering og oppskraping etter kollisjon med tidligere deponerte prosjektiler eller stein.

Samvariasjon mellom Pb, Cu og Zn.

For humusprøvene, figur 10a, kommer det tydelig fram at det er en samvariasjon mellom høye verdier av Pb, Cu og Zn, men ikke med Al, Fe, Ca eller Mn, figur 10b. Selv om konsentrasjonen i mineraljord er mye lavere enn i humus, viser Figur 11a likevel en tilsvarende samvariasjon mellom høye verdier av Pb, Cu og Zn. I mineraljord er et også delvis samvariasjon mellom konsentrasjonen av disse tre metallene og med Al, Fe, Ca, samt Mn. Dette gjelder spesielt mineraljord



Figur 12 a) og 12b. Plott av kobber (Cu) og bly (Pb) i humusprøver (a) og i mineraljordprøver (b) samlet inn på Fosen og i Nord-Trøndelag (Finne et al., 2014), sammenliknet med humusprøvene, respektivt mineraljordprøver, fra Sumstad.

på lokalitet 7 som har forhøyete verdier av både Pb, Cu og Zn.

Samvariasjonen mellom konsentrasjonsverdier av Pb og Cu i jordprøvene fra Sumstad sammenliknet med tilsvarende prøver fra Nord-Trøndelag og Fosen går fram av figurene 12a (humus) og 12b (mineraljord). Diagrammene viser at maksimumskonsentrasjonen av Pb i humussjiktet er opptil 40 ganger høyere enn i mineraljord, mens maksimumskonsentrasjonen av Cu er opp til 30 ganger høyere. Hvis vi sammenlikner forholdet mellom medianverdier for Pb og Cu, er Pb anriket omkring 7 ganger i humus sammenliknet med mineraljord, mens det for konsentrasjonen av Cu er en anrikning på om lag 4 ganger. Mangel på samvariasjon mellom Pb og Cu i humusprøvene fra Fosen og Nord-Trøndelag kan være forårsaket av at atmosfæriske langtransporterte avsetninger er en viktig kilde for Pb i humusprøver, mens minero-gene kilder dominerer for Cu. Det er derimot en klar sammenheng mellom Cu og Pb i humusprøvene fra Sumstad, noe som indikerer at de har en felles kilde. Denne kilden er sannsynligvis utlekking av vannløste metaller fra prosjektiler som inneholder både Pb og Cu, tilsvarende det som ble funnet på militære skytebaner (Rognerud 2005). Denne sammenhengen mellom Pb og Cu er ikke like tydelig i mineraljordprøvene, figur 12b. Dette kan tyde på at metaller fra deponerte prosjektiler kun har blitt mobilisert i begrensede mengder ned til mineraljordsjiktet. Men metallene, og da spesielt Pb som er anriket fra antropogene kilder i de øverste deler av jordsmonnet, er sannsynligvis i ferd med å lekke ut fra humussjiktet til mineraljordsjiktet (Steinnes og Friedland 2005). I nær framtid kan dette føre til en ytterligere anrikning av Pb i grunnvannet (Miller et al. 1994).

Vannprøver

Konsentrasjonen av Pb i kranvannet hos en abonnent er vanligvis under deteksjonsgrensen, men viste seg å være sporadisk høy i mai-juni 2014, med et Pb-innhold i to prøver på henholdsvis 51 og 240 µg/L.

De sporadisk høye konsentrasjonene av Pb

kan skyldes mikropartikler i turbid vann pumpet opp i pumpestasjonen før det ble sendt ut på nettet eller mikropartikler utfelt i høydebassenget. Siden det er benyttet PVC-rør i ledningsnettet er det ikke sannsynlig at Pb-holdige legeringer, fugemasse eller skum kan komme i kontakt med drikkevannet og dermed være kilder til Pb-holdige mikropartikler. Det er mer sannsynlig at løste Pb^{2+} -ioner (Sæther et al. 1988) er adsorbert, først og fremst på mikropartikler bestående av oksider og hydroksider av Mn og muligens også Fe og Al (Bunzel et al. 1976, Kerndorff og Schnitzer 1980). Slike mikropartikler dannes vanligvis der pH stiger i intervallet 6 til 7 og spesielt Mn-oksider som for eksempel birnessitt ($(Na,Ca)Mn_2O_4 \cdot 3H_2O$), har vist seg å adsorbere Pb^{2+} irreversibelt (McKenzie 1980). I slike tilfeller vil det være en samvariasjon mellom Pb og Mn, eventuelt også Fe og Al. Dersom Pb fra Pb-holdig ammunisjon er korroderet til mikropartikler kan disse ha festet seg i humuslaget og blitt vasket ned i grunnvannet i tilstrømningsområdet til grunnvannsbrønnen. Dersom Pb fra Pb-holdig ammunisjon er oppløst i vannfase som følge av en senkning av pH, vil oppløst Pb kunne felles ut eller adsorberes på Mn- og Fe-oksider og hydroksider, men også til humus i jordsmonnet under den påfølgende pH-stigning som skjer når den kystnære nedbøren faller som regn etter en lengre tørkeperiode. Under denne prosessen vil Pb igjen kunne opptre som partikler og vaskes ned gjennom humussjiktet og ned til mineraljordsjiktet og grunnvannet. Oscillasjonen av grunnvannsspeilet rundt gjennomsnittsnivå kan også bidra til mobilisering av partikkelbundet Pb.

Alle prøvene fra pumpestasjonen som har detekterbare konsentrasjoner av Pb (dvs. $>5 \mu g/L$) har lavere pH enn de øvrige prøvene. Disse prøvene har også et Na/Cl-forhold lavere enn 0,9 hvilket også er tilfellet for to vannprøver fra abonnent som har pH-verdier på hhv. 7,33 og 7,34. Økningen i grunnvannsnivå fra lavere enn normalt fram t.o.m. 1/12-2014 til høyere enn normalt i perioden f.o.m. 15/12-2014, kommer samtidig med at pH i råvann ved pumpestasjonen senkes fra intervallet 7,44-7,58 seks uker tidligere til

Humusjord (n=26)	Maks.	1,2111
	Min.	1,1233
	Gj.snitt	1,1694
	Median	1,1663
Mineraljord (n=26)	Maks.	1,3034
	Min.	1,1277
	Gj.snitt	1,2100
	Median	1,1985
Vann-Pumpestasjon (n=18)	Maks.	1,2371
	Min.	1,0354
	Gj.snitt	1,1505
	Median	1,1543
Vann-Abonnent (n=18)	Maks.	1,4267
	Min.	1,0944
	Gj.snitt	1,1857
	Median	1,1730

Tabell 4. Forholdet mellom ^{206}Pb og ^{207}Pb i jord- (n=26) og vannprøver (n=18)

intervallet 7,21-7,34, tabell 5. Slike tilsynelatende små endringer i pH representerer en signifikant endring i H_3O^+ -konsentrasjon som igjen er en indikasjon på store endringer i mobiliteten til tungmetaller generelt og Pb spesielt.

Fra slutten av april til slutten av juni 2014 var det en lengre periode med lavt grunnvannsnivå som følge av foregående lave nedbørmengder det året. Under resten av 2014 var det generelt et lavere grunnvannsnivå sammenliknet med tidligere år.

Forholdet mellom ^{206}Pb og ^{207}Pb i humusjord og mineraljord framgår av tabell 4. Medianverdien i humussjiktet på 1,1663 er som forventet lavere enn medianverdien i mineraljordsjiktet på 1,1985. Dette indikerer at Pb i humussjiktet, i større grad enn Pb i mineraljordsjiktet, er dominert av antropogent Pb.

Isotopforholdet $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ i vannprøver fra pumpestasjonen og hos en abonnent, gir medianverdier på hhv. 1,1543 og 1,1730. Disse verdiene er i overensstemmelse med medianverdiene i humussjiktet på 1,1663.

Prebio laboratorium har analysert ett fragment av prosjektil og oppgir et isotopforhold

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ på 1,196. Resultatet av en ICP-MS-analyse på NTNU-laboratorium av Pb, Cu, og Zn samt isotopforholdet $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ i ett kulefragment gir verdier på hhv. 200 g/kg (20 vektprosent), 639 g/kg (63,9 vektprosent) og 33,7 g/kg (3,4 vektprosent) samt isotopforholdet 1,2198.

Dette $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopforholdet er på samme nivå eller litt lavere enn det som forventes funnet i ren mineraljord i omegnen og i bergarter fra Oslo-området (Saether et al. 2011). Mineraljord fra andre jordsmonn i Norge kan ha verdier opptil 1,73 (Steinnes et al. 2005).

Tre vannprøver med Pb-konsentrasjoner på hhv. < 5 µg/L, 51 µg/L og 240 µg/L, har $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ på 1,165 og 1,190 (duplikat), 1,163 og 1,149 (duplikat), og 1,149. Dette indikerer at vannprøvene kan være kontaminert med Pb som har $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopforhold tilsvarende det som er bestemt for humussjiktet. Faste og løste rester av forskjellige typer ammunisjon som ligger i humussjiktet kan følgelig være kilden til Pb i drikkevannet. At resultatene fra analyse av Pb-isotopforholdet i vannprøvene ligger noe lavere enn i det ene av de to kule-/prosjektilfragmentene som igjen ligger lavere enn verdier

Dato i 2014	Pumpestasjon			Abonntent		
	Løpenr.	pH	Ledningsevne	Løpenr.	pH	Ledningsevne
7. juni	1	7,41	169	2	7,46	169
14. juni	3	7,49	166	4	7,53	166
21. juni	5	7,56	165	6	7,55	167
28. juni	7	7,58	165	8	7,34	175
4. aug.	9	7,45	163	10	7,52	166
11. aug.	11	7,58	164	12	7,57	165
18. aug.	13	7,49	169	14	7,46	168
1. sept.	15	7,56	164	16	7,49	165
15. sept.	17	7,50	166	18	7,33	184
6. okt.	19	7,58	165	20	7,57	165
13. okt.	21	7,51	163	22	7,52	164
27. okt.	23	7,54	164	24	7,51	164
3. nov.	25	7,44	164	26	7,58	164
10. nov.	27	7,34	165	28	7,43	165
17. nov.	29	7,31	165	30	7,30	165
24. nov.	31	7,29	165	32	7,39	165
1. des.	33	7,32	165	34	7,15	165
15. des	35	7,21	166	36	6,95	166
Maksimum		7,58	169		7,58	184
Minimum		7,21	163		6,95	164
Gjennomsnitt		7,45	165		7,43	167
Medianverdi		7,46	165		7,48	165

Tabell 5. Resultater fra målinger av pH og ledningsevne ($\mu\text{S}/\text{cm}$) i vannprøver fra Pumpestasjon og Abonntent. Maksimum-, minimum-, gjennomsnitt- og medianverdi er oppgitt nederst.

funnet i mineraljordsjiktet, indikerer at Pb fra rifle- og haglammunisjon kan være kilden til forurensning av drikkevannet.

Konklusjon

Analysene av jord- og vannprøver tilsier at det sannsynligvis er deponerte prosjektiler og mekaniske og kjemiske nedbrytningsprodukter av disse, som for eksempel påvist i fangvoller og blinkområder, som er kilden til de tidvis høye konsentrasjonene av Pb i råvannet og kranvannet. En kortere eller lengre tørkeperiode med normalt uttak av grunnvann, fører til påfølgende senkning av grunnvannsnivået og senkning av

pH når humussyrer dannes som følge av nedbrytning av biologisk materiale. Små endringer i pH kan mobilisere og readsobere Pb, men også Cu og i mindre grad Zn. Hvis tørkeperioden etterfølges av intens nedbør, vil denne kunne vaske ut mikropartikler i de øverste deler av jordsmonnet ned til grunnvannet. Disse mikropartiklene kan følge grunnvannsstrømmen til brønnen og transporteres opp gjennom pumpestasjonen til høydebassenget og holdes i suspensjon der inntil de går ut på distribusjonsnettet til abonnentene. Analyseresultatene for isotopforholdet $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ i vannprøver fra pumpestasjonen og én abonnent, gir medianverdier på hhv.

1,1543 og 1,1730. Disse verdiene er i overensstemmelse med medianverdiene i humussjiktet på 1,1663. Resultatene for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -isotopforholdet i de to prosjektilfragmentene ligger i samme intervall som flere $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -forhold målt i humussjiktet og er vesentlig lavere enn det som er målt på stedet, – men også regionalt, i mineraljord.

Dette var også grunnlaget for Mattilsynets vurdering om at grunnvannskilden ikke lenger var sikker og ikke i henhold til drikkevannsforskriften (2012).

Acknowledgements

Resultatene som presenteres her er basert på en masteroppgave utført av A. H. Rosnes ved NTNU, Institutt for geologi og bergteknikk, Trondheim. Det meste av det historiske bakgrunns materialet kommer fra samtaler med ansatte ved teknisk avdeling i Roan kommune. L. Tjihuis ved NTNU, Institutt for geologi og bergteknikk har vært behjelpelig med bestemmelse av elementinnhold og blyisotoper i jordprøver og et kulefragment på ICP-MS. Analyser av ekstraktene av jordprøvene og vannprøvene på hhv. ICP-AES og ionekromatograf er utført av X. Ruikai og M. Halle ved NGU laboratorier. Roan kommune har gitt tilgang til analyser av vannprøver som er brukt som referanse i denne studie. Kontaktpersoner i Mattilsynet har vært seksjonsjef Jan Arild Røkke og førsteinspektør Tove Marie Hervik. Vi takker alle for deres bidrag til denne studien.

Referanseliste

Bryson, B. 2003. Getting the lead out. Kapittel 10 i: A short history about nearly everything. Black swan (UK). Broadway Books (USA), ISBN: 0-7679-0817-1. s. 193-205.

Mostad, A. 2015. Bly: En ulv i fåreklær. KJEMI, v. 4, s. 10-16.

Bunzl, K, Schmidt, W, og Sansoni, B. 1976. Kinetics of ion-exchange in soil organic matter. 4. Adsorption and desorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , and Ca^{2+} by peat. Journal of Soil Science, s. 32-41.

Doe, B. R., 1970. Lead Isotopes: Minerals, Rocks and Inorganic Materials. Springer-Verlag, Berlin. 137 sider.

Dunlap, C. E., Steinnes, E., og Flegal, A. R. 1999. A synthesis of lead isotopes in two millennia of European air. Earth and Planetary Science Letters, v. 167, 81-88.

Erel, Y. og Patterson, C. C. 1994. Leakage of industrial lead into the hydrocycle. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58, s. 3289-329.6

Finne T. E., Reimann, C. og Eggen, O. A. 2014. Mineral soil geochemistry in Nord-Trøndelag and Fosen. NGU-rapport 2014.047, 91 s.

Folkehelseinstituttet 2015. Vannregisteret/Vannverksopplysninger [Online]. Tilgjengelig fra: http://www.fhi.no/eway/default.aspx?pid=239&trg=List_6212&Main_6157=6263:0:25,5901&MainContent_6263=6464:0:25,6754&List_6212=6218:0:25,7053:1:0:0:0:0 [Lest 12.02.2015].

Gulson, B. L., Tiller, K. G., Mizon, K. J., og Merry, R. H. 1981. Use of lead isotopes in soils to identify the source of lead contamination near Adelaide, South Australia. Environmental Science and Technology, v. 15, s. 691-696.

Interstate Technology & Regulatory Council 2003. Characterization and Remediation of Soils at Closed Small Arms Firing Ranges. Interstate Technology and Regulatory Council, Small Arms Firing Range Team. USA. 67 s.

Kerndorff, H., og Schnitzer, M., 1980. Sorption of metals on humic acid. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 44, s. 1701-1708.

Klima- og miljødepartementet, 2015. Forskrift om endring i produktforskriften (blyhagl) revidert 16. juli 2015

Mattilsynet 2012. Forskrift om vannforsyning og drikkevann (Drikkevannsforskriften). Vedlegg 1, 20. august 2012 ([www.mattilsynet.no/om_mattilsynet/gjeldende regelverk/forskrifter/Forskrift om vannforsyning og drikkevann](http://www.mattilsynet.no/om_mattilsynet/gjeldende regelverk/forskrifter/Forskrift%20om%20vannforsyning%20og%20drikkevann)).

McKenzie, R. M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. Australian Journal of Soil Research v. 18, s. 61-73.

Mielke, H. W. og Reagan, P. L., 1998. Soil is an important pathway of human lead exposure. Environmental Health Perspectives, v. 106 (Suppl.1), s. 217-229.

Miljødirektoratet 2015. Blyhagl – regulering endret. Produktforskrift § 2-2 og Forskrift om utførelse av jakt, felling og fangst. § 17. <http://www.miljodirektoratet.no/no/Nyheter/Nyheter/2015/August-2015/Endring-i-reguleringen-av-blyhagl/> [Lest 11.12.2015]

Miller, E. K. og Friedland, A. J., 1994. Lead migration in forest soils: response to changing atmospheric inputs. Environmental Science and Technology, v. 28, s. 662-669.

Nriagu, J. O., 1978. The biogeochemistry of lead. (s. 18-88). Amsterdam: Elsevier.

- Nriagu, J. O., 1983. Occupational exposure to lead in ancient times. *Science of the Total Environment*, v. 31, s. 105-116.
- Rognerud, S. 2005. Overvåkning av metallforurensning fra militære skytefelt og demoleringsplasser. Resultater fra 14 års overvåkning. Forsvarsbygg, NIVA. Rapport LNR 4944-2005. 62 s.
- Rosnes, A.H. 2015. Geokjemisk kartlegging og vurdering av mulige kilder og mobiliseringsmekanismer for bly i Sumstad vannverk, Roan kommune i Sør-Trøndelag. Upublisert Masteroppgave, Institutt for geologi og bergteknikk NTNU, 158 s. pluss 8 vedlegg.
- Saether, O. M., Åberg, G., og Steinnes, E., 2011. Lead isotope distribution in podzolic soil profiles on different types of bedrock in a formerly glaciated terrain (Oslo, Norway). *Applied Geochemistry*, 26, s. S45-S49 DOI:10.1016/j.apgeochem.2011.03.115
- Sæther, O. M., Bølviken, B., Låg, J., og Steinnes, E., 1988. Concentration and chemical form of lead during natural transportation in groundwater. *Chemical Geology*, v. 69, s. 309-319.
- SFT, 1997. Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann. ISBN 82-7655-368-0, 31 s.
- SFT, 2009. Tilstandsklasser for forurenset grunn (Classification of condition for contaminated ground). Statens forurensningstilsyn (SFT Rapport: TA-2553/2009. 27 s.
- Steinnes, E. og Friedland, A. J. 2005. Lead migration in podzolic soils from Scandinavia and the United States of America. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 85, s. 291-294.
- Steinnes, E. og Friedland, A. J. 2006. Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge. *Environmental Reviews*, v. 14, s. 207-218.
- Steinnes, E. 2013. Lead. In Alloway, BJ (ed). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. *Environmental Pollution* 22, DOI 10.1007/978-94-007-4470-7_14. Springer Science + Business Media, Dordrecht 2013
- Steinnes, E., Sjøbakk, T. E., Donisa, C., og Brännvall, M. L. 2005. Quantification of pollutant lead in forest soils. *Soil Science Society of America Journal* v. 69, s. 1399-1404.