

Kartlegging og overvåking av tungmetaller i oljesandområder

Pernille Bechmann

Environmental Toxicology and Chemistry
Oppgaven levert: Mai 2011
Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ
Biveileder(e): Christian Collin-Hansen, Statoil

Forord

Arbeidet med oppgaven ble utført fra desember 2009 til mai 2011. Det meste av laboratoriearbeidet ble utført ved Institutt for kjemi på Norges teknisk- naturvitenskapelige universitet (NTNU) i Trondheim. Noen av forberedelsene til feltarbeid ble også utført på Applied Environmental Research Laboratories (AERL) ved Vancouver Island University (VIU) i Nanaimo i British Columbia, Canada. Feltarbeidet ble utført 20.-26. juni og 2.-4. september 2010, på og rundt Statoils oljesandfelt Leismer i Alberta, Canada.

Jeg vil gjerne takke for å ha fått være en del av dette spennende samarbeidet mellom NTNU, Statoil og VIU.

Takk til Øyvind Mikkelsen for veiledning på lab og i felt og for analyse av DOC og TDN. Takk til Christian Collin-Hansen for all hjelp til transport for prøvetaking i Alberta og for innhenting av vanskelige prøver. Takk til Syverin Lierhagen for analyse av alle prøvene med ICP-MS. For veiledning og gode tilbakemeldinger på behandling og fremstilling av data og oppgaveskriving vil jeg takke Øyvind, Christian og Syverin. Jeg vil også takke ansatte og studenter ved AERL for varm velkomst og god hjelp med forberedelser til feltarbeid. Takk til alle på Leismer som hjalp oss med tilganger og guiding, spesielt til Wayne Kopp for hjelp og informasjon ved vannrenseanlegget. Takk til Gunnar Svare for hjelp med utstyr og kjemikalier ved NTNU. Takk til Ola Anfinn Eggen ved Norges Geologiske Undersøkelse (NGU) for introduksjon i Arc GIS.

Trondheim, 9. mai 2011

Pernille Bechmann

Sammendrag

I denne oppgaven har det blitt utført kartlegging av bakgrunnskonsentrasjoner av utvalgte grunnstoffer og andre viktige parametere (pH, DOC og TDN) i overflatevann rundt Statoils oljesandfelt Leismer i Alberta, Canada. Vann har blitt prøvetatt manuelt for oppløst, syreløselig og total konsentrasjon, og med den passive prøvetakeren DGT (diffusjonsgradient i tynne filmer) for DGT-labil konsentrasjon. Prøvene har blitt analysert med ICP-MS. Voltammetri ble benyttet for analyse av metaller i felt for å se på døgnvariasjoner.

Hensikten med kartleggingen er å vite hvilke nivåer av elementene som er naturlig i området for å kunne oppdage eventuelle effekter av Statoils drift i fremtiden. Dataene samlet inn i dette prosjektet vil ha liten eller ingen nytte hvis det ikke følges opp med nye undersøkelser i fremtiden.

Resultatene viser at det generelt er lave konsentrasjoner av grunnstoffene som det finnes grenseverdier for konsentrasjoner av i vann. Det viser at vannkvaliteten er god og gjør det ekstra viktig at Statoil ikke forårsaker utslipp, siden selv små utslipp kan øke konsentrasjonene betydelig.

I tillegg har det blitt sett på utvikling av en voltammetrisk metode for on-line overvåking av arsenkonsentrasjon.

Formålet med utvikling av metoden var å kunne overvåke konsentrasjonen av As i grunnvannet som benyttes til drikkevann ved Leismer Lodge, fordi konsentrasjonen er forholdsvis høy. Arbeid med utviklingen av den voltammetriske metoden demonstrerte hvor kompleks arsens kjemi er, og det var ikke mulig å få til en reproducerbar og egnet metode i løpet av prosjektet. Resultatene kan forhåpentligvis være til nytte ved fremtidig arbeid med voltammetriske metoder for arsen.

Summary

The purpose of this project is mapping of background concentrations of elements and other important variables (pH, DOC and TDN) in surface water in the area around Statoil's oil sand field Leismer in Alberta, Canada. This has been done by taking water samples for dissolved, acid soluble and total concentrations of elements. Passive samplers, DGT (Diffusive Gradients in Thin-Film), has been used to get average DGT-labile concentrations. Analysis has been done with ICP-MS in the laboratory and with a voltammetric instrument in the field to look at diel variations.

The reason for mapping of background concentrations is to know what concentrations are natural in the area. This will make it easier to recognize if high levels of elements are natural or caused by Statoil's activity. The results of this project are of little value if the work is not continued with future monitoring.

The results show low concentrations of most elements with respect to protection of aquatic life. This is expected for an area without industrial activity, and makes it extra important for Statoil to make sure they do not pollute. Small spills or leakages can cause large changes in concentrations and cause harm to aquatic life.

Development of a voltammetric method for on-line detection of arsenic has also been a part of this project. The method was intended to monitor arsenic in the groundwater used for drinking water at Leismer Lodge. Voltammetry would give fast results compared to sending of samples to laboratories and make it easier to follow reduction in efficiency of the water treatment.

The work with this method has shown the complexity in the chemistry of arsenic. The project did not result in a reproducible and suitable method, but can hopefully help someone in future work.

Innhold

Forord	i
Sammendrag	iii
Summary	v
Innhold	1
Figuroversikt	3
Tabelloversikt	4
Forkortelser	5
1. Innledning	7
1.1. Bakgrunn	7
1.2. Mål med oppgaven	7
2. Teori	8
2.1. Metallforurensning	8
2.1.1. Speciering	10
2.1.2. Arsen (As)	12
2.2. Sporelementanalyse	14
2.3. Voltammetri	14
2.3.1. Massetransport og fluks	15
2.3.2. Treelektrodesystemet	17
2.3.3. Elektrisk dobbeltlag	18
2.3.4. Elektrodematerialer	19
2.3.5. Differensialpuls	21
2.3.1. Strippinganalyser	21
2.3.2. Differensialpuls anodisk strippingvoltammetri (DPASV)	23
2.3.3. Kvantifisering i voltammetri	23
2.3.4. Arsen og voltammetri	23
2.3.5. On-line overvåkning	24
2.4. Induktivt Koblet Plasma - Massespektrometri (ICP-MS)	25
2.5. Diffusjonsgradient i tynne filmer (DGT)	26
2.6. Andre parametere	29
2.6.1. pH	29
2.6.2. Oppløst Organisk Karbon (DOC)	30
2.6.3. Spesifikk Ultrafiolett Absorbans ved 254 nm (SUVA ₂₅₄)	31
2.6.4. Totalt Oppløst Nitrogen (TDN)	31
2.7. Oljesand	32
2.7.1. Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD)	34

2.7.2.	Miljøaspekter ved oljeutvinning ved bruk av SAGD.....	35
2.7.3.	Område for feltarbeid	36
2.8.	Kvalitetssikring.....	36
2.8.1.	Feil i kjemisk analyse	38
2.9.	Konservering	39
3.	Metode/eksperimentelt.....	40
3.1.	Introduksjon.....	40
3.2.	Kjemikalier	40
3.3.	Utstyr	40
3.4.	Utførelse	42
3.4.1.	Lab.....	42
3.4.2.	Feltarbeid.....	45
3.4.3.	Etterarbeid med prøver fra felt	51
3.5.	Databehandling	51
4.	Resultater og diskusjon	53
4.1.	Kvalitetssikring.....	60
4.1.1.	Blankprøver	60
4.1.2.	Parallele prøver	61
4.2.	Voltammetrisk metode for arsen	62
4.3.	Metaller.....	65
4.3.1.	Christina River	65
4.3.2.	Rømmegrøt River	71
4.3.3.	Drikkevann	72
4.3.4.	Diverse prøvepunkter	73
4.3.5.	DGT i Christina River og Rømmegrøt River	76
4.3.6.	Sedimenter.....	79
4.4.	pH	80
4.4.1.	Korrelasjon mellom pH og metallkonsentrasjon.....	82
4.5.	Oppløst Organisk Karbon (DOC).....	82
4.5.1.	Korrelasjon mellom DOC og vannets hardhet og utvalgte metaller	84
4.6.	SUVA ₂₅₄	86
4.7.	Totalt Oppløst Nitrogen (TDN).....	87
5.	Konklusjon.....	88
	Referanser.....	89
	Vedlegg	98

Figuroversikt

Figur 2.1: Effekt av essensielle og ikke essensielle forbindelser på organismer som funksjon av konsentrasjon [6].	8
Figur 2.2: pe-pH diagram for arsen [30].	13
Figur 2.3: Ulike prosesser for massetransport [38].	15
Figur 2.4: Treelektrodesystemet, basert på figur av Wang [38]. A, B og C er operasjonsforsterkere.	17
Figur 2.5: Elektrisk dobbeltlag [38].	19
Figur 2.6: Arbeidsvindu for ulike elektroder i ulike løsninger [38]. (SCE er mettet kalomelelektrode)	20
Figur 2.7: Potensialprofil og voltammogram for differensialpuls [38].	21
Figur 2.8: Prinsippet for strippinganalyser [38].	22
Figur 2.9: DGT oppbygging [26].	27
Figur 2.10: Prinsippet for DGT. Med utgangspunkt i figur fra Zhang og Davis [82].	27
Figur 2.11: Sammensetning av oljesand [95].	32
Figur 2.12: Oljesandsområder i Alberta [105]. StatoilHydro er det gamle navnet til Statoil. Punktet markerer området for Kai Kos Dehseh.	33
Figur 2.13: Prinsippet for SAGD [109].	34
Figur 3.1: Kart over prøvepunkt med innstikk av forstørrelse av området rundt CPF.	46
Figur 3.2: Flyfoto av CPF med tre av prøvepunktene avmerket [109].	47
Figur 3.3: Oppsett for prøvetaking med DGT i elvevann (venstre) og råvann (høyre).	49
Figur 3.4: Forberedelser og ferdig oppsett for on-line måling av Zn og Fe i Christina River.	50
Figur 4.1: Oppløst organisk karbon i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.	53
Figur 4.2: SUVA ₂₅₄ i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.	54
Figur 4.3: Totalt oppløst nitrogen i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.	54
Figur 4.4: Hardhet uttrykt som CaCO ₃ i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.	55
Figur 4.5: Konsentrasjon av Al i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.	55

Figur 4.6: Konsentrasjon av Cd i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.....	56
Figur 4.7: Konsentrasjon av Cu i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.....	56
Figur 4.8: Konsentrasjon av Fe i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.....	57
Figur 4.9: Konsentrasjon av Mn i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.....	57
Figur 4.10: Kalibreringskurve for voltammetrisk måling av arsen.	63
Figur 4.11: Konsentrasjon av Zn i Christina River målt med voltammetri.....	65
Figur 4.12: Konsentrasjonen av Fe i Christina River målt med voltammetri.	67
Figur 4.13: Variasjon i pH over tid i Christina River.....	81

Tabelloversikt

Tabell 2.1: Grenseverdier for drikkevann i Canada [10], anbefalte grenseverdier fra WHO [11] og grenseverdier for drikkevann i Norge [13].	9
Tabell 2.2: Retningslinjer for konsentrasjoner av elementer i overflatevann for beskyttelse av akvatisk liv [14-16].	10
Tabell 2.3: Klassifisering av TOC [91].	31
Tabell 2.4: Klassifisering av TKN [91].	32
Tabell 3.1: Parametere voltammetrisk analyse.	44
Tabell 3.2: Beskrivelse prøvepunkt med koordinater.	47
Tabell 3.3: Voltammetriske parameter i feltanalyser.	50
Tabell 4.1: Minimum, maksimum, median og gjennomsnitt av elementer i alle filtrerte vannprøver, med unntak av rensed drikkevann.	58
Tabell 4.2: Relativt standardavvik (%) mellom a og b prøver.	61
Tabell 4.3: Oppløst og syreløselig konsentrasjon i forhold til total konsentrasjon av elementer i Christina River i juni.	69

Forkortelser

AENV – Alberta Environment

AERL – Applied Environmental Research Laboratories

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment

CPF – sentralt prosessanlegg

CSS – Cyclic Steam Stimulation

DGT – Diffusjonsgradient i tynne filmer

DOC – Oppløst Organisk Karbon

DPASV – Differensialpuls anodisk stripping voltammetri

ICP-MS – Induktivt Koblet Plasma - Massespektrometri

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

NGU – Norges Geologiske Undersøkelse

NTNU – Norges teknisk- naturvitenskapelige universitet

SAGD – Steam Assisted Gravity Drainage

SUVA – Spesifikk Ultrafiolett Absorbans

TDN – Totalt Oppløst Nitrogen

TKN – Total Kjeldahl Nitrogen

TN – Total Nitrogen

TOC – Totalt Organisk Karbon

U.S. EPA – United States Environmental Protection Agency

VIU – Vancouver Island University

WHO – Verdens Helseorganisasjon

1. Innledning

1.1. Bakgrunn

De siste 10 til 20 årene har synet på kjemikalier og forurensning endret seg mye, og kunnskapen har blitt bedre. Det er ikke lenger tillatt å dumpe kjemisk avfall i elver, eller å grave det litt ned i jorda. Det er høy kunnskap om hvordan stoffer oppfører seg i miljøet og hvordan de påvirker levende organismer. Men selv om kunnskapsnivået er høyt, finnes det fortsatt mye som ikke er forstått, og det er derfor viktig hele tiden å forsøke å lære mer om kjemiske forbindelsers skjebne i miljøet [1].

1.2. Mål med oppgaven

Hovedfokuset for oppgaven er å etablere bakgrunnsdata for metallkonsentrasjoner i bekker og elver i nærheten av Leismer oljesandfelt i Alberta, Canada, som Statoil nå har startet produksjon fra. Det er veldig viktig å ha gode bakgrunnsdata før oppstart for å kunne følge opp om driften har noen effekt på miljøet rundt. Uten data fra hvordan tilstanden var før oppstart vil oljeselskapet kunne bli beskyldt for å forårsake høye konsentrasjoner som er naturlig for området. Alternativt kan de gjemme seg bak og skylde på naturlig høye konsentrasjoner som følge av erosjon fra at vannet renner gjennom oljeforekomsten, til tross for at det kanskje i virkeligheten i stor grad skyldes utvinning av olje. Et eksempel på denne problematikken er fra området der det drives åpen gruvedrift for utvinning av oljesanden nord for Fort McMurray i Alberta, Canada, ca. 150 km nord for Leismer. Her er det stor uenighet om hvorvidt høye verdier av både tungmetaller og organiske miljøgifter skyldes naturlig erosjon eller gruvedriften [2, 3]. En viktig del av oppgaven har gått ut på å skaffe informasjon om speciering av metallene. Dette er gjort ved å benytte ulike prøvetakingsmetoder (ufiltrerte og filtrerte manuelle prøver og DGT) og ulike analysemetoder (ICP-MS og voltammetri).

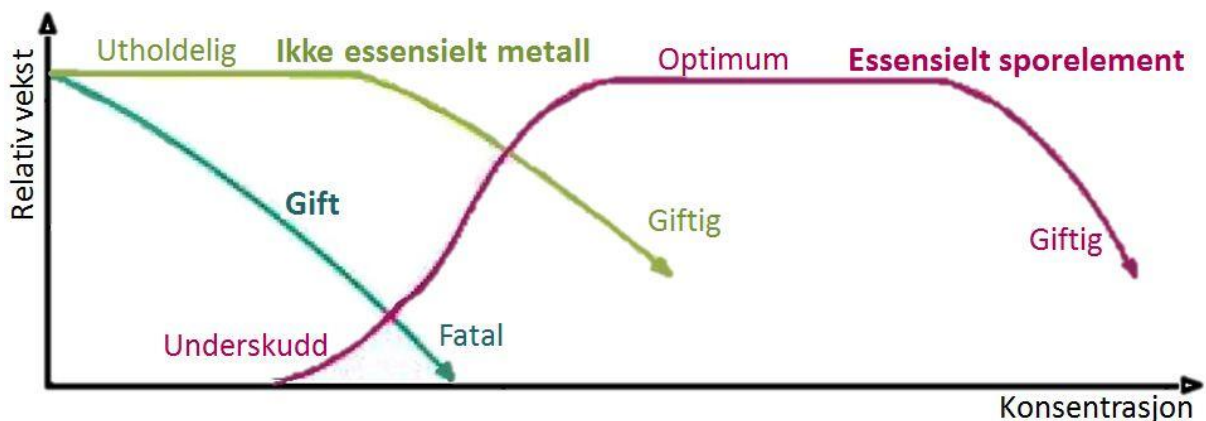
I tillegg har det blitt sett på utviklingen av en voltammetrisk metode for on-line overvåkning av arsen. Det er av stor interesse i området fordi det er blitt observert forhøyede konsentrasjoner av arsen i grunnvann, sammenliknet med bakgrunnskonsentrasjoner, i tilknytning til oppvarming av grunnvannsførende sedimenter i forbindelse med dampinjeksjon. Det er også naturlig høye konsentrasjoner av arsen (~40 ppb) i grunnvannet som benyttes til drikkevann på Leismer Lodge [4].

2. Teori

2.1. Metallforurensning

Metaller er viktige ressurser for mennesker og finnes i en rekke kommersielle produkter, men de finnes også naturlig i miljøet. Mobilisering av metaller kan skje ved naturlige prosesser som vulkanutbrudd, skogbrann eller erosjon av mineraler, men effekten er vanligvis liten sammenliknet med menneskelig aktivitet. Gruvedrift, smelteverk og forbrenning av fossilt drivstoff mobiliserer metaller og kan føre til metallforurensning. Menneskelig aktivitet som fører til sur nedbør, vil indirekte kunne bidra til økt metallforurensning ved å øke erosjon [1, 5].

Noen metaller er essensielle for organismer i forholdsvis høye konsentrasjoner. Disse tilhører makronæringsstoffene og er Na^+ , K^+ , Mg^{2+} og Ca^{2+} . Andre metaller er essensielle for organismer i lave konsentrasjoner og giftige i høyere konsentrasjoner, disse kalles mikronæringsstoffer. Ved for lav konsentrasjon av essensielle metaller vil organismer oppleve underskudd og negativ effekt på helse. Konsentrasjonsområdet som kreves for normal funksjon hos en organisme, og hvilke konsentrasjoner som gir toksisk effekt, varierer mellom metallene. Noen metaller er ikke nødvendig for organismers normale funksjon og kalles derfor for ikke essensielle metaller, disse har kun negativ effekt på organismen. Prinsippet for effekt på organismen er vist i Figur 2.1 [5-7].



Figur 2.1: Effekt av essensielle og ikke essensielle forbindelser på organismer som funksjon av konsentrasjon [6].

Et spormetall er et metall som finnes i kun lave konsentrasjoner i et gitt miljø [8]. Tungmetaller er definert som metaller med en tetthet høyere enn 5 g/cm^3 [1, 5]. Det er ofte tungmetallene som får størst fokus i miljøsammenheng på grunn av sin giftighet, men det

finnes også essensielle tungmetaller som jern [8, 9]. I Canada finnes det grenseverdier for nivåer i drikkevann av aluminium (Al), arsen (As), bor (B), barium (Ba), kadmium (Cd), krom (Cr), kobber (Cu), jern (Fe), kvikksølv (Hg), mangan (Mn), bly (Pb), antimon (Sb), selen (Se), uran (U) og sink (Zn) og en rekke anioner og organiske forbindelser [10]. Grenseverdiene for metallene er gitt i Tabell 2.1 sammen med anbefalte grenseverdier fra verdens helseorganisasjon (WHO) og grenseverdier i drikkevann i Norge. Verdiene fra WHO er kun relatert til helseeffekt og tar blant annet ikke hensyn til hvilke forbindelser og konsentrasjoner som påvirker smaken på vannet [11]. Health Canada er en av organisasjonene som er med på å utvikle anbefalte grenseverdier for drikkevann fra WHO [12]. Allikevel er grenseverdiene i Canada noe annerledes.

Tabell 2.1: Grenseverdier for drikkevann i Canada [10], anbefalte grenseverdier fra WHO [11] og grenseverdier for drikkevann i Norge [13].

Grunnstoff	Grenseverdier drikkevann i Canada (ppb)	Anbefalte grenseverdier drikkevann (ppb)	Grenseverdier drikkevann i Norge (ppb)
Al	*200		200
As	10	10	10
B	5000	500	1000
Ba	1000	700	
Cd	5	3	5
Cr	50	50	50
Cu	*1000	2000	100
Fe	*300		200
Hg	1	(uorganisk) 6	0,5
Mn	*50	400	50
Mo		70	
Ni		70	20
Pb	10	10	10
Sb	6	20	5
Se	10	10	10
U	20	15	
Zn	*5000		

* Basert på estetikk, ikke helseeffekt.

Alberta Environment (AENV) har utarbeidet retningslinjer for konsentrasjoner av en rekke forbindelser i overflatevann i forhold til beskyttelse av akvatisk liv, jordbruk og rekreasjonsbruk. Retningslinjene bygger på retningslinjer satt av Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) og United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) [14]. Verdier for metaller med hensyn på beskyttelse av akvatisk liv er gitt i

Tabell 2.2. Siden Alberta Environment kun har oppgitt egne verdier i noen få tilfeller, er de strengeste verdiene fra CCME, U.S. EPA og AENV oppgitt i Tabell 2.2.

Tabell 2.2: Retningslinjer for konsentrasjoner av elementer i overflatevann for beskyttelse av akvatisk liv [14-16].

Metall	Akutt (ppb)	Kronisk (ppb)
Ag	1,0 ^{*c, f}	0,1 ^{b, e}
Al	750 ^{a, b, c}	5-100 ^{b, d, e}
As	340 ^c	5 ^{b, e}
B	29000 ^{b, e}	1500 ^{b, e}
Cd	2,0 ^{*c, f}	0,018 ^{*b, e}
Cr(III)	320 ^{*c, f}	8,9 ^{b, e}
Cr(VI)	16 ^{c, f}	1 ^{b, e}
Cu	7,0 ^{*c, f}	2,0 ^{*b, e}
Fe		300 ^{b, e}
Hg	1,4 ^{c, f}	0,026 ^{b, e, g}
Mo		73 ^{b, e}
Ni		56 ^{*b, e}
	260 ^{*c, f}	29 ^{*c, f}
Pb	30 ^{*c, f}	1,2 ^{*c, f}
Se		1 ^{b, e}
Tl		0,8 ^{b, e}
U	33 ^{b, e}	15 ^{b, e}
Zn	65 ^{*c, f}	30 ^{b, e}

a: for pH 6,5 - 9

b: total konsentrasjon

c: Alberta Environment [14]

d: 5 hvis pH < 6,5 100 hvis pH ≥ 6,5

e: Canadian Council of Ministers of the Environment [16]

f: oppløst konsentrasjon

g: uorganisk

* varierer med hardhet, oppgitt verdi gjelder for 50 mg/L CaCO₃. Hardere vann har høyere grenseverdier.

Aluminium er ikke et tungmetall, men er allikevel viktig i miljøsammenheng på grunn av effekten det har på gjellene til fisk i vann med lav pH [5]. As og B er halvmetaller og Se er et ikke-metall, men kan ha negativ effekt på levende organismer [17].

2.1.1. Speciering

Speciering beskriver i hvilken kjemisk form et grunnstoff befinner seg i vann. Grunnstoffet kan for eksempel være tilstede som hydratisert ion, bundet i et organisk eller uorganisk kompleks eller molekyl, eller adsorbent til en partikkel. I tillegg til vandige specier finnes specier i fast fase, væskefase og gassfase. Speciering i vann vil i stor grad avgjøres av konsentrasjonen av andre forbindelser i løsningen, for eksempel tilgang på ulike ligander for

dannelse av komplekser, pH og reduksjon-oksidasjonspotensial (redokspotensial) [18]. Kunnskap om speciering er viktig for å forstå stoffers biotilgjengelighet og effekt på miljøet [1, 6, 19]. Noen specier er svært biotilgjengelige og kan ha stor effekt i selv lave konsentrasjoner. Det er derfor viktig å vite noe om speciering og ikke bare total konsentrasjon av et tungmetall. Hydratiserte ioner og svake komplekser er vanligvis mer biotilgjengelige enn sterke komplekser og kolloider og metaller bundet til partikler [20]. Speciering påvirker også metallers transport og interaksjon med sedimenter og partikler [6, 21].

Ulike specier kan ha ulik størrelse og kan derfor til en viss grad skilles ved filtrering gjennom filter med ulik porestørrelse. En oppløst specie er definert som en specie som passerer gjennom et filter med porestørrelse 0,45 μm . Kolloider vil derfor måles som en del av løst fraksjon hvis filtrering benyttes som separasjon. Det er viktig å tenke på ved behandling av data, siden metaller bundet til kolloider ikke er like biotilgjengelige som frie metallioner. Det er viktig alltid å oppgi hva slags forbehandling og hvilke analysemetoder som er brukt når specieringsdata presenteres [18, 21].

Selv om oppløste specier er viktigst med tanke på toksiske effekter er det også stor nytte i å bestemme totale konsentrasjoner. Ved senking av pH vil metaller bundet til partikler kunne frigjøres til løsningen [18] og dermed øke toksisiteten. Syreløselig konsentrasjon er konsentrasjon av metaller i prøver som surgjøres før filtrering og analyse, og sier derfor noe om potensialet for giftighet hvis pH i miljøet endres [22]. Total mengde metaller finnes ved å bryte ned hele prøven. Konsentrasjonsforskjellen på en surgjort prøve og en som er dekomponert, representerer metaller som er sterkt bundet til partikler, og ikke vil frigjøres selv ved kraftig senking av pH i miljøet. Den totale konsentrasjonen kan ikke knyttes til effekt på organismer, men gir informasjon om hvor mye metaller som fraktes med en elv og er derfor viktig med tanke på metallers skjebne i naturen.

Det finnes ulike analysemetoder for å finne specieringen av metaller. Voltammetriske metoder måler den elektrolabile konsentrasjonen og er beskrevet nærmere i avsnitt 2.3. DGT prøvetar frie ioner i løsning og er beskrevet i avsnitt 2.4. Speciene som detekteres ved bruk av voltammetri og DGT er omtrent de samme og svarer ofte godt til biotilgjengelige specier. Direkte prøvetaking av vann og analyse med ICP-MS, beskrevet i avsnitt 2.4, gir totalkonsentrasjon [23-26]. Hvis ekstraksjon eller separasjonsteknikker som kromatografi benyttes for å skille specier, er det viktig at specieringen ikke påvirkes. Reaksjoner med rask kinetikk kan endre prøvesammensetningen og påvirke resultatet. For reaksjoner med rask

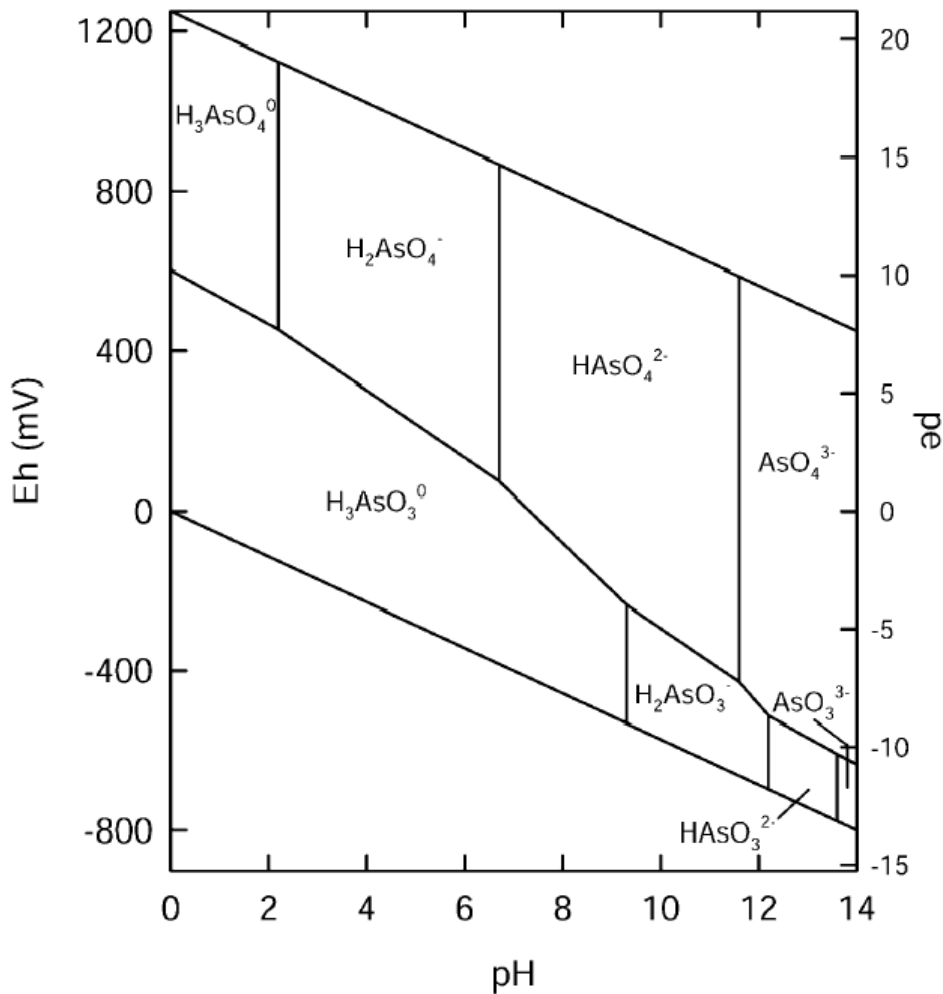
kinetikk må analysemetoder som ikke krever separasjon benyttes, for eksempel spektroskopi, potensiometri eller voltammetri. For trege reaksjoner kan det være mulig å gjennomføre separasjon eller ekstraksjon etterfulgt av analyse [19, 27]. Raske separasjonsteknikker kan benyttes til forbindelser med middels rask kinetikk [28].

2.1.2. Arsen (As)

Arsen er et av de viktigste halvmetallene når det kommer til vannforurensning. Arsen kan gi både kroniske og akutte skader og er kreftfremkallende [8]. Arsen kan eksistere som en rekke organiske og uorganiske forbindelser med flere ulike oksidasjonstilstander (-III, 0, III og V) avhengig av pH og redokspotensial [1, 6, 18]. As(III) er mer toksisk enn As(V) på grunn av sin evne til å blokkere SH-grupper i enzymer og er derfor av størst interesse [6].

Forbrenning av kull, smelting av kobber og nikkell og vulkaner er de viktigste kildene til arsenforurensning [1, 8]. Antropogene utslipp er omtrent tre ganger så store som naturlig spredning av arsen [7]. Mange steder i verden finnes store mengder arsen naturlig i mineraler i berggrunnen. Dette er et stort problem for drikkevannskilder blant annet i Bangladesh. Der har mellom 35 og 77 millioner mennesker drukket vann fra grunnvannsbrønner med forhøyede verdier av arsen [29]. Andre land med problemer med arsen i drikkevannet er Argentina, Chile, Kina, Mexico, Taiwan, Thailand og Vietnam [8].

Arsen er ofte adsorbent til oksider og hydroksider av jern(III), aluminium eller mangan, men kan frigjøres ved høye konsentrasjoner av konkurrerende anioner eller endring i pH eller redokspotensial [4]. Betingelser for dominans av ulike løste arsenspecier er gitt i Figur 2.2.



Figur 2.2: pe-pH diagram for arsen [30].

Undersøkelser gjort av Canadian Natural Resources Ltd og Imperial Oil Resources Ltd viser at arsen frigis til grunnvann ved oppvarming av sedimenter rundt termiske brønner, men at konsentrasjonen av arsen avtar etter hvert som grunnvannet fraktes vekk og avkjøles. Det ble observert forhøyede konsentrasjoner så langt som 400 meter fra injeksjonsområdet, men denne avstanden vil variere med hvor langt varmen spres. Prosessene for reabsorpsjon av arsen er kompliserte og ikke godt nok kjent til å kunne kvantitativt forutsi spredningen av arsen ved oppvarming av grunnen. Undersøkelsene gjelder bruk av Cyclic Steam Stimulation (CSS) som er en litt annen metode enn den Statoil benytter (se avsnitt 2.7.1) [4].

Mikroorganismer kan oksidere arsen, arsenholdige svovelmineraler og oksider og hydroksider med arsen og føre til økt frigjøring av arsen til grunnvann [31, 32]. Det er også rapportert om mikroorganismer som oksiderer arsen bedre når sulfid er tilstede [33]. Statoil skal kanskje benytte mikroorganismer til å bryte ned olje i reservoaret i Alberta etter at produksjonen med SAGD er ferdig. Organismene skal brukes på omtrent 500 meters dyp og bør ikke ha noen

videre effekt på arsenproblematikken, som hovedsakelig er knyttet til de øverste 50 meter av grunnen [34].

2.2. Sporelementanalyse

Sporkonsentrasjoner betegnes som konsentrasjoner mellom 1 ppb og 100 ppm, hvis konsentrasjonen er under 1 ppb betegnes det ofte som ultra-sporkonsentrasjoner [35]. Ved analyse av spormetaller er det viktig å unngå kontaminering av prøvene. Dette er en like stor utfordring som det er å finne sensitive analysemetoder [21]. Kontaminering av prøven ved prøvetaking er en av de største feilkildene ved analyse av tungmetaller, fordi analysemetodene har blitt så gode [9, 36]. Bruk av in situ analysemetoder er en måte å redusere kontaminering på [37].

2.3. Voltammetri

Voltammetri er en gruppe av elektroanalytiske metoder, det vil si metoder som benytter seg av sammenhengen mellom kjemiske reaksjoner og elektriske parametere. Voltammetri benytter seg av stoffers evne til å undergå oksidasjon eller reduksjon. Reduksjon og oksidasjon er overføring av elektroner (likning 2.1), og i voltammetri måles strømmen som går i et system som følge av elektronoverføringen i overgangen mellom elektrodeoverflaten og specier i løsningen [38].



Der O er oksidert specie, R er redusert specie og n er antall elektroner som overføres i reaksjonen.

Målet i voltammetri er å måle en strøm som er knyttet til konsentrasjonen av analytt i løsningen. Det oppnås ved å måle strømmen knyttet til reduksjon eller oksidasjon av analytten. Denne strømmen kalles Faradisk strøm fordi den følger Faradays lov, det vil si at når et mol reagerer skjer en ladningsendring på $n \times 96487$ Coulomb (C), der n er antall elektroner i reaksjonen. Strømmen plottes som funksjon av potensialet som påtrykkes elektroden i et voltammogram [38].

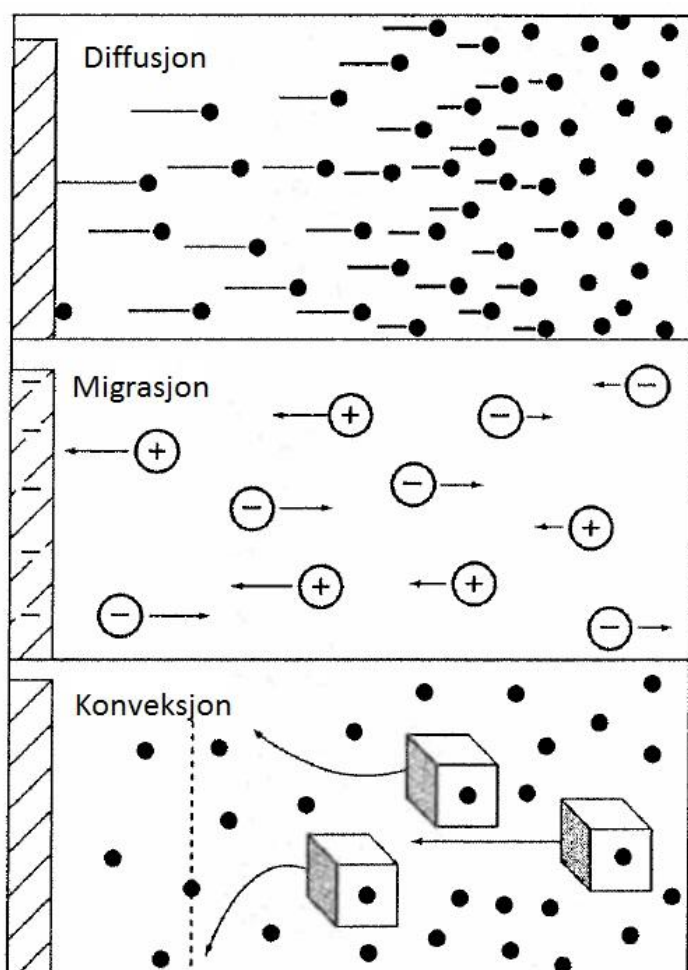
2.3.1. Massetransport og fluks

Massetransport i en løsning kan skje med tre ulike prosesser. Diffusjon, migrasjon og konveksjon er beskrevet under, og prinsippene er vist i Figur 2.3 [35, 38, 39].

Diffusjon er massetransport som følge av forskjeller i konsentrasjon. Specier transporteres fra områder med høy konsentrasjon til områder med lavere konsentrasjon. Diffusjonshastigheten avhenger av hver species diffusjonskoeffisient og konsentrasjonsgradienten, det vil si hvor stor forskjellen i konsentrasjon er mellom to deler av løsningen.

Migrasjon er bevegelse av elektrisk ladede specier i et elektrisk felt.

Konveksjon er transport av specier som følge av bevegelse i selve løsningen. Bevegelse i løsningen kan skyldes tetthetsforskjeller som følge av forskjeller i temperatur, mekanisk røring eller vibrasjon.



Figur 2.3: Ulike prosesser for massetransport [38].

Fluks er et mål på massetransport i et gitt punkt og er for elektrodeoverflaten i voltammetri beskrevet med Nernst-Planck-likningen:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \frac{zFDC}{RT} \frac{\partial \phi(x, t)}{\delta x} + C(x, t)V(x, t) \quad (2.2)$$

Der D er diffusjonskoeffisienten, $\partial C(x, t)/\partial x$ er konsentrasjonsgradienten ved avstand x og tid t , z er ladningen, F er Faradays konstant (96487 C), C er konsentrasjonen, R er den universelle gasskonstanten ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T er temperaturen i Kelvin, $\partial \phi(x, t)/\delta x$ er potensialgradienten og $V(x, t)$ er hydrodynamisk hastighet. Det første leddet i likning 2.2 beskriver bidraget fra diffusjon, det andre leddet beskriver bidraget fra migrasjon og det siste leddet beskriver bidraget fra konveksjon. Strømmen er direkte proporsjonal med fluksen og overflatearealet på elektroden. Når fluksen skyldes alle de tre prosessene, er det veldig vanskelig å knytte strømmen til konsentrasjonen i løsningen. Det er derfor ønskelig å utelate migrasjon og konveksjon. Konveksjon lar seg lett fjerne ved ikke å ha røring eller vibrasjon i systemet. Migrasjon av analytten kan reduseres så mye at den kan ignoreres ved å tilsette en støtteelektrolytt. Støtteelektrolytten er en konsentrert ioneløsning som tilsettes til konsentrasjoner minimum 100-1000 ganger konsentrasjonen av analytten. Det aller meste av ladningstransport i løsningen vil da foregå med støtteelektrolytten istedenfor analytten. Når migrasjon og konveksjon er fjernet, vil fluks av analyttonet kun skyldes diffusjon, og strømmen i systemet kan knyttes til konsentrasjonen av analytt i løsningen, som vist i likning 2.3.

$$i = -nFAJ = nFAD \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (2.3)$$

Der i er strømmen og A er arealet på arbeidselektroden [38].

Det er viktig at støtteelektrolytten ikke selv er elektroaktiv, den skal være inert og ikke reagere med analytten eller produktet av redoksreaksjonen, og den bør ikke endre spesieringen i løsningen. Støtteelektrolytten bør helst ikke være giftig, det gjelder spesielt når voltammetri benyttes i felt. Salter, som ammoniumklorid, eller bufferløsninger er ofte brukt som støtteelektrolytt [35, 38]. Støtteelektrolytten kan påvirke ved hvilket potensial en forbindelse undergår redoksreaksjon. I noen tilfeller kan støtteelektrolytten brukes til å skille to stoffer som har redokspotensial nær hverandre, fordi effekten på forbindelsene ikke nødvendigvis er like stor. Eventuelt kan støtteelektrolytten benyttes til å maskere den ene forbindelsen ved å danne et stabilt kompleks som ikke er elektrolabilt [35, 40].

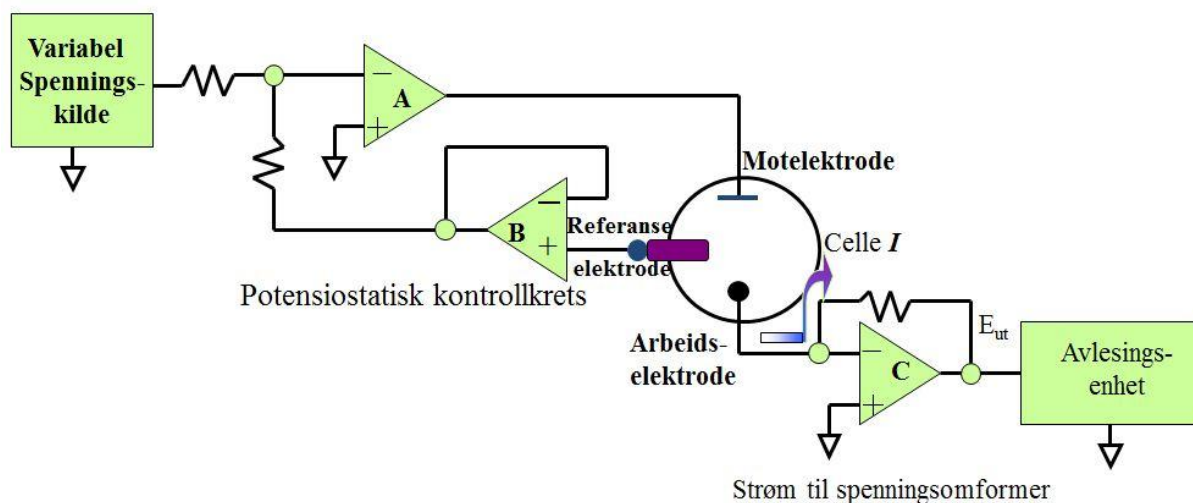
Reaksjoner der massetransport til elektrodeoverflaten er det hastighetsbestemmende trinnet, følger Nernst-likningen (likning 2.4) og er reversible. For disse reaksjonene kan potensialet på elektroden benyttes til å bestemme konsentrasjonen av redusert og oksidert specie på elektrodeoverflaten.

$$E = E^o + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \quad (2.4)$$

Der E^o er standardpotensial for reaksjonen, 2,3 er en omgjøringsfaktor fra ln til log, $C_O(0,t)$ er konsentrasjonen av oksidert specie ved elektrodeoverflaten ved tid t og $C_R(0,t)$ er konsentrasjonen av redusert specie ved elektrodeoverflaten ved tid t [38].

2.3.2. Treelektrodesystemet

For å kunne vite og styre potensialet på arbeidselektroden mest mulig nøyaktig, benyttes et treelektrodesystem bestående av arbeidselektrode, referanselektrode og motelektrode. Prinsippet for treelektrodesystemet er vist i Figur 2.4.



Figur 2.4: Treelektrodesystemet, basert på figur av Wang [38]. A, B og C er operasjonsforsterkere.

Arbeidselektroden er elektroden der reaksjonene av interesse finner sted, og referanselektroden er en elektrode med konstant og kjent potensial uavhengig av løsnings sammensetning. Fordi det er ønskelig at det ikke går strøm gjennom referanselektroden, benyttes i tillegg motelektroden som strømleder. Systemet deles inn i to kretser. Arbeidselektroden og referanselektroden er koblet sammen i en høyohmisk krets der det går tilnærmet null strøm, og arbeidselektroden og motelektroden er koblet sammen i målekretsen

der motstanden er minst mulig. Dette gjøres for å kunne vite nøyaktig potensial på arbeidselektroden [38].

Det er flere faktorer som påvirker det totale cellepotensialet, blant annet hvor mye strøm som går gjennom løsningen og elektrisk motstand i løsningen. For å se på total effekt, er termodynamisk cellepotensial et godt utgangspunkt. Termodynamisk cellepotensial er potensialforskjellen på de to elektrodene, som vist i likning 2.5. Potensialet på referanseelektroden vil være konstant uavhengig av løsningens sammensetning, og potensialet på arbeidselektroden kan beregnes fra Nernst-likningen (likning 2.4).

$$E_{\text{celle}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}} \quad (2.5)$$

Når det går strøm i systemet, vil det oppstå en spenning som følger Ohms lov (likning 2.6), kalt ohmsk spenningsfall eller IR-fall.

$$E = IR \quad (2.6)$$

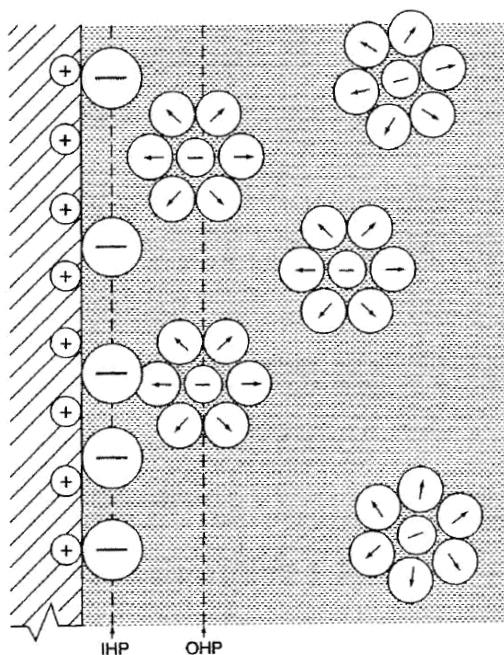
Der I er strømmen og R er motstanden i løsningen og resten av kretsen. Motstanden i løsningen er størst, og denne reduseres med tilsats av støtteelektrolytt som beskrevet i avsnitt 2.3.1. For å opprettholde cellepotensialet, må det derfor påtrykkes en større spenning på systemet enn termodynamisk cellepotensial. Det gir likning 2.7.

$$E_{\text{påtrykt}} = E_{\text{celle}} - IR \quad (2.7)$$

Ved å hindre at det går strøm mellom referanseelektroden og arbeidselektroden, som i treelektrodesystemet, minimeres ohmsk spenningsfall og potensialet på arbeidselektroden blir omtrent som beregnet fra likning 2.5. For å minimere IR-fallet ytterligere, plasseres arbeidselektroden og referanseelektroden nært hverandre [35, 38].

2.3.3. Elektrisk dobbeltlag

Når arbeidselektroden påtrykkes en spenning, blir overflaten ladet. For å utlikne denne ladningen, vil motsatt ladde ioner i løsningen trekke mot elektrodeoverflaten. Disse ionene utgjør det som kalles et elektrisk dobbeltlag. Summen av ladningen på elektroden og i dobbeltlaget må alltid være null. Dobbeltlaget har en kompleks struktur, som vist i Figur 2.5.

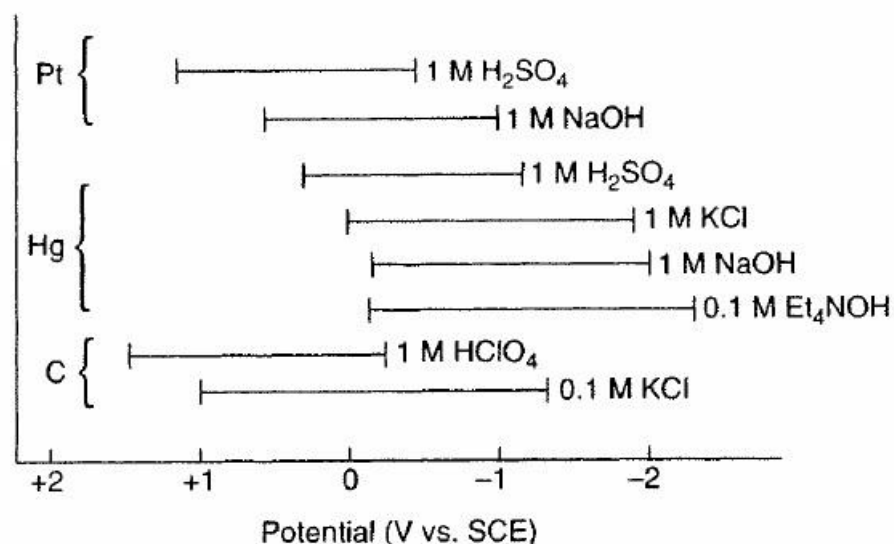


Figur 2.5: Elektrisk dobbeltlag [38].

Hver gang spenningen på elektroden endres, vil det oppstå en strøm som følge av utlading og opplading av dette dobbeltlaget. Dobbeltlaget fungerer som en kondensator, og strømmen knyttet til dobbeltlaget kalles kondensatorstrøm eller ladningsstrøm. Denne strømmen har ingenting med analytten å gjøre og vil derfor være støy i systemet som fører til redusert følsomhet. Ladningsstrømmen faller eksponentielt med tiden [38, 41].

2.3.4. Elektrodematerialer

Flere ulike materialer kan benyttes som elektrodematerialer. Som referanseelektroder kan kalomelektroden eller sølv/sølvklorid benyttes [38]. Det er ønskelig å benytte sølv/sølvklorid fordi den ikke inneholder giftig kvikksølv [42]. Som motelektrode benyttes ofte platinaelektroder eller grafittelektroder. Det er viktig at motelektroden har god elektrisk ledningsevne og at den ikke reagerer med prøven [38]. Valg av elektrodematerialer for arbeidselektroden avgjøres i stor grad av hva slags forbindelser som skal detekteres. Eksempel på materialer er kvikksølv, gull, sølv, platina og ulike former for karbon. Ulike materialer har ulike arbeidsvinduer, det vil si ulike potensialområder der de gir flat grunnlinje og er egnet for analyse. Arbeidsvinduet vil også variere med pH i løsningen der målingene skal gjøres. Eksempler på arbeidsvindu for ulike elektrodematerialer i ulike støtteelektrolytter er gitt i Figur 2.6.

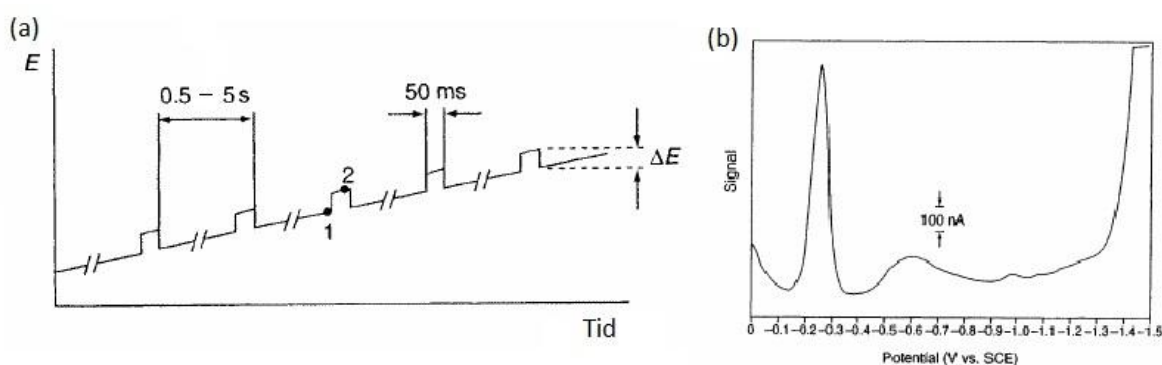


Figur 2.6: Arbeidsvindu for ulike elektroder i ulike løsninger [38]. (SCE er mettet kalomelektrode)

Begrensninger for arbeidsvinduet til en elektrode er i negativ retning hovedsakelig dannelse av hydrogen gass på elektrodeoverflaten. Dette fører til en stor strøm som overdøver signalet fra analytten og kan også hindre redoksreaksjon for analytten på overflaten. Kvikksølv har høy overspenning for hydrogen gassdannelse, det vil si at veldig negativt potensial er nødvendig for å få betydelig dannelse av hydrogen gass. Det skyldes lav metning av hydrogenioner på overflaten, som gjør det vanskeligere å få dannet hydrogen gass. I positiv retning begrenses arbeidsvinduet av oksidasjon av elektrodematerialet eller oksidasjon av vann til molekylært oksygen [35, 38]. For å endre elektrodeegenskaper benyttes i større og større grad ulike legeringer av metaller [43]. På grunn av gode egenskaper som fornybar overflate, dannelse av amalgamer med analyttioner og høy overspenning for hydrogen gassdannelse, har kvikksølvdråper vært mye brukt som arbeidselektrode. Ønsket om å redusere bruken av giftig kvikksølv har blant annet ført til bruken av faststoff sølvamalgam [43] og kvikksølvfilmelektroder [38, 43, 44] som arbeidselektroder. Disse har mange av de samme gode egenskapene som flytende kvikksølv, men unngår høyt forbruk og fare for utslipp til miljøet [43]. Vismut (Bi) er et alternativ til kvikksølv elektroder og har forholdsvis like elektrodeegenskaper som kvikksølv [45]. Ved bruk av faste elektroder er det viktig å huske på at deres egenskaper er svært avhengig av elektrodens historie. Det er derfor viktig å pusse elektroden jevnlig, så overflaten er så lik som mulig ved hver analyse. Selv om det er litt jobb med forbehandling av faste elektroder, er det lite jobb sammenlignet med vedlikehold av utstyr for kvikksølvdråper [38, 44]. Hvor ofte elektroden må pusses avhenger av prøvemediet og kan variere fra ukentlig i avfallsvann til månedlig i ellevann [24].

2.3.5. Differensialpuls

Pulsteknikker ble utviklet på 1950-tallet for bruk i farmasøytiske selskaper [46]. Det har etterhvert utviklet seg en rekke ulike pulsteknikker for påtrykking av potensialet på arbeidselektroden. Felles for metodene er at de skal redusere strømmen som ikke skyldes redoksreaksjoner, det vil si redusere støy og på den måten øke følsomheten til metoden. Pulsvoltammetri kan ha deteksjonsgrenser helt ned i 10^{-8} M. En måte å påtrykke spenningen på kalles differensialpuls og er på grunn av anvendelse i dette prosjektet beskrevet videre. I differensialpuls kombineres en trappetrinnskurve med pulser på konstant potensialendring og varighet, som vist i Figur 2.7.



Figur 2.7: Potensialprofil og voltammogram for differensialpuls [38].

Måling av strøm skjer, som vist i figuren, rett før påtrykking av en puls (i_1) og helt på slutten av en puls (i_2). Faradisk strøm på en faststoffelektrode faller med $1/\sqrt{t}$ og ladningsstrømmen faller eksponentielt med t . Det gjør at forskjellen på ladningsstrøm og Faradisk strøm vil være størst litt etter at potensialet på elektroden er endret. I stedet for at målt strøm plottes som funksjon av potensialet, plottes forskjellen mellom strømmen på slutten av pulsen og strømmen rett før pulsen ($\Delta i = i_2 - i_1$). Det resulterer i fine strømtopper som er lette å skille fra hverandre. Stoffer med redokspotensial bare 50 mV fra hverandre kan detekteres hver for seg på denne måten. Høyden på toppen er proporsjonal med konsentrasjonen i løsningen [38]. Siden de to strømmene subtraheres, fjernes også støy som skyldes konstant strøm i systemet som følge av oksidasjon av urenheter [47].

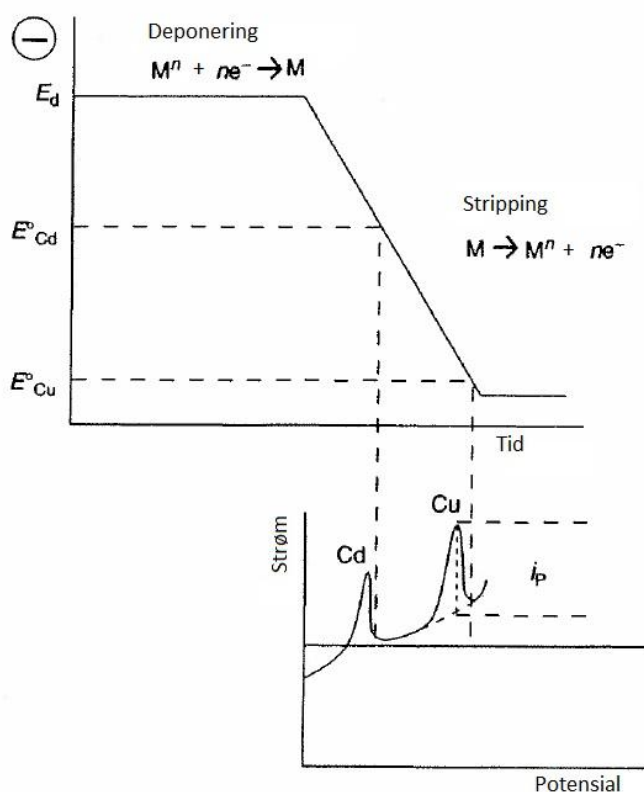
2.3.1. Strippinganalyser

Strippingmetoder benytter et oppkonsentreringstrinn der analytten deponeres på elektroden ved et bestemt potensial. For metaller benyttes anodisk stripping, det vil si at arbeidselektroden fungerer som anode under strippingtrinnet. For anioner benyttes katodisk

stripping, det vil si at arbeidselektroden fungerer som katode under strippingtrinnet. Siden voltammetri i denne oppgaven er benyttet til analyse av metaller, vil det heretter være anodisk stripping som blir presentert. Deponeringstrinnet går ut på å redusere metallioner i løsningen til elementært metall på elektrodeoverflaten, som vist i likning 2.8.



Deponering skjer ved et potensiale 300-500 mV mer negativt enn standard elektrodepotensial for metallet som vanskeligst lar seg redusere. Under deponering benyttes vanligvis røring for å sikre transport av ioner til elektrodeoverflaten. Kun en liten andel av total analytt i løsningen deponeres, så konsentrasjonen i bulkløsningen antas å være konstant. Etter deponeringstrinnet stripes analytten av igjen ved oksidering tilbake til metallioner og selve målingen finner sted. Prinsippet for strippinganalyser, med kadmium og kobber som eksempel på analytt, er gitt i Figur 2.8.



Figur 2.8: Prinsippet for strippinganalyser [38].

Fordi deponeringstrinnet fungerer som oppkonsentrering med faktor på 100-1000, har strippingmetoder vesentlig bedre følsomhet og lavere deteksjonsgrenser enn voltammetri uten deponering. Deteksjonsgrenser helt ned i 10^{-10} M er mulig og gjør strippingmetoder meget egnet for spormetallanalyse. Mengden deponert analytt vil være proporsjonal med

konsentrasjonen i bulkløsningen og deponeringstiden så lenge elektrodeoverflaten ikke mettes, eller en betydelig andel av total mengde i bulkløsningen deponeres. Deteksjonsgrensen kan derfor senkes ved å øke deponeringstiden [38, 48].

2.3.2. Differensialpuls anodisk strippingvoltammetri (DPASV)

Differensialpuls anodisk strippingvoltammetri (DPASV) kombinerer stripping med pulsvoltammetri, og er metoden som har blitt benyttet i denne oppgaven. Kombinasjonen av stripping- og pulsmetoder gir metoder med svært lave deteksjonsgrenser [38]. Avhengig av deponeringstid, forbindelse som skal detekteres og elektrodemateriale, kan man få deteksjonsgrenser helt ned til 10^{-11} M med DPASV [49].

2.3.3. Kvantifisering i voltammetri

Kvantifisering i voltammetri kan gjøres ved kalibreringskurve fra analyse av standardløsninger eller ved standard tilsetning. Ved tillaging av kalibreringskurve er det viktig at standardløsningene er så like prøveløsningene som mulig med hensyn på pH og ionestyrke for å få mest mulig nøyaktige resultater. En måte å løse dette på, er ved å utføre flere standard tilsetninger i en prøveløsning for tillaging av en kalibreringskurve. Ved bruk av godt tilpassede kalibreringsløsninger kan man oppnå standardavvik og nøyaktighet fra 1-3 % [35].

2.3.4. Arsen og voltammetri

Det er et stort ønske om utvikling av voltammetriske analyser for arsen, blant annet på grunn av de mange drikkevannsbrønnene i Asia med høye arsenkonsentrasjoner [50]. I litteraturen er det beskrevet en rekke voltammetriske metoder for bestemmelse av arsen, med ulike prinsipper, elektrodematerialer og støtteelektrolytter.

Anodisk stripping voltammetri med bruk av gull som elektrodemateriale, er blitt forsøkt med diskelektroder [51-55], gullfilm [56-60], mikroelektroder [61, 62] og ultramikroelektrode-array [63]. Cavicchioli et al. [64] omtaler også metoder for anodisk stripping med platina, glassert karbon og grafitt som elektrodemateriale. Diamantelektroder dopet med bor og modifiserte elektroder av karbon-nanorør har også vært prøvd ut som alternative elektrodematerialer [65].

Noen av metodene er enkle, mens andre krever mye forarbeid. Davis et al. benyttet reduksjon til arsingass etterfulgt av anodisk stripping voltammetri [56]. Noen metoder benytter ulike deponeringspotensialer for å skille mellom As(III) og As(V) [51, 59, 62, 66], mens andre benytter kjemisk reduksjon av As(V) til As(III) før analyse [52, 58, 60, 67]. Felles for mange av metodene er at de bruker forholdsvis konsentrerte syreløsninger (2-7 M) [51, 56-58], men noen benytter også mildere miljø, 0,1-1,0 M syre [54, 62, 68].

Et generelt problem med voltammetriske metoder for arsen er at de ikke er veldig reproducerbare [52, 56, 58, 67]. For å få mer reproducerbare resultater kan kjemisk eller elektrolytisk aktivering av elektroden benyttes [51-53, 67]. Kombinasjonen av konsentrert syre, komplisert aktivering av elektroden og kjemisk reduksjon av As(V) er ikke egnet for bruk i felt, og spesielt ikke for on-line målinger. Huang og Dasgupta har utviklet et instrument som benytter flowcelle og anodisk stripping voltammetri med gullfilmelektrode. Metoden skal være egnet for bruk i felt selv om den krever bruk av forholdsvis konsentrert syre og derfor danner avfall som må samles opp [69].

Det er også utført analyser med katodisk stripping voltammetri på hengende kvikksølvdråpe [70-73] og gullmikroelektrode [74].

2.3.5. On-line overvåkning

On-line overvåkning er direkte analyse uten prøvetaking med jevne mellomrom i felt. Siden målingen ved bruk av voltammetri ikke skjer direkte i miljøet, prøven pumpes inn i instrumentet på land, vil metoden av mange beskrives som at-line. Begrepet on-line vil allikevel benyttes videre her fordi målingene ofte kombineres med direkte overføring av resultater over internett [27]. Dette er en stor fordel sammenliknet med prøvetaking som blir gjort sjeldnere og prøver som blir tatt med eller sendt til laboratoriet for analyse. Disse gir dårlig tidsoppløsning og det tar lenger tid før resultatene foreligger [24]. On-line overvåkning gir kontinuerlig informasjon om tilstanden i mediet det måles i, og tidlig advarsel hvis konsentrasjonene begynner å stige [75]. Automatiserte voltammetri-instrumenter for bruk til on-line overvåkning i miljøet ble introdusert av Zirino og hans kolleger midt på 70-tallet, og på begynnelsen av 90-tallet introduserte de bruken av voltammetri in situ [37, 76, 77]. Det finnes få eller ingen metoder som kan måle spornivåer av metaller med jevne mellomrom i felt [43]. Strippingvoltammetri, for eksempel DPASV, er meget egnet for on-line overvåkning av spormetaller [48]. Arbeidselektroder av fast sølvamalgam er meget egnet for bruk i on-line

overvåkning av spormetaller fordi den har mange av de samme egenskapene som kvikksølv uten å ha toksisk effekt fordi kvikksølvet ikke er biotilgjengelig. I tillegg er elektroden stabil og gir reproducerbare resultater i perioder på opp til noen uker. Elektroden har lave deteksjonsgrenser og er enkel og billig å produsere [43].

2.4. Induktivt Koblet Plasma - Massespektrometri (ICP-MS)

ICP-MS er en følsom analysemetode med bredt dynamisk måleområde som kan benyttes til analyse for over 70 grunnstoffer på bare noen minutter. Deteksjonsgrenser for en rekke metaller helt ned i sub-ppt kan oppnås med de mest sensitive instrumentene [35]. Av den grunn er ICP-MS en meget egnet metode for analyse av spormetaller i vann [9].

Instrumentet består av et prøveintroduksjonssystem, en atomiserings- og ioniseringsenhet, en masseseparator og en detektor [35].

Prøven introduseres som en væske til en forstøver som danner en aerosol av prøven. Prøven kommer så inn i plasma, som er en delvis ionisert argongass med høy konsentrasjon av kationer og elektroner. Radiofrekvens benyttes som energikilde, og temperaturen i plasma er svært høy, opp til 10 000 K. I plasma atomiseres og ioniseres prøven i et kjemisk inert medium med forholdsvis uniform temperatur. Dette er en fordel med ICP sammenliknet med andre metoder som for eksempel flammeionisering. En ulempe med ICP er at den er var for organiske forbindelser [35].

Plasma opererer ved atmosfærisk trykk, mens massespektrometeret trenger vakuum (lavere trykk enn 10^{-6} torr) for å fungere. Derfor benyttes en overgang bestående av to metallkoner. Disse konene kalles sampler og skimmer og har åpning på omtrent 1 mm [35, 78]. For å unngå tetting av disse åpningene ved oppbygging av et saltlag, bør prøveløsningen inneholde maksimalt 0,1 % oppløst materiale [78].

Det finnes en rekke ulike masseanalytatorer for ICP-MS. Quadropol, magnetisk sektor og dobbeltfokuserende analytatorer er de mest populære. Quadropolen består av fire sylindriske staver som påtrykkes en kombinasjon av radiofrekvens og likestrømsspenning som skaper et elektrisk felt. Ioner med ulike masse/ladningsforhold påvirkes ulikt av det elektriske feltet. Store ioner påvirkes lite og små ioner påvirkes mye. Graden av påvirkning avgjør om ionene når detektoren eller kolliderer med veggen på grunn av for stor eller for liten påvirkning. Dermed er det kun ioner med et bestemt forhold som til en hver tid får passere. Quadropolen

er rask, men har dårlig oppløsning [78]. Magnetisk sektoranalysatorer separerer ionene ved avbøying i et magnetisk felt. Dobbeltfokuserende instrumenter kombinerer quadropolen med magnetisk sektoranalysator. Det øker oppløsningen betraktelig og gjør det mulig å skille mellom ioner som ligger mye nærmere hverandre i masse/ladningsforhold enn instrumenter med bare én masseanalysator. Dobbeltfokuserende instrumenter kalles ofte høyoppløselig ICP-MS (HR-ICP-MS) [35, 78].

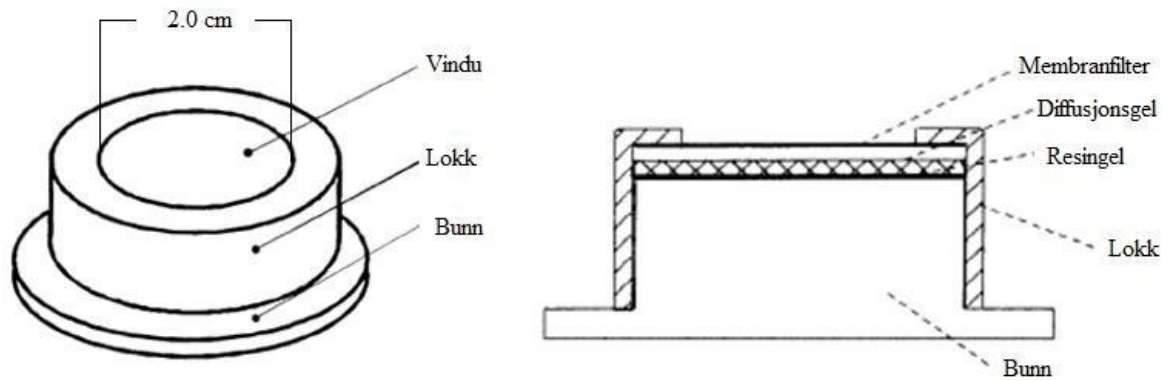
Den vanligste detektoren for ICP-MS er elektronmultiplikatoren. Den ser ut som en trompet og er laget av glass dopet med bly. Når ioner treffer detektorveggen, frigjøres elektroner som igjen treffer overflaten lenger inn i detektoren og frigjør sekundære elektroner. For hvert trinn frigjøres flere elektroner sånn at signalet kan økes med en faktor opp til 10^7 [35, 79].

Selv om ICP-MS egner seg for veldig mange elementer, er deteksjonsgrensene for halogenider høye. Det skyldes at det kreves veldig høy energi for å danne positive halogenidioner [79].

Siden plasma består av argon, og vann introduseres med prøven, vil det være forholdsvis store konsentrasjoner av ionene Ar^+ , ArO^+ , ArH^+ , H_2O^+ , O^+ , O_2^+ og Ar_2^+ og addukter av argon og metaller fra prøven. Disse ionene utgjør bakgrunnssignalet for analysen og kan interferere med deteksjon av analyttioner. Interferenser som følge av ioner med samme masse/ladningsforhold kalles spektroskopiske interferenser. På grunn av bedre oppløsning har HR-ICP-MS mindre problemer med spektroskopiske interferenser. Matrikseffekter skyldes høye konsentrasjoner av enkelte specier i løsningen og kan ofte reduseres ved fortykning av prøven så lenge det ikke fører til for lave konsentrasjoner av analytten [35, 79, 80].

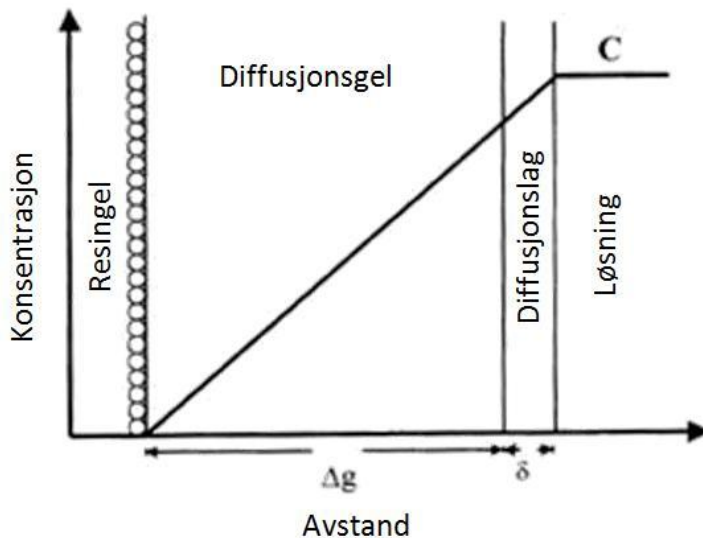
2.5. Diffusjonsgradient i tynne filmer (DGT)

DGT er en passiv prøvetaker som oppkonsentrerer løste forbindelser i en gel mens den er i miljøet som skal prøvetas. Prøvetakeren gjør en in situ speciering og ble introdusert av Davison og Zhang tidlig på 90-tallet [81]. Det benyttes ulike typer gel for oppsamling avhengig av hva det skal analyseres for. DGTen består av en bunn og en topp i plastikk. På bunnen legges en resingel for oppsamling av analytten, en diffusjonsgel for etablering av et veldefinert diffusjonslag og et filter for beskyttelse av diffusjonsgelen. Oppbygningen av en DGT er vist i Figur 2.9 [26].



Figur 2.9: DGT oppbygging [26].

Prinsippet for prøvetaking med DGT er at det oppstår en diffusjonsgradient mellom løsningen som den settes ned i og overflaten av resingelen. Diffusjonshastigheten avgjøres av konsentrasjonsgradienten og hvert enkelt metalls diffusjonskoeffisient. Alt metall som når overflaten av resingelen vil umiddelbart bindes til denne, og konsentrasjonen av fritt metall vil derfor være null ved overflaten. Prinsippet for diffusjonen er vist i Figur 2.10. Tykkelsen på diffusjonslaget avhenger av hvor fort løsningen passerer langs membranfilteret, og kan vanligvis ignoreres i rennende vann med hastighet over $0,02 \text{ m s}^{-1}$ [81-83].



Figur 2.10: Prinsippet for DGT. Med utgangspunkt i figur fra Zhang og Davis [82].

Prøvetaking med DGT skiller seg fra manuell prøvetaking ved at det gir informasjon om gjennomsnittlig konsentrasjon over eksponeringsperioden som kan være fra kun noen timer opp til flere uker. DGTen vil kun oppkonsentrere specier som kan diffundere gjennom filteret

og diffusjonsgelen og bindes til gelen, og den er derfor et godt hjelpemiddel for å kunne si noe om spesiering av metaller [26].

For analyse av metaller benyttes en Chelex-gel til oppsamling. Det er ikke anbefalt å gjøre prøvetaking i vann med pH over 11 på grunn av ustabil gel. Nedre grense for pH avhenger av hvilket metall som skal måles på grunn av konkurranse mellom metallet og hydrogenioner for bindingssteder på gelen [26, 83].

Den vanligste metoden for analyse av metaller oppkonsentrert i DGT er å eluere ut metallene med salpetersyre (HNO_3 , 1M) i minimum 24 timer og deretter analysere eluatet med for eksempel ICP-MS eller atomabsorpsjonsspektrometri. Gjennomsnittlig konsentrasjon i miljøet beregnes i to trinn. Først beregnes total mengde av metallet i gelen etter likning 2.9.

$$M = \frac{C_e(V_{\text{HNO}_3} + V_{\text{gel}})}{f_e} \quad (2.9)$$

Der M er mengden metall i gelen (benevning avhenger av benevning for C_e), C_e er konsentrasjonen av metall målt i eluatet, V_{HNO_3} er volumet av syre tilsatt, V_{gel} er volum av gelen (vanligvis 0,16 mL) og f_e er elueringsfaktoren for metallet (vanligvis 0,8). Elueringsfaktoren er et mål på hvor stor andel av metallene i gelen som elueres ut i løsningen. Deretter beregnes gjennomsnittskonsentrasjonen etter likning 2.10.

$$C_{\text{DGT}} = \frac{M \Delta g}{DtA} \quad (2.10)$$

Der C_{DGT} er gjennomsnittskonsentrasjonen i samme enhet som konsentrasjonen opprinnelig ble målt i, Δg er tykkelsen på diffusjonsgelen (vanligvis 0,8 mm) pluss filtermembranen (vanligvis 0,13 mm), D er diffusjonskoeffisienten for metallet i gelen i cm^2/s , t er tiden DGTen har samlet metaller i sekunder og A er arealet eksponert for løsningen ($3,14 \text{ cm}^2$). Temperaturen i løsningen er avgjørende for diffusjonshastigheten, og det er derfor viktig å registrere temperatur underveis. Hvis temperaturen varierer mer enn $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, bør temperaturen logges kontinuerlig, og et snitt over måleperioden bør benyttes for å finne riktig diffusjonskoeffisient [26].

Deteksjonsgrensen for DGTer avhenger av hvor lenge de står i mediet og deteksjonsgrensen for analysemetoden som benyttes for analyse [26]. Tiden DGTen kan stå i et miljø vil begrenses av metting av gelen med analyttmetall eller andre metaller i høye konsentrasjoner, og av biologisk vekst på overflaten som kan føre til udefinert diffusjon og adsorpsjon av

partikler på overflaten [81, 82]. Undersøkelser med DGT i hardt vann viser at selv høye konsentrasjoner av kalsium ikke interfererer med deteksjon av Cd og Cu på grunn av Chelexens høyere affinitet for disse ionene [83]. Det er mulig å behandle DGTene med antibiotika for å hindre algevekst hvis de skal brukes i næringsrikt vann med mye algevekst [84]. Presisjon på ca. 10 % eller bedre er funnet så lenge analysemetoden som benyttes for endelig analyse av eluat er presis [85].

Siden DGTer er laget for å oppkonsentrere metaller, er det viktig at både tillaging og lagring skjer i helt rene omgivelser. Lave metallkonsentrasjoner i oppbevaringsmiljøet vil kunne oppkonsentreres og føre til store positive avvik fra faktiske konsentrasjoner i målemiljøet. En måte å korrigere for eventuelle forurensninger i DGTen er å eluere og analysere noen DGTer som ikke har vært plassert ut i miljøet, og korrigere for eventuelle konsentrasjonen av metaller i disse.

2.6. Andre parametere

2.6.1. pH

pH er et mål på hvor sur eller basisk en løsning er. pH ble først definert av Sørensen i 1909, som vist i likning 2.11 [18].

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (2.11)$$

I senere tid har International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) kommet med en operasjonell definisjon for å sørge for like analyser for pH uavhengig av når, hvor og av hvem analysen utføres. Den operasjonelle definisjonen er gitt i forhold til pH i en bufferløsning med nøyaktig kjent pH. Målt pH vil ikke avvike signifikant fra definisjonen av pH i fortynnede løsninger (Ionestyrke $< 0,1$) [18, 35].

pH er en viktig variabel i naturlig vann, og en kontrollvariabel i alle syre-baselikevekter. Det vil si at hvilken specie som dominerer i et syre-basepar, er bestemt av pH. Disse syre-baseparene inkluderer en rekke hydrokso- og oksokomplekser av metaller. Løseligheten til en rekke metaller er bestemt av pH, og pH har derfor indirekte effekt på organismer gjennom metaller [18]. Sur nedbør som følge av utslipp av nitrogenoksider og svoveloksider, og avrenning av surt vann fra gruver er viktige årsaker til forsurening av elver og sjøer. Vannlevende organismer påvirkes direkte av pH i vannet og kan kun leve under bestemte pH-

betingelser. Som for essensielle forbindelser, finnes det også for pH et område som er optimalt, og hvis omgivelsene endres utenfor dette området har det negativ effekt på organismen [6, 8]. Alberta Environment har som retningslinjer at overflatevann skal ha en pH mellom 6,5 og 8,5 for beskyttelse av akvatisk liv. I tillegg skal pH ikke endre seg mer enn 0,5 pH-enheter fra bakgrunnsverdien [14].

2.6.2. Oppløst Organisk Karbon (DOC)

Naturlig organisk materiale finnes i alle typer vann. Vann med mye organisk materiale har ofte en gulbrun farge. Mye av organisk materiale i vann er naturlig, men det finnes også antropogene kilder som for eksempel kloakk og papirindustri. Organisk materiale varierer veldig i sammensetning og effekt på miljøet [86]. En rekke naturlige forbindelser, som humus, binder metaller i komplekser og reduserer biotilgjengeligheten for løste specier, men sterke antropogene organiske ligander kan også frigjøre metaller fra sedimenter og føre til økt konsentrasjon i vannet [8]. For østers, som filtrerer vann for opptak av næring, kan økt innhold av organisk materiale øke opptaket av flere metaller [87]. Antropogene forbindelser som pesticider har en kraftig negativ effekt på levende organismer [86].

Oppløst organisk karbon defineres som andelen av organisk karbon som lar seg filtrere gjennom et filter med porestørrelse 0,45 μm . DOC kan måles direkte ved å fjerne uorganisk karbon før analyse, eller indirekte ved å måle total karbon og uorganisk karbon og trekke uorganisk karbon fra total karbon. En vanlig måte å fjerne uorganisk karbon på er å surgjøre prøven for å omdanne all uorganisk karbon til karbondioksid (CO_2). CO_2 fjernes lett fra løsningen før analyse ved å pumpe gass gjennom løsningen. Et problem med denne gassgjennom pumpingen er at flyktige organiske forbindelser også kan fjernes før analyse, og på den måten føre til negativ feil på resultatet [88, 89]. Når uorganisk karbon er fjernet fra prøven, oksideres organisk karbon til CO_2 . Instrumenter for analyse av organisk karbon benytter ulike oksidasjonsmetoder; pyrolyse ved høy temperatur og fotokjemisk oksidasjon ved lav temperatur. De fotokjemiske systemene bruker UV-stråling, varm persulfat eller UV-stråling og persulfat sammen. Deteksjon av dannet CO_2 kan blant annet gjøres med syre-base titrering, infrarød spektrometri, CO_2 -sensorer og måling av termisk ledningsevne [89].

I nordlige områder, 50 – 70 °N, spesielt i Canada, Alaska og Russland, er det mye humus i sjøer og elver på grunn av store områder med torvmyrer [90]. Totalt organisk karbon (TOC)

inkluderer også partikulært organisk karbon. I undersøkelser utført av Golder Associates Ltd klassifiseres TOC som gitt i Tabell 2.3 [91].

Tabell 2.3: Klassifisering av TOC [91].

	Konsentrasjon (ppm)
Lav	< 5
Middels	5-20
Høy	> 20

2.6.3. Spesifikk Ultrafiolett Absorbans ved 254 nm (SUVA₂₅₄)

SUVA₂₅₄ benyttes for å si noe om hvor stor andel av organisk materiale som er aromatisk. Vann med høy SUVA₂₅₄ ($\geq 4 \text{ L mg}^{-1}\text{m}^{-1}$) har høy andel av komplekse heterogene makromolekyler med aromatiske grupper, mens vann med lavere SUVA₂₅₄ verdier ($\leq 3 \text{ L mg}^{-1}\text{m}^{-1}$) inneholder små homogene molekyler med få aromatiske grupper. SUVA₂₅₄ beregnes som forholdet mellom UV-absorbans ved 254 nm og DOC [86], som vist i likning 2.12.

$$\text{SUVA}_{254} = \frac{\text{UV}_{254}}{\text{DOC}} \quad (2.12)$$

Der UV₂₅₄ er UV-absorbans ved 254nm gitt i m^{-1} og DOC er oppløst organisk karbon i mg L^{-1} . Resultater fra SUVA₂₅₄ korrelerer godt med bestemmelse av aromatisk innhold med ¹³C-NMR, men SUVA₂₅₄ er en mye enklere og billigere analysemetode. SUVA₂₅₄ er ikke destruktiv og krever små prøvevolum [92].

2.6.4. Totalt Oppløst Nitrogen (TDN)

Nitrogen i vandig miljø eksisterer som oppløste gasser, uorganisk nitrogen og organisk nitrogen. Overgangen mellom de ulike speciene er i stor grad styrt av biologisk aktivitet [93]. Nitrat er et plantenæringsstoff og tilførsel fra for eksempel landbruk kan føre til eutrofiering i innsjøer og på den måten være en forurensning [5, 8, 18]. Det skilles mellom oppløst og partikulært nitrogen ved å filtrere prøven gjennom et filter med porestørrelse 0,45 μm . Kolloider og svært små partikler vil da regnes med i den oppløste fraksjonen [93].

Det finnes flere metoder for analyse av TDN. Felles for alle er at organisk nitrogen først må oksideres til uorganisk form. Oksidasjonen kan skje ved bruk av svovelsyre, UV-stråling,

persulfat eller forbrenning ved høy varme. Deteksjonsmetoden avhenger av hvilken nitrogenspecie som er resultat av oksidasjonen. Eksempler er titrering med syre, kolorimetrisk titrering, ioneselektive elektroder og kjemoluminescens [93]. Total Kjeldahl Nitrogen (TKN) er et godt mål på biotilgjengelig nitrogen, og et mål på oppløst organisk nitrogen og ammonium [91, 94]. Forskjellen på TDN og TKN er innholdet av nitrat og nitritt [94]. I undersøkelser utført av Golder Associates Ltd klassifiseres TKN som gitt i Tabell 2.4 [91].

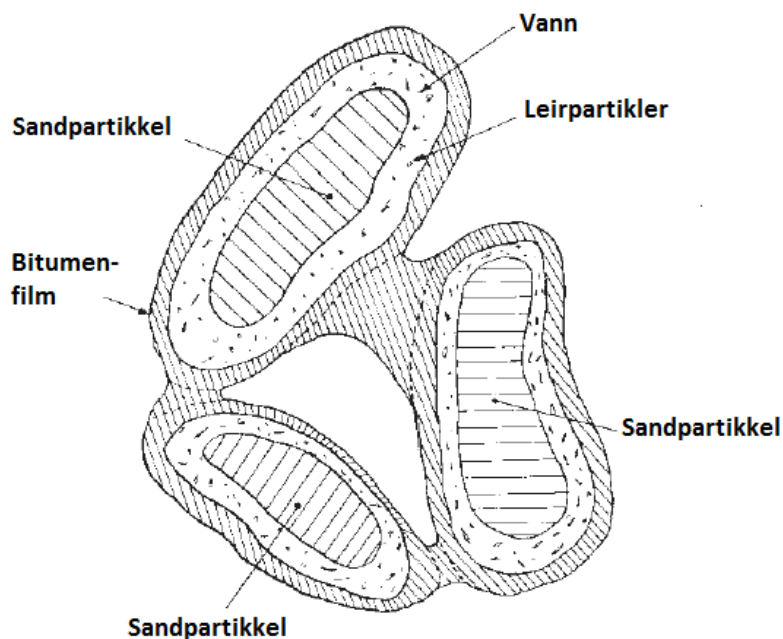
Tabell 2.4: Klassifisering av TKN [91].

	Konsentrasjon (ppm)
Lav	< 0,1
Middels	0,1-0,5
Høy	> 0,5

Total nitrogen (TN) inkluderer også partikulært nitrogen. I grenseverdiene satt for beskyttelse av akvatisk liv er kronisk grense for totalt nitrogen 1 ppm [14]. Total oppløst nitrogen vil være mellom TKN og TN avhengig av partikulært innhold og konsentrasjon av nitrat og nitritt.

2.7. Oljesand

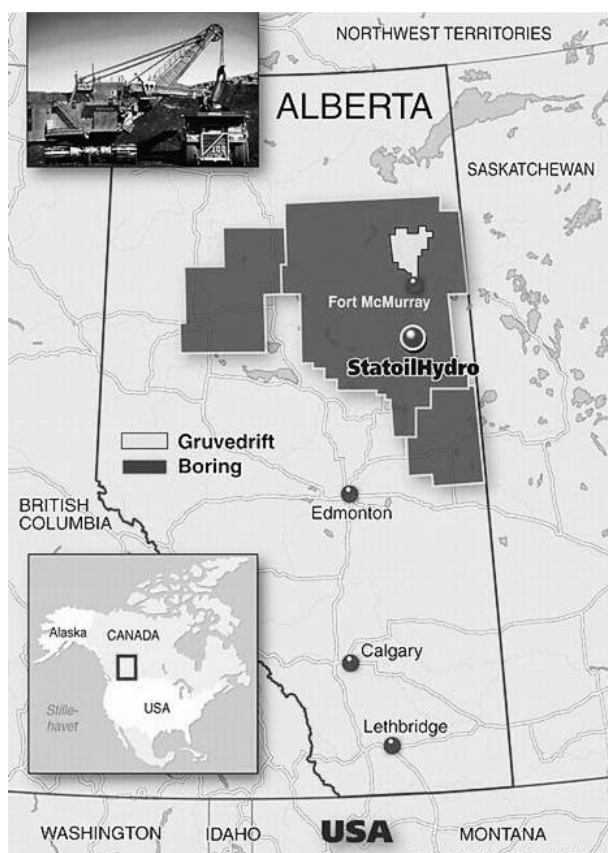
Oljesand består av sandkorn dekket med vann, leire og bitumen, som vist i Figur 2.11



Figur 2.11: Sammensetning av oljesand [95].

Andelen bitumen varierer fra 1–18 vekt % og utgjør derfor kun en liten del av oljesanden [95-97]. Bitumen er en ekstra tung og viskøs råolje som vanligvis inneholder mye svovel (> 3 vekt %) og tungmetaller. Det er 16 store forekomster av oljesand i verden og Athabascaforekomsten i Alberta, Canada er en av de to største. [95, 97, 98]. Med dagens teknologi kan omtrent 27 milliarder m³ råolje utvinnes fra oljesand i Canada [99]. Det eneste landet med større mengder utvinnbar olje er Saudi-Arabia med omtrent 42 milliarder m³ [100]. I tillegg er det beregnet å være i underkant av 260 milliarder m³ som ikke kan utvinnes med dagens teknologi, men muligens kan utvinnes helt eller delvis i fremtiden [99].

Statoil har kjøpt rettighetene til utvinning av olje fra fire felt på til sammen 1100 km² i Athabasca-regionen i Alberta, Canada. Feltene inneholder til sammen 2,2 milliarder fat bitumen [101]. Oljesanden ligger ca. 430 meter under overflaten og produksjonssonen er 15-30 meter tykk [102]. Hele prosjektet har navnet Kai Kos Dehseh og de fire feltene/fasene er Leismer, Corner, Hangingstone og Thornbury. Leismer er den første fasen og et pilotprosjekt for driftserfaring og læring [103]. I november 2010 solgte Statoil 40 % av prosjektet til det Thailandske selskapet PTT Exploration and Production, men skal fortsette som operatør for prosjektet [104]. En oversikt over oljesandsområder i Alberta er gitt i Figur 2.12.



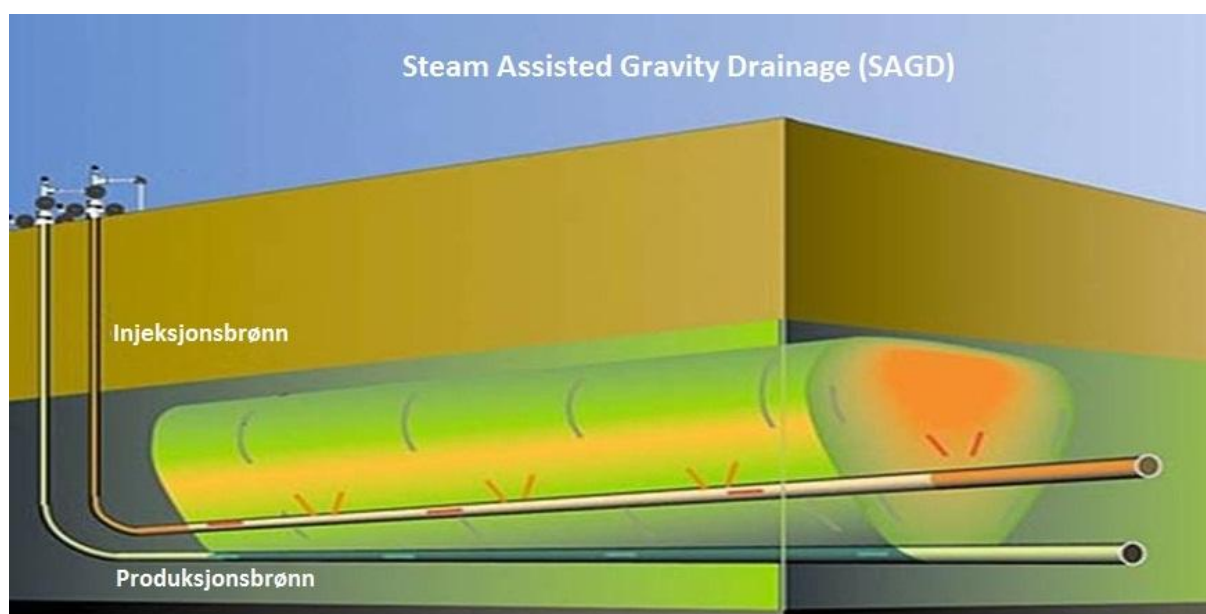
Figur 2.12: Oljesandsområder i Alberta [105]. StatoilHydro er det gamle navnet til Statoil. Punktet markerer området for Kai Kos Dehseh.

Gruvedrift for utvinning av oljesand begynte allerede på 1920-tallet. I begynnelsen var det mange mislykkede forsøk på å tjene penger på utvinning av bitumen fra oljesand og mange selskaper gikk konkurs. Da gruvedriften gikk over fra å bli utført for hånd til bruk av store maskiner, ble det mer effektivt og økonomisk lønnsomt [96]. Det har skjedd stor utvikling innenfor gruvedriften, og den er fortsatt en viktig del av utvinning av bitumen fra oljesand. Bare den oljen som ligger grunnere enn 75 meter fra overflaten, er lønnsom å utvinne med gruvedrift. Dette tilsvarer bare ca. 10-20 % av all oljesand i Athabascaforekomsten, og behovet for andre metoder er derfor stort. For å utvinne bitumen fra oljesand som ligger dypere enn 75 meter, benyttes ulike in situ metoder [96, 97, 106]. En av disse er SAGD, som er beskrevet i avsnitt 2.7.1.

2.7.1. Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD)

Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD) ble utviklet i Canada for utvinning av bitumen fra oljesand [107].

Statoil benytter SAGD for utvinning av bitumen fra sitt oljesandfelt i Alberta. SAGD går ut på å bore horisontale brønnpar der det injiseres damp i den øverste, og olje og kondensert vann pumpes opp gjennom den nedre brønnen [101]. Brønnene er plassert nederst i reservoaret, den øverste 5 til 7 meter over den nederste [98], og er ca. 700-1000m lange [108]. Dampen som injiseres, sprer seg oppover og utover og varmer etter hvert opp et stort område som oljen kan dreneres fra [98, 107]. Prinsippet for SAGD er vist i Figur 2.13.



Figur 2.13: Prinsippet for SAGD [109].

For økt reduksjon i oljens viskositet kan et fortynningsmiddel (“diluent”) pumpes ned sammen med dampen [107]. Statoil skal hovedsakelig tilsette nafta som fortynningsmiddel først etter at oljen er pumpet opp fra bakken. Den vil også fungere som en emulsjonsbryter. Tilsats av fortynningsmiddel gjør det mulig å transportere oljen gjennom rørledninger ved lavere temperatur [106, 110]. Som et prøveprosjekt vil det også i et par brønnpar bli forsøkt å pumpe lettere hydrokarboner, C₄ og C₅, ned sammen med dampen for å se om det har noen effekt på energibehovet for utvinningen [110]. Statoil skal produsere dampen ved et sentralt prosesseringsanlegg (CPF) og føre den i rør ut til brønnplattinger der brønnparene går ned i bakken. Behandling av oljen og rensing av vannet for resirkulering vil også foregå på CPFen [103]. Dampen genereres ved forbrenning av naturgass. Dette trinnet er kostbart og fører til utslipp av CO₂ [97, 107]. En annen faktor som påvirker miljøet, er at det kreves over to fat vann i form av damp for hvert fat olje som produseres. Det er allikevel mindre enn for andre dampmetoder. SAGD er derfor å foretrekke foran andre metoder, men egner seg ikke for alle typer reservoarer. Ren, sammenhengende sand og god permeabilitet er viktige betingelser for god funksjon [98, 107]. Barillas et al. [111] observerte at for reservoartykkelser mellom 10 og 30 meter øker utvinningen for samme volum damp injisert med tykkelsen på reservoaret.

2.7.2. Miljøaspekter ved oljeutvinning ved bruk av SAGD

I tillegg til at selve SAGD prosessen fører til utslipp av CO₂, fører avskogingen i områdene som benyttes til at mindre CO₂ fanges opp av trær og planter som vokser. Det vil også slippes ut CO₂ når biologisk materiale som fjernes brytes ned, og karbon lagret i jorda vil kunne slippes ut [112]. Metaller oppkonsentreres i noen planter og trær [113, 114], og store mengder vil kunne frigjøres samtidig ved hugging og nedbryting av vegetasjon i områder. Metallene kan derfra spres til overflatevann i nærheten og påvirke levende organismer.

Infrastruktur knyttet til in situ utvinning av olje har potensiale til å påvirke overflatevann. Veier, bygninger, strømlinjer og seismikk-gater kan påvirke strømming av overflatevann. Dårligere drenering og store mengder løsmasser som lett lar seg erodere og transporteres med vannet, kan gi økte mengder partikulært materiale i elvene [115]. I noen tilfeller, som rundt Leismer, er veiene i seg selv en kilde til løsmasser. Veier laget av grus kan føre til mye støv, som i seg selv er en form for forurensning [8]. Tilførsel av partikler til overflatevann kan gi endringer i lysforholdene i vannet og påvirke vannlevende organismer negativt [116]. I tillegg kan eventuelle metaller i støvpartikler fraktes med vinden til overflatevann [18]. For å hindre

støvdannelse og vinderosjon av veiene, vannes disse på tørre varme dager. Og i tillegg har Statoil plassert matter og større steiner i grøftene for å redusere erosjon.

I in situ utvinning som SAGD benyttes salt grunnvann hentet fra ulike dyp som kilde til vann. Utpumping av grunnvannet fører til endring i grunnvannsenergien og kan gi endringer i strømningsmønsteret for grunnvannet rundt brønnen. Det er pålagt å overvåke bruken av grunnvann med observasjonsbrønner og modelleringer for å hindre overforbruk. Kunnskapen om samlet regional effekt på grunnvannsnivået og kvaliteten er ikke fullgod på grunn av mangel på et regionalt hydrogeologisk nettverk. Det er derfor mangelfull kunnskap om hvor mye grunnvann som er tilgjengelig for bruk i hele oljesandsområdet. En annen effekt på grunnvannet kan komme fra fjerning av oljen fra sanden i reservoaret. Dette vil gi en økt permeabilitet for vann og kan føre til endringer i strømningsmønster. En konsekvens av endrede strømningsmønster kan være introduksjon av salt grunnvann i ferskvannsgrunnvann. Dette reduserer kvaliteten på det ferske vannet, og kan i verste fall gjøre det ubrukelig [115].

2.7.3. Område for feltarbeid

Området der oljesanden befinner seg ligger i borealsonen. Borealsonen er en vegetasjonssone hovedsakelig dekket av skog med kuldebestandige trær. Borealsonen strekker seg rundt jorden langt mot nord. I tillegg til skog består borealsonen av innsjøer, elver, våtområder, fjell og gressområder [117]. Borealskogen, som er den delen av borealsonen dekket av skog, er hjem til en rekke fuglearter og pattedyr som for eksempel ulv, karibu (Nord-Amerikansk villrein), elg og bjørn [118]. Berggrunnen i Canadisk borealsone er dekket av et tykt lag avsetninger fra istiden og er kun synlig få steder i store elvedaler. Vann og elver i Nord-Alberta er hjem for mange ulike fisketyper, og er viktig for fiske [115]. I tillegg til å være viktig for dyreliv, er området der oljesanden befinner seg hjem for “the First Nations of the Athabasca Tribal Council” [115].

2.8. Kvalitetssikring

Kvalitetssikring omfatter alt et laboratorie gjør for å sikre høy kvalitet på arbeidet sitt. Dyktige ansatte, riktig utstyr, godkjente metoder og kvalitetskontroll er viktige deler av kvalitetssikringen. Kvalitetskontroll har som mål å sikre kvaliteten for enkeltprøver eller prøvesett, og inkluderer analyse av referansemateriale og blankprøver [119].

Mange laboratorier deltar i kvalitetssikringsarbeid som styres av myndighetene, for å kunne være akkrediterte laboratorier [7]. *"Akkreditering er en offisiell anerkjennelse av en organisasjons kompetanse og evne til å utføre angitte oppgaver i samsvar med gitte krav"* [120].

Det endelige resultatet i en kjemisk analyse avhenger av alle trinn prøven gjennomgår. Prøvetaking, prøvebehandling, som ekstraksjon og konservering, analyse og beregning og tolking av resultater har alle en effekt på resultatet. Det er usikkerhet og feilkilder knyttet til alle disse trinnene. Kvalitetssikring i alle trinn er viktig for å sikre at resultater er pålitelige [119].

Prøvetaking er det første og et av de viktigste trinnene i analysen. Hvis ikke prøven som analyseres er representativ for bulkprøven, hjelper det lite om avanserte instrumenter benyttes til analysen [7, 35, 119]. Det er viktig å beskrive prøvetakingen nøye, så den kan gjentas på samme måte ved en senere anledning [119].

Prøvebehandlingen kan påvirke spesiering i prøven. Hvis totale konsentrasjoner skal bestemmes, er dette av liten betydning, men ved spesieringsanalyser er det viktig at prøven ikke forandrer seg fra prøvetaking til analyse. Det er derfor viktig å ta hensyn til hva slags analyser som skal utføres allerede ved prøvetaking [19]. Prøvebehandling kan føre til kontaminering eller tap av materiale. Bruk av standardløsninger som gjennomgår samme behandling som prøvene, kan avsløre om det foregår tap eller kontaminering [119].

Valg av analysemetode er viktig og vil avhenge av forventet konsentrasjon, antall prøver som skal analyseres og kostnader [7].

Gjentatte analyser av samme prøve er viktig for kvalitetssikring. Et sentermål, gjennomsnitt eller median, vil være nærmere sann verdi enn en enkelt måling, og variasjonen sier noe om usikkerheten i målingen [35]. Kalibrering og analyse av standarder og blankprøver er en viktig del av kvalitetssikringsarbeidet på en lab [121]. Hvis verdien på en standardprøve havner utenfor fastsatte grenseverdier, må årsaken finnes og rettes opp før prøver kan analyseres og gi pålitelig resultat [7]. Sammenlikning av resultater fra ulike metoder kan være viktig i kvalitetssikring. Metoder som bygger på ulike fysikalske eller kjemiske prinsipper, vil ikke være utsatt for de samme interferensene, og samsvar i resultatene vil styrke resultatet [119]. Det er viktig å huske på at ulike metoder ikke nødvendigvis måler den samme andelen

av prøven. Totalkonsentrasjonsmetoder er derfor de eneste metodene som er egnet for direkte sammenlikning [27].

2.8.1. Feil i kjemisk analyse

Presisjon er et mål på hvor stor spredning det er mellom parallelle analyser av samme prøve. Standardavvik er et vanlig mål på metodens presisjon. Nøyaktighet er et mål på hvor nært resultatet er til sann verdi. For å måle nøyaktighet må sertifisert referansemateriale benyttes. Sertifisert referansemateriale er materiale med kjente konsentrasjoner bestemt av en rekke laboratorier, ved analyse sammen med allerede sertifisert referansemateriale eller ved to eller flere pålitelige analysemetoder. Det er ønskelig at analysemetoden har høy presisjon og nøyaktighet [7, 35].

Det finnes tre ulike kategorier for feil i kjemisk analyse, disse er systematiske, tilfeldige og sporadiske feil. Systematiske feil av samme størrelse hver gang fører til redusert nøyaktighet. Jevnlig kalibrering av instrumenter og analyse av referansemateriale reduserer systematiske feil. Blankprøver er prøver som inneholder de samme reagenser og løsningsmidler som prøven, og som behandles og analyseres på samme måte. Analyse av blankprøver er viktig for å korrigere for eventuelle konsentrasjoner av analytten i reagenser og løsningsmidler som benyttes. Tilfeldige feil fører til lavere presisjon og er umulig å eliminere fullstendig. De viktigste tiltakene for å redusere effekten av tilfeldige feil er nøyaktig arbeid av den som utfører analysen og analyse av flere paralleller [35, 122]. Sporadiske feil skyldes vanligvis menneskelige feil, som avlesningsfeil, og inntreffer sjeldnere enn tilfeldige feil. Sporadiske feil fører ofte til såkalte “outliers”, resultater som avviker mye fra de andre. Statistiske tester som Q test, kan benyttes for å avgjøre om et resultat er en “outlier” og skal utelates fra resultatene [35].

Mange prøver som analyseres på rutinebasis i industrien, har enkel sammensetning og kjente konsentrasjonsområder. Prøver fra miljøet er derimot ofte vanskelige å analysere fordi konsentrasjonen av analytten er lav og matriksen er ofte kompleks og inneholder en rekke kjente og ukjente forbindelser som øker faren for interferenser [7].

2.9. Konservering

Et problem ved analyse av spormetaller kan være adsorpsjon av metaller i beholderen som prøven er tatt i. For å unngå dette kan prøvene konserveres med HNO_3 til $\text{pH} < 2$, som også vil hindre utfelling av metallhydroksider. Oppbevaring av prøver i kjøleskap er også en viktig form for konservering av prøver som ikke kan analyseres kort tid etter prøvetaking. Nedkjøling av prøven reduserer mikrobiell aktivitet, hindrer fordamping av flyktige specier av for eksempel arsen og kvikksølv, og kanskje viktigst av alt, interfererer ikke med noen analysemetoder som skal benyttes senere [9, 36, 79].

3. Metode/eksperimentelt

3.1. Introduksjon

På lab ble det gjort forsøk på utvikling av voltammetrisk metode for bestemmelse av arsen.

I felt ble det utført prøvetaking av vann for analyse av metaller med ICP-MS og for analyse av oppløst organisk karbon og totalt oppløst nitrogen. Det ble også tatt prøver av metaller i vann med DGT og det ble utført måling av sink og jern i vann med voltammetri.

3.2. Kjemikalier

Alt vann som ble benyttet på lab på NTNU, var ultrarent. To ulike vannrensesystemer ble benyttet; Elix S etterfulgt av Milli-Q gradient, begge fra Millipore som til sammen gir vann med ledningsevne $< 0,06 \mu\text{S/cm}$, eller Purelab Option-Q fra ELGA som også gir vann med ledningsevne $< 0,06 \mu\text{S/cm}$. Ultraren HNO_3 ble laget av ved å destillere HNO_3 (pro analysis) fra Merck med Supur fra Milestone. HNO_3 benyttet til surgjøring av ICP-MS prøver var konsentrert og ultraren. HNO_3 benyttet til eluering av DGTer var konsentrert ultraren, fortynnet til 1 M med ultrarent vann. Saltsyre (HCl) fra Merck og salter benyttet på laben og til støtteelektrolytt for voltammetrisk analyse på elvevann var av analytisk grad eller bedre. Standardløsning for Zn, Cu og Pb var fortyngninger av standardløsninger for atomspektrometri (1000 ppm) fra VWR. Arsen(III)oksid (As_2O_3 , 99,5 %) som ble benyttet til tillaging av As(III) standardløsning, var levert av Alfa Aesar. Vannet som ble benyttet til å spyle av DGTene etter bruk i felt og til vask av voltammetrisk utstyr i felt, var destillert vann fra Walmart. HCl (33 %) som ble benyttet til støtteelektrolytt i voltammetri for analyse av arsen i felt, var den samme som ble benyttet i renseanleggets drift. Det var ingen informasjon om leverandør eller renhet på beholderen. For å korrigere for eventuelle høye konsentrasjoner i vannet eller syra, ble det tatt prøver av disse for analyse med ICP-MS.

3.3. Utstyr

Alle analyser og all prøvetaking ble utført med hansker på for å minimere kontaminering av prøvene. Hansker av typen “Vinyl powder free examination gloves” eller “Nitrile powder free disposable gloves”, begge fra VWR, ble benyttet.

Glassutstyr som ble benyttet på lab, ble vasket med syreløsning (HNO_3) og skylt godt med ultrarent vann før bruk.

For prøver til analyse av metaller med ICP-MS og til eluering av DGTene ble det benyttet polypropylenrør (14 mL) fra Sarstedt som på forhånd var vasket ved å stå med syreløsning (HNO_3 , ca. 0,1 M) i minimum ett døgn og deretter skylt to ganger med ultrarent vann.

Prøver for analyse av DOC og TDN ble tatt på beholdere av borsilikatglass (40 mL) med åpen kork med teflonmembran fra QEC som på forhånd var vasket med fosforsyre og ultrarent vann.

Topp og bunn for DGTene ble før montering vasket i syrebad (HNO_3 , 3 M) i minimum ett døgn og deretter skylt godt med ultrarent vann. Det ble brukt pinsetter i plast fra VWR til behandling av geler og filter for å unngå kontaminering med metaller. Oppkonsentreringsgelen var en Chelex gel-disk, 0,4 mm tykk og 2,5 cm i diameter. Diffusjonsgelen var 15 % akrylamid med 0,3 % kryssbinding, med tykkelse på 0,78 mm og 2,5 cm i diameter. Selve DGTen, Chelex-gel og diffusjonsgel var levert av DGT Research Ltd. Cellulosenitratfilter med porestørrelse 0,45 μm , 2,5 cm i diameter og tykkelse på 0,13 mm levert av Sartorius, ble benyttet til beskyttelse av diffusjonsgelen.

For uttak av små volum ble det benyttet mikropipetter av typen Acura 825 fra Socorex.

Hvis ikke annet er beskrevet, ble filtrering gjort med steril sprøyte (30 mL) fra Henke-Sass. Wolf, GMBH & CO og 25 mm sprøytefilter av polyetersulfon med porestørrelse 0,45 μm fra VWR.

Det ble benyttet to ulike voltametriske instrumenter. På turen i juni ble SensAqua ATMS 606 produsert av SensAqua AS, Trondheim benyttet med en beta/4 pumpe fra ProMinent Doserteknik for tilførsel av støtteelektrolytt. Instrumentet ble benyttet med 12 V batteri. På turen i september ble et mindre instrument benyttet, Palm Sens fra Palm Industries BV, fordi det ikke var behov for automatisk prøvetaking. Instrumentet ble brukt med en Color Squid magnetrører fra IKA – WERKE, GMBH & CO. Begge systemene kobles til en Windows-pc for styring, men det kan også gjøres målinger uten å være koblet til pc. En målecelle av pleksiglass (PMMA) ble benyttet med begge systemene. Elektrodene ble pusset med pussepapir av typen Silicon Carbide 4000 fra Struers. Alle potensialer er gitt i forhold til referanseelektroden.

Elektrodene benyttet i voltammetri var produsert av SensAqua AS. Referanseelektroden var en sølv/sølvkloridelektrode (3 M), motelektroden var en platinaelektrode, og som arbeidselektroder ble fast sølvamalgamelektrode og gullelektrode benyttet.

For måling av pH, ledningsevne og temperatur ble det i juni benyttet et multimeter av typen WTW multi 350i med pH-elektrode av typen SenTix og ledningsevnesensor av typen ConOx, begge fra WTW. På turen i september ble et termometer av typen Assistent, Chemical Thermometer, Red filling, 150 °C, benyttet til å måle temperaturen.

For dekomponering av prøver før analyse av metaller med ICP-MS ble en høytrykks mikrobølgeovn, av typen UltraCLAVE fra Milestone Srl, benyttet.

Til analyse av metaller og andre grunnstoffer ble en høyoppløselig ICP-MS, av typen Finnigan Element 2, benyttet. Den benytter quadropol etterfulgt av magnetisk sektor for separasjon og en elektronmultiplikator som detektor. Mer detaljer om nøkkelparametere benyttet ved analyse og egenskaper er gitt i Vedlegg 1.

Spektrofotometeret som ble benyttet for måling av UV-absorbans ved 254 nm, var av typen UV-mini 1240 fra Shimadzu og ble benyttet med quartzkyvetter fra Chiron.

For analyse av DOC og TDN ble det benyttet et instrument av typen Torch Combustion TOC Analyser fra Teledyne Tekmar. Den benytter forbrenning til oksidasjon av organisk materiale og infrarød stråling til deteksjon av CO₂ og PMT kjemoluminescens detektor for deteksjon av nitrogen.

En GPS av typen Garmin Oregon 550 ble benyttet for å bestemme prøvepunktens nøyaktige beliggenhet.

3.4. Utførelse

3.4.1. Lab

3.4.1.1. Voltammetri

For å bli kjent med instrumentet benyttet for voltammetrianalyser, ble det utført forsøk på kranvann og destillert vann tilsatt metaller på laben. Prosedyrene som ble brukt, var som gitt i manual 1.1.2 fra SensAqua AS [123]. Det ble kjørt analyser med noe varierende pulsstep og scanrate for å få en føling med hvilken effekt endring av parametrene gir. For øvelse med

oppsett av instrumentet i felt, ble det tatt med til Eklesgjerdet i Trondheim og satt opp i Nidelva. Det ble kjørt noen analyser, men uten pumpe for støtteelektrolytt, da denne enda ikke hadde kommet til universitetet.

3.4.1.2. **Arsen**

Det ble gjort forsøk på utarbeidelse av en voltammetrisk metode for deteksjon av arsen egnet for on-line analyser. Prosedyrene ble bestemt med bakgrunn i metoder fra litteraturen. Metoden skulle utvikles for on-line bruk i felt og konsentrerte syreløsninger og avanserte aktiveringer av elektroden ble derfor forsøkt unngått. Katodisk stripping med hengende kvikksølvdråpe ble ikke sett på som et alternativ, på grunn av giftigheten til kvikksølv.

Standardløsning 1 av arsen(III) (2000 ppm) ble laget ved å løse As_2O_3 i minst mulig natriumhydroksid (NaOH, 1M), løsningen ble surgjort med HCl (37 %) til ca. 0,1 M og fortynnet med ultrarent vann. Løsningen ble deretter boblet med nitrogen i ca. fem minutter for å fjerne oksygen og flasken ble dekket med aluminiumsfolie for å minimere oksidasjon av As(III) til As(V). Fortynning av standardløsningen (10 ppm As(III)) ble laget ny hver dag ved å boble gjennom ultrarent vann med nitrogen før tilsetning av HCl (37 %) til 0,01 M og standardløsning 1 As(III) og endelig fortynning med ultrarent vann.

Metode 1

HCl (0,1M) ble benyttet som støtteelektrolytt i første del av forsøkene, og ulike deponeringspotensialer, -500 – -100 mV, og deponeringstider, 100 – 360 s, ble testet ut. Det ble gjort analyse på løsninger med As(III)-konsentrasjoner fra 20 til 80 ppb. Oversikt over voltammetriske parametere er gitt i Tabell 3.1.

Metode 2

For å sikre at arsen var i oksidasjonstilstand +3, ble fremgangsmåten til Forsberg og medarbeidere [67] forsøkt benyttet. Det ble laget til standardløsninger av arsen ved å tilsette As 10 ppm standardløsning, HClO_4 (25 mL, 70 %) og natriumsulfitt (Na_2SO_3 , 3,15g) og fortynne med ultrarent vann i målekolber (250 mL) for å gi løsninger med 0 ppb As (blankløsning), 10 ppb As, 40 ppb As og 60 ppb As med 1 M HClO_4 og ca. 0,1 M Na_2SO_3 . Det ble også tilsatt HClO_4 (25 mL, 70 %) og Na_2SO_3 (3,15 g) til 225 mL prøveløsning av råvann fra Leismer. Begerglass (400 mL) ble veid før standarder og prøveløsning ble helt over og veid på nytt. Løsningene ble satt til varming på kokeplater. Etter at temperaturen hadde

nådd 80 °C, ble løsningene holdt ved 80-100 °C i 30 minutter for å redusere As(V) til As(III). Løsningene ble så tatt av varmen og avkjølt til < 30 °C. Løsningene ble veid for å kunne beregne oppkonsentrering som følge av avdampning. Som forbehandling av elektroden, fikk den stå i HNO₃ (6 M) frem til like før analyse for å sikre fullstendig oksidasjon av elektrodeoverflaten. Deretter ble elektroden plassert i oksygenfri perklorsyre (HClO₄, 1 M) ved 0,0 V i 10 minutter. Løsningene ble så analysert med DPASV. Parametere for analysen er gitt i Tabell 3.1.

Hver av de oppvarmede prøvene ble analysert minimum fire ganger, to analyser etter hverandre i samme løsning og minimum to parallelle løsninger. I tillegg til de oppvarmede løsningene ble det analysert grunnlinje, 60 ppb As standardløsning og prøveløsning, alle med 1,0 M HClO₄ uten reduksjonsmiddel og oppvarming.

Tabell 3.1: Parametere voltammetrisk analyse.

	Metode 1	Metode 2
Deponeringspotensial (mV)	-500 – -100	-200
Startpotensial (mV)	-500 – -100	-200
Stoppotensial (mV)	400 – 1000	700
ScanRate (mV/s)	15	10
Diff. Puls	50	
Step (mV)		5
Puls (mV)		50
Puls (s)		0,07
Deponeringstid (s)	100 – 360	300
Ekvilibreringstid (s)	10	10

3.4.1.3. DGT

DGTer ble testet i en løsning (2 L) med natriumnitrat (NaNO₃, 0,01 M) og Cd (10 ppb). Løsningen ble plassert i et glasskar med omrøring og DGTene ble plassert vertikalt langs kanten av begeret. DGTene stod i løsningen i ca. 20 timer (nøyaktig tid ble registrert) og temperaturen i løsningen ble målt ved start og slutt og det ble tatt prøver av løsningen ved start og slutt for analyse med ICP-MS. Prøvene ble filtrert og surgjort med HNO₃ (til ca. 0,1 M). DGTene ble eluert ved at Chelex-gelen ble tilsatt en kjent mengde HNO₃ (1M, ca. 1 mL) og inkubert i minimum 12 timer. Eluatet ble så veid over i nytt prøverør og fortynnet ti ganger med ultrarent vann før analyse med ICP-MS.

De fleste av DGTene som skulle brukes i felt i juni, ble montert på Vancouver Island University få dager før avreise til Alberta. På grunn av mangel på nye geler til DGTer ble det også benyttet noen DGTer som var laget av en tidligere masterstudent ved NTNU. For turen i

september ble alle DGTene laget på forhånd. Disse DGTene ble montert i Laminar Flow Cabinet fra ESCO for å minimere kontaminering ved tillaging. Etter montering ble DGTene lagt i små plastposer med zip-lås og tilsatt et par dråper NaNO_3 (0,01 M) for å hindre uttørking. DGTene ble oppbevart mest mulig i kjøleskap før bruk.

3.4.2. Feltarbeid

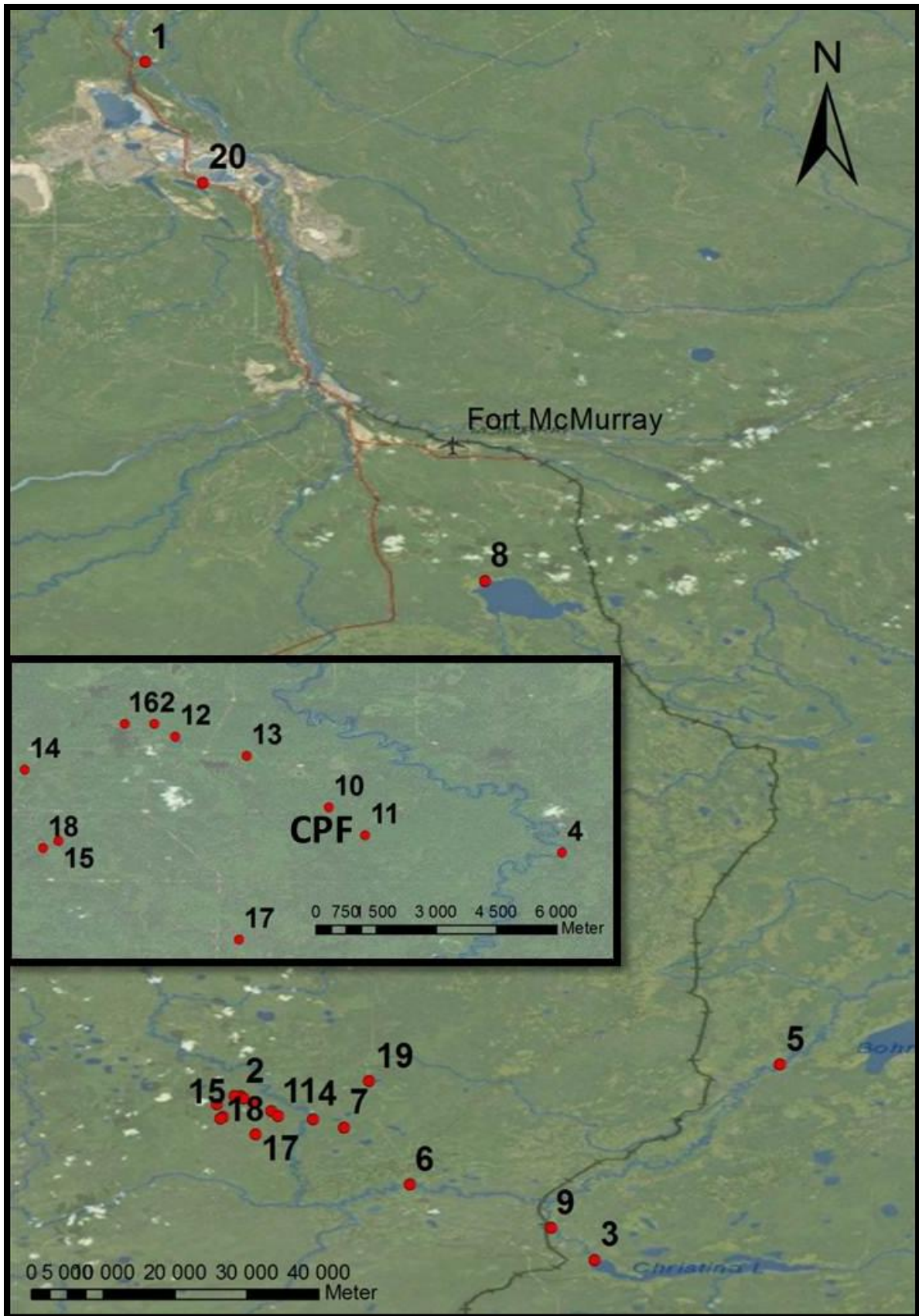
3.4.2.1. *Område for feltarbeid*

Det ble forsøkt å finne prøvepunkter for overflatevann nord, sør, øst og vest for CPFen, både forholdsvis nærme CPFen og lenger unna. På grunn av problemer med tilgjengelighet med bil i noen områder, stor bjørnefare i området og at det måtte være vann tilstede for prøvetaking, var det ikke mulig å få det helt til. Prøvepunktene er fordelt på store og små elver, bekker, innsjøer og mindre vannforekomster, og det ble tatt noen grunnvannsprøver inne på produksjonsområdet og prøver fra vannrenseanlegget for drikkevann ved Leismer Lodge. Ved prøvetaking i juni var det ikke satt i gang med drift av anlegget. Injeksjon av damp i bakken ble startet i løpet av prøvetakingsperioden i september 2010. Oljeproduksjon ble startet i slutten av januar 2011 [108].

De store elvene er Athabasca River, 1231 km lang med nedbørsfelt på 95 300 km² [124], Christina River, som renner ut i Clearwater River sør for Fort McMurray og videre ut i Athabasca River og Jackfish River, som renner fra Christina Lake og ut i Christina River. Rømmegrøt River er en mindre elv som renner vest for og gjennom Statoils oljesandfelt og trolig ut i Christina River. Elva ble døpt under oppholdet i juni. Christina Lake og Gregoire Lake (Willow Lake) er de eneste store sjøene det har blitt tatt prøver i. De resterende prøvene fra overflatevann er tatt fra små bekker, sjøer, myrområder og dammer/pytter.

Grunnvannsprøvene er tatt fra tre ulike grunnvannsbrønner med ulikt dyp. Råvannet er grunnvannet som skal benyttes til drikkevann, før det gjennomgår noen form for rensing, og det er pumpet opp fra ca. 180 m dyp.

Prøvepunktene er vist i Figur 3.1, og navn på prøvepunktene med koordinater er gitt i Tabell 3.2. Figur 3.2 viser et flyfoto av CPFen med tre av prøvepunktene avmerket.



Figur 3.1: Kart over prøvepunkt med innstikk av forstørrelse av området rundt CPF.

Tabell 3.2: Beskrivelse prøvepunkt med koordinater.

IDnr	Beskrivelse	Nord	Vest	Høyde
1	Athabasca River ved HW 63	57,13445	111,60693	229
2	bekk nær 16-09	55,83713	111,48792	667
3	Christina Lake ved utløp	55,63133	111,04425	549
4	Christina River under vei til CPF	55,80819	111,39670	631
5	Christina River ved 881	55,87642	110,81188	457
6	Christina River ved Waddel Road	55,72592	111,27554	572
7	drikkevann før rensing, 180 m dypt	55,79752	111,35791	811
8	Gregoire Lake Provincial Park	56,48328	111,18137	484
9	Jackfish River ved 881	55,67178	111,09897	552
10	liten dam nord for CPF	55,81839	111,44888	667
11	liten pytt sør for inngang CPF	55,81211	111,44073	666
12	liten sjø ved 16-09	55,83429	111,48331	663
13	myr nordvest	55,82985	111,46729	680
14	oppstrøms for start Rømmegrøt River	55,82685	111,51701	*653
15	pumpe 1F1/030407910W4M	55,81081	111,50946	661
16	pumpe 1F1/160907910W4M	55,83706	111,49454	677
17	Rømmegrøt River	55,78865	111,46902	637
18	Start Rømmegrøt River	55,80922	111,51288	*655
19	sumpbekk ved sjø, Waddel Nord	55,85571	111,32601	682
20	sumpvann i nærheten av Ruth Lake	56,98312	111,53482	330

* Punkt 14 ligger faktisk oppstrøms for punkt 18 selv om høydemålingen tilsier noe annet, det er usikkerhet i målingene.



Figur 3.2: Flyfoto av CPF med tre av prøvepunktene avmerket [109].

3.4.2.2. *Prøvetaking*

Vannprøver

Til metallanalyser ble det tatt filtrerte prøver, prøver som ble surgjort før filtrering og ufiltrerte prøver for dekomponering, for analyse av oppløst konsentrasjon og nivåer av metaller bundet til partikler. For å sikre at hver av prøvene var representative, ble en større prøveflaske (250 mL polyetylenflaske) benyttet. Prøvetakingsflasken ble skylt et par ganger med prøven før den ble fylt helt opp, og flasken ble ristet godt før uttak av hver enkelt prøve. Sprøyte og sprøytefilter ble skylt med prøve før litt filtrert prøve ble brukt til å skylle prøvetakingsrør. Innimellom ble det tatt to parallelle prøver for å vurdere variasjon ved prøvetaking. Vannprøver for DOC og TDN ble også filtrert og overført til glassrør som ble skylt et par ganger med filtrert prøve. Prøvene av elvevann ble tatt oppstrøms for broene der det lot seg gjøre, for å minimere eventuelle effekter av trafikk.

På turen i september ble det tatt prøver av råvannet (2 L) på glassflasker for videre forsøk med voltammetri på lab.

DGT

DGTene ble festet med nylontråd til tykke trepinner som ble funnet ved prøvetakingspunktene. Minimum tre DGTer ble plassert ut samtidig på hvert sted. Det ble målt temperatur og tatt manuelle prøver når DGTene ble satt ut og tatt opp. I enkelte perioder ble det også tatt prøver og målt temperatur underveis mens DGTene stod ute og samlet metaller. Ved innsamling ble DGTene spylt med destillert vann for å hindre videre opptak av metaller før demontering. Demonteringen ble, på grunn av mangel på et laboratorie eller annet egnet arbeidsrom, utført på en ren søppelpose på skrivepulten på mitt overnattingsrom på Leismer Lodge. DGTene ble eluert etter demontering ved å tilsette HNO₃ (1 M, 1mL) og la dem stå i minimum 12 timer. Deretter ble gelen fjernet. Etter retur til NTNU ble syra veid inn og fortynt ti ganger med ultrarent vann før analyse med ICP-MS.

Det ble også forsøkt å måle arsen i råvannet ved bruk av DGT. Dette ble gjort ved å føre en konstant strøm av råvannet ned i en plastbeholder der DGTene var montert. DGTene fikk stå i løsning i 4 timer og 20 minutter. Oppsettet for prøvetaking med DGT er vist i Figur 3.3.



Figur 3.3: Oppsett for prøvetaking med DGT i ellevann (venstre) og råvann (høyre).

Konservering

På turen i juni ble konservering med HNO_3 av prøver for metallanalyse utført i felt, og prøvene ble oppbevart i kjøleskap. På turen i september ble prøvene kun oppbevart i kjøleskap og ikke konservert før ved retur til NTNU. Dette på grunn av problemer med å ta med konsentrert syre på fly. Prøver for analyse av DOC og TDN ble ikke konservert på noen av turene, men oppbevart i kjøleskap.

3.4.2.3. Voltammetri

I juni ble det satt opp utstyr for automatisk måling av metaller i Christina River. Kalibrering av utstyret ble gjort ved standard tilsetning til filtrerte prøver fra Christina River før utstyret ble montert i felt. Utstyret ble kalibrert for Zn med standardløsning. For Fe ble verdier til kvantifisering satt på bakgrunn av tidligere erfaring og kunnskap om tidligere målte verdier i elva på grunn av mangel på standardløsning for Fe. Oppsettet for måling er vist i Figur 3.4 og voltammetriske parametere er gitt i Tabell 3.3.



Figur 3.4: Forberedelser og ferdig oppsett for on-line måling av Zn og Fe i Christina River.

Det ble forsøkt å gjøre målinger av arsen i råvannet for drikkevann ved Leismer Lodge med voltammetri. Dette ble gjort ved å ta ut en prøve av råvannet, surgjøre prøven med HCl og så analysere (metode 1). For grunnlinje ble destillert vann surgjort med HCl benyttet. Voltammetriske parametere er gitt i Tabell 3.3.

Tabell 3.3: Voltammetriske parameter i feltanalyser.

	Christina River	Råvann, juni	Råvann, september
Deponeringspotensial (mV)	-1350	-200	-200
Startpotensial (mV)	-1350	-200	-200
Stoppotensial (mV)	15	814	700
ScanRate (mV/s)	15	15	10
Diff. Puls	50	50	
Step (mV)			5
Puls (mV)			50
Puls (s)			0,07
Deponeringstid (s)	600	150	300
Ekvilibreringsstid (s)	10	10	10

3.4.3. Etterarbeid med prøver fra felt

Prøvene som ikke var filtrert i felt, ble filtrert på lab etter surgjøring med HNO_3 eller dekomponert med ultraCLAVE. Dekomponering ble gjort etter prosedyren i Vedlegg 2, før analyse med ICP-MS. Analyser med ICP-MS ble utført av Syverin Lierhagen ved Institutt for kjemi, NTNU.

Analyse av UV-absorbans ble gjort med ultrarent vann som blankprøve. Prøvecella ble skylt en gang med prøve før analyse. Prøvene ble analysert i vilkårlig rekkefølge og instrumentet resatt til null med ultrarent vann mellom hver analyse for å hindre effekt av drift i analysene. Noen av prøvene måtte fortynnes med ultrarent vann på grunn av høy absorbans.

Prøvene for DOC og TDN ble analysert av Øyvind Mikkelsen ved Institutt for kjemi, NTNU. Noen av prøvene måtte fortynnes med ultrarent vann på grunn av høye konsentrasjoner av organisk materiale.

Råvannsprøven (1L) ble filtrert med bruk av vannsug og en filtreringsoppsats i glass med Isopore Membrane Filter av polykarbonat med porestørrelse $0,4 \mu\text{m}$ fra Millipore. En del av filtrert prøve ble tilsatt HNO_3 for konservering.

3.5. Databehandling

For ICP-MS resultater er den verdien som er størst av 3 x standardavviket for tilhørende blank og IDL-25 % (Vedlegg 3), benyttet som deteksjonsgrenser. Fordi ulike blankprøver ble benyttet i juni og september, kan deteksjonsgrensen være forskjellig for de to datasettene. Blankprøver under deteksjonsgrensen er satt til 0 før prøvene korrigeres for blankverdier. Blankverdiene er gitt i Vedlegg 4. Resultater som etter korrigering er under gjeldende deteksjonsgrense, er satt til halve deteksjonsgrensen. Standardavviket i grafene representerer instrumentelt standardavvik basert på tre parallelle analyser av hver prøve. Der a og b prøver er analysert, representeres resultatet som snittet av de to. Som standardavvik benyttes den høyeste verdien av gjennomsnittlig instrumentelt standardavvik og standardavviket mellom de to prøvene. Hvis en av prøvene er under deteksjonsgrensen og den andre er over, benyttes prøven som er over med instrumentelt standardavvik så fremt standardavviket er under 40 %. Resultater der en av a og b prøvene er under deteksjonsgrensen og standardavviket for den som er over er for høyt, er ikke vist. Hvilke prøvepunkter som består av a og b prøve, er gitt i oversikten over prøvepunkt i Vedlegg 5. Horisontale linjer i grafene viser deteksjonsgrenser.

Hvis deteksjonsgrensen for dekomponert prøve er annerledes enn for resten av prøvene, vil linjen merkes. Hvis deteksjonsgrensene for juni og september er ulike, benyttes to linjer, og hvis ikke linjer for deteksjonsgrense er gitt, er deteksjonsgrensen lavere enn laveste konsentrasjon i plottet. For Se er Se 78 (høy oppløsning (Hr)) benyttet fremfor Se 82 (lav oppløsning (Lr)) til tross for lavere deteksjonsgrense for Se 82. Det er fordi Br 81 sammen med H 1 interferer med deteksjon av Se 82 og fører til for høye konsentrasjoner. For Cd har Cd 114 (Lr) blitt benyttet til plotting av grafer istedenfor Cd 111 (Lr) på grunn av lavere deteksjonsgrense. For resten av elementene er det kun analysert en isotop (Vedlegg 3).

Fordeling mellom oppløst, syreløselig og total konsentrasjon er beregnet som prosent av total konsentrasjon. Fordelingen er beregnet for hvert enkelt prøvetakingstidspunkt og deretter er gjennomsnittet og standardavviket mellom prøvetakingstidspunktene beregnet. Der total konsentrasjon var under deteksjonsgrensen, har prøvetidspunktet blitt sett bort fra.

Diffusjonskoeffisientene benyttet for beregning av konsentrasjon fra DGT er gitt i Vedlegg 6. For DGTer der konsentrasjonen i prøven som ble analysert med ICP-MS er under deteksjonsgrensen, er det ikke gjort videre beregninger for opprinnelig konsentrasjon. Hvis det kun gjelder en av de tre parallelle DGTene, er beregningene gjort for de siste to. Noen av DGTene ble ødelagt under eksponering, blant annet med hull i filteret. Disse DGTene er ikke tatt med i beregningene og en oversikt over ødelagte DGTer er gitt i Vedlegg 7. Der alle DGTene var under deteksjonsgrensen, vil de ikke vises i grafer. For DGTer der kun en er over deteksjonsgrense eller uten ødeleggelse, benyttes instrumentelt standardavvik i analysen av tre paralleller av eluat. Der to eller tre DGTer er brukbare representerer standardavviket forskjellene mellom DGTene. Det opplyses om hvor mange DGTer resultatene representerer.

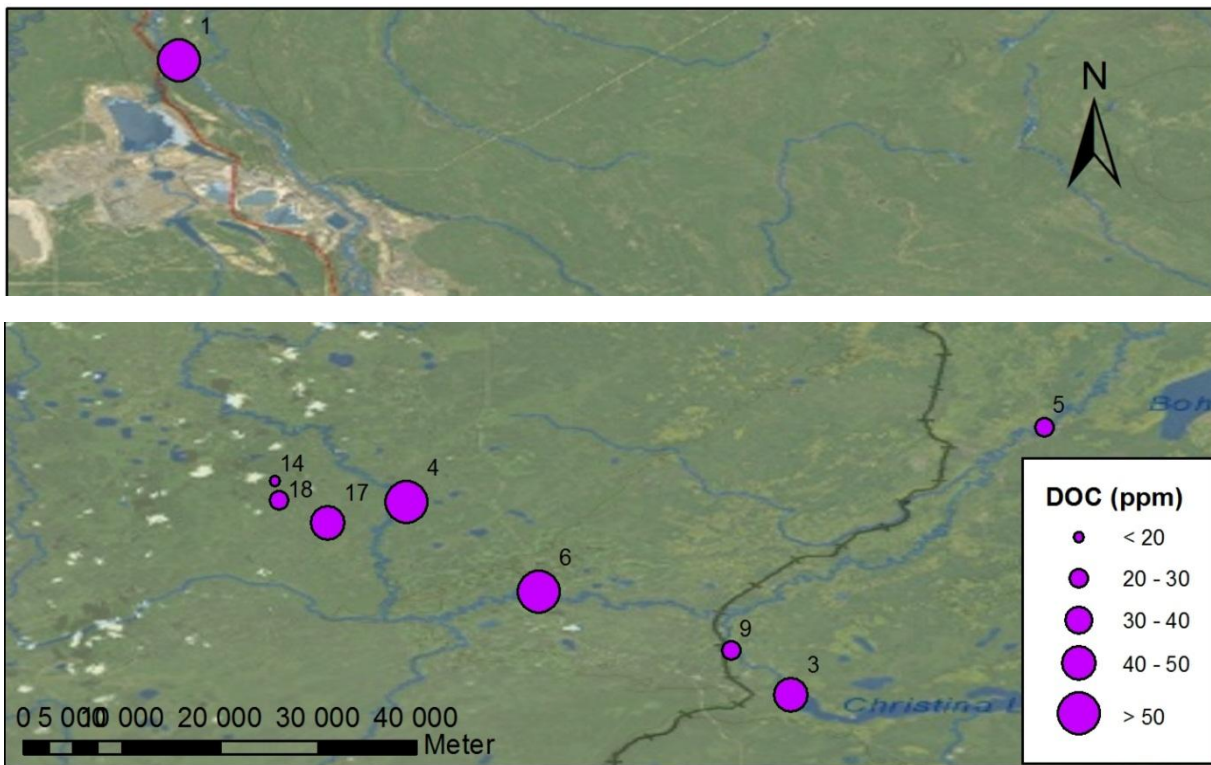
Hardhet er beregnet fra konsentrasjonen av Ca, Mg, Sr og Ba i prøvene og regnet om til tilsvarende mengde CaCO_3 .

Statistisk behandling av data er gjort med Microsoft Excel 2010. For sammenlikning av data fra juni og september ble tosidig u-paret t-test utført med signifikansnivå 0,05. Plotting av grafer er gjort i Kaleidagraph 4.1.0. Arc MAP 10 er benyttet til visualisering av prøvepunktene og konsentrasjoner i utvalgte prøver, og Microsoft PowerPoint 2010 er benyttet til bildebehandling.

Konsentrasjonsdataene benyttet til plotting av grafer er gitt i digitalt vedlagte regneark (Vedlegg 21).

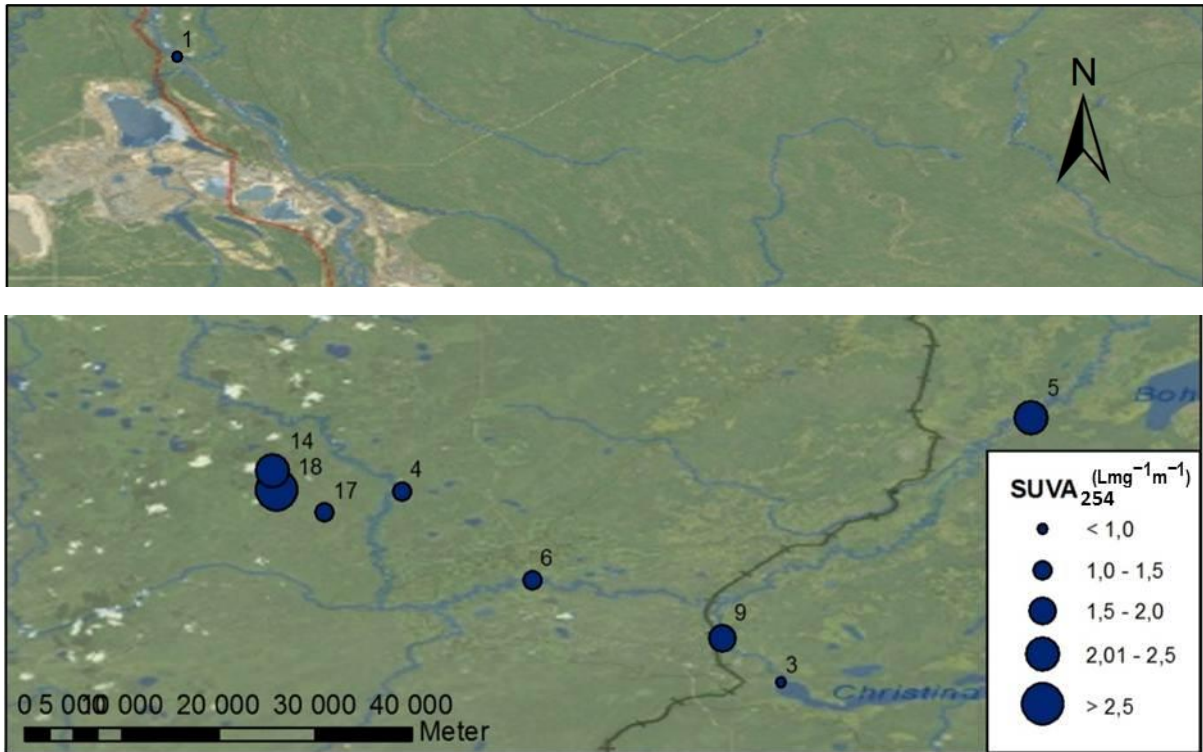
4. Resultater og diskusjon

Konsentrasjonen av oppløst organisk karbon (DOC), $SUVA_{254}$, totalt oppløst nitrogen (TDN), vannets hardhet og konsentrasjon av utvalgte metaller i filtrert prøve ved ulike prøvepunkter i Rømmegrøt River, Christina River, Jackfish River, Christina Lake og Athabasca River er vist i Figur 4.1 til Figur 4.9. Verdiene for Rømmegrøt River (punkt 17) og Christina River (punkt 4) er gjennomsnittet av to og fem prøver fra juni for DOC, $SUVA_{254}$ og TDN og av henholdsvis tre og fem prøver fra juni for metaller. De andre to punktene i Christina River (punkt 5 og 6), Jackfish River (punkt 9), Christina Lake (punkt 3) og Athabasca River (punkt 1) er fra en prøve i juni, og de to punktene oppstrøms i Rømmegrøt River (punkt 14 og 18) er fra en prøve i september, siden disse punktene ikke ble prøvetatt i juni.

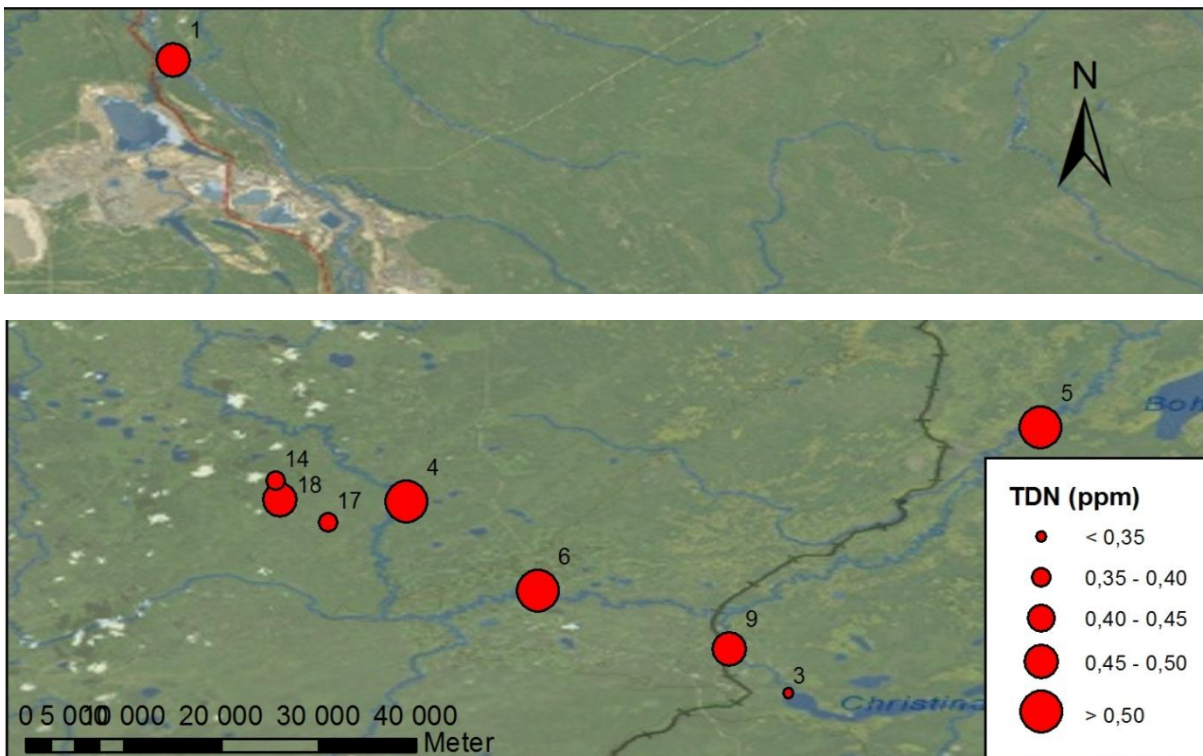


Figur 4.1: Oppløst organisk karbon i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.

4. Resultater og diskusjon

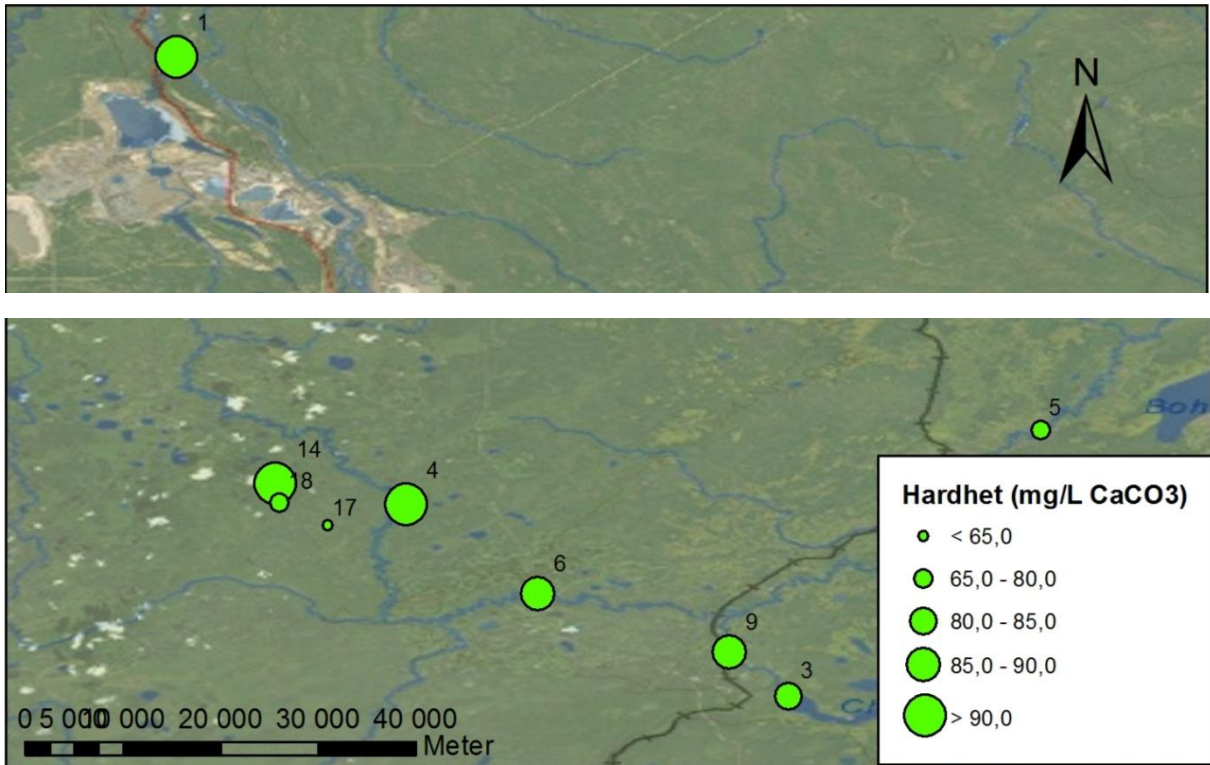


Figur 4.2: SUVA₂₅₄ i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.

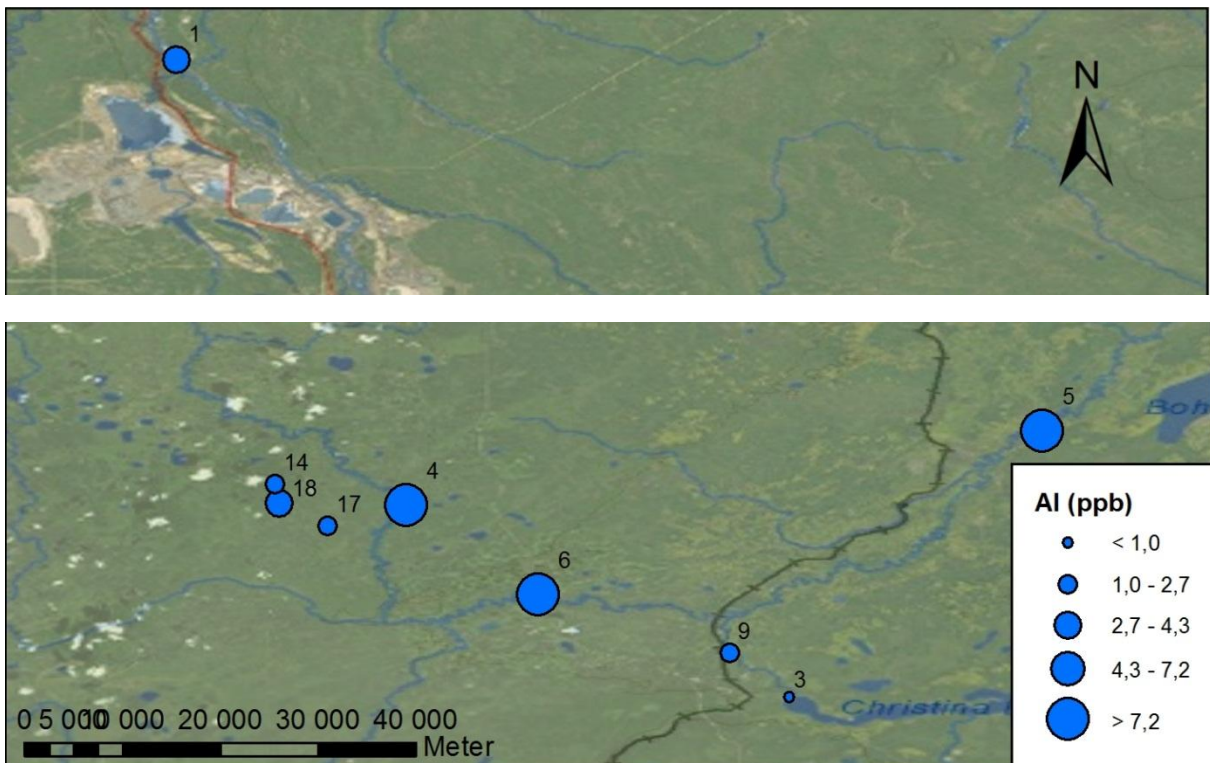


Figur 4.3: Totalt oppløst nitrogen i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.

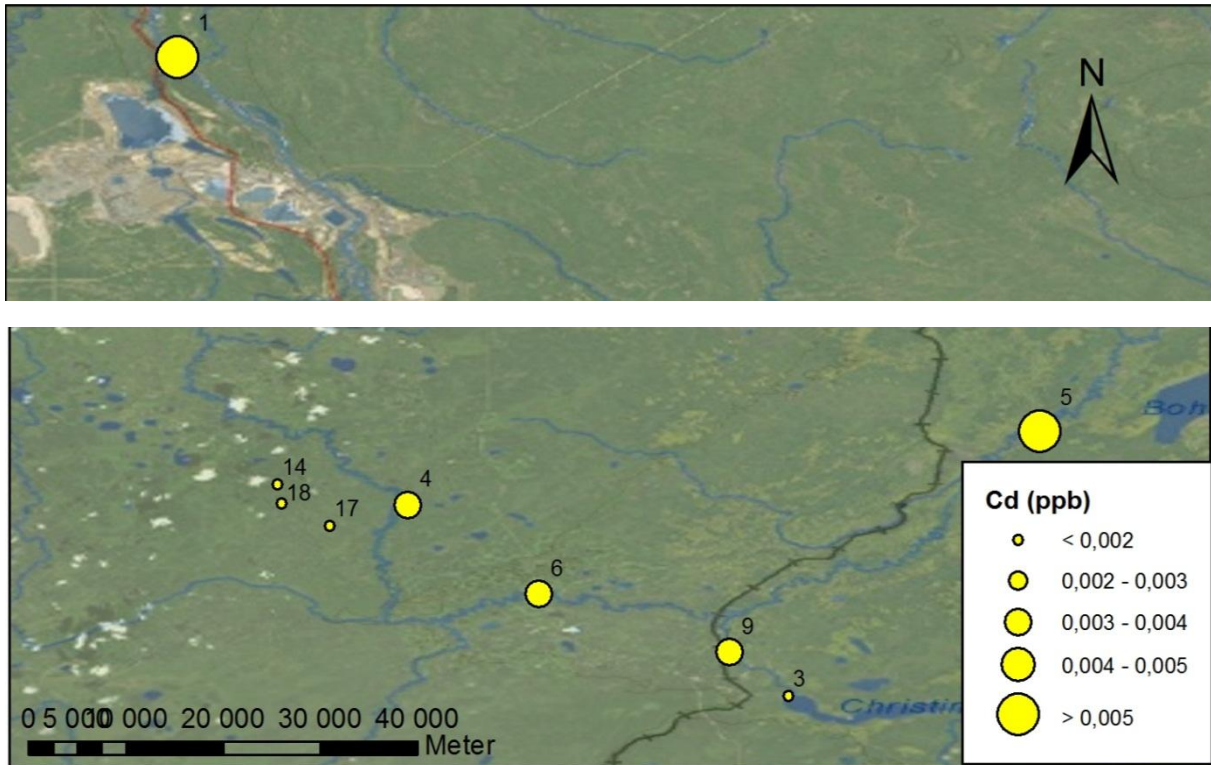
4. Resultater og diskusjon



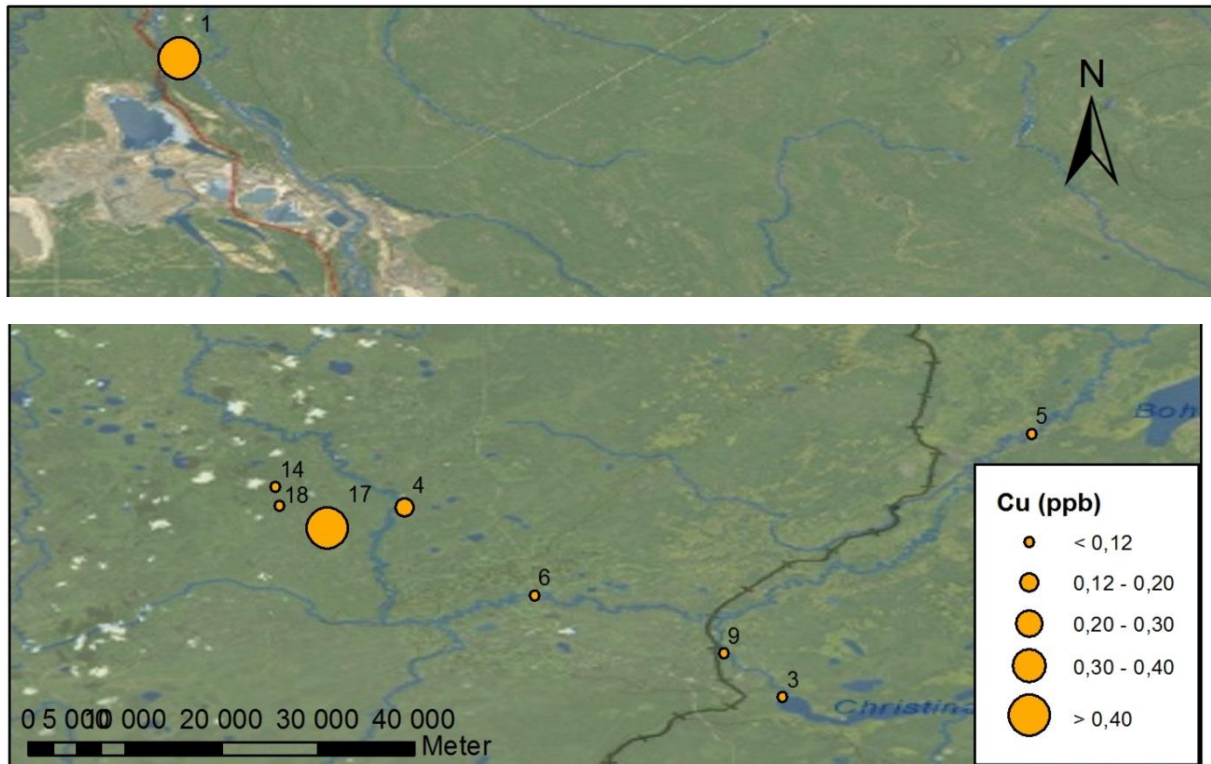
Figur 4.4: Hardhet uttrykt som CaCO₃ i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.



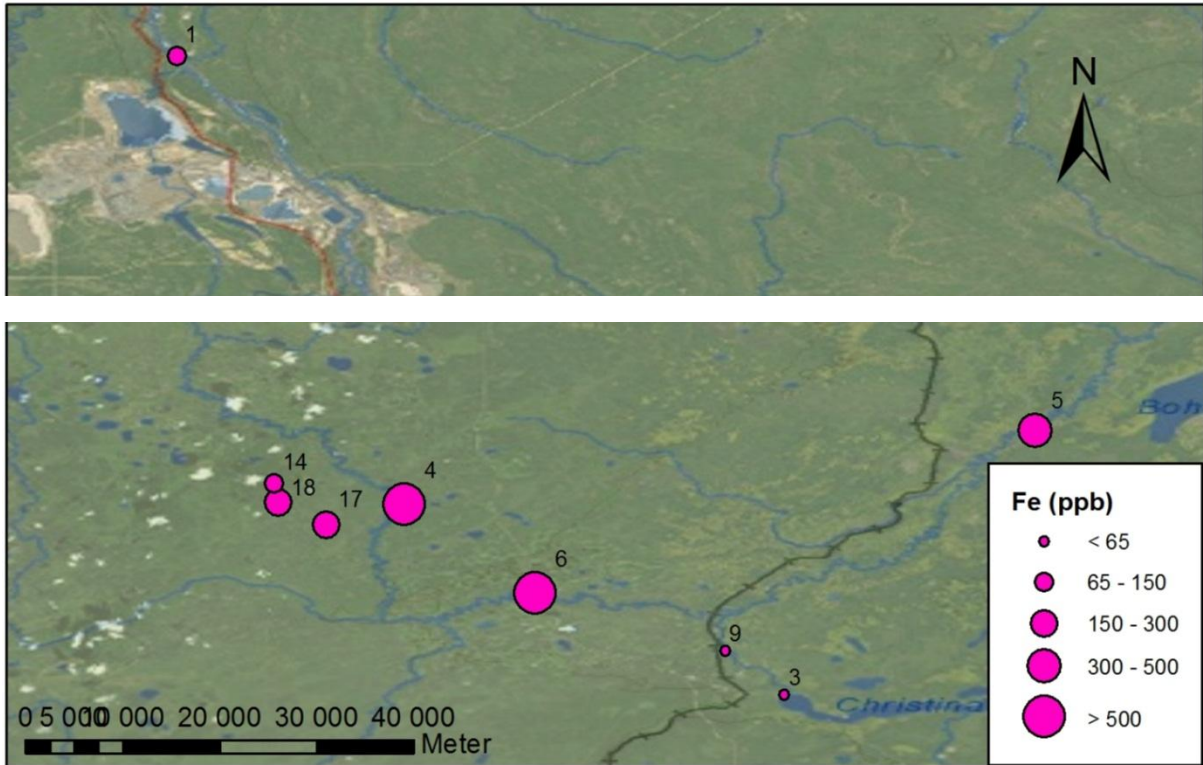
Figur 4.5: Konsentrasjon av Al i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.



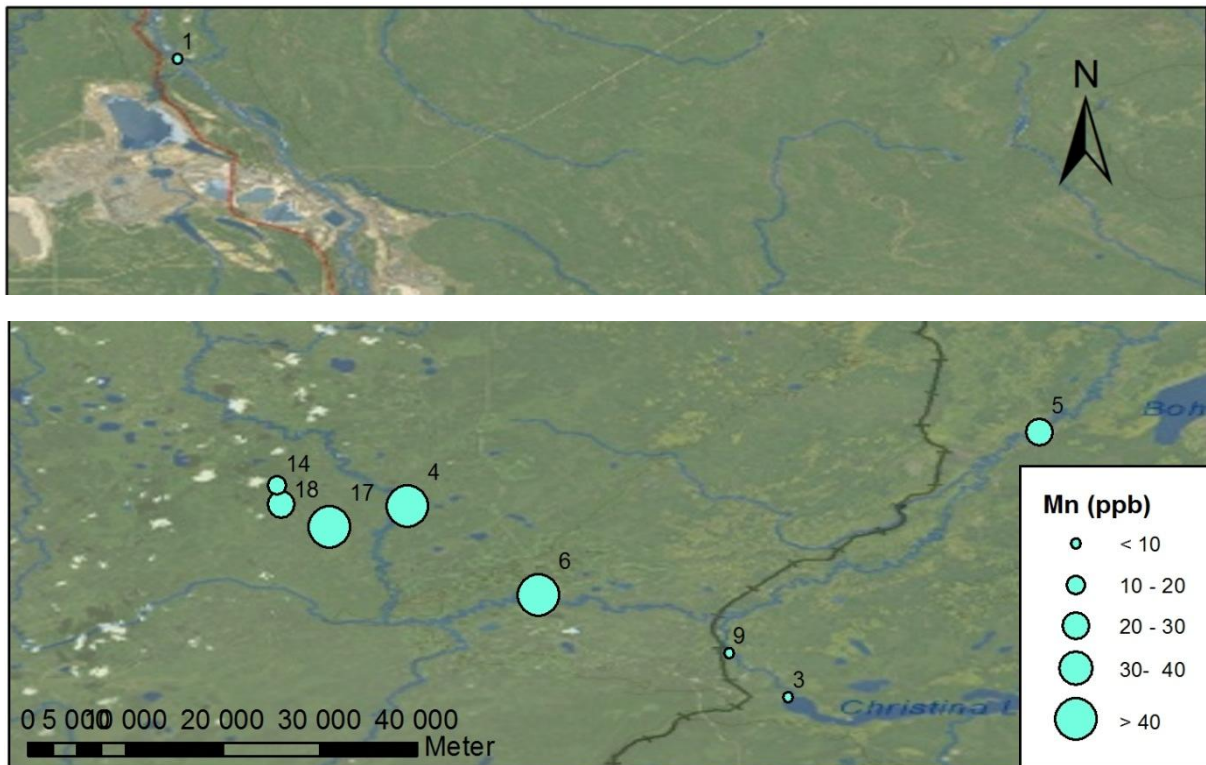
Figur 4.6: Konsentrasjon av Cd i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.



Figur 4.7: Konsentrasjon av Cu i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.



Figur 4.8: Konsentrasjon av Fe i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.



Figur 4.9: Konsentrasjon av Mn i utvalgte prøvepunkt. CPF ligger midt mellom punkt 4 og punkt 18, som vist i Figur 3.1.

4. Resultater og diskusjon

For metallene (Figur 4.5 til Figur 4.9) varierer det hvor det er høyest konsentrasjon. Dette tyder på at det ikke er de samme kildene til alle metaller over, og at ulike prosesser styrer tilførsel og fjerning av metaller til og fra vannet. Jern og mangan ser ut til å variere på en liknende måte. Det kan tyde på liknende kilder og at de styres av de samme prosessene. En undersøkelse fra Hinze-demningen i Australia viste korrelasjon (R^2 0,61) mellom løst konsentrasjon av Fe og Mn sommeren 1985 [125]. Positiv korrelasjon ble også observert i avrenning fra nedlagte kullgruver i Pennsylvania [126].

En oversikt over minimum, maksimum, median og gjennomsnittlig konsentrasjon av elementene i filtrerte prøver er gitt i Tabell 4.1. For omtrent halvparten av elementene er minimumskonsentrasjonen lavere enn deteksjonsgrensen. Medianen er for alle elementer lavere enn gjennomsnittet, noe som viser at det er mange prøver som er lave og at enkelte høye konsentrasjoner trekker gjennomsnittet opp. For sølv er alle filtrerte prøver under deteksjonsgrensen.

Tabell 4.1: Minimum, maksimum, median og gjennomsnitt av elementer i alle filtrerte vannprøver, med unntak av rensset drikkevann.

	Minimum	Maksimum	Median	Gjennomsnitt
Se (ppb)	< 0,150	0,370	< 0,150	< 0,150
Zn (ppb)	< 0,150	72,9	0,483	4,67
Cd (ppb)	< 0,0020	0,0173	< 0,0020	0,0033
Mo (ppb)	< 0,0370	20,4	0,264	3,70
Hg (ppb)	< 0,0010	0,0185	0,0029	0,0040
Tl (ppb)	< 0,0003	0,0068	0,0021	0,0023
Pb (ppb)	< 0,0020	0,227	0,0045	0,0245
U (ppb)	0,0053	2,68	0,0349	0,119
Li (ppb)	1,68	190	5,58	25,3
Be (ppb)	< 0,0050	0,142	0,0068	0,0143
B (ppb)	4,09	7320	16,7	549
Al (ppb)	< 0,200	191	4,13	20,1
Ti (ppb)	< 0,0200	120	0,180	6,46
V (ppb)	0,0595	16,9	0,200	1,09
Cr (ppb)	0,0087	1,07	0,0472	0,126
Mn (ppb)	1,57	532	47,8	65,1
Fe (ppb)	2,90	3960	538	1060
Co (ppb)	0,0247	0,726	0,0550	0,209
Ni (ppb)	0,139	2,88	0,577	0,756
Cu (ppb)	0,0155	2,45	0,0600	0,223
Sr (ppb)	11,9	547	78,0	158
Ag (ppb)	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200

4. Resultater og diskusjon

Sb (ppb)	< 0,0080	0,260	0,0172	0,0320
Ba (ppb)	9,52	112	26,7	35,2
As (ppb)	0,0715	45,8	0,641	7,66
Hardhet (mg CaCO₃/L)	6,19	287	81,1	104

På grunn av manglende fremkommelighet var det ikke mulig å skaffe et prøvepunkt i Christina River oppstrøms for hele oljesandfeltet. Det vil kunne gjøre det litt mer problematisk å skille mellom endringer i konsentrasjoner som følge av endringer lenger opp i elva og endringer på grunn av Statoils drift. Det anbefales derfor å jobbe for å sikre at et slikt prøvepunkt inkluderes ved første anledning.

Eventuelle effekter av hugging av skog og oppretting av veier kan være vanskelig eller umulig å oppdage, siden bakgrunnsdata ble samlet inn etter at dette var gjort. Innsamling av bakgrunnsdata før noen form for påvirkning er vanskelig på grunn av problemer med tilgjengelighet. Det krever vanligvis også noe aktivitet før det bestemmes om det skal etableres anlegg i et område og dermed før behovet for kartlegging er kjent. De lave konsentrasjonene av de aller fleste elementer (avsnitt 4.3) tyder på at det ikke har skjedd en betydelig økning som følge av veibygging og hugging av skog i området. Målinger fra et prøvepunkt oppstrøms i Christina River i et uberørt område vil kunne være med å gi svar på effekten av hugging av skog og lagning av veier.

Det er noe usikkerhet i GPS-koordinatene, spesielt når det gjelder høyden. For horisontale koordinater skal usikkerheten være mindre enn 5 meter, noe som holder godt i dette arbeidet der prøvepunktene ligger forholdsvis spredt. Det vil heller ikke være behov for å ta nye prøver på nøyaktig samme sted siden det hovedsakelig er rennende vann som prøvetas.

Grenseverdiene det er blitt sammenliknet med gjelder stort sett total konsentrasjon og i noen tilfeller oppløst konsentrasjon. Disse grenseverdiene kan ha veldig begrenset nytte siden total konsentrasjon sier lite om effekt på organismer. I tillegg kan grenseverdier ofte være vanskelig å bestemme på grunn av store forskjeller mellom ulike arter [19]. For en del av prøvepunktene er det kun tatt filtrerte prøver. For disse punktene er det vanskelig å sammenlikne med grenseverdiene som gjelder for total konsentrasjon. Det kan være hjelp i å se på andre prøvepunkter om forskjellen på oppløst og total konsentrasjon er stor, men det er ingen garanti for at det samme gjelder på alle prøvepunkter. Strømningshastighet og turbiditet har effekt på elvas evne til å frakte partikler, og er avgjørende for sedimenteringshastighet og resuspensjon av partikler [127]. Partikkelinnholdet kan derfor variere mye både med tid og

sted. Bruken av 50 mg/L CaCO₃ som hardhet for alle prøvene fører til noe usikkerhet med tanke på fastsetting av grenseverdiene for beskyttelse av akvatisk liv. For å kunne se på tilstanden i vann med lavere hardhet har det blitt sett på grenseverdier ved hardhet 5, 10 og 40 mg/L CaCO₃. Disse verdiene er ikke oppgitt i teorien, men kan finnes i referansene som er benyttet til å utarbeide Tabell 2.2. For prøvepunkt med høyere hardhet enn 50 mg/L CaCO₃ har det blitt sett på grenseverdiene for korrekt hardhet hvis prøvene har vært over grenseverdien ved lavere hardhet. På denne måten er faren for å gi feil informasjon om vannets tilstand redusert.

Prøvene fra Christina River var vanskelige å filtrere fordi filteret raskt ble tettet av partikulært materiale og derfor måtte byttes. 2-4 filter per prøve var nødvendig for å få nok prøve til vask av beholdere og prøve til DOC og TDN og to paralleller til ICP-MS (totalt i overkant av 100 mL). Dette viser at elva transporterer mye partikulært materiale og kan ha ført til lavere verdier for oppløst konsentrasjon fordi porestørrelsen i praksis ble mindre og mindre inntil filteret var helt tett. Det vil kunne ha en effekt på målt oppløst konsentrasjon av alle elementene, men er ikke kritisk siden grenseverdiene hovedsakelig baserer seg på total konsentrasjon.

Etter presentasjon av kvalitetssikringen er resultatene delt inn etter de ulike kjemiske parametrene som er analysert for. Christina River, Rømmegrøt River og vann fra drikkevannsanlegget er behandlet hver for seg siden det her er flere prøvetakinger over tid og det kan være spennende å se på trender. De resterende prøvepunktene er behandlet sammen siden disse kun har ett eller to prøvetakingstidspunkt. Av de 64 elementene analysert for, med ICP-MS, har jeg valgt å fokusere på de 25 samme som i tidligere undersøkelser i nærliggende områder [91, 128, 129] og nært gruvedriftsområdet nord for Fort McMurray [130]. Inkludert i disse er metallene som er egnet for oppkonsentrering med DGT og grunnstoffene som det er fokusert på i undersøkelser av forurensing fra gruvedrift av oljesand gjennomført av Schindler og medarbeidere [2].

4.1. Kvalitetssikring

4.1.1. Blankprøver

Konsentrasjonene i blankprøvene er gitt i Vedlegg 4. Bruken av ulike syrer og forskjellig renhetsgrad av vann i felt og på lab gjør usikkerheten i forbindelse med korreksjon for

blankprøver høyere. For blankprøver fra felt som består av syre og destillert vann, er det vanskelig å vite om eventuelle konsentrasjoner av metaller kommer fra syra, vannet, eller kontaminering utenfra underveis. Det ideelle hadde vært kun å benytte ultrarent vann og ultraren syre fra laboratoriet ved NTNU, men mange flyreiser gjorde det vanskelig å ta med sterke syrer og store mengder ultrarent vann. Syre måtte derfor fraktes med bil fra VIU og destillert vann ble skaffet fra Walmart.

For DGTene ble det også benyttet ulike blankprøver. I juni bestod blankprøven av syra som ble benyttet til eluering, fortynnet med det samme vannet som alle DGT-prøvene. Som blankprøver i september, ble det benyttet tre DGTer som ble behandlet som de andre DGTene med unntak av eksponering i vann. Blankprøven fra juni vil ikke ta hensyn til et eventuelt innhold av metaller i gelen eller kontaminering ved montering, oppbevaring eller demontering. Metoden for blankprøver fra september er derfor mer egnet og bør benyttes i fremtidige oppfølging. Blankverdiene på DGTene var generelt høye. For Zn, Cd, Pb, Al, Cr, Co (kun i september), Ni (kun i september) og Cu lå medianen for blankprøvens prosentvise andel av prøvens konsentrasjon mellom 20 og 55 %. For Mn og Fe, som finnes i høyere konsentrasjoner i vannet det er gjort målinger på enn de andre, for Co (juni) og Ni (juni), samt Ag og As som hadde blankprøver under deteksjonsgrensen, var medianen av blankprøven under 5 %. Warnken og medarbeidere [131] observerte forhøyede konsentrasjoner av Cu, Ni og Zn i DGT-blankprøver av resingelen på grunn av kontaminering i NaNO₃-løsningen benyttet til oppbevaring av resingelen til tross for høykvalitetsreagenser. Denne typen kontaminering øker deteksjonsgrensene betraktelig.

4.1.2. Parallele prøver

For de 25 elementene det er blitt fokusert på, og uten de prøvene der den ene eller begge er under deteksjonsgrensen, er relative standardavvik mellom konsentrasjon i a og b prøven vist i Tabell 4.2.

Tabell 4.2: Relativt standardavvik (%) mellom a og b prøver.

Minimum	0,0037
Maksimum	123
Median	4,13
Gjennomsnitt	9,23

Den lave medianen og det lave gjennomsnittet viser et godt samsvar mellom resultatene i a og b prøvene. Tilfeller med standardavvik over 50 % skyldes i all hovedsak lave konsentrasjoner, høyt standardavvik mellom parallellene på samme prøve eller en kombinasjon av disse.

Korrelasjonsplott mellom a og b prøven gir R^2 over 0,9 for alle de undersøkte elementene i filtrert prøve med unntak av Cd, Hg og Sb. Cd har R^2 0,45 og får R^2 0,81 når punkter med en prøve over og en prøve under deteksjonsgrensen fjernes. For Hg er R^2 0,47, og når punkter med en over og en under deteksjonsgrensen og et punkt fra Christina River fjernes (der a prøven skiller seg mye fra b prøven og alle de andre prøvene fra Christina River) fås R^2 0,81. Sb har R^2 på 0,86, og ved fjerning av ett punkt som skiller seg ut fås R^2 0,99. Den gode korrelasjonen gir ingen grunn til å forkaste dataene. Der forskjellen på a og b prøven er stor gjenspeiles dette i standardavviket for målingen.

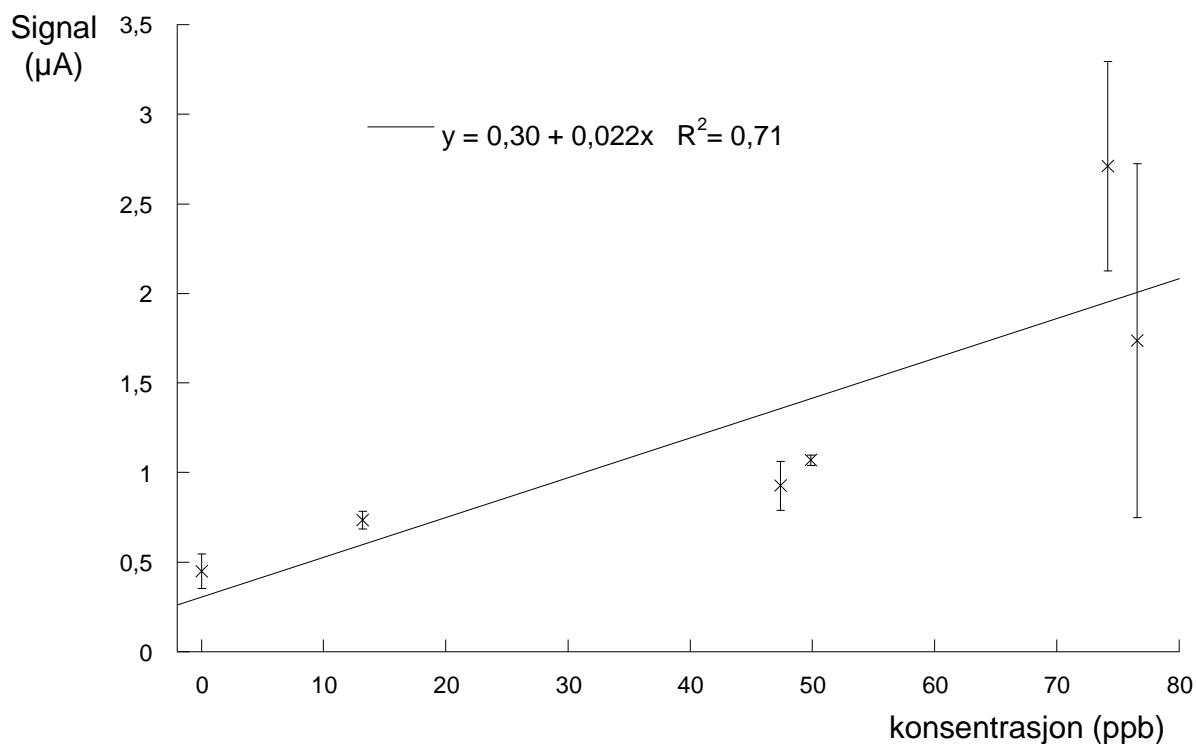
4.2. Voltammetrisk metode for arsen

Metode 1

Det er ikke gitt noen resultater fra metode 1 for voltammetrisk bestemmelse av arsen, fordi metoden ga svært stor variasjon i signalet. Det var kun metode 1 som ble forsøkt benyttet i felt, da metode 2 enda ikke var prøvd ut før avreise. Metode 1 ga ingen brukbare resultater for råvannet på Leismer.

Metode 2

Kalibreringskurve basert på målinger på standardløsninger med metode 2, utført over to dager på lab er gitt i Figur 4.10. Punktene i kalibreringskurven representerer gjennomsnittet for hver konsentrasjon, basert på to til ti individuelle målinger, med standardavviket markert.



Figur 4.10: Kalibreringskurve for voltammetrisk måling av arsen.

Bruk av denne kalibreringskurven gir en beregnet konsentrasjon med 95 % konfidensintervall av elektrolabilt arsen i råvannet målt på lab på $18,9 \pm 11,5$ ppb og $21,5 \pm 7,3$ ppb for prøve varmet opp med reduksjonsmiddel og syre, og $24,3 \pm 7,9$ ppb og $45,9 \pm 0,01$ for prøve kun tilsatt syre. Konfidensintervallene tar kun hensyn til variasjon i måling av prøvene, ikke usikkerheten i kalibreringskurven. Usikkerheten vil derfor være noe større enn resultatene tilsier. Resultatene for prøver varmet opp med syre er basert på fire og 7 paralleller. Resultatene for prøver som ikke er varmet opp er basert på to målinger i samme prøve. Til sammenlikning ble oppløst konsentrasjon på 45,5 ppb med standardavvik 1,5 ppb målt med ICP-MS.

R^2 -verdien på 0,71 for kalibreringskurven er brukbar, men de store standardavvikene for målingene på hver konsentrasjon viser hvor store variasjoner det er på signalet selv for enkle standardløsninger. Relative standardavvik varierer fra 2 til 56 %, og er spesielt store for de høyeste konsentrasjonene.

Mange artikler omtaler voltammetriske metoder for deteksjon av arsen som gir reproducerbare resultater med lave deteksjonsgrenser [53, 59, 60, 62, 63, 132, 133]. Erfaring ved forsøk på å utføre tilsvarende fremgangsmåter er at det ikke er så rett fram som artiklene ofte sier. Det er store variasjoner i hvor store signaler de ulike konsentrasjonene gir fra dag til dag, og det som

tilsynelatende fungerte på lab i juni fungerte ikke lenger i august. Den kanskje viktigste erfaringen fra voltammetriske analyser for arsen, er at det er et meget ustabil system.

Forarbeidet for metode 2 er svært tidkrevende, men ser ut til å hjelpe på stabiliteten av målingene i standardløsninger. Årsaken til dette er at arsen er ustabil og lett bytter oksidasjonstilstand. Kokingen er en forholdsvis tøff behandling av prøven som tvinger all arsen over til As(III). Dekking av prøvene med nitrogen etter koking, og gjerne også under selve analysen, kan være med på å redusere faren for oksidasjon. Økt antall analyser for tillaging av kalibreringskurve vil kunne gi en høyere R^2 verdi, og på den måten en bedre kalibreringskurve. CITAC og EURACHEM anbefaler å benytte minimum fem ulike konsentrasjoner og å analysere 10 paralleller per konsentrasjon ved tillaging av kalibreringskurver [119]. For å redusere usikkerheten i prøveresultatene må det også analyseres flere paralleller for hver prøve, noe som er svært tidkrevende.

Det er ingen synlig effekt av å koke råvannet med reduksjonsmiddel. Løsningene analysert direkte har faktisk høyere resultater enn de kokte prøvene. Den siste prøven uten koking ble veldig lik total konsentrasjon målt med ICP-MS. Til tross for at standardavviket for målingen er svært lavt, trenger ikke dette være korrekt verdi. Det er lite sannsynlig at all arsen i prøven er elektrolabilt, spesielt etter, lagring siden As(V) er den mest stabile formen ved oksiderende forhold.

En stor ulempe med metode 2 er at muligheten for spesiering forsvinner når all arsen i prøven reduseres til As(III). I tillegg er metoden uegnet for on-line bruk på grunn av forbehandlingen og bruk av mye kjemikalier. Spesiering og mulighet for on-line overvåking var to av hovedgrunnene til bruk av voltammetri for analyse av arsen og selv med bedre presisjon og nøyaktighet vil denne metoden ikke være egnet.

Problemet med en topp rundt 300 mV for grunnlinjene kan skyldes en urenhet i gullet som elektroden er laget av selv om den skulle være 99,999 % rent gull. En god ide kan være å teste metoden med gullelektroden fra Metrohm som benyttes i deres metode for voltammetrisk bestemmelse av arsen.

Dårlig kontakt kan ikke utelukkes som årsak til varierende signal, men er lite sannsynlig siden ulike elektroder og instrumenter har vært benyttet uten at det har sett ut til å ha noen effekt.

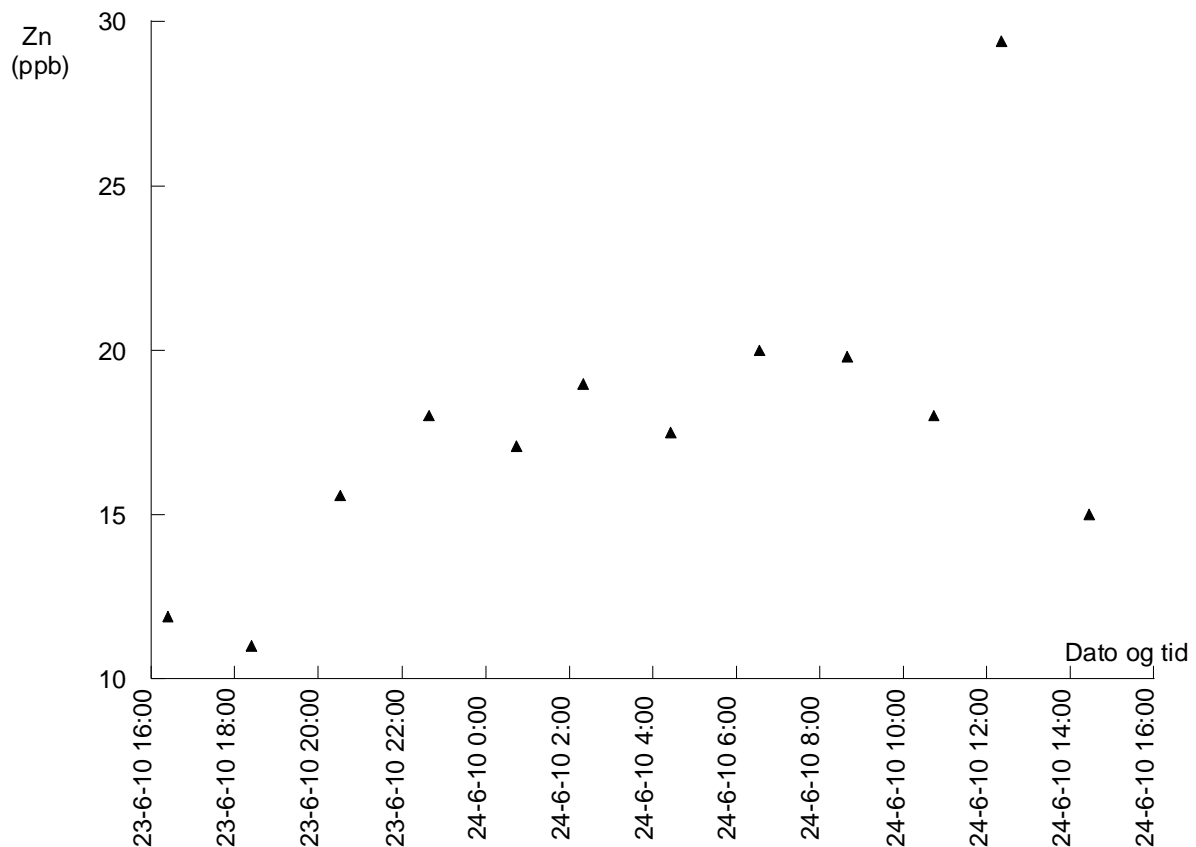
4.3. Metaller

4.3.1. Christina River

De aller fleste målinger i Christina River ble gjort i prøvepunkt 4, der veien fra Leismer Lodge til CPFen krysser Christina River. Resultatene i dette avsnittet er fra det punktet så lenge ikke annet er oppgitt.

4.3.1.1. Voltammetri

Konsentrasjonen av elektrolabilt sink i Christina River målt med voltammetri er vist i Figur 4.11.



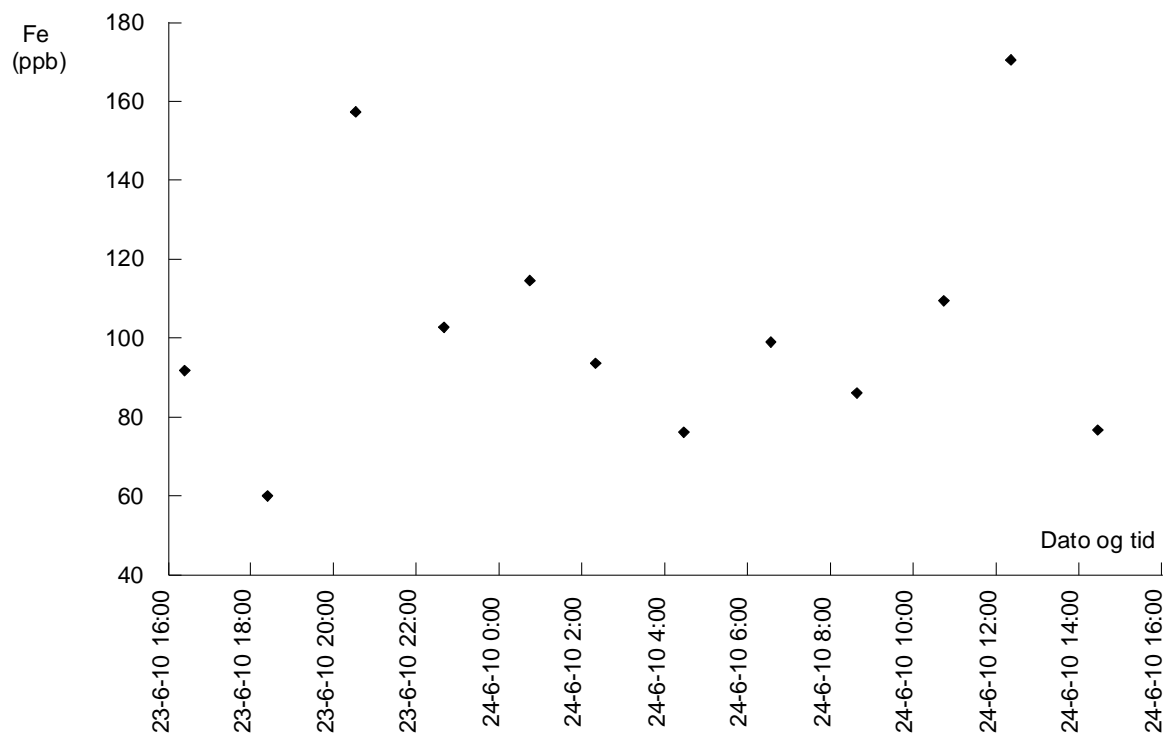
Figur 4.11: Konsentrasjon av Zn i Christina River målt med voltammetri.

Det ser ut til at konsentrasjonen stiger i løpet av natten mot en maksimal konsentrasjon tidlig om morgenen rundt kl. 07. Uten målinger fra flere etterfølgende døgn er det vanskelig å si om det er tilfeldig, eller om det indikerer en døgnvariasjon for sink i Christina River. Trenden i pH beskrevet nærmere i avsnitt 4.4, med et minimum i pH rundt kl. 06 og et maksimum rundt kl. 18, kan være med å påvirke konsentrasjonen av elektrolabilt sink siden løselighet av

metaller i stor grad er styrt av pH. Konsentrasjonene av sink målt med voltammetri (11,0 ppb – 29,4 ppb) er alle mye høyere enn verdiene for oppløst sink ($< 0,15$ ppb – 1,34 ppb) og også total konsentrasjon av sink (1,98 ppb – 3,96 ppb) målt med ICP-MS. Dette passer veldig dårlig med teorien.

Blankprøven for støtteelektrolytten fortynnet med destillert vann til omtrent samme konsentrasjon som ved tilsetning i analyse, har en konsentrasjon av sink på 1,17 ppb (se Vedlegg 4). Sink i denne blankprøven kan enten skyldes selve støtteelektrolytten, eller det destillerte vannet som ble benyttet til å fortynne til samme konsentrasjon som benyttes i analyse. Hvis vannet er kilden til sink, skal ikke konsentrasjonen påvirke analyseresultatet. Hvis støtteelektrolytten selv er kilden til sink, er den ikke brukbar for analyser av vann med så lave konsentrasjoner som i Christina River. Konsentrasjonen i støtteelektrolytten alene forklarer ikke den enorme forskjellen på konsentrasjon målt med ICP-MS og voltammetri. På grunn av problemer med lekkasje fra slangen for tilførsel av støtteelektrolytt, ble pumpehastigheten satt opp for å sikre at nok støtteelektrolytt ble tilsatt prøven. Det kan ha ført til at konsentrasjonen var vesentlig høyere enn beregnet og at tilførselen av Zn derfor var stor, men det er allikevel langt til konsentrasjonene målt her. Økt ionestyrke vil i seg selv kunne påvirke resultatet noe og dermed være med på å forsterke effekten ytterligere. Siden konsentrasjonen stiger for så å synke igjen, er det lite trolig at oppkonsentrering og adsorpsjon av Zn på elektrodeoverflaten er årsaken til den høye verdien. Konsentrasjonen ville i så fall økt for etter hvert å stabilisere seg.

Konsentrasjonen av elektrolabilt jern målt i Christina River med voltammetri er vist i Figur 4.12.



Figur 4.12: Konsentrasjonen av Fe i Christina River målt med voltammetri.

Det er vanskelig å se noen tydelig døgnvariasjon i konsentrasjon av elektrolabilt jern fordi det kun er målinger over ett døgn. Konsentrasjonen av jern målt med voltammetri (59,9 ppb – 170,5 ppb) er lav sammenliknet med konsentrasjonen i filtrerte vannprøver (931 ppb – 1613 ppb). Siden det ikke er benyttet standardløsning for kalibrering av voltammetrisk analyse av jern, er det vanskelig å anslå nøyaktigheten i målingene. Men det er sannsynlig at elektrolabil konsentrasjon er lavere enn konsentrasjonen i filtrerte prøver fordi kolloider av jern(III)oksid vil kunne trenge gjennom filteret og måles i filtrerte prøver [18], uten å være elektrolabil og måles med voltammetri.

På grunn av problemer underveis ble det ikke mulig å måle konsentrasjonene i ellevannet over en like lang periode som planlagt. Det gjør at det ville vært vanskelig å følge trender selv om støtteelektrolytten hadde vært fri for Zn. Tetting av prøvetakingsslangen førte først til en rekke analyser uten prøveløsning. Etter rengjøring ble instrumentet igjen satt til å gjøre automatiske målinger. Ved neste sjekk viste det seg at drainpumpa gikk kontinuerlig sånn at cella igjen var tom. Pumpa ble derfor koblet fra og isteden ble innsugspumpa programmert til å suge inn i 15 minutter for å sikre fullstendig utskifting av prøveløsningen. Ved neste sjekk av utstyret, omtrent et døgn senere, hadde utstyret veltet på grunn av vind. Heldigvis hadde det stått lenge nok til å gi en del måleresultater.

For å gjøre det mulig med kontinuerlig voltammetrisk overvåking av Zn, Fe og eventuelt andre metaller i Christina River, er det en del utfordringer som må løses. Først og fremst må man finne en støtteelektrolytt med mye lavere konsentrasjon av Zn. I tillegg må det settes opp et bedre og mer stabilt opplegg for instrumentet, skjermet for vind og vær. Det må være lett å bytte ut/fylle på med støtteelektrolytt og å bytte ut batteriet. Mye suspendert materiale i elva gjorde at det fort ble møkkete i cella. Ved kontinuerlig overvåking over tid vil det være nødvendig med hyppig rengjøring for å holde systemet stabilt og sikre korrekte resultater. Problemet kunne vært redusert ved å ha filter i enden av slangen, men det er en fare for at filteret går tett, noe som kan føre til redusert porestørrelse i filteret over tid. Dette vil kunne forårsake drift i analysebetingelsene og usikkerhet i resultatene.

4.3.1.2. *Konsentrasjoner i manuelle prøver*

Oppløst, syreløselig og total konsentrasjon av de undersøkte elementene i hovedpunktet i Christina River er gitt i Vedlegg 8. Konsentrasjoner i de to andre prøvepunktene (5 og 6) er gitt i Vedlegg 10. For elementene det er sett på, er konsentrasjonene i all hovedsak lave og under kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv (se Tabell 2.2 og tilhørende referanser [14-16]). En prøve er nær kronisk grense for Cd, men standardavviket for denne prøven er høyt. Enkeltprøver over kronisk grense trenger ikke bety dårlig tilstand i vannet siden grensene er satt for gjennomsnittlig konsentrasjon over tid. I British Columbia benyttes en gjennomsnittsperiode på 30 dager med et krav om minimum fem prøver for å beregne et representativt gjennomsnitt [134]. U.S. EPA benytter 30 dagers gjennomsnitt for ammoniakk, men det er usikkert om det samme gjelder metaller [14]. Det er ikke gitt noen retningslinjer fra CCME for beregninger i forhold til kroniske grenser. Verdien er langt under grensen for akutt skade.

Konsentrasjonen av Al i juni er over kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv. Fra september er det ikke prøver for total konsentrasjon, men høyere konsentrasjon både i filtrert og surgjort prøve kan tyde på at total konsentrasjon er over kronisk grense også i september.

Konsentrasjonen av Fe er langt over kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv. Til og med løst konsentrasjon er høyere enn grensen for total konsentrasjon. I Canada er det ikke satt noen grenseverdi for akutt skade av Fe.

4. Resultater og diskusjon

Fordelingen mellom oppløst, syreløselig og total konsentrasjon varierer fra element til element, og har som nevnt i avsnitt 2.1.1 effekt på transport og biotilgjengelighet. Oppløst og syreløselig konsentrasjon i forhold til total konsentrasjon i juni er gitt i Tabell 4.3.

Tabell 4.3: Oppløst og syreløselig konsentrasjon i forhold til total konsentrasjon av elementer i Christina River i juni.

	Andel oppløst (%)	Relativt standardavvik (%)	Antall prøver	Andel syreløselig (%)	Relativt standardavvik (%)	Antall prøver
Se	--	--	0	--	--	0
Zn	22,1	47,9	4	75,1	45,0	5
Cd	23,2	22,4	3	53,4	30,3	5
Mo	88,6	2,73	5	79,1	7,81	5
Hg	22,8	--	1	--	--	0
Tl	35,5	19,8	5	46,5	13,6	5
Pb	9,48	31,5	5	64,3	9,49	5
U	88,6	2,89	5	91,4	3,33	5
Li	85,7	5,67	5	83,1	9,66	5
Be	--	--	0	22,6	--	1
B	68,3	28,1	5	63,7	31,0	5
Al	5,71	33,4	4	14,2	15,0	5
Ti	4,27	28,4	5	14,4	10,6	5
V	26,7	29,8	5	41,1	18,4	5
Cr	22,0	28,9	5	29,3	28,0	5
Mn	47,7	7,68	5	92,6	9,4	5
Fe	41,8	18,2	5	85,1	10,5	5
Co	--	--	0	63,5	13,1	5
Ni	73,2	11,4	5	82,4	13,3	5
Cu	44,1	--	1	44,3	27,1	2
Sr	92,1	6,24	5	91,9	6,6	5
Ag	--	--	0	--	--	0
Sb	65,0	27,7	4	68,8	48,6	4
Ba	77,5	2,22	5	89,3	4,7	5
As	57,2	6,92	5	89,1	5,6	5

En del høye relative standardavvik kan skyldes at partikulært innhold i prøven varierer. Det kan skyldes variasjon i naturen og tilfeldigheter ved prøvetaking til tross for risting av prøven for mest mulig homogene prøver. Variasjon i tilførsel av partikler avhenger av vind og nedbørmengde. I tillegg varierer mengden suspendert materiale med elvas vannføring og strømningshastighet. Ved høy strømningshastighet øker mengden partikulært materiale og

større partikler kan fraktes med elva [127]. Resultatene basert på kun én prøve har høy usikkerhet.

Oppløst andel varierer fra 4,27 % for Ti til 92,1 % for Sr. Pb, Al og Ti har løst andel under 10 %. Syreløselig andel varierer fra 14,2 % for Al til 92,6 % for Mn. Mo, U, Li og Sr har oppløst andel over 80 %. For Mo, Li, B og Sr er oppløst konsentrasjon høyere enn syreløselig, men forskjellen er liten og skyldes trolig måleusikkerhet og variasjon ved prøvetaking. For U, Cu og Sb er forskjellen mellom oppløst og syreløselig andel veldig liten, og alle disse elementene finnes derfor enten oppløst eller sterkt bundet til partikler.

For å se etter døgnvariasjoner ble konsentrasjonen av Zn, V, U, Sb, Mn, Fe og As plottet som funksjon av klokkeslett, både for alle prøvene samlet og for juni og september hver for seg. Det er ikke mulig å se noen klare trender for noen av elementene. Dette kan skyldes at det er litt for få prøver i hver tidsperiode og at standardavviket for hver enkelt prøve er forholdsvis stort i forhold til variasjonen fra prøve til prøve. Variasjon fra døgn til døgn kan også være med på å gjøre det vanskelig å se trender. Flere prøver og med jevne mellomrom innenfor ett døgn ville trolig gjort det lettere å oppdage eventuelle trender.

Tl er kjent for å korrelere med Zn, Cu og Cd [135]. I Christina River er det ingen korrelasjon mellom Tl og Zn eller Tl og Cu, hverken når juni- og september-prøvene behandles separat eller når alle prøvene behandles sammen. I juni er kun en av prøvene over deteksjonsgrensen for Cu og det er derfor umulig å si noe om eventuell korrelasjon i denne perioden. Mellom Tl og Cd er det ingen korrelasjon når alle prøvene sees under ett. Når prøvene fra juni og september behandles hver for seg, fås positiv korrelasjon med R^2 henholdsvis 0,83 og 0,85. Dette kan tyde på at det på kort sikt er faktorer som påvirker begge elementene på tilsvarende måte, men at det på lang sikt er andre faktorer som er viktig for bare ett av elementene som har en større effekt.

Prøvepunkt 6, som er der Waddel Road krysser Christina River, ligger ca. 40 km nedstrøms for hovedprøvepunktet i Christina River. Også her er Al og Fe over kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv. Konsentrasjonen av de andre elementene er under grenseverdiene.

Prøvepunkt 5, som er der vei 881 krysser Christina River, ligger nesten 100 km nedstrøms for prøvepunkt 6 og i nærheten av prøvepunkt fra Christina River i andre undersøkelser. Konsentrasjonen av oppløste elementer i prøven fra juni er lik eller litt lavere enn i sommerprøver fra 2002-2006 [128, 129]. Mangel på data på total konsentrasjon i prøven gjør

det vanskelig å sammenlikne med grenseverdiene, siden de aller fleste av disse gjelder total konsentrasjon. Oppløst Fe er over kronisk grense for total konsentrasjon med hensyn på beskyttelse av akvatisk liv. I prøvene fra 2002-2005 er total Al over kronisk grense i alle prøvene [128]. I 2006 er total konsentrasjon et godt stykke under kronisk grense [129]. Siden oppløste konsentrasjoner av Al er forholdsvis like i 2002-2006 og i prøven fra juni 2010, er det vanskelig å si om total konsentrasjon av Al er over eller under kronisk grense. Hvis mengden partikulært Cd ved punkt 5 tilsvarer punkt 4 og 6, er total konsentrasjon over kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv, siden oppløst konsentrasjon er større enn i punkt 4 og 6. Uten prøve for total konsentrasjon er det vanskelig å vite om speciering eller total konsentrasjon er endret, og derfor vanskelig å si noe sikkert om tilstanden i vannet. Historiske data fra Christina River (1978) gir kun oppløst konsentrasjon for Se, B og As [91]. Dette målepunktet er oppstrøms for der Christina River renner ut i Clearwater River som er langt nedstrøms for prøvepunkt 5, og derfor ikke egnet for sammenlikning.

Cd er det eneste elementet med en økning i oppløst konsentrasjon fra punkt 6 og nedover i elva til punkt 5. Oppløst konsentrasjon av Pb, B og As er litt høyere i punkt 6 enn i punktet oppstrøms og nedstrøms. For Zn, Mo, U, Al, Ti, Mn, Fe og Ba synker oppløst konsentrasjon fra punkt 4 til de to prøvepunktene nedstrøms. For de resterende elementene er konsentrasjonen så godt som lik i alle de tre prøvepunktene.

4.3.2. Rømmegrøt River

I juni ble det kun tatt prøver fra ett punkt i Rømmegrøt River, prøvepunkt 17, der veien til Pad 1-4 krysser en liten bekk som ble døpt Rømmegrøt River. Resultatene i dette avsnittet er fra dette prøvepunktet hvis ikke annet er angitt. Oppløst, syreløselig og total konsentrasjon av de undersøkte elementene i hovedpunktet i Rømmegrøt River er gitt i Vedlegg 9. Konsentrasjonene i de to andre punktene (14 og 18) er gitt i Vedlegg 10.

Også i Rømmegrøt River er konsentrasjonene generelt lave. Av de 16 elementene som det finnes grenseverdier for, er det kun Cd, Al, Fe og Cu som finnes i konsentrasjoner over kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv. For Cd har de to prøvene med total konsentrasjon over kronisk grense høy usikkerhet, ellers er konsentrasjonen lav.

Som i Christina River, er konsentrasjonen av Fe og Al over kronisk grense, men konsentrasjonene er lavere i Rømmegrøt River enn i Christina River.

En av prøvene er over kronisk grense med hensyn på konsentrasjonen av Cu, men langt unna grensen for akutt skade. De andre prøvene har konsentrasjoner langt under kronisk grense, og det tyder på at gjennomsnittet ligger under kronisk grense.

For de to punktene oppstrøms i Rømmegrøt River, punkt 18 og 14, er det ikke prøver for total konsentrasjon, og derfor vanskelig å si noe når det angår grenseverdiene. I det første punktet oppstrøms, punkt 18, er oppløst konsentrasjon av Fe over kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv. Det er ekstra vanskelig å bruke totalkonsentrasjon i hovedprøvepunktet i Rømmegrøt River til å si noe om total konsentrasjon i de to punktene oppstrøms siden prøvene er fra ulik periode og forskjellen i spesiering kan være stor fra juni til september. I tillegg er det forskjell på vannføring og strømningshastighet ettersom elva vokser fra prøvepunktet lengst oppstrøms. Når det gjelder oppløst konsentrasjon på de tre prøvepunktene i september, er trenden at konsentrasjonen av Mo, Hg, Al, Mn, Fe og As øker fra prøvepunktet lengst oppstrøms, for så å avta igjen. Konsentrasjonen av Li, U, B og Ba avtar fra punkt 14 og nedover, konsentrasjonen av Zn, Cd, V, Cr og Ni øker nedover og konsentrasjonen av resten er uendret.

4.3.3. Drikkevann

En oversikt over de ulike prøvepunktene i vannrenseanlegget er gitt i Vedlegg 11. Konsentrasjonene i drikkevannet er sammenliknet med grenseverdiene for drikkevann i Canada (se Tabell 2.1 og [10]). Minimum, maksimum, median og gjennomsnitt i råvannet er gitt i Vedlegg 12. Av elementene det finnes grenseverdier for, er det kun As som er over grenseverdiene for helseeffekt i råvannet med gjennomsnittlig oppløst konsentrasjon 44 ppb. Konsentrasjonen av Fe (3,7 ppm) i råvannet er langt over både kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv og grensen i drikkevann med hensyn på estetikk. Konsentrasjonen av Mn (149 ppb) er over grensen i drikkevann satt med hensyn på estetikk. Av elementer som det ikke finnes grenseverdier for i drikkevann, er konsentrasjonene sammenliknet med grensene for beskyttelse av akvatisk, liv og ingen av elementene er over disse grensene. I råvannet er det generelt veldig liten forskjell på konsentrasjonen i filtrert og surgjort prøve, stort sett er det overlapp mellom standardavvikene til de to. Årsaken til dette er mest sannsynlig at det er veldig lite partikulært materiale i vannet. Det er ingen dekomponerte prøver for totalkonsentrasjon fra råvannet og det kan derfor ikke utelukkes at det finnes metaller sterkt bundet til partikler i råvannet.

For alle elementer med unntak av As skjer den største reduksjonen i konsentrasjon i nanofiltreringen, som er det første trinnet i renseprosessen. For Fe og Mn er konsentrasjonene under grensen basert på estetikk etter nanofiltreringen. For å komme under grenseverdien for As i drikkevann er det nødvendig med begge de to TiO₂-filtrene. Konsentrasjonen av As, Fe og Mn i råvannet over tid, og konsentrasjonen av disse gjennom renseprosessen, er gitt i Vedlegg 13.

4.3.3.1. *DGT i råvannet*

DGT-labil konsentrasjon av As i råvannet var kun 2,3 ppb med standardavvik 0,2 ppb.

Det finnes flere mulige årsaker til at konsentrasjonen av As i råvannet målt med DGT er mye lavere enn den målt i filtrerte vannprøver. Diffusjonskoeffisient for arsen var kun tilgjengelig ved 22 °C, ikke ved 5 °C som forsøket ble utført ved. Diffusjonskoeffisienter synker med redusert temperatur og diffusjonskoeffisienten befinner seg i nevneren ved beregning av konsentrasjon i mediet der den var plassert (likning 2.10). Det fører til at bruken av diffusjonskoeffisient ved 22 °C gir et for lavt resultat sammenliknet med faktiske verdier. Specieringen til arsen er trolig en viktigere årsak til den store forskjellen. Ved pH ~ 7,3, som er målt i råvannet av personell på renseanlegget i september, befinner As(III) seg hovedsakelig på formen H₃AsO₃ og As(V) på formen HAsO₄²⁻ [30, 136]. Bruk av Chelex som oppsamlingsgel kan være vanskelig for metaller som vanligvis danner oksianioner [137]. For å løse problemet burde en annen gel vært brukt til DGTene som skulle benyttes i råvannet, for eksempel jernoksid [26] eller titanoksid [138]. Ved å benytte andre typer DGTer for oppsamling av As vil det kanskje også bli mulig å oppkonsentrere og måle andre metaller som lett danner oksianioner, som for eksempel Mo, Se og Sb [137].

4.3.4. Diverse prøvepunkter

Oppløst, syreløselig og total konsentrasjon av de undersøkte elementene er gitt i Vedlegg 10. Prøvepunktene i grafene svarer til IDnr. gitt i Figur 3.1. I grafene er punktene med hele tall fra juni, de med "X,5" er fra september og punktet 15,1 er tatt senere i juni enn 15,0.

Prøvepunkt 1, Athabasca River, ligger i nærheten av et prøvepunkt fra en undersøkelse i 2000 [130]. For total konsentrasjon er resultatene sammenliknbare med resultater fra høsten 2000 og historisk median med to unntak. Konsentrasjonen av Fe er mellom målingene fra høsten

2000 (ca. 1 ppm) og medianen (ca. 2,6 ppm) og Al er over 2,5 ganger så høy i juni 2010 som den høyeste av målingene fra 2000. Prøvepunktet ligger innenfor det som av Kelly et al. [2, 3] beskrives som nært område utviklet for gruveutvinning av oljesand. Sammenliknet med totale konsentrasjoner fra juni 2008 [2] er konsentrasjonen av Zn, Cd, Hg, Pb, Ni, Cu, Sb og As lavere, konsentrasjonen av Se, Tl, Cr og Ag omtrent den samme og konsentrasjonen av Be høyere. Både Fe og Al er langt over kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv. Konsentrasjonen av Cr er over kronisk grense hvis det er tilstede som Cr(VI), men ikke hvis det er Cr(III) som er mindre giftig. For oppløst konsentrasjon er resultatene sammenliknbare med 2000-verdiene eller litt lavere. Verdiene er betydelig lavere enn historisk median for Zn, Pb, Al og Cu og betydelig høyere for Fe [130].

Prøvepunkt 2, en bitteliten bekk som rant under veien som gikk til pumpe 1F1/160907910W4M, hadde konsentrasjoner av Cd, Al, Fe og Cr hvis Cr(VI) over kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv. Siden bekken var svært liten og kanskje til og med tørker helt inn til tider, er det neppe mye akvatisk liv å beskytte her. Men bekken kan føre med seg metallene til vannforekomster med akvatisk liv.

Konsentrasjoner av oppløste elementer i Christina Lake, prøvepunkt 3, i juni og september er like som eller lavere enn fra sensommeren 2004 [91], sommeren 2006 [128] og sommeren 2008 [129]. For Hg er deteksjonsgrensen i de to siste tilfellene lavere enn for prøvene i denne oppgaven, og det er derfor mulig at Hg-konsentrasjonen er høyere enn i de tidligere undersøkelsene, men de kan også være like. Totale konsentrasjoner har tidligere vært under kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv med unntak av Al, Cr og Fe i prøven fra sommer 2006 [129]. Mangel på totale konsentrasjoner gjør det vanskelig å si noe når det gjelder grenseverdier for prøvene fra 2010.

Fra Gregoire Lake, prøvepunkt 8, finnes det historiske data tilbake til 1972 [130]. De eneste elementene det er gitt oppløst konsentrasjon for er As, Se og B. For As er konsentrasjonen lavere enn medianen, men høyere enn målt minimum i perioden 1972-1997. For Se og B er konsentrasjonen lavere enn periodens minimum, som er lavere enn deteksjonsgrensen. Siden deteksjonsgrensene i denne undersøkelsen er lavere enn tidligere, behøver det ikke bety at konsentrasjonen er lavere enn tidligere år. Det viser bare at konsentrasjonen ikke er høyere enn i de tidligere målingene. I perioden 1972-1997 har en eller flere prøver oversteget kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv med hensyn på konsentrasjonen av Zn, Cd, Hg, Pb, Al, Fe, Cu, Ag og As. Cd og Cu har også oversteget de akutte grenseverdiene [130]. Også her er

det vanskelig å sammenlikne prøven fra 2010 med grenseverdier fordi det kun er målt oppløst konsentrasjon.

Prøvepunkt 9, som er der vei 881 krysser Jackfish River, ligger i nærheten av to prøvepunkt i Jackfish River fra 2006 og et fra 2008. Konsentrasjonen av oppløste elementer i prøven fra Jackfish River i juni 2010 er lik eller litt lavere enn sommerkonsentrasjonene i 2006 og 2008 [129]. Siden det kun ble målt oppløst konsentrasjon i Jackfish River i 2010, er det vanskelig å sammenlikne med grenseverdier. Total konsentrasjon av Cr og Fe var over kronisk grense i to av prøvene fra sommeren 2006. Selv om løst konsentrasjon i disse prøvene er høyere enn løst konsentrasjon i prøven fra juni 2010, er det mulig at også prøven fra 2010 er over kronisk grense for total konsentrasjon.

Prøvepunkt 10, liten dam nord for CPF, befinner seg mellom to hauger av lagret overflatejord fra området, og kan derfor være en kunstig dam. Vannet hadde så høyt innhold av partikulært materiale at det var umulig å filtrere. Total konsentrasjon var over kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv for Cd, Al, Fe, As og Cr hvis Cr(VI).

Prøvepunkt 11, liten pytt sør for inngang CPF, ble kun analysert for oppløst konsentrasjon. Konsentrasjonen oppløst Cu var over kronisk grense for total konsentrasjon for beskyttelse av akvatisk liv. Dammen var liten og det er mulig at den kun skyldes regnværet i perioden før prøvetaking, og at den forsvinner i tørrere perioder og derfor ikke har noe akvatisk liv.

Prøvepunkt 12, liten innsjø ved grunnvannsbrønn 16-09, ligger et lite stykke sørøst for pumpe 1F1/160907910W4M og mottar trolig vann fra prøvepunkt 2. Her er det kun tatt prøve til oppløst konsentrasjon, og det er derfor vanskelig å sammenlikne med grenseverdiene. Fe er over kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv. For de andre elementene som er over kronisk grense i bekken, er løst konsentrasjon i innsjøen mye lavere enn løst konsentrasjon i bekken. I tillegg er en stor andel av elementene i bekken bundet til partikler og det er vanligvis mindre partikler i en innsjø enn i en rennende bekk. Det er allikevel ingen garanti for at total konsentrasjon er under kronisk grense. Hardheten i sjøen er høyere enn i bekken, og kronisk grense for Cd i sjøen er da høyere enn total konsentrasjon målt i bekken.

Det prøvepunktet som har flest elementer over kronisk grense, og som er det eneste med konsentrasjon over akutt grense, er prøvepunkt 13, som er en myr nordvest for CPFen. Her er konsentrasjonen av Zn, Cd, Al, Fe, Cu og Cr hvis Cr(VI) over kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv. Zn er også over grensen for akutt skade på akvatisk liv. En myr vil ikke

nødvendigvis ha samme type akvatisk liv som sjøer og elver, og det er derfor ikke sikkert grenseverdiene er representative for myra. Hvis de er representative, er tilstanden dårlig, men det er ikke mulig ut fra denne ene målingen å si om dette er naturlig eller skyldes Statoils aktiviteter i forbindelse med anleggsarbeider forut for oppstart av oljeutvinning på Leismer.

Prøvepunkt 15 og 16 er grunnvannsprøver og grensene for beskyttelse av akvatisk liv er derfor lite relevante for disse. Sammenliknet med prøver av overflatevann er konsentrasjonene av Zn, Mo, Hg, Pb, Li, Be, B, Ti, V, Cr (punkt 15) og Sr (punkt 16) høye og konsentrasjon av As lav.

Fra prøvepunkt 19, en sumpbekk ved Waddel Road et lite stykke nord for avkjøringen til Leismer, er det kun oppløste konsentrasjoner. Ingen av elementene er over kroniske grenser, men det er usikkert hvor mye partikkelbundet materiale som finnes i vannet, og derfor vanskelig å si noe om miljøtilstanden. Sammenliknet med andre prøvepunkter befinner de oppløste konsentrasjonene seg i det lave området.

Fra sumpvann i nærheten av Ruth Lake, punkt 20, er det kun oppløste konsentrasjoner og derfor vanskelig å sammenlikne med grenseverdier. Prøvepunktet er langt unna Statoils område, og ble kun tatt prøve fra for å se om det fantes høye konsentrasjoner der siden det er i nærheten av området der det drives gruvedrift. Ingen av de løste konsentrasjonene er over kronisk grense, men konsentrasjonen av Zn, Hg, Pb, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Sb, Ba og As er blant de høyeste av de oppløste konsentrasjonene.

For Cr tar grenseverdien hensyn til spesiering, men analysemetoden skiller ikke mellom Cr(III) og Cr(VI). Derfor er det i alle tilfeller der konsentrasjonen av Cr overstiger grenseverdien for Cr(VI) tvil om konsentrasjonen i vannet er over eller under kronisk grense for beskyttelse av akvatisk liv. Dette understreker behovet for metoder for spesiering for å kunne utnytte fordelene med grenseverdier som tar hensyn til spesiering.

4.3.5. DGT i Christina River og Rømmegrøt River

Konsentrasjon av DGT-labil metall i Christina River og Rømmegrøt River er gitt i henholdsvis Vedlegg 14 og Vedlegg 15.

Forholdet mellom konsentrasjon målt med DGT og oppløst konsentrasjon skal være 1 hvis analyttonet kun er tilstede som uorganisk kompleks [139], og under 1 hvis organiske

komplekser for eksempel komplekser med fulvosyre med lavere diffusjonskoeffisienter er tilstede [140]. Alfaro-De la Torre et al. [141] beregnet konsentrasjonen av fri Na i Chelex-100 resingel fra Bio-Rad til å være 0,22 mM. Ved bruk av DGT i vann med lavere ionestyrke enn konsentrasjonen av fri Na i gelen, vil diffusjon av Na ut av gelen kunne gi negativt ladet gel og på den måten økt diffusjon av metaller inn i gelen. Effekten antas å være størst ved korte deponeringstider siden det er begrensede mengder Na i gelen. Bruk av DGT ved lav ionestyrke beskrives som problematisk, og det har blitt observert forhold mellom DGT-konsentrasjon og løst konsentrasjon på 5 ved ionestyrke 0,1 mM [131]. Når ionestyrken blir over 1 mM, reduseres effekten til nært null og forholdet mellom DGT konsentrasjon og løst konsentrasjon blir igjen 1 [131]. Ionestyrken i Rømmegrøt River (~1,6 mM) og Christina River (~2 mM) er tilstrekkelig høy til at den ikke skal ha noen effekt på resultatene her.

Det er varierende om resultatene fra DGTene stemmer overens med teorien. Al (i Christina River), Cr, Mn (i september), Fe, Co, Ni, Ag og As har samme eller lavere konsentrasjon enn filtrerte prøver fra tidspunktet for utsetting og innhenting av DGTene. For Zn, Cd, Pb, Al (i Rømmegrøt River), Mn (i juni), Ni (i Christina River i juni) og Cu er konsentrasjonen målt fra DGT litt eller mye høyere enn konsentrasjonen i filtrerte prøver tatt på tidspunktet for utsetting og innhenting. For Zn er konsentrasjonene funnet med DGT i mange tilfeller også høyere enn i dekomponert prøve. Det store antallet prøver og forbindelser med konsentrasjoner som skiller seg fra teorien gjør resultatene svært usikre. Det er ikke mulig å vite om forbindelsene som stemmer med teorien er i riktig konsentrasjonsområde, eller om også disse er for høye og at andelen DGT-labilt metall er mindre enn resultatene tilsier. Det er også en liten mulighet for at svingninger i konsentrasjonen over tidsrommet DGTene er eksponert gir høyere gjennomsnittskonsentrasjon enn det som fremkommer av konsentrasjonen ved utsetting og innhenting. Sannsynligheten er imidlertid liten siden det gjelder mange elementer, og har funnet sted i både Rømmegrøt River og Christina River. I tillegg har DGTene blitt satt ut og tatt inn til ulike tider på døgnet, og i Christina River har det på grunn av to overlappende eksponeringsperioder også blitt tatt manuelle prøver midtveis i den lange eksponeringsperioden, uten at disse har avslørt store variasjoner i konsentrasjon over tid. De høye verdiene kan tyde på kontaminering.

Betydelig lavere konsentrasjon av As målt med DGT enn i filtrerte prøver fra Christina River og Rømmegrøt River kan trolig forklares av de samme faktorene som for As i råvannet (avsnitt 4.3.3.1). pH målt i elvevannet svarer til samme dominerende specier som i råvannet.

Forskjellen på diffusjonskoeffisienten, og dermed effekten på resultatet, vil ikke være like stor på grunn av mindre forskjell i temperatur.

DGT-resultater som bygger på kun en DGT, har større usikkerhet enn grafene tilsier siden variasjonen fra DGT til DGT er større enn mellom parallelle målinger i samme løsnings med ICP-MS. Det har her blitt sett på minimum, maksimum, median og gjennomsnittlig relativt standardavvik for parallelle målinger i samme løsnings og standardavvik mellom DGTer fra samme eksponering for alle benyttede elementer. Sammenlikning element for element viser at verdien er størst for relativt standardavvik mellom DGTene i alle tilfeller med unntak av medianen for Co og Ag (se Vedlegg 16). De store forskjellene mellom DGTene viser hvor viktig det er å benytte flere DGTer parallelt for å få nøyaktige resultater. Noen ganger er det lett å oppdage når noe er galt med DGTen, for eksempel hvis det er hull i filteret eller partikler på gelen, andre ganger kan det være vanskelig å se feil på DGTen. En lekkasje mellom toppen og bunnen gir udefinert diffusjon og forhøyede konsentrasjoner av metaller i gelen. Uten andre DGTer å sammenlikne med kan det være vanskelig å oppdage denne typen feil, og man risikerer å rapportere alt for høye konsentrasjoner.

Bruk av DGTer er mye mer arbeidskrevende enn manuell prøvetaking. Montering, demontering, eluering og fortynning tar tid, og i hvert trinn er det fare for kontaminering. Det er derfor viktig med gode arbeidsforhold for å få nyttige resultater fra analysene. Montering og demontering av DGTene bør helst gjøres på et renrom eller liknende, ikke på en ren søppelpose på pulten på rommet, som beskrevet i avsnitt 3.4.2.2.

Et annet problem ved bruk av DGTer er variasjon i temperaturen i vannet. Spesielt om sommeren når sola varmer opp vannet i løpet av dagen, og i mindre bekker og elver, kan variasjonen være mye større enn ± 2 °C som er satt som maksimal variasjon uten logging av temperaturen. Behovet for kontinuerlig logging av temperaturen for nøyaktig beregning av resultater øker behovet for utstyr og dermed kostnadene betraktelig, spesielt hvis det skal settes ut DGTer på mange steder samtidig.

En annen viktig faktor ved bruk av DGTer er at det bør gjøres undersøkelser av konsentrasjonene i vannet på forhånd for å optimalisere eksponeringstiden. Det er da viktig å ta hensyn til alle metaller som kan oppkonsentreres i gelen, så metting unngås. DGT-resultatene fra Christina River sett isolert kan tyde på metting av gelen ved eksponering i to døgn, siden resultatene for eksponering i ett døgn i samme tidsrom er høyere for de aller fleste av elementene. De høye konsentrasjonene av mange elementer fra DGT sammenliknet med

filtrerte prøver tyder imidlertid ikke på metting. En mulig forklaring er at prøvene er kontaminert uten at denne kontamineringen blir korrigert for ved å trekke fra verdiene for blankprøven. En kontaminering som ikke korrigeres for, vil ha en større effekt på beregnet konsentrasjon for DGTer som har vært eksponert i kort tid enn DGTer eksponert i lenger tid, siden feilen fordeles på en kortere tid, og på den måten får det til å se ut som at DGTene mettes. Blankprøvene fra september er høyere enn i juni for alle metallene med unntak av Pb (og Ag og As, der blankverdiene var under deteksjonsgrensen). Det kan tyde på at det er et innhold av metaller i gelen eller at det tilføres underveis, men det er også mulig at innholdet av metaller i syra er forskjellig i de to periodene. En mulig kilde til kontaminering kan være innhold av metaller i det destillerte vannet som ble benyttet til å spyle av DGTene etter eksponering, siden DGTene ble eksponert for dette vannet frem til demontering.

Gelene ble eluert i minimum 12 timer etter instruksjon fra veileder [142]. Det ble ikke oppdaget at DGT Research Limited anbefaler elueringstid på minimum 24 timer, før etterturen i juni. For å gjøre resultater fra juni og september mest mulig sammenliknbare, ble minimum 12 timer eluering benyttet også i september. Kortere elueringstid kan føre til en lavere elueringsfaktor enn 0,8 og kunne vært kilde til for lave konsentrasjoner. At resultatene fra DGT er både høyere og lavere enn konsentrasjonen i filtrerte prøver, gir lite informasjon om effekt på elueringsfaktoren. Det gir ikke klare indikasjoner på at elueringstiden er for kort, men det burde vært gjort sammenlikning av 12 og 24 timers eluering. Ved eventuell bruk av DGTer i oppfølgingsprosjekter bør det benyttes 24 timers eluering, eller gjøres en sammenlikning av 12 og 24 timers eluering på forhånd.

Streng following av vaskeprosedyrer for både diffusjonsgel og resingel ble foreslått av Warnken et al. [131] for å sikre reproducerbare resultater med DGT. Det vil øke arbeidsmengden betraktelig, men kan være den eneste måten å sørge for nøyaktige og nyttige resultater fra bruk av DGT.

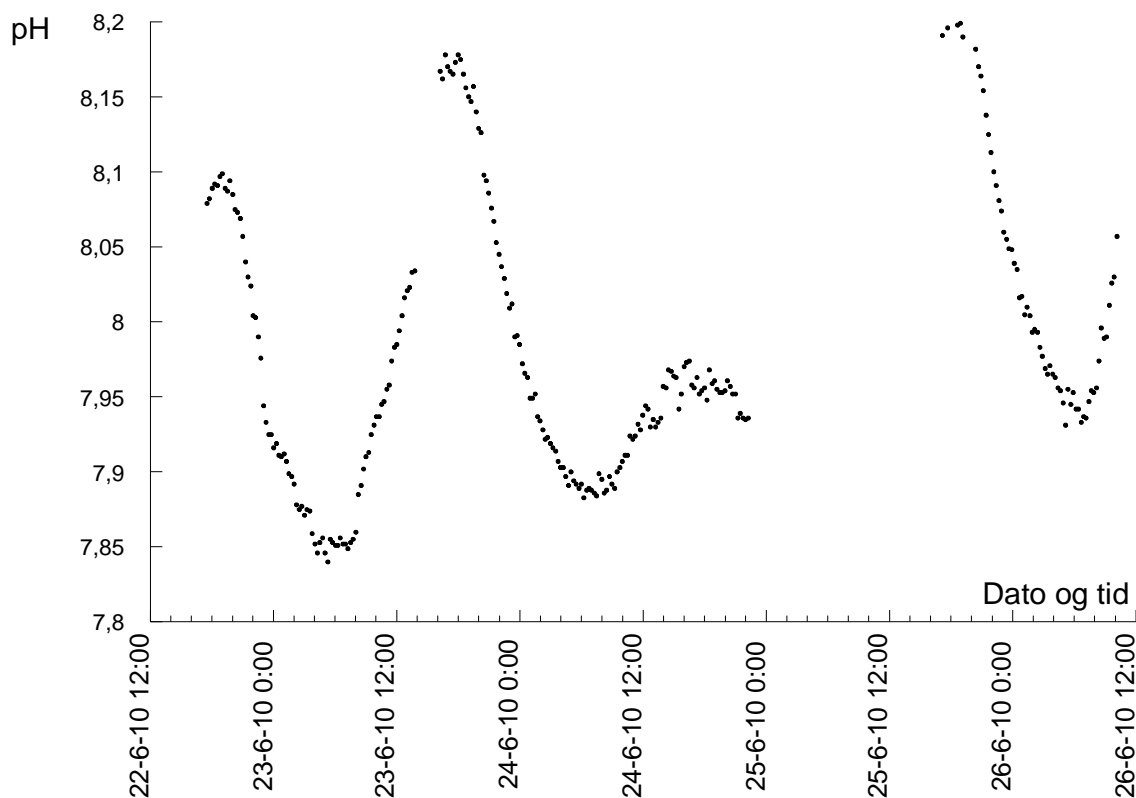
4.3.6. Sedimenter

Sedimentprøver fra aquiferen som råvannet for drikkevann ved Lodgen er hentet fra, har blitt analysert av en annen masterstudent [143]. Gjennomsnittlig flussyreløselig konsentrasjon i prøver fra ulike dyp (149-197 m) viser høye konsentrasjoner av Si og betydelige konsentrasjoner av Al, Fe, K, Mg og Ca (se filen "sedimenter" i Vedlegg 21 for detaljer). En annen undersøkelse fra en annen lokalitet i den samme aquiferen [144] viser høyt innhold av

kvarts (69 %) og ellers plagioklasfeltspat (9 %), kaliumfeltspat (7 %) og Fe-rik bentonittleire. Feltspatene og bentonitten er rike på Al [145]. Dette kan være en forklaring på den høye konsentrasjonen av Fe i grunnvannet. Ved reduserende miljø i grunnen vil Fe være tilstede som Fe(II), som er mye mer løselig enn Fe(III) [18], og derfor ikke like avhengig av organiske ligander for å holdes i løsning. Årsaken til at konsentrasjonen av Al er lav i råvannet kan være mangel på organiske ligander for å holde Al i løsning. Hvis mineralene i sedimentene nær overflaten har samme fordeling, vil det forklare de høye konsentrasjonene av Fe og Al i resten av prøvene også.

4.4. pH

Alle prøvene av overflatevann der det ble målt pH, ligger innenfor grensene på pH 6,5-8,5 gitt av Alberta Environment [14] med unntak av prøve nr. 35, punkt 11, som har pH 9. Dette punktet er en “pytt” som sannsynligvis skyldes perioder med nedbør og neppe har noe akvatisk liv for beskyttelse. Grunnvannsprøvene skiller seg ut med høyere og lavere pH enn overflatevannet. Oversikt over målt pH er gitt i Vedlegg 17. pH i Christina Lake var omtrent som sommeren 1983 og sommeren 2004 [91] og litt høyere enn sommeren 2008 [129]. I Athabasca River var pH nær måling fra høsten 2000 (pH 8,0), men et stykke under historisk median (pH 8,4) [130]. Figur 4.13 viser hvordan pH varierte i Christina River da det ble gjort jevnlig målinger der.



Figur 4.13: Variasjon i pH over tid i Christina River.

pH varierer med tid på døgnet og har et minimum rundt kl. 06 og et maksimum rundt kl. 18. Det samme ble observert av Simonsen og Harremoës [146] i elva Havelse i Danmark. Maksimal variasjon ble observert om sommeren og lav variasjon ble observert om vinteren. Dette kan skyldes biologisk aktivitet. I løpet av dagen forbrukes CO_2 løst i vannet til fotosyntetisk produksjon. Fotosyntesen foregår på dagtid i mye større grad enn respirasjon og opptak av CO_2 fra lufta. Dette gir en nedgang i CO_2 konsentrasjonen og fører til økt pH. Når solskinnen reduseres og til slutt forsvinner, tar biologisk respirasjon over, og det blir netto produksjon av CO_2 . I tillegg tas CO_2 opp fra lufta for å gjenopprette likevekt [8, 18]. Det er spesielt i overflaten at pH øker om dagen [90], og det er i dette sjiktet målingene har blitt gjort. Maksimal pH 24. juni er lavere enn de andre dagene, men opptrer omtrent samtidig. Denne dagen var det regnbyger og det kan være årsak til mindre fotosyntese og derfor mindre økning i pH. I tillegg er nedbøren sur selv om den ikke er forurenset, og det er også en fare for at nedbøren er forsuret av forurensning [8, 18]. Regnbyger kan derfor føre til den større variasjonen på kort sikt for målingene 24. juni. Alle verdiene (pH 7,8-8,2) er innenfor anbefalt område for beskyttelse av akvatisk liv, men variasjonen er såpass stor (0,4 pH-enheter) at det bør tas hensyn til når på døgnet målingene foretas for overvåking over tid. Siden det ikke ble gjort målinger av pH i september, er det umulig å si noe om hvor store variasjonene er fra

sesong til sesong ut fra dataene. pH i Christina River i juni er lik som eller høyere enn i Christina River oppstrøms for Janvier, ca. 150 km nedstrøms for punkt 4, sommeren 2002-2005 [128] og sommeren 2006 [129]. Målinger gjort i Christina River (oppstrøms for sammenløpet med Clearwater River) sommer (pH 7,8- 8,2), høst (pH 7,5-8,3) og vinter (pH 7,5-8,5) i 1978, viser at pH holder seg i omtrent samme område gjennom året og tyder på at pH er omtrent som for 30 år siden [91]. Det historiske målepunktet er over 300 km nedstrøms for målepunktet i denne undersøkelsen, og det er derfor forbundet med stor usikkerhet å sammenlikne disse punktene direkte.

4.4.1. Korrelasjon mellom pH og metallkonsentrasjon

For de fem filtrerte prøvene fra Christina River i juni har det blitt undersøkt om det er noen korrelasjon mellom pH og oppløst metallkonsentrasjon. U (R^2 0,43), Mn (R^2 0,49) og Ba (R^2 0,57) ser ut til å korrelere negativt med pH, men ikke i veldig stor grad. Negativ korrelasjon stemmer godt med teorien siden reduksjon i pH kan føre til økt løselighet av metaller. For resten av elementene undersøkt er R^2 lav ($< 0,3$). Dette kan skyldes at det ikke er en sammenheng mellom konsentrasjonen av løst metall og pH, eller at usikkerheten i målingene er for stor sammenliknet med variasjon i konsentrasjon og/eller pH. En annen mulighet er at effekten av endring i pH er forsinket sånn at konsentrasjonen ved en gitt pH vil variere avhengig av om pH er på vei opp eller ned. For Co, Cu og Ag var konsentrasjonen i alle eller nesten alle prøvene under deteksjonsgrensen og det er derfor ikke mulig å si noe om eventuell korrelasjon med pH for disse metallene. Mellom elektrolabil Zn (Figur 4.11) og pH er det en negativ korrelasjon med R^2 0,43. Årsaken til forskjellen mellom filtrerte prøver og elektrolabil konsentrasjon målt med voltammetri kan være at det er ulike Zn-specier som inkluderes i de to målingene, eller at det er for få prøver med for stor usikkerhet for de filtrerte prøvene.

4.5. Oppløst Organisk Karbon (DOC)

Resultatene for oppløst organisk karbon er gitt i Vedlegg 18. Konsentrasjonene av oppløst organisk karbon er signifikant lavere ($p < 0,05$) i september enn i juni. Dette gjelder hele prøvesettet og for prøvene fra Christina River og Rømmegrøt River sett isolert. Det samme er observert av Sharp et al. i Storbritannia [147] og av Wei et al. i Kina [148]. Tilførselen av organisk materiale er høyest når vannet renner i den øvre delen av jordlaget eller på overflaten

fordi organisk innhold her er høyere enn dypere i bakken [149]. Vårsmelting og kraftig regn om høsten kan føre til økt tilførsel av løst organisk materiale til grunnvann [150]. Det samme vil kunne påvirke tilførselen til større elver. Ved store nedbørsmengder rekker ikke vannet å trekke ned i bakken og skyller med seg organisk materiale fra overflaten. I løpet av sommeren tørker mindre bekker inn, og tilførselen av organisk materiale minsker frem til nedbørsmengden øker igjen. I tillegg kan fotosyntetisk produksjon øke mengden organisk materiale i elver [18]. I perioden før besøket på Leismer i juni var det store mengder nedbør som kan ha fraktet mye organisk materiale ut i elvene.

Nesten alle prøvene har høyt innhold (> 20 ppm) av oppløst organisk karbon sett i forhold til grensene for TOC (se Tabell 2.3 og [91]). Prøvene fra Christina Lake, oppstrøms for start Rømmegrøt River og råvann fra september har middels høyt innhold av organisk karbon (5 – 20 ppm). Prøvene fra Rømmegrøt River og Start Rømmegrøt River i september ligger helt i grensen mellom de to kategoriene. Siden grensene representerer totalt organisk karbon, og ikke oppløst andel, er det stor mulighet for at alle prøvene havner i kategorien høyt innhold av oppløst organisk karbon. Av Sharp et al. [147] omtales DOC fra 4,3 mg/L i undersøkt vann fra et heiområde i Storbritannia som høye konsentrasjoner.

Alle prøvene fra overflatevann har konsentrasjoner i samme område som ferskvannsinnsjøer noe lenger sør i Alberta undersøkt i 1992-1993 [151], med unntak av sumpvannet i nærheten av Ruth Lake. Det ble ikke målt ledningsevne i dette vannet, så det er usikkert om vannet ville blitt klassifisert som ferskt eller salt. Oppløst organisk karbon i Gregoire Lake er i samme konsentrasjonsområde som målinger gjort på sommeren 1972-1997 [130]. DOC var forholdsvis høy sammenliknet med tidligere undersøkelser i Christina River fra 2002-2006 [128, 129] og Jackfish River fra 2006 [129]. I Athabasca River er DOC mye høyere enn høsten 2000 og sammenliknet med historisk median [130]. I Christina Lake er målingen i juni høyere enn i 2004, 2006, 2007 [128], og 2008 [129], mens prøven fra september er i samme konsentrasjonsområde. Konsentrasjoner av DOC målt i grunnvann i Alberta er generelt høyere enn de fleste andre steder i Nord-Amerika, som vanligvis ligger under 5 ppm. Det er ikke sikkert hva årsaken til dette er, men det kan skyldes lav tilførsel av vann til grunnvannet [151].

4.5.1. Korrelasjon mellom DOC og vannets hardhet og utvalgte metaller

Korrelasjonsplott for DOC og vannets hardhet er gitt i Vedlegg 19. For alle prøver av overflatevann, med unntak av veldig små bekker, myrer og pytter, er det ikke korrelasjon mellom vannets hardhet og DOC. Årsaken til det kan være variasjon i geologien mellom prøvepunktene [152] eller variasjon i typen organisk materiale og derfor effekt av organisk materiale på hardhet. Variasjon i andre faktorer vil også øke ved sammenlikning av prøver fra ulike steder og ulike typer vann (elver og innsjøer). Økt antall faktorer med effekt minsker korrelasjonen mellom vannets hardhet og DOC. For alle prøvepunkt i Christina River (R^2 0,61), og spesielt for prøvepunkt 4 i Christina River sett alene (R^2 0,94), er det positiv korrelasjon mellom vannets hardhet og DOC. Forskjell i geologi kan være noe av årsaken til at korrelasjonen er dårligere når alle prøvepunktene inkluderes. For alle prøvepunkt i Rømmegrøt River (R^2 0,70), og prøvepunkt 17 i Rømmegrøt River sett alene (R^2 0,93), er det negativ korrelasjon mellom vannets hardhet og DOC. Også her er korrelasjonen best når ett prøvepunkt sees isolert. Avstanden mellom prøvepunktene i Rømmegrøt River er mye mindre enn avstanden mellom prøvepunktene i Christina River. Det bør derfor være mindre effekt av ulik geologi mellom prøvepunktene. De to prøvepunktene oppstrøms for prøvepunkt 17 er allikevel annerledes fordi elvas vannføring, form og strømningshastighet endres fra det første prøvepunktet. Årsaken til at korrelasjonen mellom vannets hardhet og DOC er motsatt av hverandre kan være forskjell i typen organisk materiale i de to elvene (se avsnitt 4.6 om $SUVA_{254}$). Det er også mulig at strømningshastigheten påvirker fordelingen mellom oppløst og partikulært materiale. I avrenningsvann fra nedlagte kullgruver i Pennsylvania ble det observert negativ korrelasjon mellom strømningshastighet og konsentrasjonen av oppløst Ca og Mg [126], som i størst grad bidrar til vannets hardhet [153].

Med kun OH^- tilstede som ligand, vil konsentrasjonen av løst Al og Fe være mye lavere enn i prøvene fra denne undersøkelsen [18]. Høyt innhold av organisk karbon gir tilgang på organiske ligander, og organiske komplekser er sannsynligvis årsaken til de uvanlig høye konsentrasjonene i løsning.

Korrelasjonsplott for DOC og utvalgte metaller er gitt i Vedlegg 20. I Christina River (prøvepunkt 4) er det ikke betydelig korrelasjon mellom DOC og Fe eller Cu. Konsentrasjonen av Al korrelerer negativt med DOC med R^2 0,97 for juni og september sett sammen. For hver av periodene er det ingen betydelig korrelasjon. Det skyldes trolig at variasjonen i hver av parametrene er små og styrt av tilfeldig variasjon i korte perioder. Hvis man tar vekk det ene prøvepunktet fra juni, som ser ut til å kunne være en "outlier", fås

negativ korrelasjon mellom DOC og Mn med R^2 0,67. Uten det samme punktet fås negativ korrelasjon med R^2 0,83 i juni og 0,57 i september. DOC og As korrelerer positivt med R^2 0,68 når alle prøvene er tatt med. Innad i de to korte prøveperiodene er det ikke noen korrelasjon mellom DOC og As fordi variasjonene i parametrene er små og trolig styrt mer av tilfeldig variasjon. I Rømmegrøt River (prøvepunkt 17) er det ingen betydelig korrelasjon mellom DOC og Al eller Cu. Mn, Fe og As korrelerer positivt med DOC og har alle en R^2 som er høyere enn 0,8. Det kan være tilfeldig og skyldes at det kun er fem prøver som inngår i datasettet. Det er også mulig at det skyldes at Rømmegrøt River er mye mindre enn Christina River og derfor påvirkes av færre faktorer. Mn kan eksistere i tre ulike oksidasjonstilstander i naturen, II, III og IV, og danne både uorganiske og organiske komplekser [154, 155]. Det gjør at endringer i konsentrasjon avhenger av speciering og ulike faktorer kan påvirke ulike specier forskjellig. At de to korrelasjonene mellom Mn og DOC er motsatt av hverandre, kan som for korrelasjon med vannets hardhet skyldes ulikheter i typen organisk materiale (se avsnitt 4.6 om $SUVA_{254}$) og speciering i de to elvene. Mangel på korrelasjon innenfor korte perioder kan skyldes at effekten av svingninger i for eksempel pH er større enn effekten av de små endringene i DOC.

På grunn av tidsoppholdet mellom prøvetakingene er det vanskelig å vite om endringen i DOC og metallkonsentrasjoner skjer gradvis eller plutselig, og om begge endres samtidig. Det hadde vært en fordel å ha prøver tatt med jevne mellomrom gjennom hele sommeren for å se om nedgangen i DOC skjer gradvis. Det ville også økt informasjonen om korrelasjoner ved å ha flere prøver fordelt over en lenger periode.

I borealsonen består organisk materiale i stor grad av humusforbindelser. Makromolekylær struktur for disse avhenger av pH, ionestyrke og konsentrasjon av organisk materiale, og evne til å binde metaller avhenger av struktur [156]. Alle disse faktorene vil derfor sammen med typen organisk materiale kunne ha en effekt på konsentrasjonen av oppløste metaller og redusere korrelasjonen mellom DOC og konsentrasjon. Strømningshastigheten kan også påvirke konsentrasjonen av oppløst metall. Gundersen og Steinnes [157] observerte negativ korrelasjon mellom vannføring og oppløst konsentrasjon av Cu, Zn og Cd i elvevann forurenset fra gruveavrenning i Rørosområdet. Negativ korrelasjon mellom oppløst konsentrasjon av en rekke metaller og strømning ble også funnet i avrenning fra nedlagte kullgruver i Pennsylvania [126]. En mulig årsak er økt mengde suspenderte partikler når strømningshastigheten øker og derfor større overflateareal tilgjengelig for adsorpsjon [157]. I Yukon River i Alaska er det observert en sammenheng mellom økt vannføring og økt

konsentrasjon av oppløst organisk materiale [158]. Endringer i vannføring og strømningshastighet kan være med på å redusere korrelasjon mellom DOC og oppløste metaller fordi konsentrasjonene påvirkes på ulik måte.

4.6. SUVA₂₅₄

Resultatene for SUVA₂₅₄ er gitt i Vedlegg 18. Ingen av prøvene har verdier over 4 L mg⁻¹m⁻¹ som svarer til høy andel av komplekse heterogene makromolekyler med aromatiske grupper (se avsnitt 2.6.3 og [86]). Prøvene fra Christina River i september og en av de to råvannsprøvene fra september har verdier mellom 3 og 4 L mg⁻¹m⁻¹ og inneholder både komplekse heterogene makromolekyler med aromatiske grupper og små homogene molekyler med få aromatiske grupper. Resten av prøvene har verdier under 3 L mg⁻¹m⁻¹ og inneholder derfor små homogene molekyler med få aromatiske grupper. SUVA₂₅₄ er signifikant høyere ($p < 0,05$) i september enn i juni både for hele prøvesettet og for prøvene fra Christina River og Rømmegrøt River sett isolert. For alle prøvene fra Christina River er økningen i SUVA₂₅₄ et resultat av både økt UV-absorbans ved 254 nm og redusert konsentrasjon av oppløst organisk karbon. Dette skiller seg fra observasjonene gjort av Wei et al. [148], som observerte liten endring i SUVA₂₅₄ fra mai til september, og Sharp et al. [147], som observerte liten variasjon i SUVA₂₅₄ fra desember 2002 til september 2003. Forskjellene kan skyldes at kildene til organisk materiale i områdene er forskjellige og derfor ikke er styrt av de samme mekanismene. Vannet undersøkt av Sharp et al. har mye høyere SUVA₂₅₄ ($6,1 \pm 2,3$ L mg⁻¹m⁻¹) enn vannet i denne undersøkelsen og har derfor en mye større andel komplekse heterogene makromolekyler [86, 147]. De store forskjellene mellom juni og september og fra prøvepunkt til prøvepunkt tyder på ulik sammensetning på det organiske materialet. Det kan tyde på at kildene til organisk materiale varierer fra sted til sted, og også med årstid.

Fe kan interferere med SUVA₂₅₄ på grunn av absorpsjon av UV-stråling ved 254 nm. Effekten er liten ved Fe-konsentrasjoner lavere enn 500 ppb, men ved konsentrasjoner som i Christina River (1 – 1,5 ppm) kan effekten være av betydning og føre til for høye SUVA₂₅₄-verdier [92]. Det er imidlertid ikke forklaringen på hvorfor SUVA₂₅₄-verdiene fra Christina River er høyere i september enn juni, siden konsentrasjonen av jern var lik eller lavere i september.

4.7. Totalt Oppløst Nitrogen (TDN)

Resultatene for totalt oppløst nitrogen er gitt i Vedlegg 18. De aller fleste prøvene for totalt oppløst nitrogen har høyt innhold ($> 0,5$ ppm) av nitrogen sett i forhold til grensene for total Kjeldahl nitrogen (se avsnitt 2.6.4 og [91]). Prøvene fra Athabasca River, Christina Lake, Jackfish River og alle prøvepunkter i Rømmegrøt River har middels høyt innhold ($0,1 - 0,5$ ppm) av nitrogen. Forutsatt at forskjellen på oppløst og totalt nitrogen er liten, er det kun grunnvannsprøver og prøven fra sumpvann i nærheten av Ruth Lake som har konsentrasjoner som overstiger grenseverdien for kronisk skade (1 ppm) satt av Alberta Environment. Det er ikke signifikant forskjell mellom verdiene fra juni og september for hele prøvesettet sett under ett, men for Christina River og Rømmegrøt River sett isolert er total oppløst nitrogen signifikant høyere ($p < 0,05$) i september enn i juni. Ifølge Hansell og Carlson [159] er 60-69 % av totalt oppløst nitrogen i alle typer vannmiljø, med unntak av dypt i havet, organisk nitrogen. Gjennomsnittet for elver (ca. 60 %) er beregnet fra mange elver fra alle deler av verden, og variasjonen er forholdsvis stor. Siden det ikke er gjort noen målinger av ulike nitrogenspecier i dette prosjektet, er det vanskelig å si sikkert hvor stor andelen organisk nitrogen er. Med høyt innhold av organisk materiale i prøvene er det i det minste mulig også med mye organisk nitrogen. Endringer i typen organisk materiale, som observert her ved stor endring i $SUVA_{254}$, vil derfor kunne påvirke konsentrasjonen av totalt oppløst nitrogen. Siden konsentrasjonen av organisk karbon gikk ned fra juni til september og konsentrasjonen av nitrogen gikk opp, må andelen nitrogen i det organiske materialet ha gått opp. Undersøkelse av humusforbindelser fra torvdammer i Storbritannia [160] viser varierende forhold mellom nitrogen og karbonkonsentrasjonen i ulike klasser av organisk materiale, men ingen tydelig sesongvariasjon. En undersøkelse av Hood og Williams [161] viste at forholdet mellom karbon og nitrogen i organiske syrer var lavere i september enn i juni. En rekke biologiske prosesser har også en effekt på speciering av nitrogen [162]. Biologisk aktivitet varierer med årstid og kan derfor føre til endring i konsentrasjoner av nitrogen med årstidene.

Totalt oppløst nitrogen var lavere enn både total nitrogen og total Kjeldahl nitrogen i tidligere undersøkelser fra Christina River og Jackfish River sommeren 2006 [129], Christina River sommer 2002-2005 [128] og Christina Lake 1983, 2004 [91], 2006, 2007 og 2008 [129]. TDN i Athabasca River i juni var høyere enn TN høsten 2000, men lavere enn historisk median [130]. I Gregoire Lake er konsentrasjonen i samme område som historiske data fra sommermålinger (1972-1997) [130].

5. Konklusjon

Hovedhensikten med denne oppgaven var å kartlegge konsentrasjonen av elementer i overflatevann rundt Statoils oljesandfelt i Alberta, Canada. Det ble funnet at området stort sett er veldig rent med hensyn på metallforurensing. Dette gjør det ekstra viktig for Statoil å jobbe aktivt for å unngå utslipp, da kun små utslipp kan føre til store endringer. Dataene fra måling i overflatevannet på Leismer representerer bakgrunnsverdier, og har liten eller ingen verdi hvis det ikke følges opp med nye målinger. Målingene bør gjøres på samme steder og til omtrent samme tid for ikke å påvirkes av lokale forskjeller eller sesongvariasjoner. I tillegg bør det finnes et målepunkt i Christina River oppstrøms for oljesandfeltet for å kunne se om eventuelle endringer skyldes Statoils drift eller endringer lenger opp i elva. For videre arbeid anbefales spesielt bruk av både Christina River og Rømmegrøt River for prøvetaking.

Et annet mål med oppgaven var å utvikle en voltammetrisk metode for overvåking av arsenkonsentrasjon i vann. Metoden er langt fra ferdig, men resultatene kan være nyttig for videre arbeid med utvikling av voltammetrisk deteksjon av arsen. En god idé kan være å teste og videreutvikle en av metodene for voltammetrisk analyse av arsen som er kommersielt tilgjengelig. For eksempel Metrohms metode kan være et godt utgangspunkt for videre arbeid da denne metoden allerede brukes og derfor burde fungere.

Referanser

1. Sterner, O., *Chemistry, health, and environment*. 2. utgave. 2010, Weinheim: Wiley-Blackwell. 399 s.
2. Kelly, E.N., Schindler, D.W., Hodson, P.V., Short, J.W., Radmanovich, R. & Nielsen, C.C., *Oil sands development contributes elements toxic at low concentrations to the Athabasca River and its tributaries*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010. **107**(37): s. 16178-16183.
3. Kelly, E.N., Short, J.W., Schindler, D.W., Hodson, P.V., Ma, M., Kwan, A.K. & Fortin, B.L., *Oil sands development contributes polycyclic aromatic compounds to the Athabasca River and its tributaries*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009. **106**(52): s. 22346-22351.
4. Freeman, J.T., Rayner, S., Fryar, A.E. & Ward, J.W., *Literature review of arsenic occurrence and behaviour in groundwater with application to the northeastern Alberta oilsands*. 2009, Matrix Solutions Inc., University of Kentucky and WR HydroSolutions: Calgary, Alberta.
5. Walker, C.H., Hopkin, S.P., Sibly, R.M. & Peakall, D.B., *Principles of ecotoxicology*. 3. utgave. 2006, Boca Raton, Florida: CRC Taylor & Francis. 315 s.
6. Schwedt, G., *The essential guide to environmental chemistry*. 2001, Chichester: John Wiley & Sons. 256 s.
7. Radojević, M. & Bashkin, V.N., *Practical environmental analysis*. 2. utgave. 2006, Cambridge: RSC Publ. 457 s.
8. Manahan, S.E., *Environmental chemistry*. 8. utgave. 2005, Boca Raton, Florida: CRC Press. 783 s.
9. Marcovecchio, J.E., Botté, S.E. & Freije, R.H., *Heavy Metals, Major Metals, Trace Elements*, in *Handbook of water analysis*, L.M.L. Nollet, Editor. 2007, CRC Press: Boca Raton, Florida. s. 275-311.
10. Health Canada, *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, Summary Table*. 2010, Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of the Federal-Provincial-Territorial Committee on Health and the Environment.
11. World Health Organization (WHO), *Guidelines for Drinking-water Quality*. 2008: Geneva.
12. Health Canada. *Drinking Water*. 2009 06.10. [hentet 17.01. 2011]; Tilgjengelig fra: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/water-eau/drink-potab/index-eng.php>
13. Helse og Omsorgsdepartementet (HOD), *Forskrift om vannforsyning og drikkevann (Drikkevannsforskriften)*. 2001, Lovdata: <http://www.lovdata.no>
14. Alberta Environment (AENV), *Surface Water Quality Guidelines for use in Alberta*. 1999, Alberta Environment, Environmental Assurance Division Science and Standards Branch: Edmonton, Alberta.
15. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, update 7.1 December 2007*. 1999 [hentet 04.03. 2011]; Tilgjengelig fra: http://www.ccme.ca/assets/pdf/aql_summary_7.1_en.pdf
16. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). *Canadian Environmental Quality Guidelines and Summary Table*. 2011 [hentet 04.03. 2011]; Tilgjengelig fra: <http://st-ts.ccme.ca/>
17. Rayner-Canham, G. & Overton, T., *Descriptive inorganic chemistry*. 4. utgave. 2006, New York: Freeman. 617 s.
18. Stumm, W. & Morgan, J.J., *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3. utgave. 1996, New York: John Wiley & Sons. 1022 s.

19. Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H. & Heumann, K., *Handbook of Elemental Speciation - Techniques and Methodology*. 2003, Chichester: John Wiley & Sons.
20. Allen, H.E., *The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards*. Science of The Total Environment, 1993. **134**(Supplement 1): s. 23-45.
21. Florence, T.M., *The speciation of trace elements in waters*. Talanta, 1982. **29**(5): s. 345-364.
22. Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., Leeuwen, H.P.v. & Lobinski, R., *Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000)*. Pure and Applied Chemistry, 2000. **72**(8): s. 1453-1470.
23. Florence, T.M., *Trace Element Speciation by Anodic Stripping Voltammetry*. Analyst, 1992. **117**(3): s. 551-553.
24. Mikkelsen, Ø., Strasunskiene, K., Skogvold, S., Schrøder, Knut H., Johnsen, Camilla C., Rydningen, M., Jonsson, P. & Jonsson, A., *Automatic Voltammetric System for Continuous Trace Metal Monitoring in Various Environmental Samples*. Electroanalysis, 2007. **19**(19-20): s. 2085-2092.
25. Huang, S. & Wang, Z., *Application of anodic stripping voltammetry to predict the bioavailable/toxic concentration of Cu in natural water*. Applied Geochemistry, 2003. **18**(8): s. 1215-1223.
26. Zhang, H., *DGT - for measurements in waters, soils and sediments*. 2003, DGT Research Ltd.: Lancaster.
27. Mikkelsen, Ø., Professor ved NTNU (29.11.2010) Personlig kommunikasjon: Tilbakemeldinger på oppgave
28. Cornelis, R., *Handbook of elemental speciation, II, Species in the environment, food, medicine and occupational health*. 2005, Chichester: John Wiley & Sons. 768 s.
29. Smith, A.H., Lingas, E.O. & Rahman, M., *Contamination of Drinking-Water by Arsenic in Bangladesh: A Public Health Emergency*. Bulletin of the World Health Organization, 2000. **78**(9): s. 1093-1106.
30. Smedley, P.L. & Kinniburgh, D.G., *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Applied Geochemistry, 2002. **17**(5): s. 517-568.
31. Rhine, E.D., Onesios, K.M., Serfes, M.E., Reinfelder, J.R. & Young, L.Y., *Arsenic Transformation and Mobilization from Minerals by the Arsenite Oxidizing Strain WAO*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(5): s. 1423-1429.
32. Oremland, R.S. & Stolz, J.F., *The Ecology of Arsenic*. Science, 2003. **300**(5621): s. 939-944.
33. Fisher, J.C., Wallschläger, D., Planer-Friedrich, B. & Hollibaugh, J.T., *A New Role for Sulfur in Arsenic Cycling*. Environmental Science & Technology, 2007. **42**(1): s. 81-85.
34. Collin-Hansen, C., Ledende forsker hos Statoil (29.11.2010) Personlig kommunikasjon: Tilbakemeldinger på oppgave
35. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R., *Fundamentals of analytical chemistry*. 8. utgave. 2004, Belmont, California: Thomson Brooks/Cole. 1051 s.
36. Mortimer, M., Müller, J.F. & Liess, M., *Sampling Methods in Surface Waters*, in *Handbook of water analysis*, L.M.L. Nollet, Editor. 2007, CRC Press: Boca Raton, Florida. s. 2-46.
37. Wang, J., Larson, D., Foster, N., Armalis, S., Lu, J., Rongrong, X., Olsen, K. & Zirino, A., *Remote Electrochemical Sensor for Trace Metal Contaminants*. Analytical Chemistry, 1995. **67**(8): s. 1481-1485.

38. Wang, J., *Analytical electrochemistry*. 3. utgave. 2006, Hoboken, New Jersey: Wiley-VCH. 250 s.
39. Maloy, J.T., *Factors affecting the shape of current-potential curves*. Journal of Chemical Education, 1983. **60**(4): s. 285-null.
40. Bonfil, Y. & Kirowa-Eisner, E., *Determination of nanomolar concentrations of lead and cadmium by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode*. Analytica Chimica Acta, 2002. **457**(2): s. 285-296.
41. Crow, D.R., *Principles and applications of electrochemistry*. 4. utgave. 1994, London: Blackie Academic & Professional. 282 s.
42. Mikkelsen, Ø., Professor ved NTNU (22.03.2011) Personlig kommunikasjon: Samtale om voltammetri
43. Mikkelsen, Ø. & Schrøder, Knut H., *Amalgam Electrodes for Electroanalysis*. Electroanalysis, 2003. **15**(8): s. 679-687.
44. Economou, A. & Fielden, P.R., *Mercury film electrodes: developments, trends and potentialities for electrolysis*. Analyst, 2003. **128**(3): s. 205-212.
45. Wu, Y., Li, N.B. & Luo, H.Q., *Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008. **133**(2): s. 677-681.
46. Monk, P., *Fundamentals of electroanalytical chemistry*. 2001, Chichester: John Wiley & Sons. 361 s.
47. Mikkelsen, Ø., Professor ved NTNU (08.09.10.2010) Personlig kommunikasjon: Forelesning: Differensialpuls voltammetri
48. Wang, J., *Stripping analysis: principles, instrumentation, and applications*. 1985, Deerfield Beach, Florida: VCH. 160 s.
49. Riley, T., Tomlinson, C. & James, A.M., *Principles of electroanalytical methods*. 1987, Chichester: Published on behalf of ACOL by John Wiley & Sons. 252 s.
50. Feeney, R. & Kounaves, S.P., *Voltammetric measurement of arsenic in natural waters*. Talanta, 2002. **58**(1): s. 23-31.
51. Metrohm, *Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode*, in *Application Bulletin 226/2 e*, Metrohm: www.metrohm.no
52. Bodewig, F.G., Valenta, P. & Nürnberg, H.W., *Trace determination of As(III) and As(V) in natural waters by differential pulse anodic stripping voltammetry*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1982. **311**(3): s. 187-191.
53. Kopanica, M. & Novotný, L., *Determination of traces of arsenic(III) by anodic stripping voltammetry in solutions, natural waters and biological material*. Analytica Chimica Acta, 1998. **368**(3): s. 211-218.
54. Prakash, R., Srivastava, R.C. & Seth, P.K., *Direct Estimation of Total Arsenic Using A Novel Metal Side Disk Rotating Electrode*. Electroanalysis, 2003. **15**(17): s. 1410-1414.
55. Simm, Andrew O., Banks, Craig E. & Compton, Richard G., *Sonoelectroanalytical Detection of Ultra-Trace Arsenic*. Electroanalysis, 2005. **17**(4): s. 335-342.
56. Davis, P.H., Dulude, G.R., Griffin, R.M., Matson, W.R. & Zink, E.W., *Determination of total arsenic at the nanogram level by high-speed anodic stripping voltammetry*. Analytical Chemistry, 1978. **50**(1): s. 137-143.
57. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), *Arsenic in aqous samples and extracts by anodic stripping voltammetry*, in *Method 7063*. 1996: www.epa.gov

58. Hamilton, T.W., Ellis, J. & Florence, T.M., *Determination of arsenic and antimony in electrolytic copper by anodic stripping voltammetry at a gold film electrode*. *Analytica Chimica Acta*, 1980. **119**(2): s. 225-233.
59. Viltchinskaia, E.A., Zeigman, L.L., Garcia, D.M. & Santos, P.F., *Simultaneous determination of mercury and arsenic by anodic stripping voltammetry*. *Electroanalysis*, 1997. **9**(8): s. 633-640.
60. Sun, Y.-C., Mierzwa, J. & Yang, M.-H., *New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic (III and V) in seawater*. *Talanta*, 1997. **44**(8): s. 1379-1387.
61. Hua, C., Jagner, D. & Renman, L., *Automated determination of total arsenic in sea water by flow constant-current stripping analysis with gold fibre electrodes*. *Analytica Chimica Acta*, 1987. **201**: s. 263-268.
62. Salaün, P., Planer-Friedrich, B. & van den Berg, C.M.G., *Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode*. *Analytica Chimica Acta*, 2007. **585**(2): s. 312-322.
63. Feeney, R. & Kounaves, S.P., *On-Site Analysis of Arsenic in Groundwater Using a Microfabricated Gold Ultramicroelectrode Array*. *Analytical Chemistry*, 2000. **72**(10): s. 2222-2228.
64. Cavicchioli, A., La-Scalea, Mauro A. & Gutz, Ivano G.R., *Analysis and Speciation of Traces of Arsenic in Environmental, Food and Industrial Samples by Voltammetry: a Review*. *Electroanalysis*, 2004. **16**(9): s. 697-711.
65. Mays, D.E. & Hussam, A., *Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment--A review*. *Analytica Chimica Acta*, 2009. **646**(1-2): s. 6-16.
66. Song, Y. & Swain, G.M., *Total inorganic arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode*. *Analytica Chimica Acta*, 2007. **593**(1): s. 7-12.
67. Forsberg, G., O'Laughlin, J.W., Megargle, R.G. & Koirtiyhann, S.R., *Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry and differential pulse anodic stripping voltammetry*. *Analytical Chemistry*, 1975. **47**(9): s. 1586-1592.
68. Simm, Andrew O., Banks, Craig E. & Compton, Richard G., *The Electrochemical Detection of Arsenic(III) at a Silver Electrode*. *Electroanalysis*, 2005. **17**(19): s. 1727-1733.
69. Huang, H. & Dasgupta, P.K., *A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water*. *Analytica Chimica Acta*, 1999. **380**(1): s. 27-37.
70. Zima, J. & van den Berg, C.M.G., *Determination of arsenic in sea water by cathodic stripping voltammetry in the presence of pyrrolidine dithiocarbamate*. *Analytica Chimica Acta*, 1994. **289**(3): s. 291-298.
71. Greulach, U. & Henze, G., *Analysis of arsenic(V) by cathodic stripping voltammetry*. *Analytica Chimica Acta*, 1995. **306**(2-3): s. 217-223.
72. Li, H. & Smart, R.B., *Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry*. *Analytica Chimica Acta*, 1996. **325**(1-2): s. 25-32.
73. Ferreira, M.A. & Barros, A.A., *Determination of As(III) and arsenic(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode*. *Analytica Chimica Acta*, 2002. **459**(1): s. 151-159.
74. Gibbon-Walsh, K., Salaün, P. & van den Berg, C.M.G., *Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry*. *Analytica Chimica Acta*, 2010. **662**(1): s. 1-8.

75. Martinotti, W., Queirazza, G., Guarinoni, A. & Mori, G., *In-flow speciation of copper, zinc, lead and cadmium in fresh waters by square wave anodic stripping voltammetry Part II. Optimization of measurement step*. Analytica Chimica Acta, 1995. **305**(1-3): s. 183-191.
76. Zirino, A., Lieberman, S.H. & Clavell, C., *Measurement of copper and zinc in San Diego Bay by automated anodic stripping voltammetry*. Environmental Science & Technology, 1978. **12**(1): s. 73-79.
77. Tercier, M.L., Buffle, J., Zirino, A. & De Vitre, R.R., *In situ voltammetric measurement of trace elements in lakes and oceans*. Analytica Chimica Acta, 1990. **237**: s. 429-437.
78. Ebdon, L. & Evans, E.H., *An Introduction to analytical atomic spectrometry*. 1998, Chichester: John Wiley & Sons. 193 s.
79. Mester, Z. & Sturgeon, R., eds. *Sample preparation for trace element analysis*. Comprehensive analytical chemistry, ed. D. Barceló. Vol. 41. 2003, Elsevier: Amsterdam. 1286 s.
80. Vandecasteele, C. & Block, C.B., *Modern methods for trace element determination*. 1993, Chichester: John Wiley & Sons. 330 s.
81. Zhang, H. & Davison, W., *In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels*. Nature, 1994. **367**(6463): s. 546-548.
82. Zhang, H. & Davison, W., *Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution*. Analytical Chemistry, 1995. **67**(19): s. 3391-3400.
83. Gimpel, J., Zhang, H., Hutchinson, W. & Davison, W., *Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique*. Analytica Chimica Acta, 2001. **448**(1-2): s. 93-103.
84. Pichette, C., Zhang, H., Davison, W. & Sauvé, S., *Preventing biofilm development on DGT devices using metals and antibiotics*. Talanta, 2007. **72**(2): s. 716-722.
85. Denney, S., Sherwood, J. & Leyden, J., *In situ measurements of labile Cu, Cd and Mn in river waters using DGT*. The Science of The Total Environment, 1999. **239**(1-3): s. 71-80.
86. Peuravuori, J. & Pihlaja, K., *Characterization of Freshwater Humic Matter*, in *Handbook of water analysis*, L.M.L. Nollet, Editor. 2007, CRC Press: Boca Raton, Florida. s. 435-448.
87. Guo, L., Hunt, B.J., Santschi, P.H. & Ray, S.M., *Effect of Dissolved Organic Matter on the Uptake of Trace Metals by American Oysters*. Environmental Science & Technology, 2001. **35**(5): s. 885-893.
88. Domini, C.E., Vidal, L. & VCanals, A., *Main Parameters and Assays involved with Organic Pollution of Water*, in *Handbook of water analysis*, L.M.L. Nollet, Editor. 2007, CRC Press: Boca Raton, Florida. s. 337-366.
89. Visco, G., Campanella, L. & Nobili, V., *Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements*. Microchemical Journal, 2005. **79**(1-2): s. 185-191.
90. Økland, J. & Økland, K.A., *Kjemi, fysikk og miljø*. Vann og vassdrag. Vol. 3. 1998, Stabekk: Vett & viten. 206 s.
91. Jobson, D. & Kovats, Z., *Christina Lake Regional Project, Water Quality Environmental Setting Report*. 2005, Golder Associates Ltd.: Calgary, Alberta.
92. Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R. & Mopper, K., *Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(20): s. 4702-4708.

93. Cozzi, S. & Giani, M., *Determination of Organic Nitrogen and Urea*, in *Handbook of water analysis*, L.M.L. Nollet, Editor. 2007, CRC Press: Boca Raton, Florida. s. 367-392.
94. Lee, W., Chen, B. & Westerhoff, P. (2006) *Dissolved Organic Nitrogen Measurement in Reclaimed Water*. Water Environment Federation, s. 2723.
95. Berkowitz, N. & Speight, J.G., *The oil sands of Alberta*. Fuel, 1975. **54**(3): s. 138-149.
96. Oil Sands Discovery Centre. *Facts about Alberta's oil sands and its industry*. [hentet 11.10. 2010]; Tilgjengelig fra: http://www.oilsandsdiscovery.com/oil_sands_story/pdfs/facts_sheets09.pdf
97. Cleveland, C.J. & Morris, C., *Dictionary of Energy (Expanded Edition)*. 2009, Elsevier: Oxford. s. 361.
98. Cholet, H., ed. *Well Production Practical Handbook (New Edition Expanded)*. Ny, utvidet utgave. 2008, Technip: Paris. 546 s.
99. Energy Resources Conservation Board (ERCB), *Alberta's Energy Reserves 2009 and Supply/Demand Outlook 2010-2019*, C. Crowfoot, et al., Editors. 2010: Calgary, Alberta.
100. British Petroleum (BP), *BP Statistical Review of World Energy*. 2010: London. s. 6.
101. Statoil. *Utvinning av Oljesand*. 2008 14.09.09 [hentet 08.10 2010]; Tilgjengelig fra: <http://www.statoil.com/no/About/Worldwide/canada/Pages/ProductionOilSand.aspx>
102. Statoil, *Annual Report 2009*. 2009, Statoil.
103. Statoil. *Statoil Canadas leieområder*. 2010 19.05. [hentet 08.10 2010]; Tilgjengelig fra: <http://www.statoil.com/no/About/Worldwide/canada/OilSands/Pages/LeaseAreas.aspx>
104. Norsk Telegrambyrå (NTB). *Statoil selger oljesand i Canada*. 2010 23.11 [hentet 01.12. 2010]; Tilgjengelig fra: <http://www.tu.no/olje-gass/article268393.ece>
105. Gundersen, I. *Indianere sinte på StatoilHydro*. 2009 03.01 [hentet 01.12. 2010]; Tilgjengelig fra: http://www.aftenbladet.no/energi/olje/963565/Indianere_sinte_paa_StatoilHydro.html
106. Elkamel, A., Ordorica-Garcia, J.G., Douglas, P. & Croiseth, E., *Carbon Management and Hydrogen Requirements in Oil Sands Operations*, in *Environmentally Conscious Fossil Energy Production*, M. Kutz and A. Elkamel, Editors. 2010, John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey. s. 87-111.
107. Speight, J.G., *Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands*. 2009, Houston, Texas: Gulf Publishing Company. 354 s.
108. Collin-Hansen, C., Ledende Forsker hos Statoil (05.05.2011) Personlig kommunikasjon: Tilbakemeldinger på oppgave 2
109. Collin-Hansen, C., Ledende Forsker hos Statoil (20.10.2010) Personlig kommunikasjon: Epost med figurer fra Statoil
110. Collin-Hansen, C., Ledende Forsker hos Statoil (21.10.2010) Personlig kommunikasjon: Samtale om oljesand
111. Barillas, J.L.M., Dutra, J.T.V. & Mata, W., *Reservoir and operational parameters influence in SAGD process*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006. **54**(1-2): s. 34-42.
112. Hillestad, M.E., *Dokumentasjon av klimagassutslipp, energiforbruk og energiresurser i landbruk og næringsmiddelindustri* 2008, Landbrukets Utredningskontor Oslo.
113. Baker, A.J.M., McGrath, S.P., Sidoli, C.M.D. & Reeves, R.D., *The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants*. Resources, Conservation and Recycling, 1994. **11**(1-4): s. 41-49.

114. Langer, I., Krpata, D., Fitz, W.J., Wenzel, W.W. & Schweiger, P.F., *Zinc accumulation potential and toxicity threshold determined for a metal-accumulating Populus canescens clone in a dose-response study*. Environmental Pollution, 2009. **157**(10): s. 2871-2877.
115. Gosselin, P., Hrudehy, S.E., Naeth, M.A., Plourde, A., Therrien, R., Krak, G.V.D. & Xu, Z., *Environmental and Health Impacts of Canada's Oil Sands Industry*. 2010, The Royal Society of Canada.
116. Andersen, J.R., Bratli, J.L., Fjeld, E., Faafeng, B., Grande, M., Hem, L., Holtan, H., Frogh, T., Lund, V., Rosland, D., Rosseland, B.O. & Aanes, K.J., *Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann*. 1997, Statens forurensningstilsyn (SFT): Oslo.
117. Brandt, J.P., *The extent of the North American boreal zone*. Environmental Reviews, 2009. **17**: s. 101-161.
118. Natural Resources Canada. *Boreal Forest*. 2010 08.12. [hentet 13.10 2010]; Tilgjengelig fra: <http://canadaforests.nrcan.gc.ca/article/borealforest>
119. The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry (CITAC) & A Focus for Analytical Chemistry in Europe (EURACHEM), *Guide to quality in analytical chemistry*. 2002.
120. Norsk Akkreditering. *Hva er akkreditering*. [hentet 28.01 2011]; Tilgjengelig fra: http://www.akkrediter.no/no/Om_oss/Hva_er_akkreditering/
121. Wang, Z. & Stout, S.A., *Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification*. 2007, Amsterdam: Elsevier. 554 s.
122. Miller, J.C. & Miller, J.N., *Statistics for analytical chemistry*. 2. utgave. 1988, Chichester: Ellis Horwood. 227 s.
123. SensAqua. *Automatic Trace Metal System (ATMS) - Operation Manual Valid for the ATMS 600 series*. 2010 [Ver. 1.1.2]; Tilgjengelig fra: <http://www.sensaqua.com/dokumenter/>
124. Natural Resources Canada. *The Atlas of Canada*. 2010 25.10. [hentet 05.04. 2011]; Tilgjengelig fra: <http://atlas.nrcan.gc.ca/site/english/learningresources/facts/rivers.html#arctic>
125. Zaw, M. & Chiswell, B., *Iron and manganese dynamics in lake water*. Water Research, 1999. **33**(8): s. 1900-1910.
126. Cravotta III, C.A., *Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 1: Constituent quantities and correlations*. Applied Geochemistry, 2008. **23**(2): s. 166-202.
127. Marshak, S., *Essentials of geology*. 2. utgave. 2007, New York: Norton. 545 s.
128. EnCana FCCL Ltd., *Christina Lake Thermal Expansion Project, Phase 1E, 1F and 1G, Water Quality Baseline Report, Appendix 4-VI*. 2009.
129. Cenovus FCCL Ltd., *Narrow Lake Project, Water Quality Baseline Report, Appendix 4-VI*. 2010.
130. Golder Associates Ltd., *Chemical and Biological Monitoring, in Oil Sands Regional Aquatics Monitoring Program (RAMP) 2000*. 2001, RAMP: Calgary, Alberta.
131. Warnken, K.W., Zhang, H. & Davison, W., *Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films*. Analytical Chemistry, 2005. **77**(17): s. 5440-5446.
132. Leung, P.C., Subramanian, K.S. & Méranter, J.C., *Determination of arsenic in polluted waters by differential pulse anodic-stripping voltammetry*. Talanta, 1982. **29**(6): s. 515-518.
133. Song, Y. & Swain, G.M., *Development of a Method for Total Inorganic Arsenic Analysis Using Anodic Stripping Voltammetry and a Au-Coated, Diamond Thin-Film Electrode*. Analytical Chemistry, 2007. **79**(6): s. 2412-2420.

134. Meays, C., *Derivation of Water Quality Guidelines to Protect Aquatic Life in British Columbia*. 2010, Science and Information Branch, Water Stewardship Division, Ministry of Environment
135. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). *Technical Factsheet on: THALLIUM*. National Primary Drinking Water Regulations [hentet 04.04. 2011]; Tilgjengelig fra: <http://www.epa.gov/ogwdw000/pdfs/factsheets/ioc/tech/thallium.pdf>
136. Tomilov, A.P., Smetanin, A.V., Chernykh, I.N. & Smirnov, M.K., *Electrode Reactions Involving Arsenic and Its Inorganic Compounds*. Russian Journal of Electrochemistry, 2001. **37**(10): s. 997-1011.
137. International Network for Acid Prevention (INAP), *Diffusive Gradients in Thin-films (DGT), A Technique for Determining Bioavailable Metal Concentrations*. 2002.
138. Bennett, W.W., Teasdale, P.R., Panther, J.G., Welsh, D.T. & Jolley, D.F., *New Diffusive Gradients in a Thin Film Technique for Measuring Inorganic Arsenic and Selenium(IV) Using a Titanium Dioxide Based Adsorbent*. Analytical Chemistry, 2010. **82**(17): s. 7401-7407.
139. Peters, A.J., Zhang, H. & Davison, W., *Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters*. Analytica Chimica Acta, 2003. **478**(2): s. 237-244.
140. Warnken, K.W., Lawlor, A.J., Lofts, S., Tipping, E., Davison, W. & Zhang, H., *In Situ Speciation Measurements of Trace Metals in Headwater Streams*. Environmental Science & Technology, 2009. **43**(19): s. 7230-7236.
141. Torre, M.C.A.-D.I., Beaulieu, P.-Y. & Tessier, A., *In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques*. Analytica Chimica Acta, 2000. **418**(1): s. 53-68.
142. Mikkelsen, Ø., Professor ved NTNU (08.03.2010) Personlig kommunikasjon: Informasjon om laboratoriearbeid
143. Eskeland, M., medstudent (22.04.2011) Personlig kommunikasjon: Data fra masteroppgave (ikke publisert i skrivende stund)
144. Fennell, J.W., *Effects of Aquifer Heating on Groundwater Chemistry with a Review of Arsenic and its Mobility*, in Department of Geoscience. 2008, The University of Calgary: Calgary, Alberta.
145. Allaby, M., *Dictionary of Earth Sciences*. 3. utgave. 2008, Oxford: Oxford University Press. 654 s.
146. Simonsen, J.F. & Harremoës, P., *Oxygen and pH fluctuations in rivers*. Water Research, 1978. **12**(7): s. 477-489.
147. Sharp, E.L., Parsons, S.A. & Jefferson, B., *Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment*. Science of The Total Environment, 2006. **363**(1-3): s. 183-194.
148. Wei, Q.-s., Feng, C.-h., Wang, D.-s., Shi, B.-y., Zhang, L.-t., Wei, Q. & Tang, H.-x., *Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and trihalomethane precursors in a reservoir: a case study*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **150**(2): s. 257-264.
149. Findlay, S.E.G. & Sinsabaugh, R.L., eds. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*. 2003, Academic Press: Amsterdam. 512 s.
150. Wassenaar, L., Aravena, R., Fritz, P. & Barker, J., *Isotopic composition (¹³C, ¹⁴C, ²H) and geochemistry of aquatic humic substances from groundwater*. Organic Geochemistry, 1990. **15**(4): s. 383-396.
151. Curtis, P. & Adams, H., *Dissolved organic matter quantity and quality from freshwater and saltwater lakes in east-central Alberta*. Biogeochemistry, 1995. **30**(1): s. 59-76.

152. Selinus, O., ed. *Essentials of Medical Geology - Impacts of the Natural Environment on Public Health*. 2005, Elsevier Academic Press: Amsterdam. 812 s.
153. Higson, S., *Analytical Chemistry*. 2004, Oxford: Oxford University Press. 434 s.
154. Chiswell, B. & Mokhtar, M.B., *The speciation of manganese in freshwaters*. *Talanta*, 1986. **33**(8): s. 669-677.
155. Carpenter, R., *Quantitative electron spin resonance (ESR) determinations of forms and total amounts of Mn in aqueous environmental samples*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983. **47**(5): s. 875-885.
156. Akkanen, J. & Kukkonen, J.V.K., *Effects of water hardness and dissolved organic material on bioavailability of selected organic chemicals*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001. **20**(10): s. 2303-2308.
157. Gundersen, P. & Steinnes, E., *Influence of Temporal Variations in River Discharge, pH, Alkalinity and Ca on the Speciation and Concentration of Heavy Metals in Some Mining Polluted Rivers*. *Aquatic Geochemistry*, 2001. **7**(3): s. 173-193.
158. Striegl, R.G., Aiken, G.R., Dornblaser, M.M., Raymond, P.A. & Wickland, K.P., *A decrease in discharge-normalized DOC export by the Yukon River during summer through autumn*. *Geophys. Res. Lett.*, 2005. **32**(21): s. L21413.
159. Hansell, D.A. & Carlson, C.A., eds. *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. 2002, Academic Press: Amsterdam. 774 s.
160. Scott, M.J., Jones, M.N., Woof, C., Simon, B. & Tipping, E., *The molecular properties of humic substances isolated from a UK upland peat system: A temporal investigation*. *Environment International*, 2001. **27**(6): s. 449-462.
161. Hood, E.W. & Williams, M.W., *Seasonal Changes in the Character and Nitrogen Content of Dissolved Organic Matter in an Alpine/Subalpine Headwater Catchment*. *The Scientific World JOURNAL*, 2001. **1**: s. 556-563.
162. Badr, E.-S.A., Achterberg, E.P., Tappin, A.D., Hill, S.J. & Braungardt, C.B., *Determination of dissolved organic nitrogen in natural waters using high-temperature catalytic oxidation*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003. **22**(11): s. 819-827.
163. Lierhagen, S., (06.01.2010) Personlig kommunikasjon: Key parameter Element 2 NTNU
164. Panther, J.G., *Diffusive Gradients in Thin Films for Inorganic Arsenic Speciation and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with a Coupled Microcolumn for Trace Metal Speciation*, in *Department of Chemistry*. 2008, University of Canterbury: Christchurch.

Vedlegg

Vedlegg 1: Nøkkelparametere ICP-MS [163].....	99
Vedlegg 2: Fremgangsmåte og temperaturprogram ultraCLAVE	101
Vedlegg 3: Deteksjonsgrenser ICP-MS	102
Vedlegg 4: Blankverdier trukket fra ICP-MS resultater i juni og september og blankverdi for støtteelektrolytt for voltammetri.....	103
Vedlegg 5: Prøvebeskrivelser.....	104
Vedlegg 6: Diffusjonskoeffisienter for metaller i DGTgel ved ulike temperaturer [26]	109
Vedlegg 7: Oversikt over ødelagte DGTer	110
Vedlegg 8: Konsentrasjon av elementer i Christina River, prøvepunkt 4.....	111
Vedlegg 9: Konsentrasjon av elementer i Rømmegrøt River, prøvepunkt 17	124
Vedlegg 10: Konsentrasjon av elementer i diverse prøvepunkt.....	137
Vedlegg 11: Beskrivelse av ulike prøvepunkt i vannrenseanlegget.....	150
Vedlegg 12: Minimum, maksimum, median og gjennomsnitt av elementer i filtrerte råvannsprøver	151
Vedlegg 13: Konsentrasjon av utvalgte elementer i råvann og gjennom renseprosessen.....	152
Vedlegg 14: DGT-labile konsentrasjoner i Christina River.....	155
Vedlegg 15: DGT-labile konsentrasjoner i Rømmegrøt River	161
Vedlegg 16: Instrumentelt relativt standardavvik (%) og relativt standardavvik (%) mellom parallelle DGTer.....	167
Vedlegg 17: pH og ledningsevne i vannprøver	168
Vedlegg 18: DOC, SUVA ₂₅₄ og TDN.....	169
Vedlegg 19: Korrelasjonsplott for DOC og vannets hardhet	170
Vedlegg 20: Korrelasjon mellom DOC og metaller i Christina River og Rømmegrøt River	173
Vedlegg 21: Digitale vedlegg; regneark med konsentrasjonsdata benyttet til plotting av grafer	183

Vedlegg 1: Nøkkelparametere ICP-MS [163]

Autosampler

ESI with Scan fast, see www.icpms.com, then push the picture of the below called [SC-FAST flow injection system for SC-4](#) (in the lower right corner), or look at step 1-6 below + figure 4.1

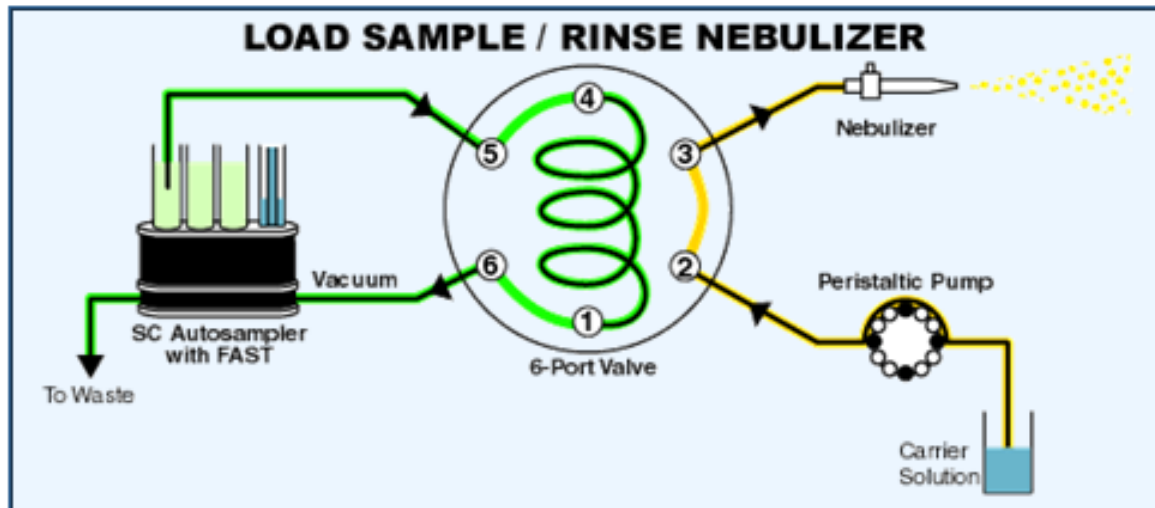


Function of the sample introduction system:

1. **Autosampler Movement** – Move Next pre-positions the autosampler over the next sample while the previous sample is being acquired, so no time delay.
2. **Uptake** – Vacuum pumping rapidly fills the sample loop. The close proximity of the sample loop to the nebulizer minimizes uptake time.
3. **Stabilization** – The pump delivering the sample to the plasma remains at a constant flow rate, and the injection valve ensures no air is introduced to the sample line, therefore, no stabilization time required.
4. **Measurement** – remains constant.
5. **Rinse** – The probe rinses during the sample analysis, minimal rinse time required.
6. **Overhead** – Used to ensure the previous sample has reached baseline.

Only the FAST system addresses ALL 5 non-productive steps. The SC-FAST can introduce, measure and rinse out a sample before a standard introduction system has started measuring.

Fig. 4.1



Key-parameter at NTNU –

Pumping tube

Sample flow/pumping speed (μl)

Sample-loop (μl)

orange/yellow tube

approx. 250.

300 (concentration analyses), 500 (isotope ratio measurements).

Sample uptake and flushing

Sampler is aspirating sample with 0.2ml/sec, volume from the tip of the sample needle to the sample loop (1-4), is approx 0,5ml, and the loop is 0.3ml. It means 0.8ml total volume. It means that it takes 4 sec to fill up this volume, to flush the loop prior to injection sample uptake time is set to 10sec, it means 6 sec = 1.2 ml = 4 times flushing of the sample loop. Then the sample is injected into the plasma when the injector turns, and carrier (2) with matrix equal to the sample are now going through the loop and brings the sample into the plasma. To stabilize the signal in the plasma before starting scanning, 15 sec of delay time is used.

Flushing of sample needle to 5 is flushed with 0.1M HNO₃ for 7 sec from both rinse position 1 (0.1M HNO₃) and from rinse 2 (0.3M HNO₃). Both rinse positions are continuously filled up with clean acid from two containers.

Nebulizer, spray chamber, cones

Nebulizer –	PFA-ST with approx. volume range from 50-700µl/min.
Spray chamber –	PFA Barrel 35mm, dedicated for sample flow < 0,5ml/min.
Torch –	Demountable
Injector –	Quartz, sapphire used in case of HF-solutions.
Sample and skimmer cones –	Aluminium
X-skimmer cones –	Aluminium
	Used to increase sensitivity and lower oxide formation, e.g. samples with low concentrations of trace elements and problematic oxides formations. E.g. Cd in seawater concerning MoO.

Gas flows

Addition of CH₄ to the sample gas is used because of many advantages. To mention only two of them, sensitivity of Se and As increase 4-5 times.

Cool gas	– 15.5 l/min
Auxiliary gas	- approx. 0.8 l/min
Sample gas	- approx. 0.9 l/min
Additional gas	- approx 0.0004 CH ₄ l/min, corresponds to approx. 0.04% of the sample gas.

Determination

3 different resolutions Low (400), Medium (5 500) and High (10 000), are used to avoid interferences.

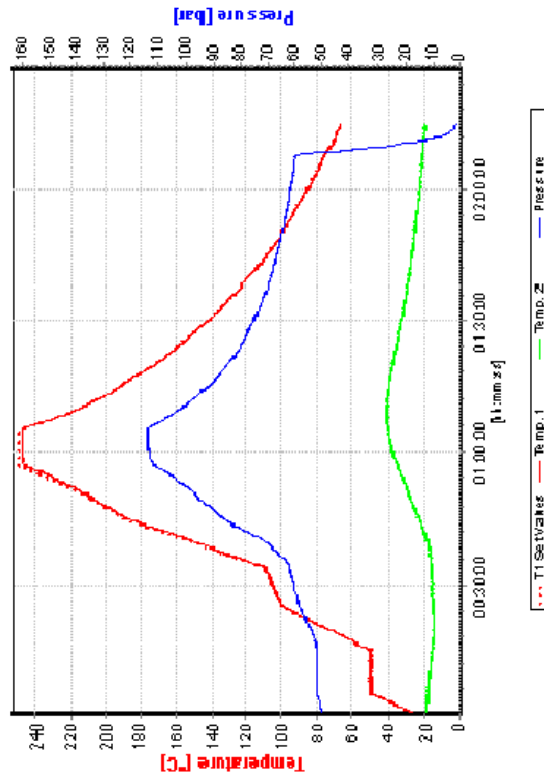
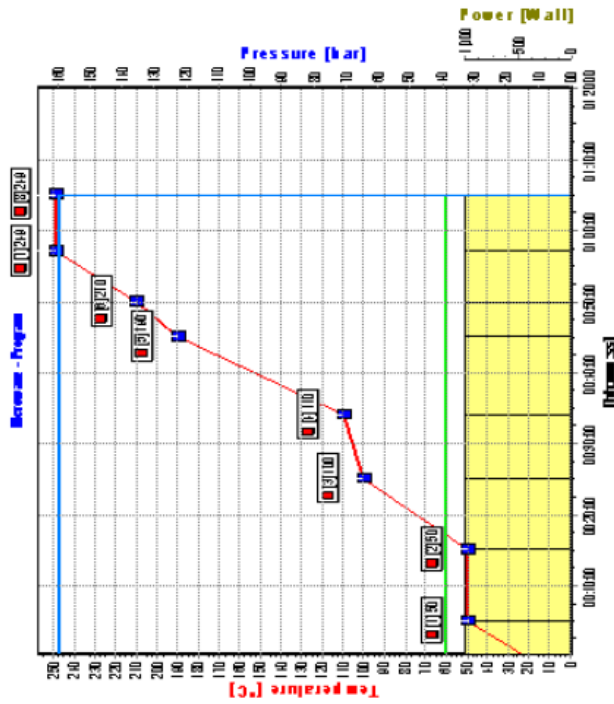
Vedlegg 2: Fremgangsmåte og temperaturprogram ultraCLAVE



MLS / Milestone

Project: xxxxxx Operator: xxxxxx
 Application: Turbid Water 20% HNO3 6.5ml Date:
 Tray: Rack WEFLON 40 x 12ml PTFE vessel
 Load: 1 H2O 300.0000 mL Vapourpressure: 0 KJ/mol
 2 H2O2 30% 30.0000 ml Enthalpie: 0 KJ/mol
 3 H2SO4 96% 2.0000 ml Boiling Point: 0.00 °C
 Loadpressure: 50 bar Cooling: 60 °C Start: 12/09/2007

Program: Run:



Report:

Standard program digest of TURBID WATER with 20% v/v HNO3, smp. size 6.5ml, final vol. 39ml 0.6M HNO3 :

- 1) Shake smp vigorously, weigh into the vessel 6.5 +- 0.3ml (note exact weight)
- 2) Add 1.63ml/2.28 +- 0.1g conc. HNO3.
- 3) Digest samples with stand. prog.
- 4) After digestion, dilute to 39.1ml/39.8 +- 0.2g with dw, in 50 ml centrifuge vials.

MLS / Milestone

Vedlegg 3: Deteksjonsgrenser ICP-MS

	Isotop	Element	Opp- løsning	IDL- 25 %	Dekomp.	Juni	Sep.	DGT juni	DGT Sep.
Ag	109	Sølv	Mr	0,02	0,12				
Al	27	Aluminium	Mr	0,2	1,2			0,49	0,28
As	75	Arsen	Hr	0,025	0,15				
B	11	Bor	Mr	0,08	0,48	1,9			
Ba	137	Barium	Mr	0,013	0,078	0,1		0,04	0,12
Be	9	Beryllium	Mr	0,005	0,03				
Ca	43	Kalsium	Mr	10	60			4	8,2
Cd	111	Kadmium	Lr	0,002	0,012	0,0037	0,0026	0,0023	0,007
Cd	114	Kadmium	Lr	0,002	0,012				0,0044
Co	59	Kobolt	Mr	0,004	0,024	0,11			0,005
Cr	52	Krom	Mr	0,005	0,03			0,016	0,008
Cs	133	Cesium	Lr	0,0005	0,003				0,0016
Cu	63	Kobber	Mr	0,01	0,06	0,12	0,031	0,02	0,03
Fe	56	Jern	Mr	0,02	0,12	0,033	0,029	0,06	0,12
Hg	202	Kvikksølv	Lr	0,001	0,006				
Li	7	Litium	Mr	0,03	0,18	0,046			0,17
Mg	25	Magnesium	Mr	0,35	2,1	2,72			0,94
Mn	55	Mangan	Mr	0,006	0,036	0,012			0,033
Mo	98	Molybden	Mr	0,02	0,12	0,037			
Ni	60	Nikkel	Mr	0,013	0,078	0,029	0,017	0,022	0,11
Pb	208	Bly	Lr	0,002	0,014	0,004		0,0023	0,0043
Sb	121	Antimon	Mr	0,002	0,012	0,008			0,006
Se	78	Selen	Hr	0,15	0,9				
Se	82	Selen	Lr	0,05	0,3				
Sr	88	Strontium	Mr	0,025	0,15	0,11			0,06
Ti	47	Titan	Mr	0,02	0,12			0,05	0,11
Tl	205	Thallium	Lr	0,0003	0,0018				
U	238	Uran	Lr	0,0003	0,0018				0,00034
V	51	Vanadium	Mr	0,003	0,018			0,0035	
Zn	66	Sink	Mr	0,025	0,15	0,26	0,15	0,17	0,23

Vedlegg 4: Blankverdier trukket fra ICP-MS resultater i juni og september og blankverdi for støtteelektrolytt for voltammetri

Tomme ruter betyr at blankprøven var under IDL-25%. Verdier for NH₄Cl og HCl er ikke korrigert for deteksjonsgrense.

	Dekomp.	Juni	Sep.	DGT juni	DGT Sep.	NH ₄ Cl ca. 0,05 M voltammetri	HCl ca. 0,05 M voltammetri
Se82(LR)	-	-	-	-	-	2,46	0,982
Se78(HR)	-	-	-	-	-	0,0141	0,0603
Zn66(MR)	-	0,518	0,473	10,3	40,4	1,17	0,460
Cd111(LR)	-	0,0022	0,0029	0,0473	0,172	0,0037	0,0013
Cd114(LR)	-	-	0,0030	0,0406	0,181	0,0028	-0,0001
Mo98(MR)	-	-	-	-	-	-0,0044	0,0329
Hg202(LR)	0,0056	-	-	-	-	-0,0002	0,0499
Tl205(LR)	-	-	-	-	-	0,0021	0,0012
Pb208(LR)	0,0032	0,0268	0,0050	0,578	0,183	0,0620	0,0110
U238(LR)	-	-	-	-	0,0053	0,0001	0,0002
Li7(MR)	-	0,0575	-	-	2,52	0,0091	0,0115
Be9(MR)	-	-	-	-	-	-	-
B11(MR)	-	7,93	-	-	5,13	0,345	0,388
Al27(MR)	0,387	0,476	-	18,0	41,5	0,173	1,33
Ti47(MR)	-	-	-	0,390	1,28	0,0271	0,124
V51(MR)	-	-	-	0,107	0,0514	0,0043	0,0094
Cr52(MR)	-	0,0101	-	0,482	0,707	0,0272	0,172
Mn55(MR)	-	0,0834	-	0,336	3,88	0,546	0,0327
Fe56(MR)	-	0,390	0,166	9,52	21,2	0,153	1,18
Co59(MR)	-	0,0413	-	-	0,101	0,0025	-
Ni60(MR)	-	0,0227	0,0162	0,351	3,69	0,0300	0,0673
Cu63(MR)	-	0,356	0,0962	1,70	3,32	0,151	0,133
Sr88(MR)	-	0,259	-	-	10,1	0,0256	0,376
Ag109(MR)	-	-	-	-	-	0,0078	0,0031
Sb121(MR)	-	0,0034	-	-	0,0342	0,0023	0,0132
Ba137(MR)	-	0,0705	-	1,19	6,04	0,561	0,0801
As75(HR)	-	-	0,0254	-	-	0,0012	0,0259

Vedlegg 5: Prøvebeskrivelser

Nr.	DOC	ID	Type prøver	Dato	Behandling
21	1	Gregoire Lake Provincial Park 1a	ferskvann	20.06.10	filtrert
22		gregoire Lake Provincial Park 1b			filtrert
23	2	Christina River ved 881 1a	elvevann	20.06.10	filtrert
24		Christina River ved 881 1b			filtrert
25	3	Jackfish River ved 881 1a	elvevann	20.06.10	filtrert
26		Jackfish River ved 881 1b			filtrert
27		blank			filtrert
28		liten dam nord for CPF	ferskvann	21.06.10	dekomponert
29	4	drikkevann før rensing, 180 m dypt 1a	grunnvann	21.06.10	filtrert
30		drikkevann før rensing, 180 m dypt 1b			filtrert
31	5	pumpe 1F1/160907910W4M 1a	grunnvann	21.06.10	filtrert
32		pumpe 1F1/160907910W4M 1b			filtrert
33	6	pumpe 1F1/030407910W4M 1a	grunnvann	21.06.10	filtrert
34		pumpe 1F1/030407910W4M 1b			filtrert
35	7	liten pytt sør for inngang CPF 1a	ferskvann	21.06.10	filtrert
36		liten pytt sør for inngang CPF 1b			filtrert
37	8	Rømmegrøt River 1a	elvevann	22.06.10	filtrert
38		Rømmegrøt River 2			ufiltrert
39		Rømmegrøt River 3			dekomponert
40	9	Christina River under vei til CPF 1	elvevann	22.06.10	filtrert
41		Christina River under vei til CPF 2			ufiltrert
42		Christina River under vei til CPF 3			dekomponert
43	10	Christina River ved Waddel Road 1a	elvevann	23.06.10	filtrert
44		Christina River ved Waddel Road 1b			filtrert
45		Christina River ved Waddel Road 2			ufiltrert
46		Christina River ved Waddel Road 3			dekomponert
47	11	Christina River under vei til CPF 4a	elvevann	23.06.10	filtrert
48		Christina River under vei til CPF 4b			filtrert
49		Christina River under vei til CPF 5			ufiltrert
50		Christina River under vei til CPF 6			dekomponert
51		DGT 7	DGT eluat		
52		DGT 8	DGT eluat		
53		DGT 9	DGT eluat		
54	12	Christina Lake ved utløp 1a	ferskvann	24.06.10	filtrert
55		Christina Lake ved utløp 1b			filtrert
56	13	sumpvann i nærheten av Ruth Lake 1a	ferskvann	24.06.10	filtrert
57		sumpvann i nærheten av Ruth Lake 1b			filtrert
58	14	Athabasca River ved HW 63 1a	elvevann	24.06.10	filtrert

Vedlegg 5

59		Athabasca River ved HW 63 1b			filtrert
60		Athabasca River ved HW 63 2			ufiltrert
61		Athabasca River ved HW 63 3			dekomponert
62	15	Christina River under vei til CPF 7a	elvevann	24.06.10	filtrert
63		Christina River under vei til CPF 7b			filtrert
64		Christina River under vei til CPF 8			ufiltrert
65		Christina River under vei til CPF 9			dekomponert
66	16	Rømmegrøt River 4a	elvevann	24.06.10	filtrert
67		Rømmegrøt River 4b			filtrert
68		Rømmegrøt River 5			ufiltrert
69		Rømmegrøt River 6			dekomponert
70		DGT 1	DGT eluat		
71		DGT 2	DGT eluat		
72		DGT 3	DGT eluat		
73		DGT 4	DGT eluat		
74		DGT 5	DGT eluat		
75		DGT 6	DGT eluat		
76		DGT 10	DGT eluat		
77		DGT 11	DGT eluat		
78		DGT 12	DGT eluat		
79	17	pumpe 1F1/030407910W4M 2a	grunnvann	25.06.10	filtrert
80		pumpe 1F1/030407910W4M 2b			filtrert
81		myr nordvest 1	myrvann	25.06.10	dekomponert
82	18	bekk nær 16-09. 1a	bekkevann	25.06.10	filtrert
83		bekk nær 16-09. 1b			filtrert
84		bekk nær 16-09. 2			ufiltrert
85		bekk nær 16-09. 3			dekomponert
86	19	sumpbekk ved sjø, Waddel Nord 1a	myrvann	25.06.10	filtrert
87		sumpbekk ved sjø, Waddel Nord 1b			filtrert
88	20	Christina River under vei til CPF 10 a	elvevann	25.06.10	filtrert
89		Christina River under vei til CPF 10 b			filtrert
90		Christina River under vei til CPF 11			ufiltrert
91		Christina River under vei til CPF 12			dekomponert
92		DGT 16	DGT eluat		
93		DGT 17	DGT eluat		
94		DGT 18	DGT eluat		
95	21	Christina River under vei til CPF 13 a	elvevann	26.06.10	filtrert
96		Christina River under vei til CPF 13 b			filtrert
97		Christina River under vei til CPF 14			ufiltrert
98		Christina River under vei til CPF 15			dekomponert
99	22	liten sjø ved 16-09 1 a	ferskvann	26.06.10	filtrert
100		liten sjø ved 16-09 1 b			filtrert
101		Rømmegrøt River 7 a	elvevann	26.06.10	filtrert
102		Rømmegrøt River 7b			filtrert
103		Rømmegrøt River 8			ufiltrert

Vedlegg 5

104		Rømmegrøt River 9			dekomponert
105		DGT 13	DGT eluat		
106		DGT 14	DGT eluat		
107		DGT 15	DGT eluat		
108		DGT 19	DGT eluat		
109		DGT 20	DGT eluat		
110		DGT 21	DGT eluat		
111		DGT 22	DGT eluat		
112		DGT 23	DGT eluat		
113		DGT 24	DGT eluat		
114		syreblank HNO ₃ til DGT	syreblank		
115		drikkevann før rensing, 180 m dypt 2a	grunnvann		filtrert
116		drikkevann før rensing, 180 m dypt 2b			filtrert
117		syreblank HCl til voltammetri	syreblank		filtrert
118		NH ₄ Cl blank ca 0,05M	NH ₄ Cl		filtrert
119		blank dekomponering 1			
120		blank dekomponering 2			
121		blank dekomponering 3			
122		sprøyte og filterblank			
123	23	Christina River under vei til CPF 16 a	elvevann	02.09.10	filtrert
124		Christina River under vei til CPF 16 b			filtrert
125		Christina River under vei til CPF 17 a			ufiltrert
126		Christina River under vei til CPF 17 b			ufiltrert
127	24	Rømmegrøt River 10 a	elvevann	02.09.10	filtrert
128		Rømmegrøt River 10 b			filtrert
129		Rømmegrøt River 11 a			ufiltrert
130		Rømmegrøt River 11 b			ufiltrert
131	25	Start Rømmegrøt River 1 a	elvevann	02.09.10	filtrert
132		Start Rømmegrøt River 1 b			filtrert
133		Start Rømmegrøt River 2 a			ufiltrert
134		Start Rømmegrøt River 2 b			ufiltrert
135	26	Christina River ved Waddel Road 4 a	elvevann	02.09.10	filtrert
136		Christina River ved Waddel Road 4 b			filtrert
137		Christina River ved Waddel Road 5			ufiltrert
138	27	Christina Lake ved utløp 2 a	elvevann	02.09.10	filtrert
139		Christina Lake ved utløp 2 b			filtrert
140		Christina Lake ved utløp 3			ufiltrert
141		syreblank 1			ikke filtrert
142		syreblank 2			filtrert -> surgjort
143		syreblank 3			surgjort -> filtrert
144		syreblank 4			surgjort ->

Vedlegg 5

					filtrert, midt i filtreringsrekka
145		syreblank 5			surgjort -> filtrert, etter filtreringsrekka
150		HCl blank- voltammetri			filtrert
151		drikkevann før rensing, 180 m dypt 3a	grunnvann	02.09.10	filtrert
152		drikkevann før rensing, 180 m dypt 3b			filtrert
153		drikkevann før rensing, 180 m dypt 4a			ufiltrert
154		drikkevann før rensing, 180 m dypt 4b			ufiltrert
155	28	drikkevann før rensing, 180 m dypt 5	grunnvann	02.09.10	filtrert
156		drikkevann før rensing, 180 m dypt 6			ufiltrert
157	29	Christina River under vei til CPF 18	elvevann	03.09.10	filtrert
158		Christina River under vei til CPF 19			ufiltrert
159		DGT 25	DGT eluat		
160		DGT 26	DGT eluat		
161		DGT 27	DGT eluat		
162	30	Rømmegrøt River 12	elvevann	03.09.10	filtrert
163		Rømmegrøt River 13			ufiltrert
164	31	Christina River under vei til CPF 20 a	elvevann	03.09.10	filtrert
165		Christina River under vei til CPF 20 b			filtrert
166		Christina River under vei til CPF 21			ufiltrert
167		DGT 28	DGT eluat		
168		DGT 29	DGT eluat		
169		DGT 30	DGT eluat		
170	32	oppstrøms for start Rømmegrøt River 1a	ferskvann	03.09.10	filtrert
171		oppstrøms for start Rømmegrøt River 1b			filtrert
172		Christina River under vei til CPF 22	elvevann	03.09.10	filtrert
173		Christina River under vei til CPF 23			ufiltrert
174	33	drikkevann før rensing, 180 m dypt 7a	grunnvann	03.09.10	filtrert
175		drikkevann før rensing, 180 m dypt 7b			filtrert
176		drikkevann før rensing, 180 m dypt 8			ufiltrert
177		drikkevann før rensing, 180 m dypt 9a	grunnvann	03.09.10	filtrert
178		drikkevann før rensing, 180 m dypt 9b			filtrert
179		drikkevann prøvepunkt 2 a			filtrert
180		drikkevann prøvepunkt 2 b			filtrert

Vedlegg 5

181		drikkevann prøvepunkt 3 a			filtrert
182		drikkevann prøvepunkt 3 b			filtrert
183		drikkevann prøvepunkt 4 a			filtrert
184		drikkevann prøvepunkt 4 b			filtrert
185		drikkevann prøvepunkt 5 a			filtrert
186		drikkevann prøvepunkt 5 b			filtrert
187		drikkevann prøvepunkt 6 a			filtrert
188		drikkevann prøvepunkt 6 b			filtrert
189	34	Christina River under vei til CPF 24 a	elvevann	03.09.10	filtrert
190		Christina River under vei til CPF 24 b			filtrert
191		Christina River under vei til CPF 25			ufiltrert
192		DGT 37	DGT eluat		
193		DGT 38	DGT eluat		
194		DGT 39	DGT eluat		
195		DGT blank 1	DGT eluat		
196		DGT blank 2	DGT eluat		
197		DGT blank 3	DGT eluat		
198	35	Christina River under vei til CPF 26	elvevann	04.09.10	filtrert
199		Christina River under vei til CPF 27			ufiltrert
200	36	Rømmegrøt River 14 a	elvevann	04.09.10	filtrert
201		Rømmegrøt River 14 b			filtrert
202		Rømmegrøt River 15			ufiltrert
203		DGT 31	DGT eluat		
204		DGT 32	DGT eluat		
205		DGT 33	DGT eluat		
206		DGT 34	DGT eluat		
207		DGT 35	DGT eluat		
208		DGT 36	DGT eluat		
209		springvann 1 a	springvann	04.09.10	filtrert
210		springvann 1 b			filtrert
211	37	Christina River under vei til CPF 28 a	elvevann	04.09.10	filtrert
212		Christina River under vei til CPF 28 b			filtrert
213		Christina River under vei til CPF 29			ufiltrert
214		DGT 40	DGT eluat		
215		DGT 41	DGT eluat		
216		DGT 42	DGT eluat		
217		drikkevann før rensing, 180 m dypt 10 a	grunnvann	05.09.10	filtrert
218		drikkevann før rensing, 180 m dypt 10 b			filtrert
219		drikkevann før rensing, 180 m dypt 11			filtrert

Vedlegg 6: Diffusjonskoeffisienter for metaller i DGTgel ved ulike temperaturer [26]

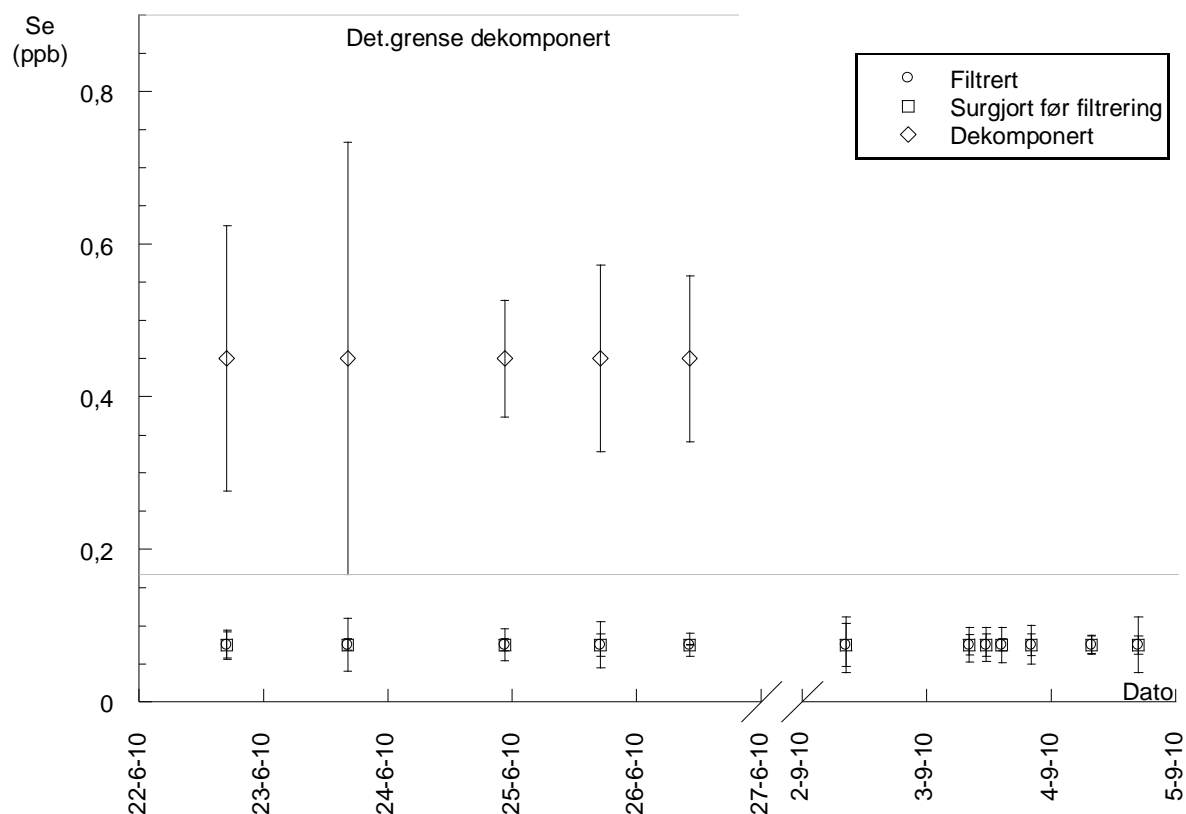
Temp °C	D (E-6 cm ² /sec)										
	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	6.58	2.22	2.84	2.77	2.36	2.91	2.85	2.73	2.69	3.75	2.84
2	6.83	2.30	2.95	2.88	2.45	3.02	2.96	2.83	2.80	3.89	2.94
3	7.09	2.39	3.06	2.99	2.54	3.13	3.07	2.94	2.90	4.04	3.05
4	7.35	2.48	3.18	3.10	2.63	3.25	3.18	3.05	3.01	4.19	3.17
5	7.62	2.57	3.29	3.21	2.73	3.36	3.30	3.16	3.12	4.34	3.28
6	7.89	2.66	3.41	3.32	2.82	3.48	3.42	3.27	3.23	4.49	3.40
7	8.17	2.75	3.53	3.44	2.92	3.61	3.54	3.39	3.34	4.65	3.52
8	8.45	2.85	3.65	3.56	3.02	3.73	3.66	3.50	3.46	4.81	3.64
9	8.74	2.94	3.78	3.68	3.13	3.86	3.79	3.62	3.58	4.98	3.77
10	9.04	3.04	3.90	3.80	3.23	3.99	3.91	3.74	3.70	5.14	3.89
11	9.34	3.14	4.03	3.93	3.34	4.12	4.04	3.87	3.82	5.31	4.02
12	9.64	3.25	4.16	4.06	3.45	4.26	4.18	4.00	3.94	5.49	4.15
13	9.95	3.35	4.30	4.19	3.56	4.39	4.31	4.12	4.07	5.67	4.29
14	10.27	3.46	4.43	4.32	3.67	4.53	4.45	4.26	4.20	5.85	4.42
15	10.59	3.57	4.57	4.46	3.79	4.68	4.59	4.39	4.33	6.03	4.56
16	10.92	3.68	4.72	4.60	3.91	4.82	4.73	4.52	4.47	6.21	4.70
17	11.25	3.79	4.86	4.74	4.03	4.97	4.87	4.66	4.60	6.40	4.85
18	11.59	3.90	5.01	4.88	4.15	5.12	5.02	4.80	4.74	6.60	4.99
19	11.93	4.02	5.15	5.02	4.27	5.27	5.17	4.95	4.88	6.79	5.14
20	12.28	4.14	5.30	5.17	4.39	5.42	5.32	5.09	5.02	6.99	5.29
21	12.64	4.26	5.46	5.32	4.52	5.58	5.47	5.24	5.17	7.19	5.44
22	13.00	4.38	5.61	5.47	4.65	5.74	5.63	5.39	5.32	7.40	5.60
23	13.36	4.50	5.77	5.63	4.78	5.90	5.79	5.54	5.47	7.61	5.76
24	13.73	4.62	5.93	5.78	4.91	6.06	5.95	5.69	5.62	7.82	5.92
25	14.11	4.75	6.09	5.94	5.05	6.23	6.11	5.85	5.77	8.03	6.08
26	14.49	4.88	6.26	6.10	5.19	6.40	6.28	6.01	5.93	8.25	6.24
27	14.88	5.01	6.43	6.27	5.32	6.57	6.45	6.17	6.09	8.47	6.41
28	15.27	5.14	6.60	6.43	5.47	6.74	6.62	6.33	6.25	8.69	6.58
29	15.67	5.28	6.77	6.60	5.61	6.92	6.79	6.50	6.41	8.92	6.75
30	16.08	5.41	6.94	6.77	5.75	7.10	6.96	6.66	6.58	9.15	6.92
31	16.49	5.55	7.12	6.94	5.90	7.28	7.14	6.83	6.74	9.39	7.10
32	16.90	5.69	7.30	7.12	6.05	7.46	7.32	7.00	6.91	9.62	7.28
33	17.32	5.83	7.48	7.29	6.20	7.65	7.50	7.18	7.09	9.86	7.46
34	17.75	5.98	7.67	7.47	6.35	7.84	7.69	7.36	7.26	10.10	7.64
35	18.18	6.12	7.85	7.66	6.51	8.03	7.87	7.53	7.44	10.35	7.83

Diffusjonskoeffisient As(III) gjennom DGTgel ved ca 22 °C: $(5,95 \pm 0,3) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [164].

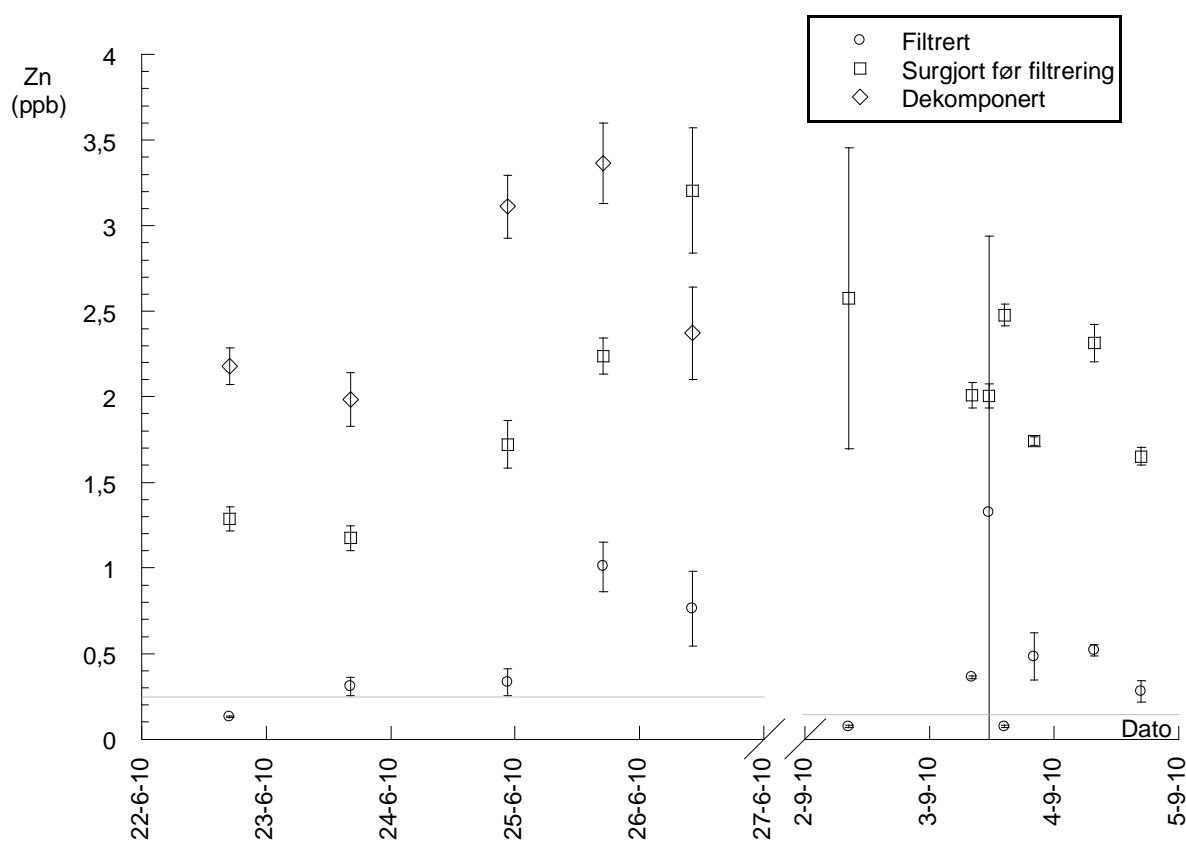
Vedlegg 7: Oversikt over ødelagte DGTer

DGT 02	hull i diffusjonsgel ved avtaking
DGT 04	datt på gulvet
DGT 11	partikler på gelen
DGT 16	noe partikler
DGT 17	hull i filter
DGT 20	krøll på gel
DGT 21	partikler
DGT 22	partikler
DGT 29	Chelex "utenfor diffusjonsgel langs kanten
DGT 42	Chelex utenfor filter på den ene siden

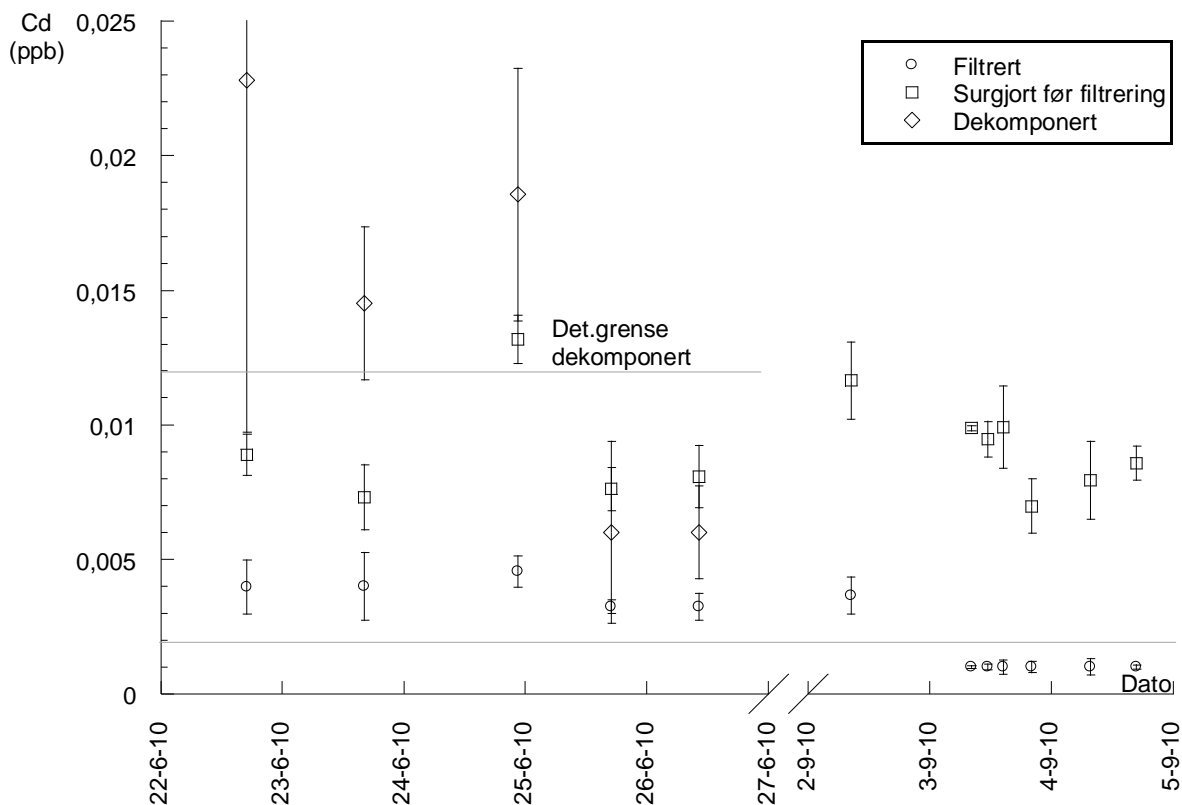
Vedlegg 8: Konsentrasjon av elementer i Christina River, prøvepunkt 4



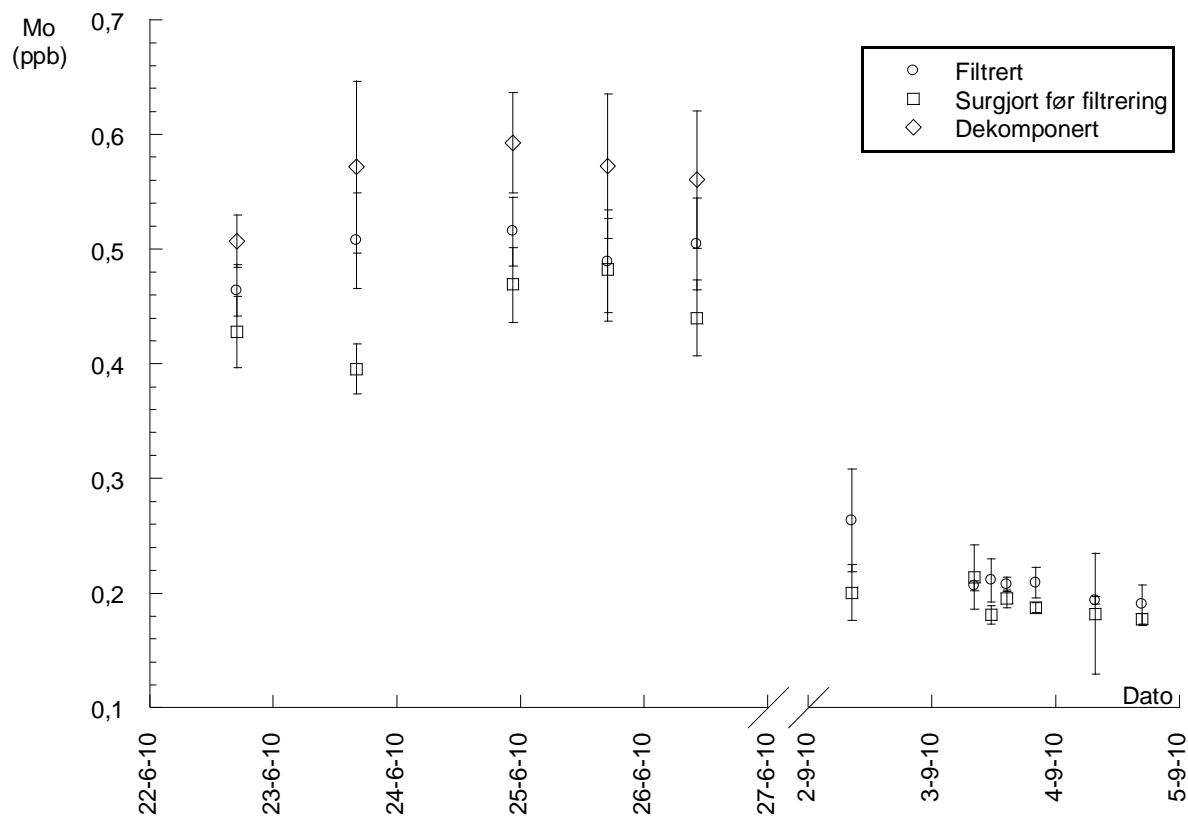
Figur V 1: Konsentrasjon av Se i Christina River.



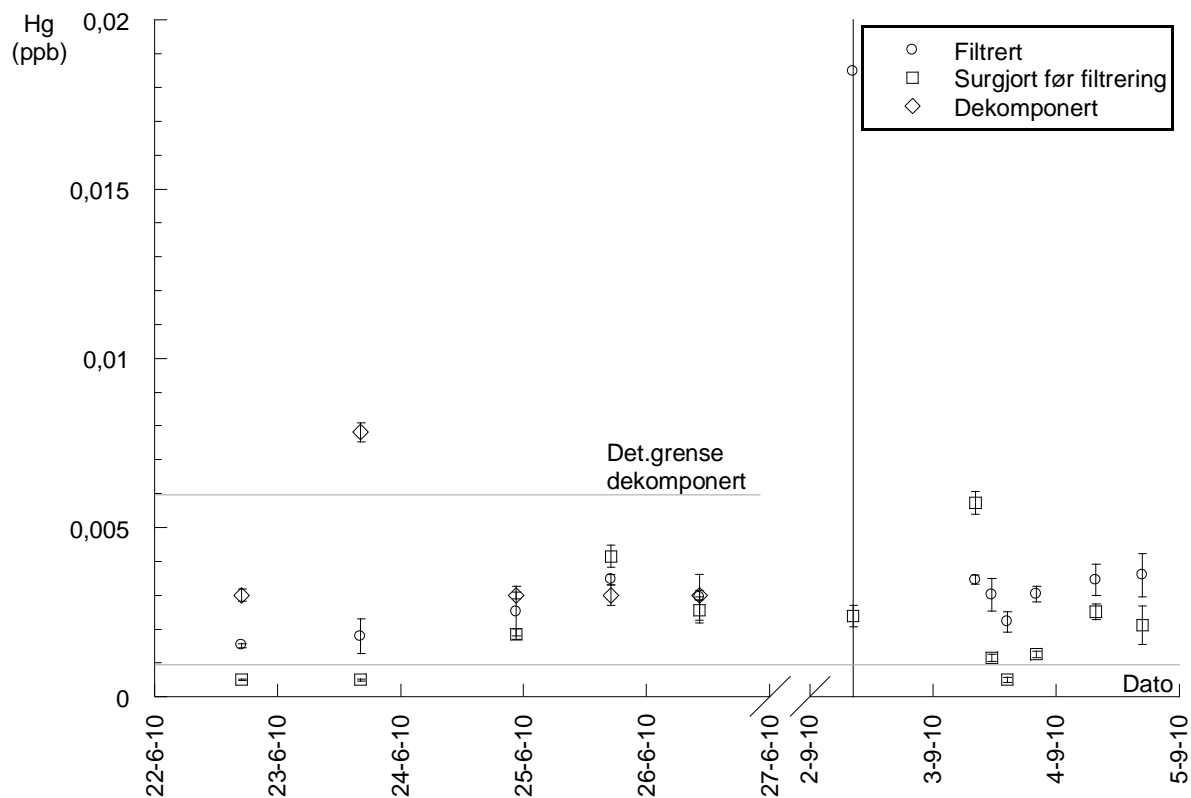
Figur V 2: Konsentrasjon av Zn i Christina River.



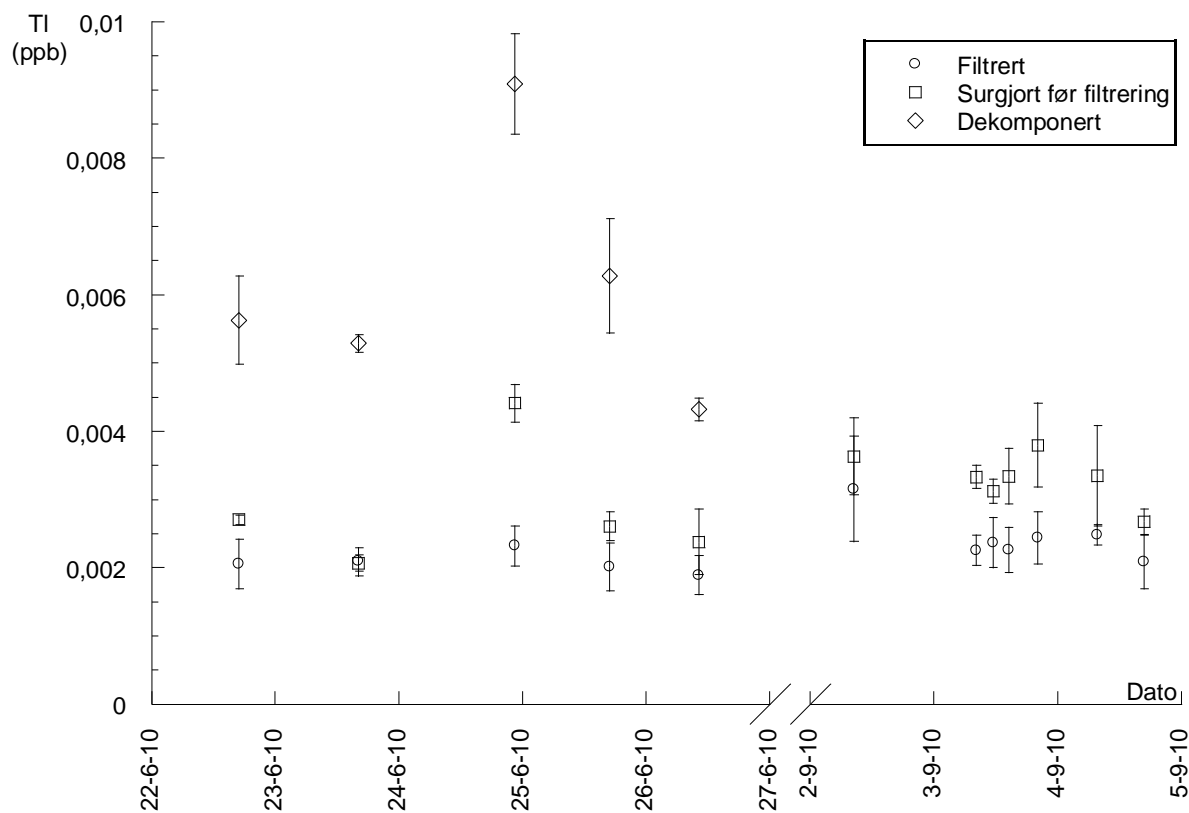
Figur V 3: Konsentrasjon av Cd i Christina River.



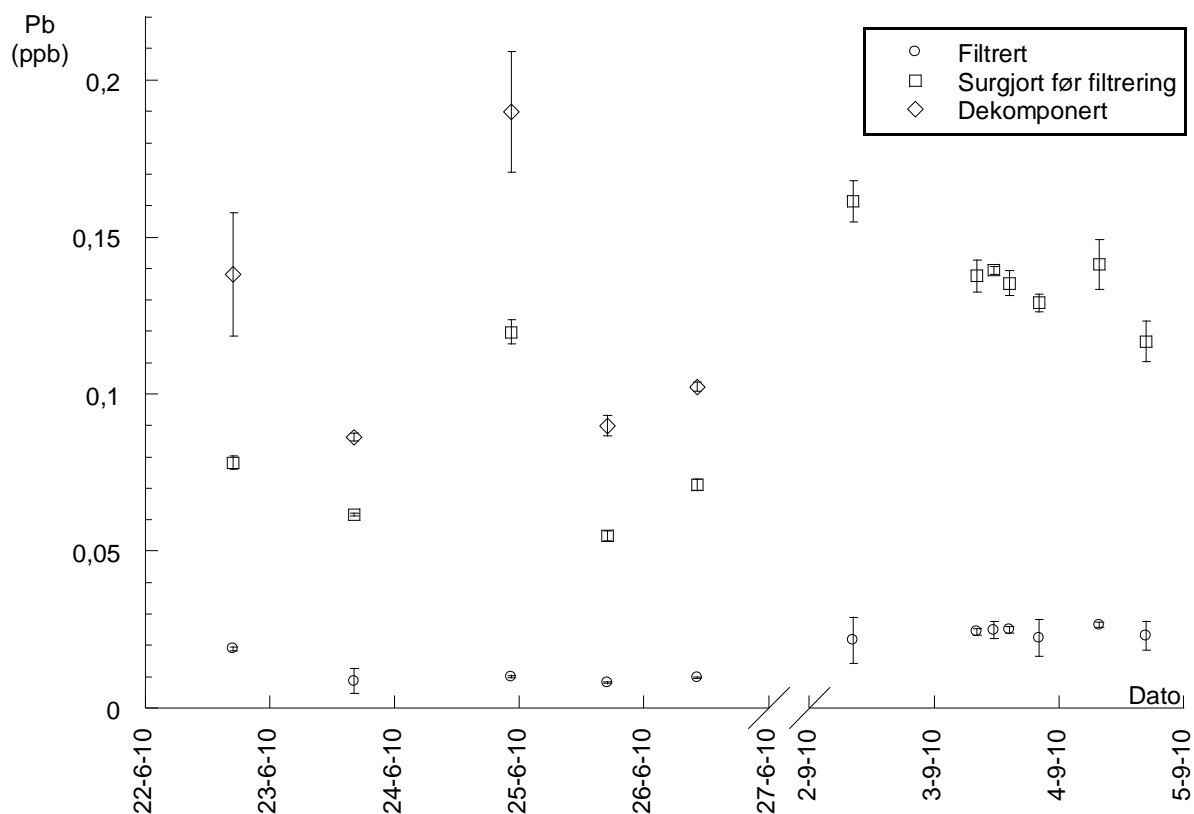
Figur V 4: Konsentrasjon av Mo i Christina River.



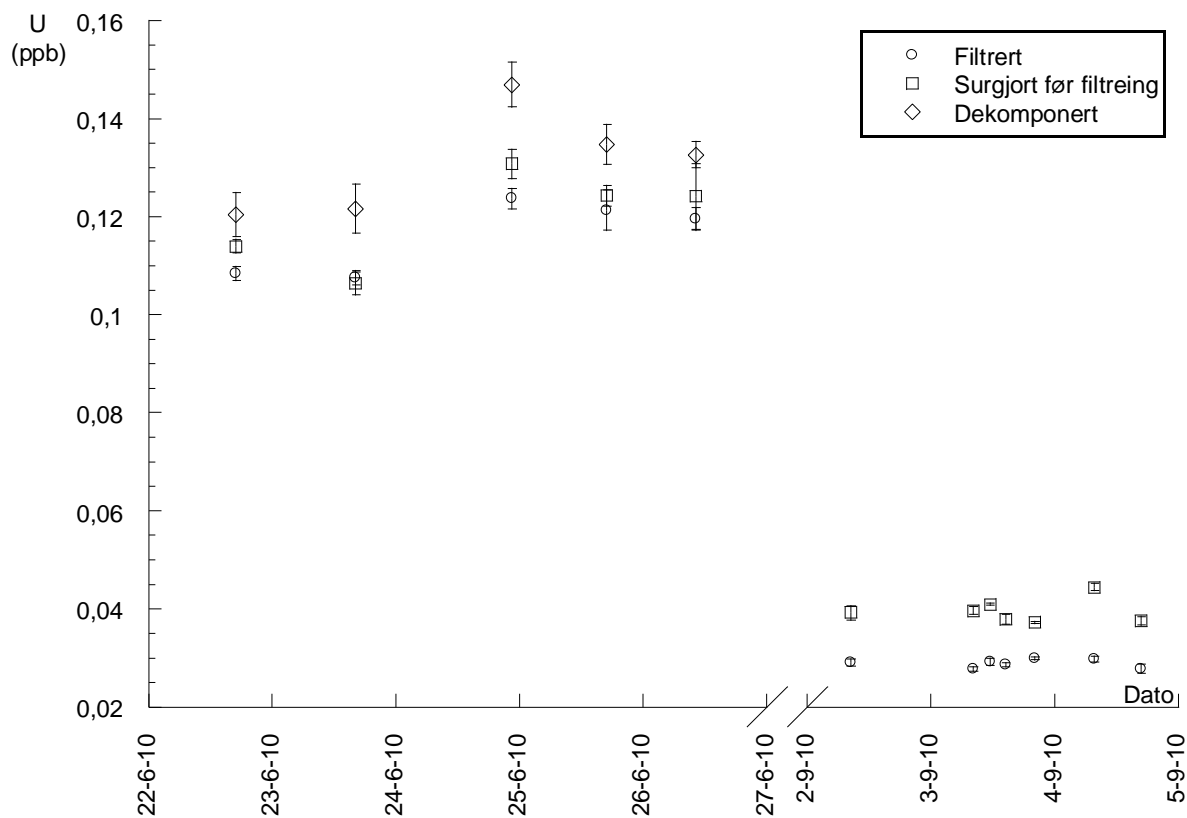
Figur V 5: Konsentrasjon av Hg i Christina River.



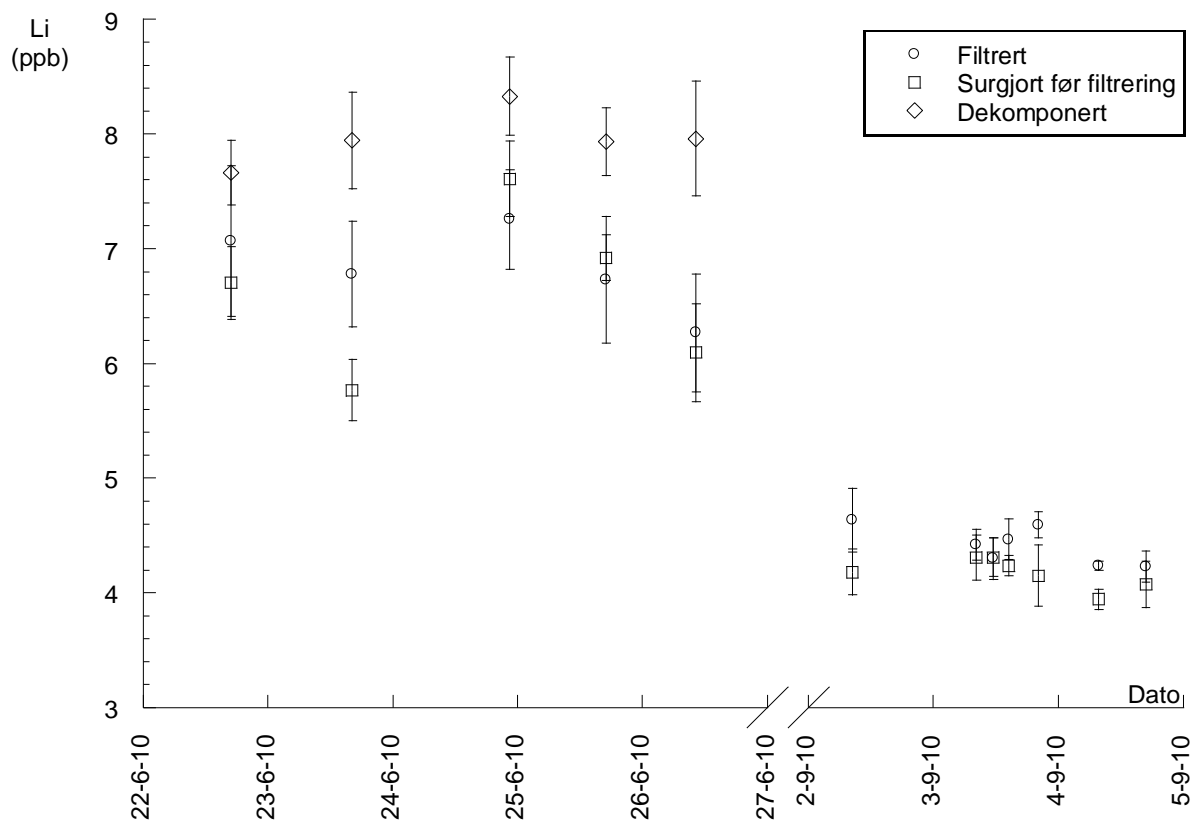
Figur V 6: Konsentrasjon av Tl i Christina River.



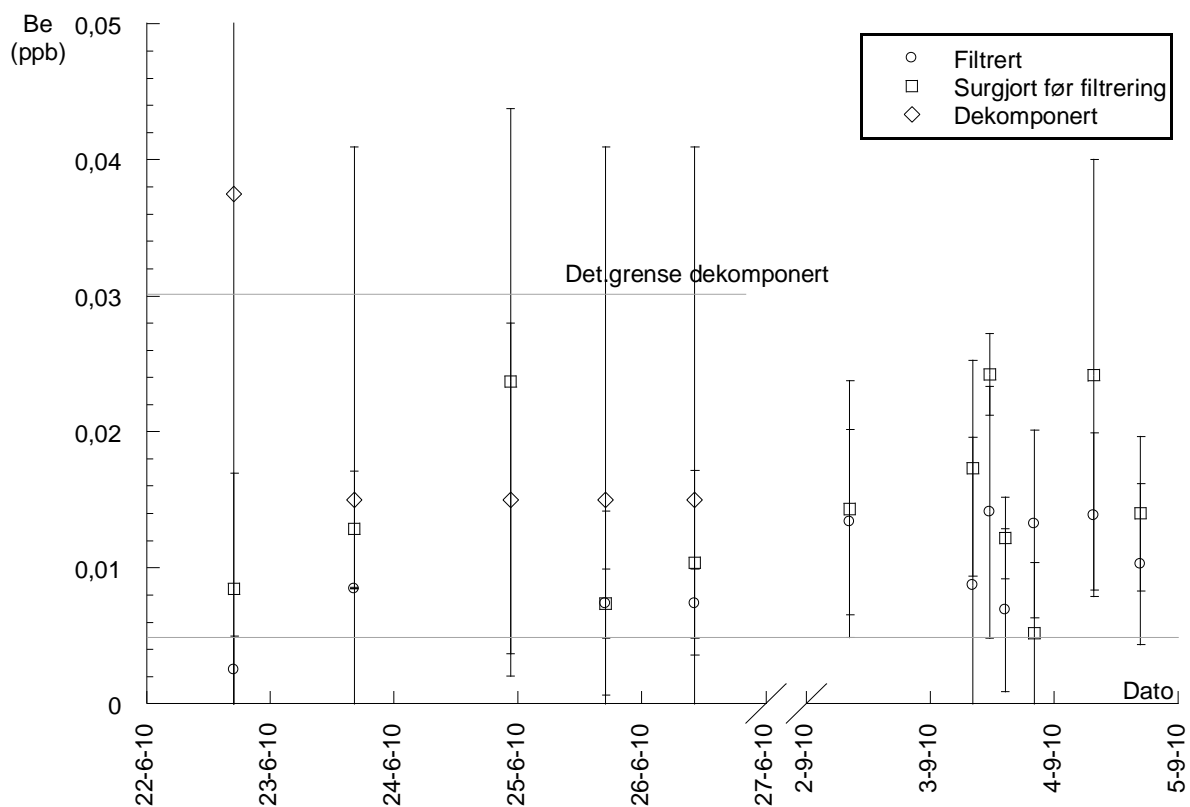
Figur V 7: Konsentrasjon av Pb i Christina River.



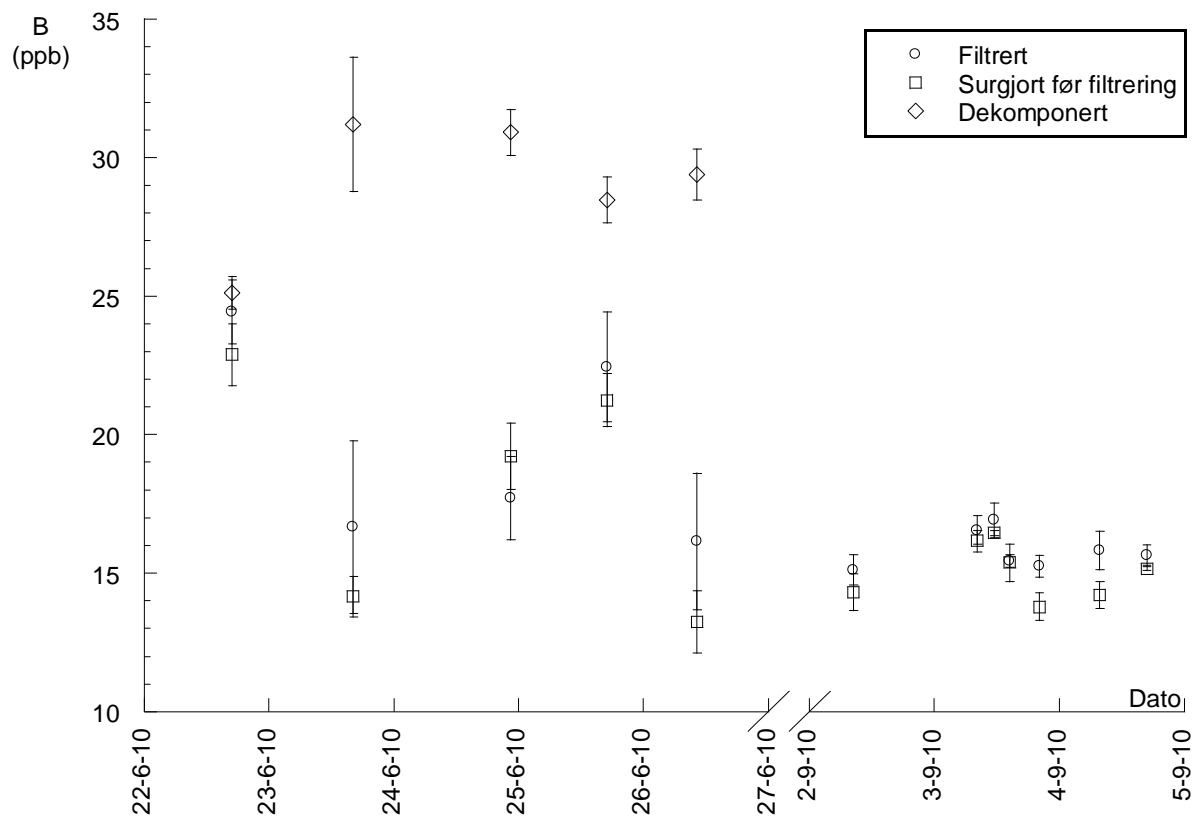
Figur V 8: Konsentrasjon av U i Christina River.



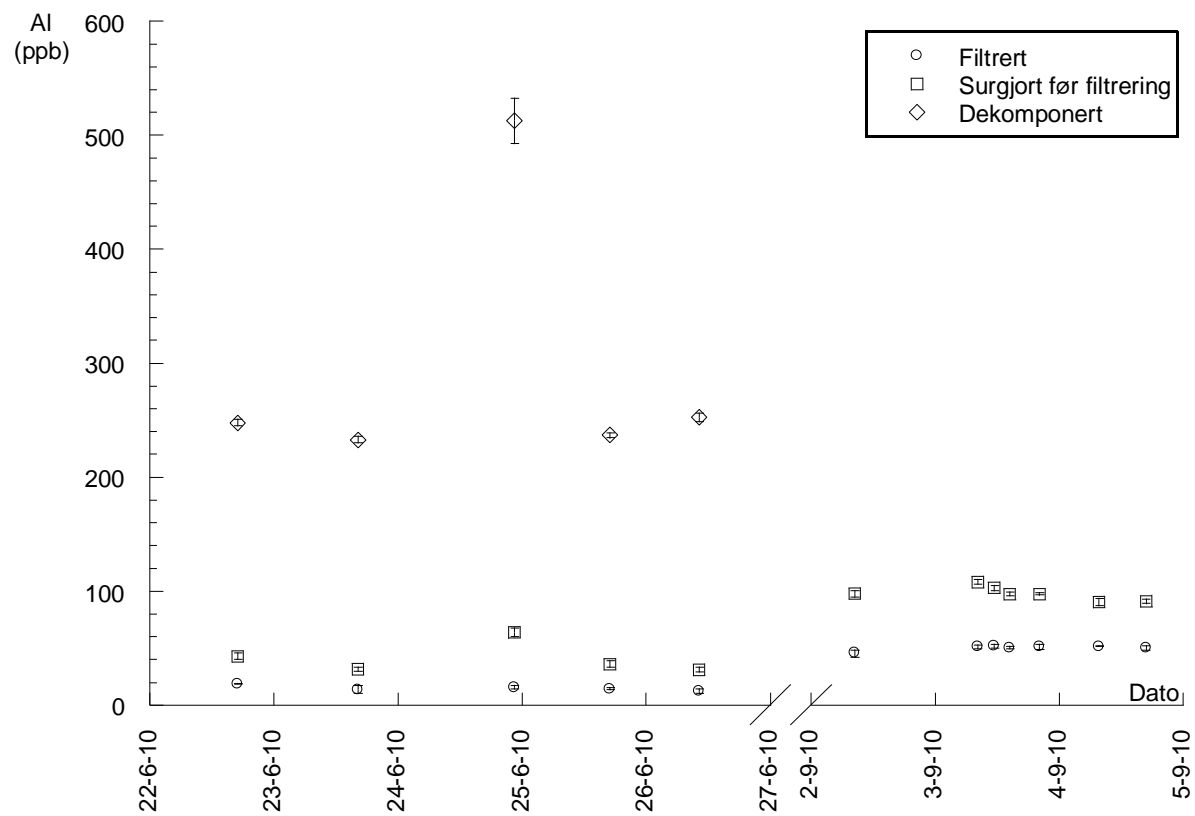
Figur V 9: Konsentrasjon av Li i Christina River.



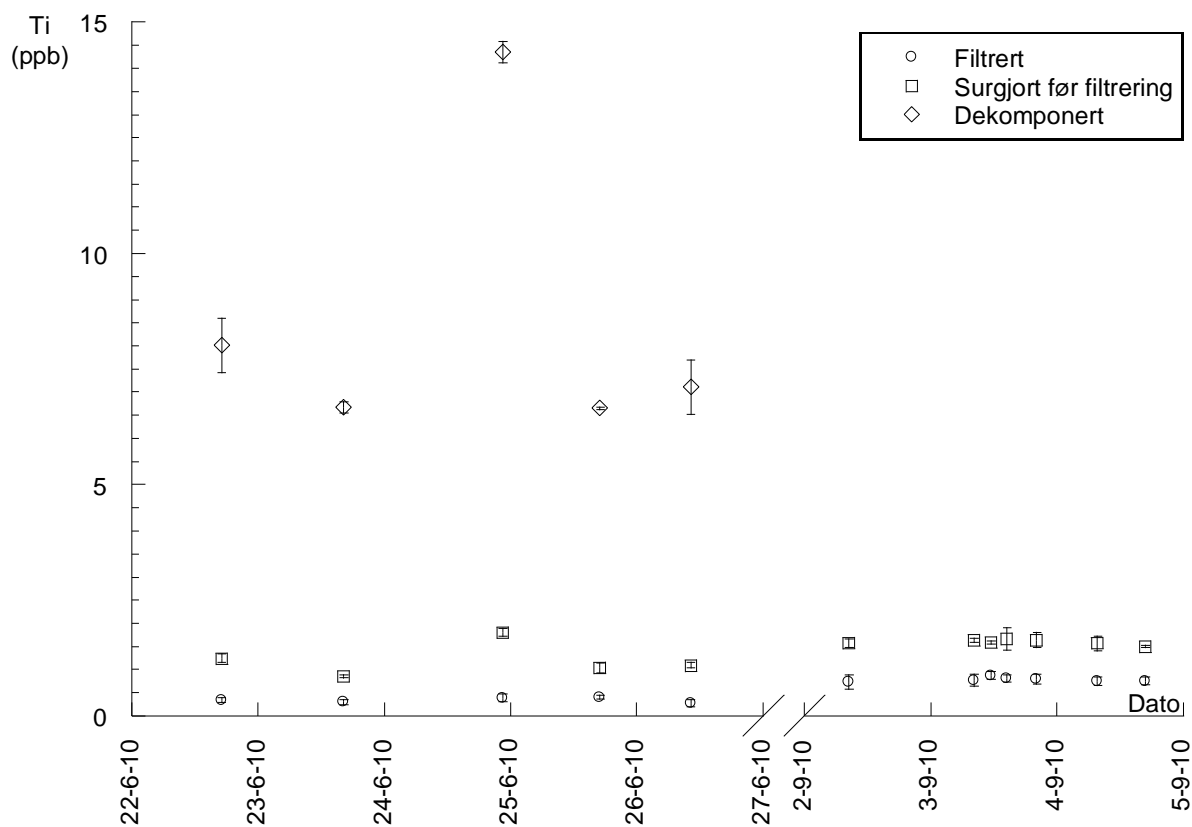
Figur V 10: Konsentrasjon av Be i Christina River.



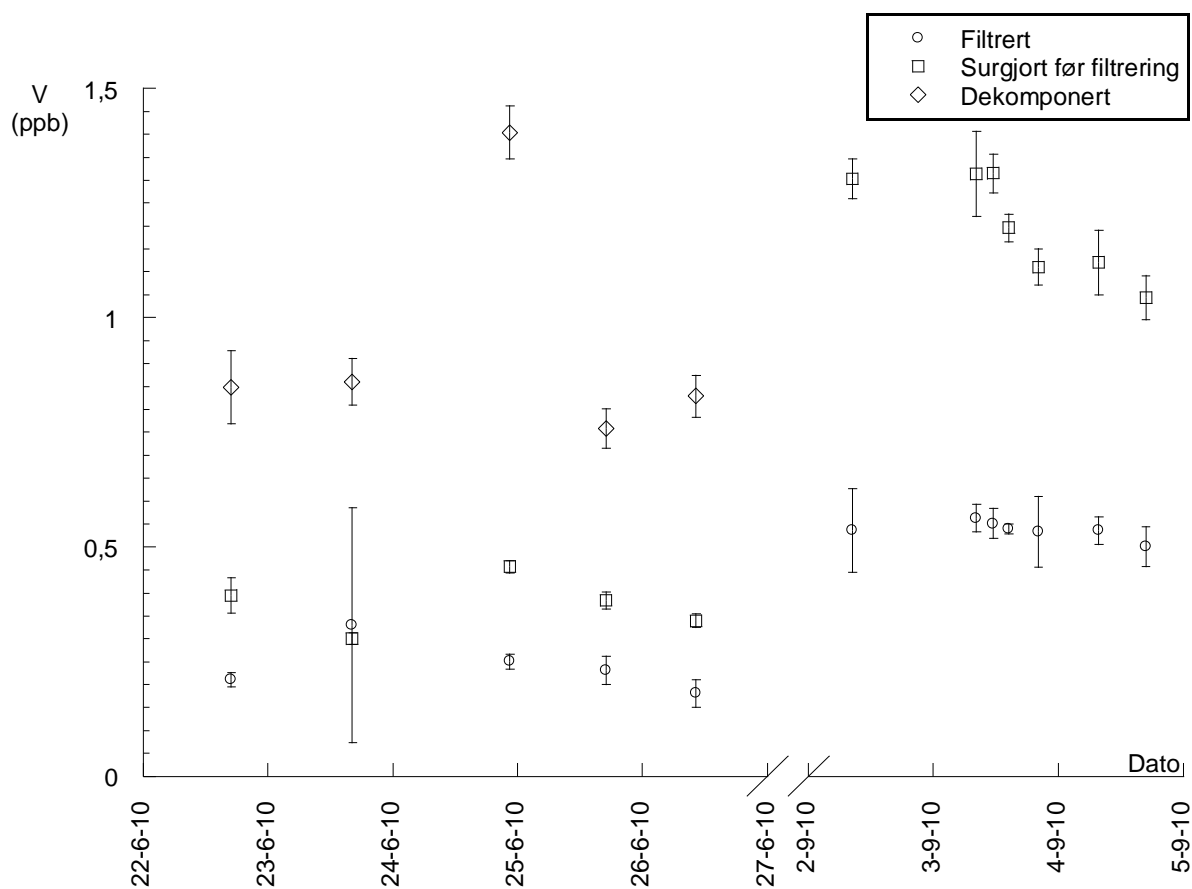
Figur V 11: Konsentrasjon av B i Christina River.



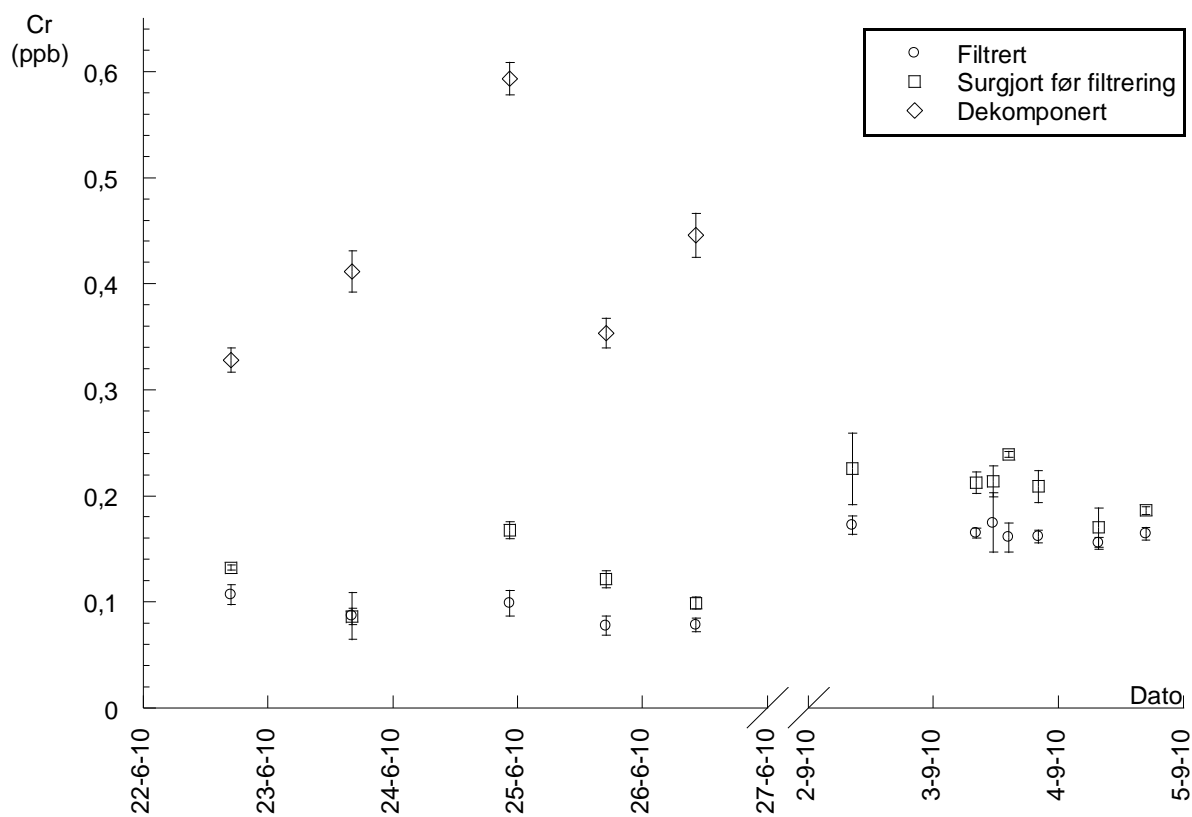
Figur V 12: Konsentrasjon av Al i Christina River.



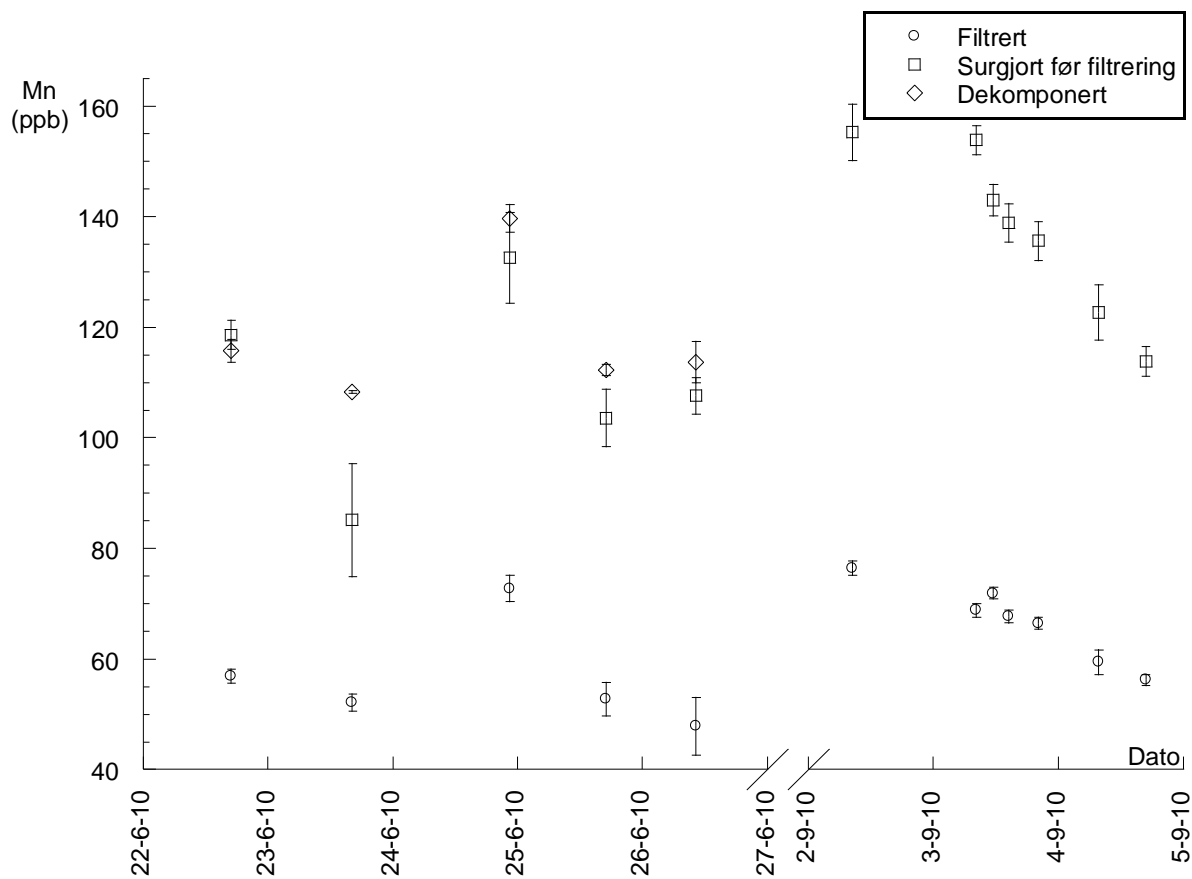
Figur V 13: Konsentrasjon av Ti i Christina River.



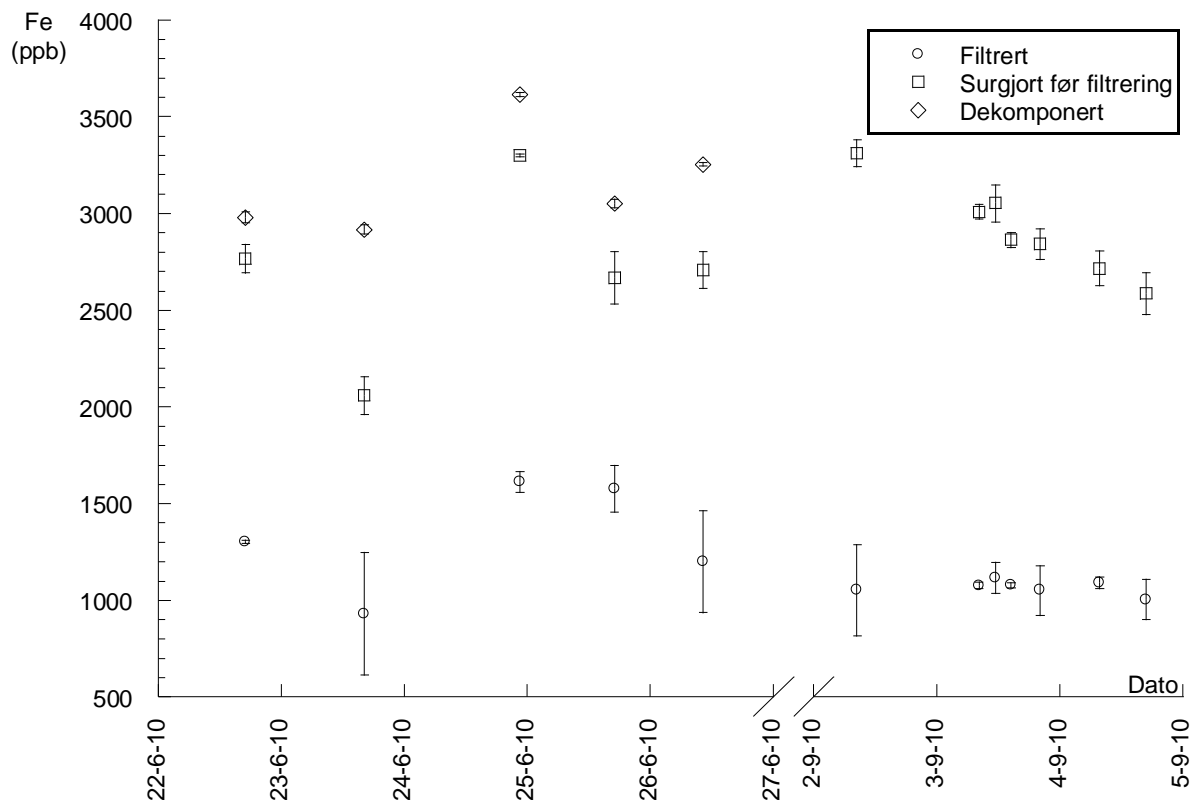
Figur V 14: Konsentrasjon av V i Christina River.



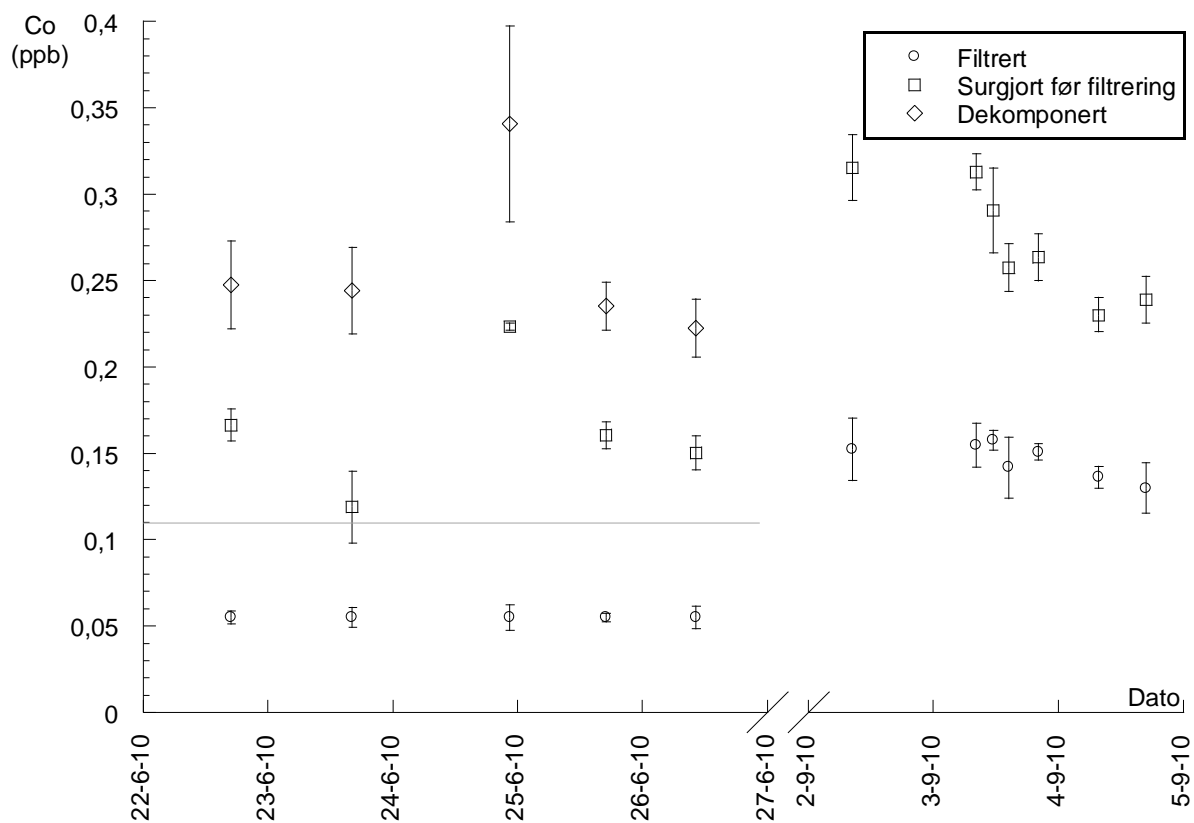
Figur V 15: Konsentrasjon av Cr i Christina River.



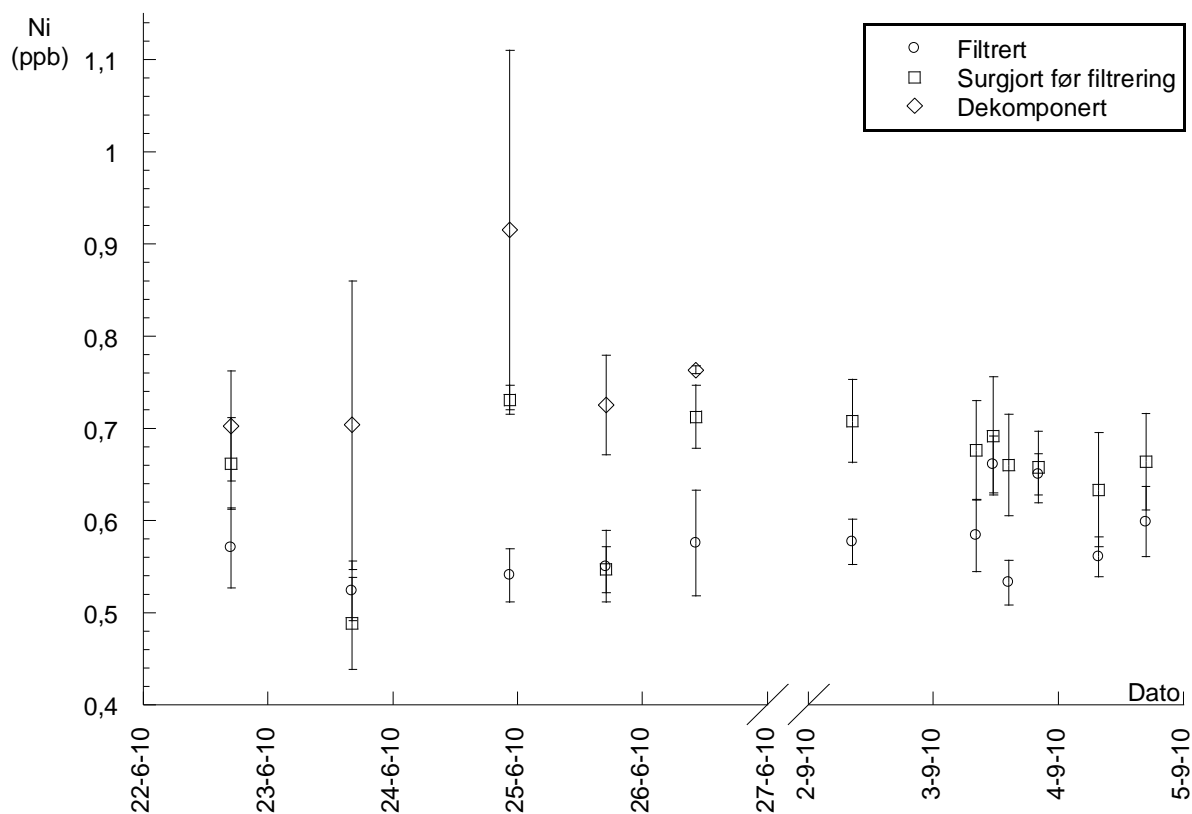
Figur V 16: Konsentrasjon av Mn i Christina River.



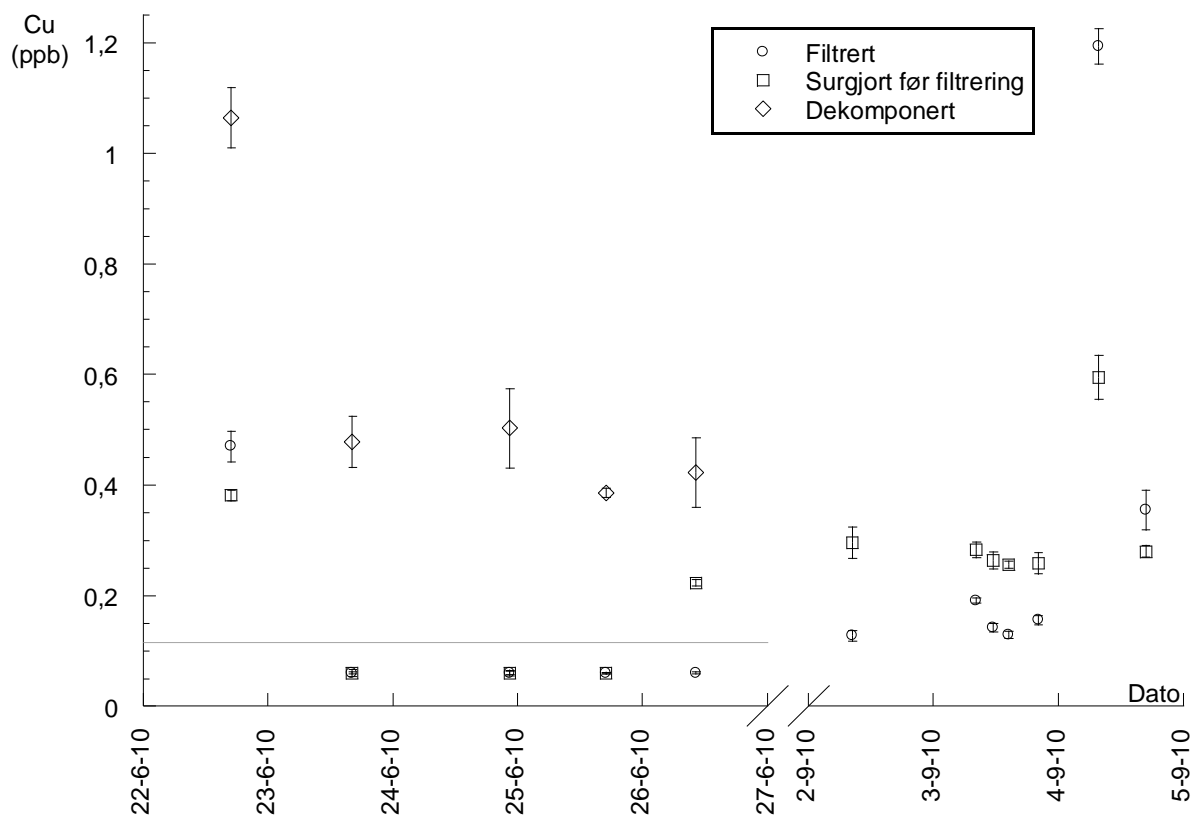
Figur V 17: Konsentrasjon av Fe i Christina River.



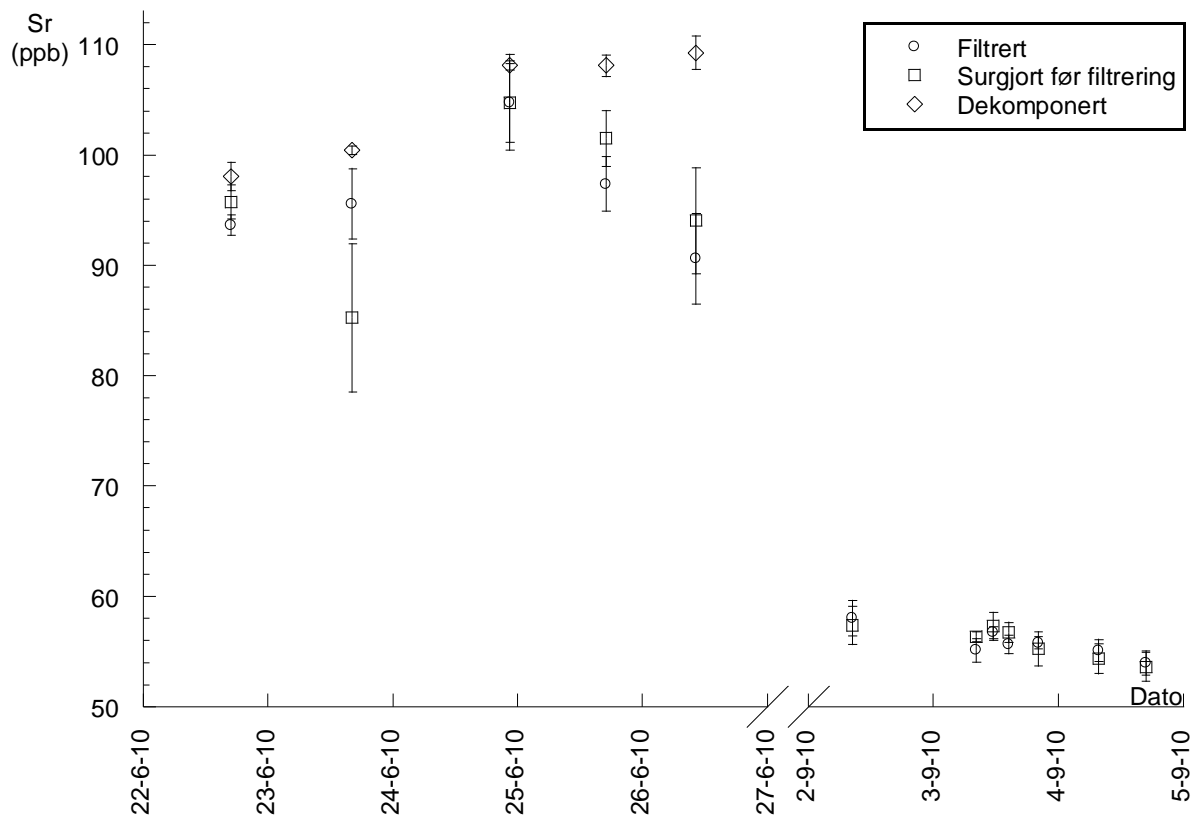
Figur V 18: Konsentrasjon av Co i Christina River.



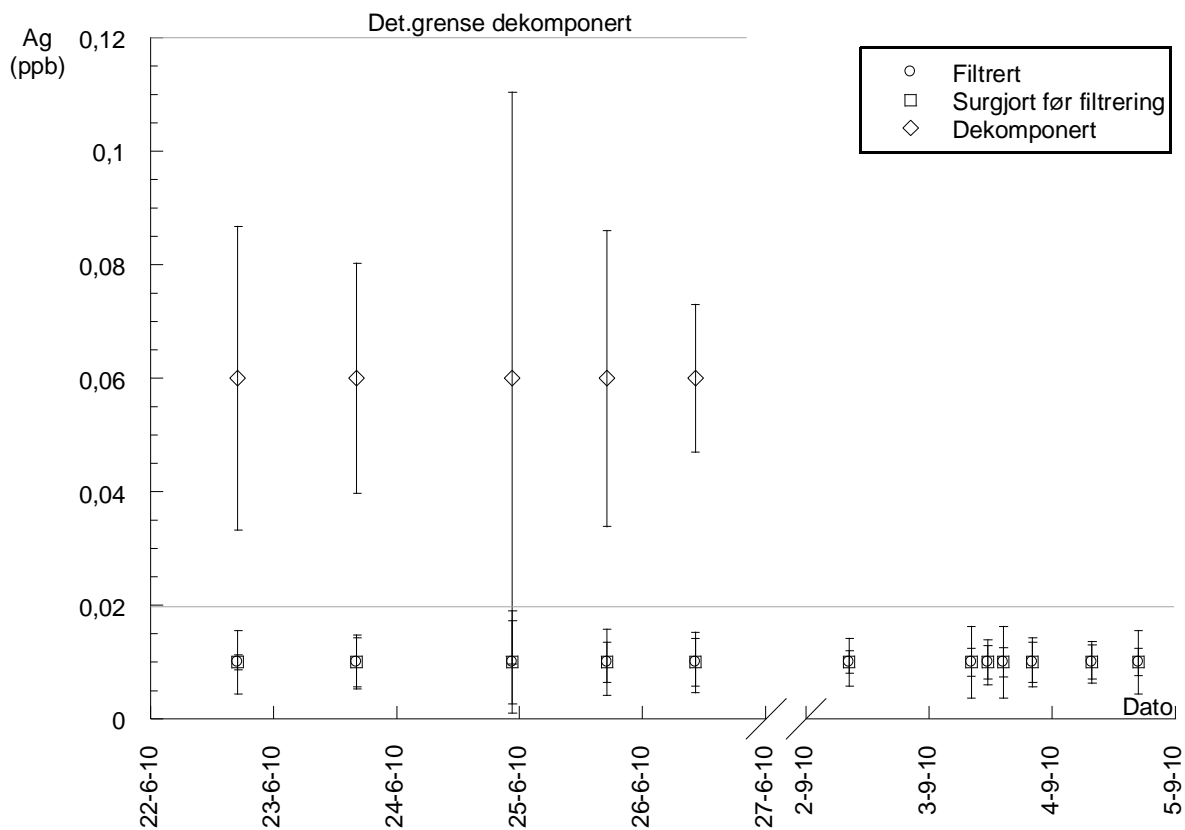
Figur V 19: Konsentrasjon av Ni i Christina River.



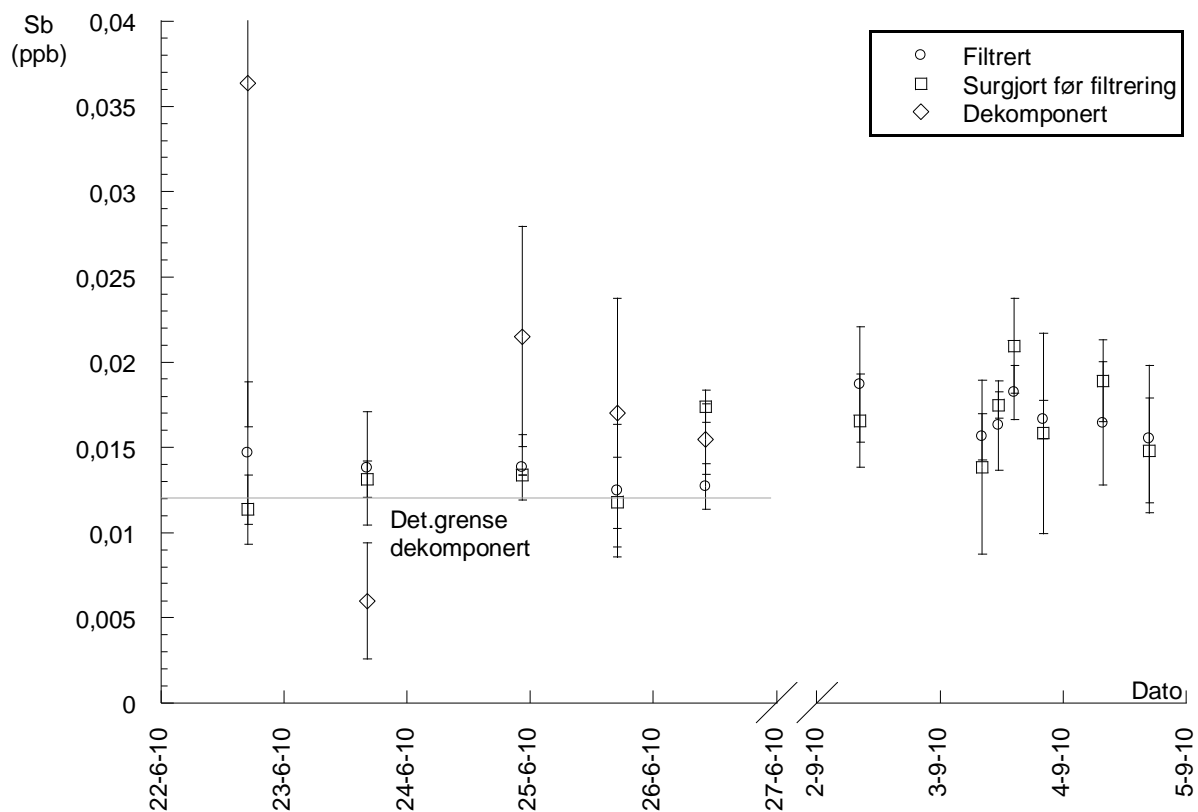
Figur V 20: Konsentrasjon av Cu i Christina River.



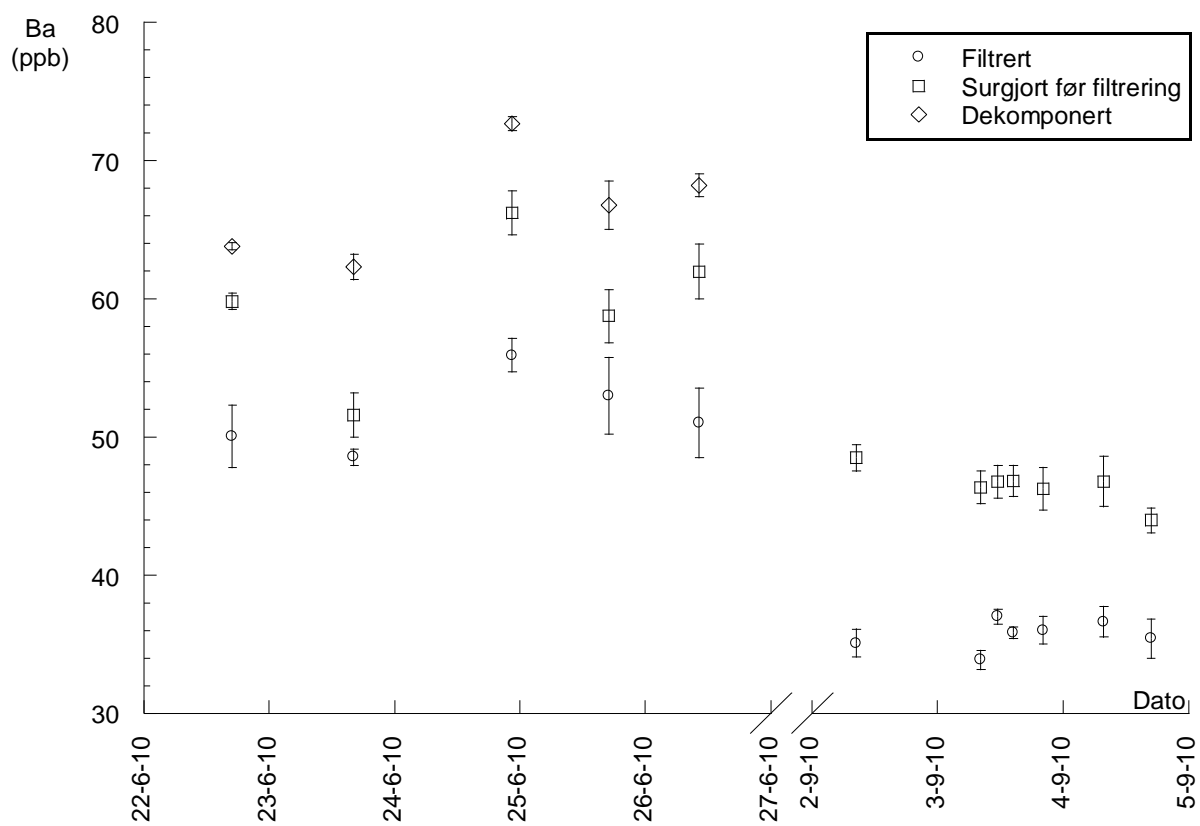
Figur V 21: Konsentrasjon av Sr i Christina River.



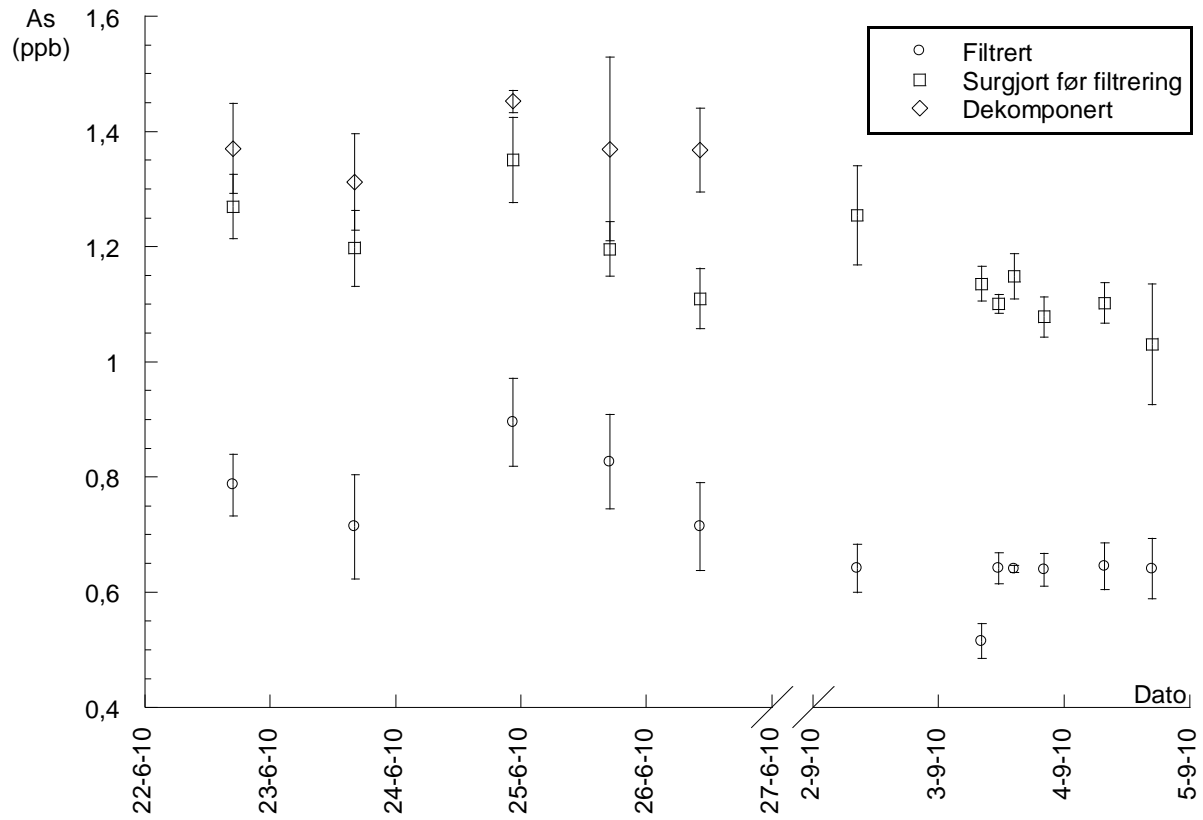
Figur V 22: Konsentrasjon av Ag i Christina River.



Figur V 23: Konsentrasjon av Sb i Christina River.

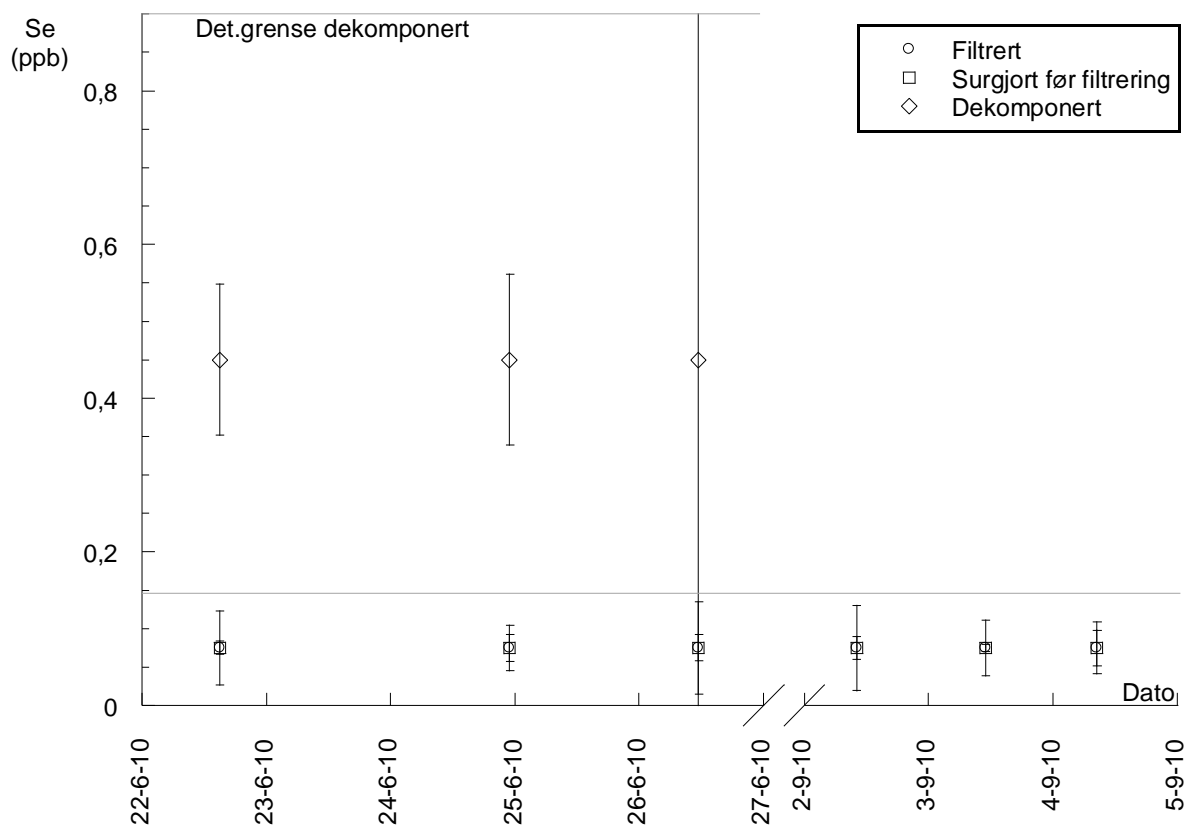


Figur V 24: Konsentrasjon av Ba i Christina River.

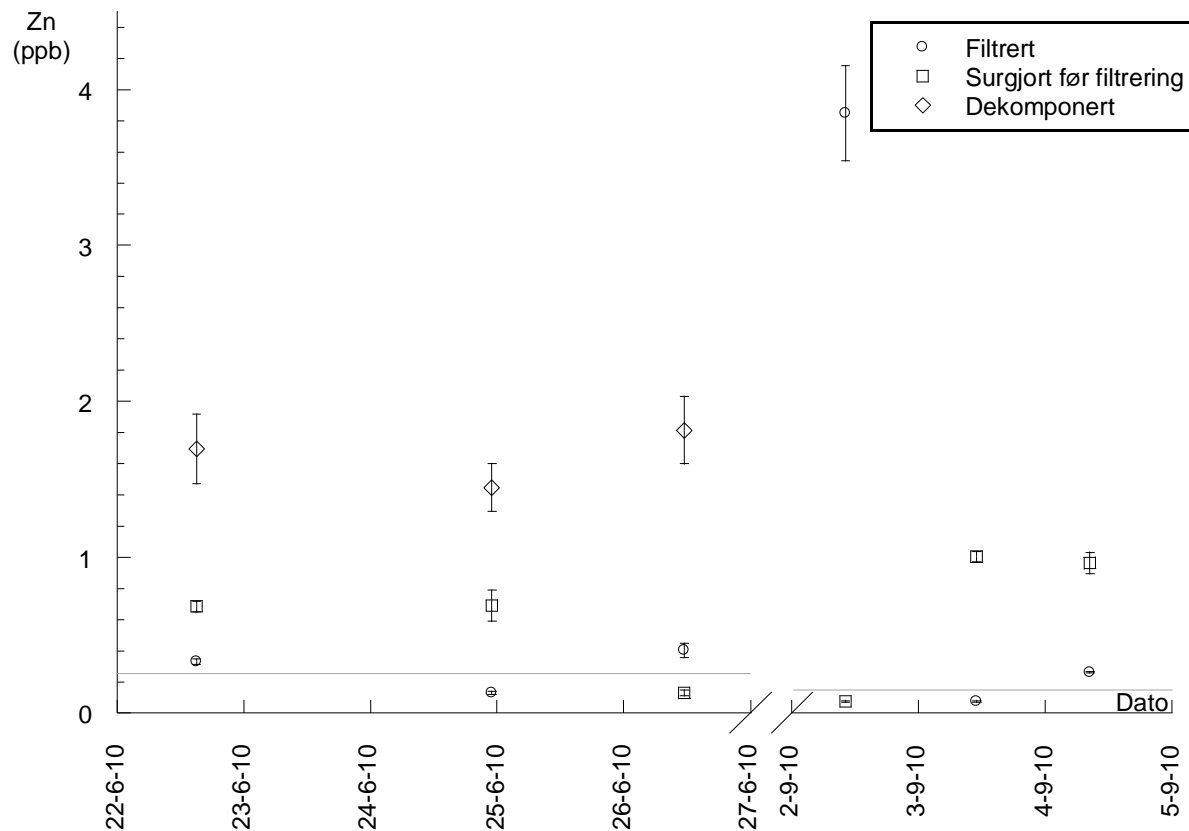


Figur V 25: Konsentrasjon av As i Christina River.

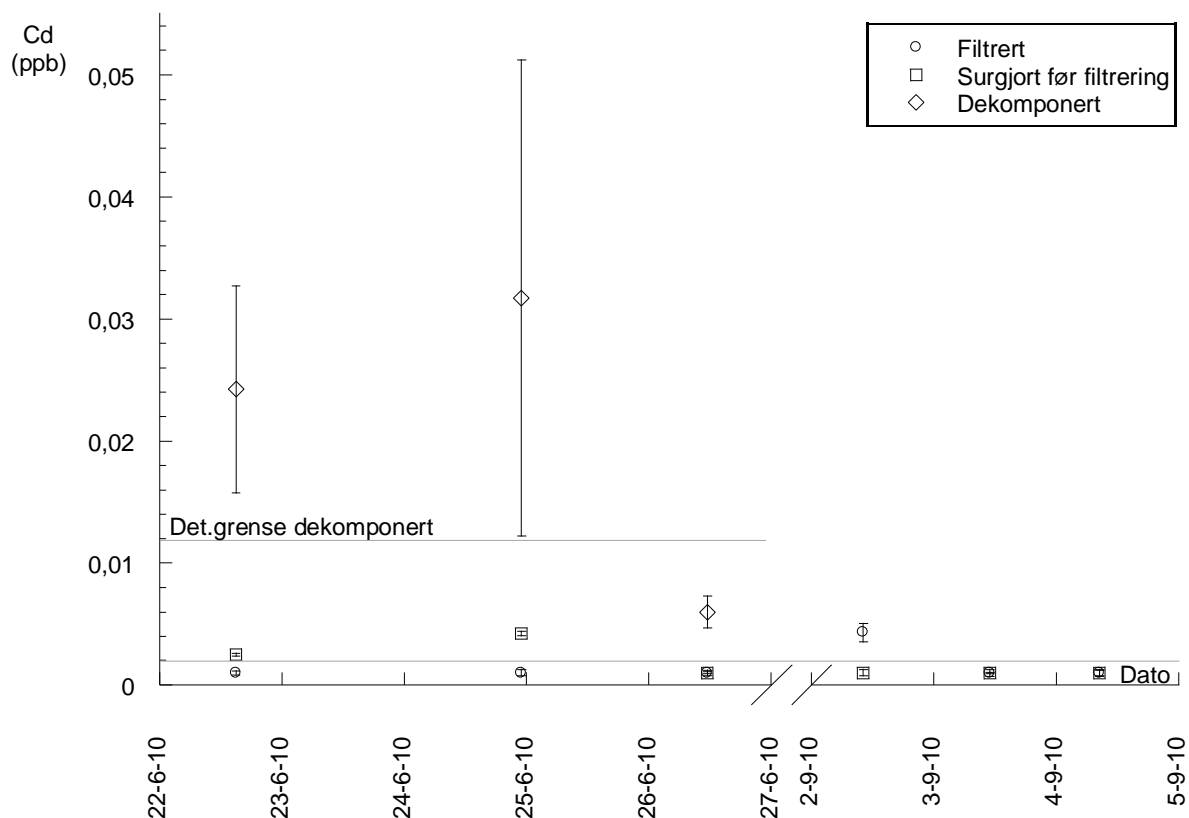
Vedlegg 9: Konsentrasjon av elementer i Rømmegrøt River, prøvepunkt 17



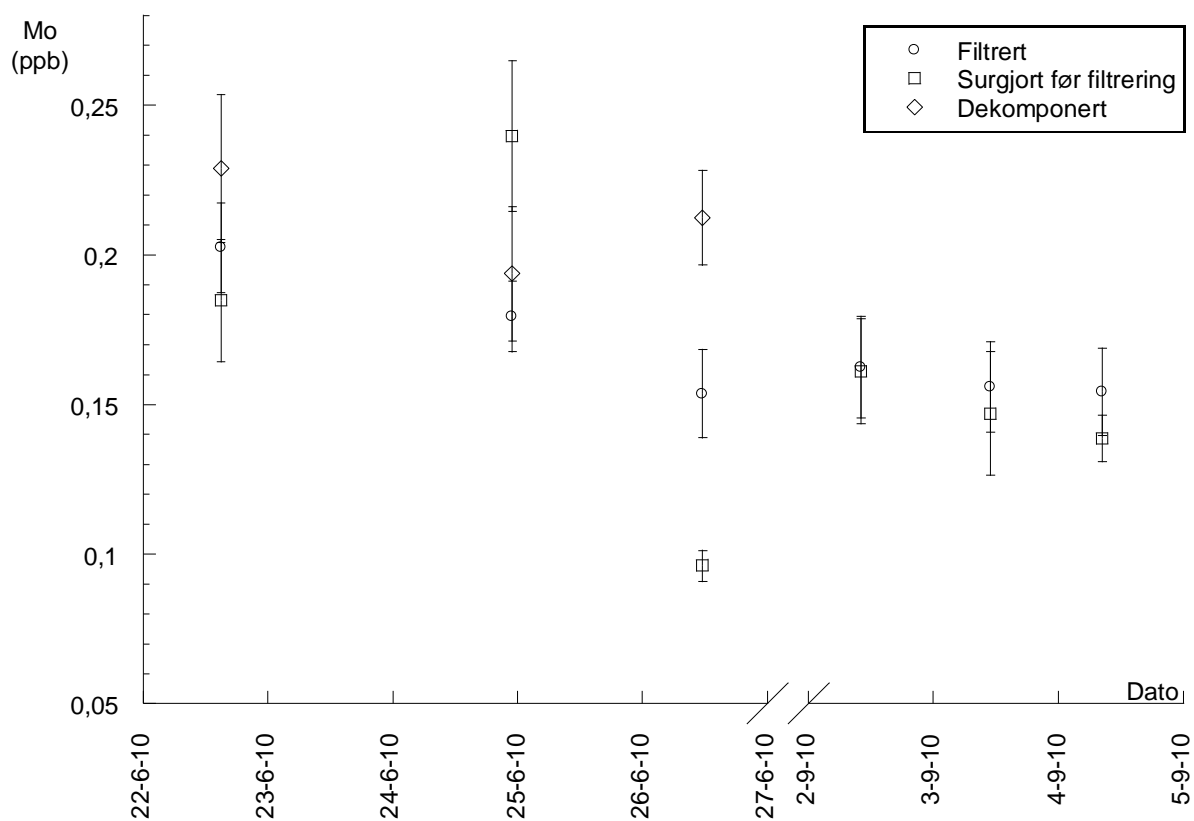
Figur V 26: Konsentrasjon av Se i Rømmegrøt River.



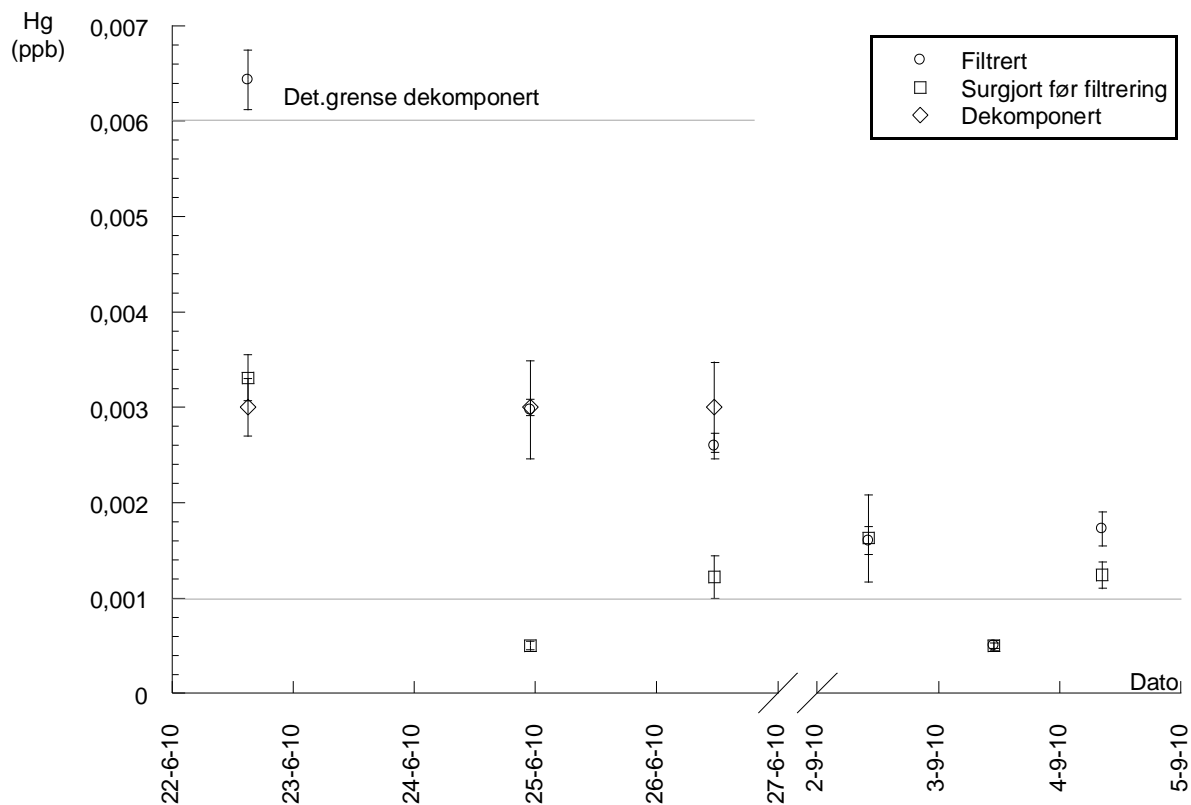
Figur V 27: Konsentrasjon av Zn i Rømmegrøt River.



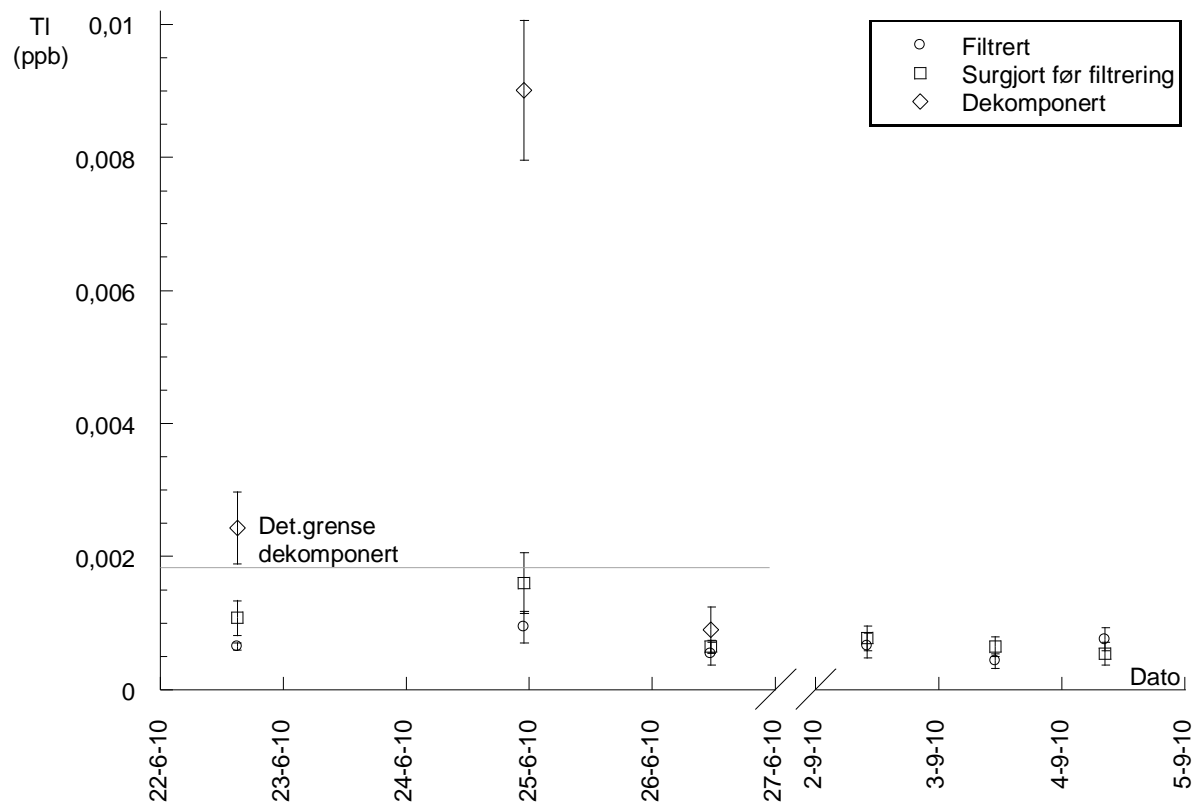
Figur V 28: Konsentrasjon av Cd i Rømmegrøt River.



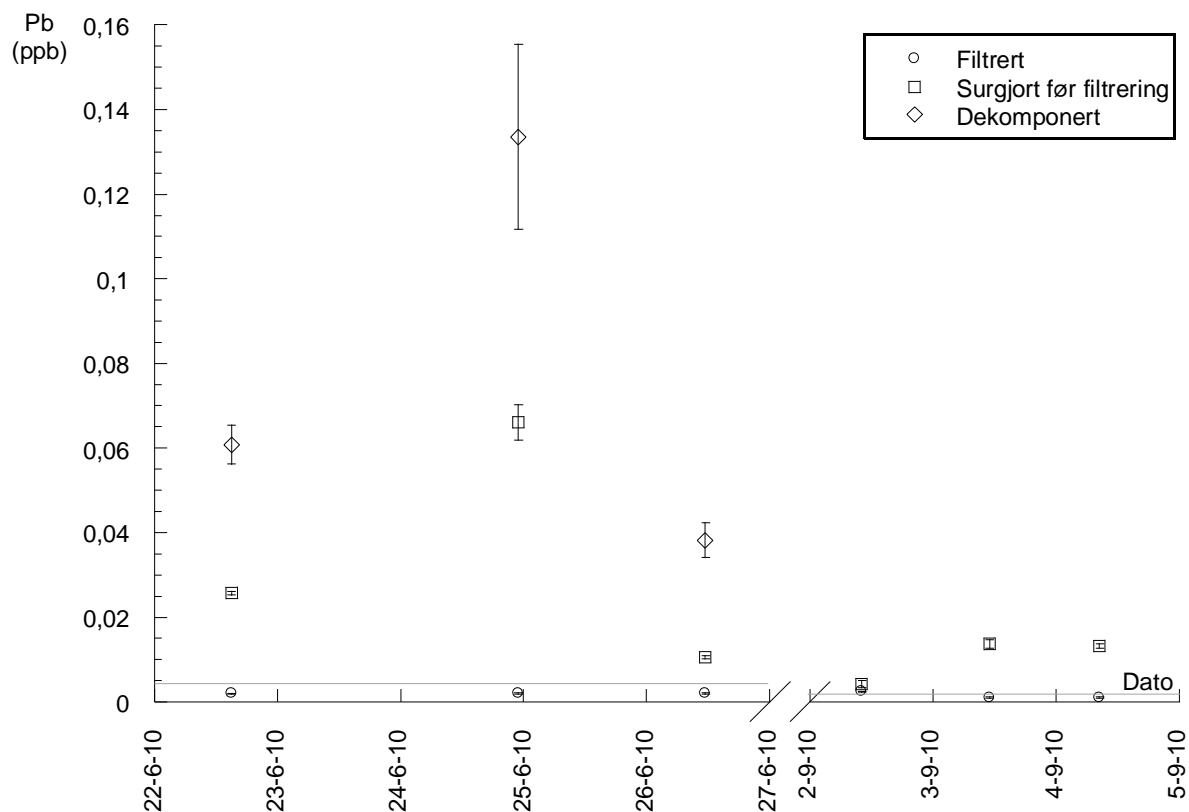
Figur V 29: Konsentrasjon av Mo i Rømmegrøt River.



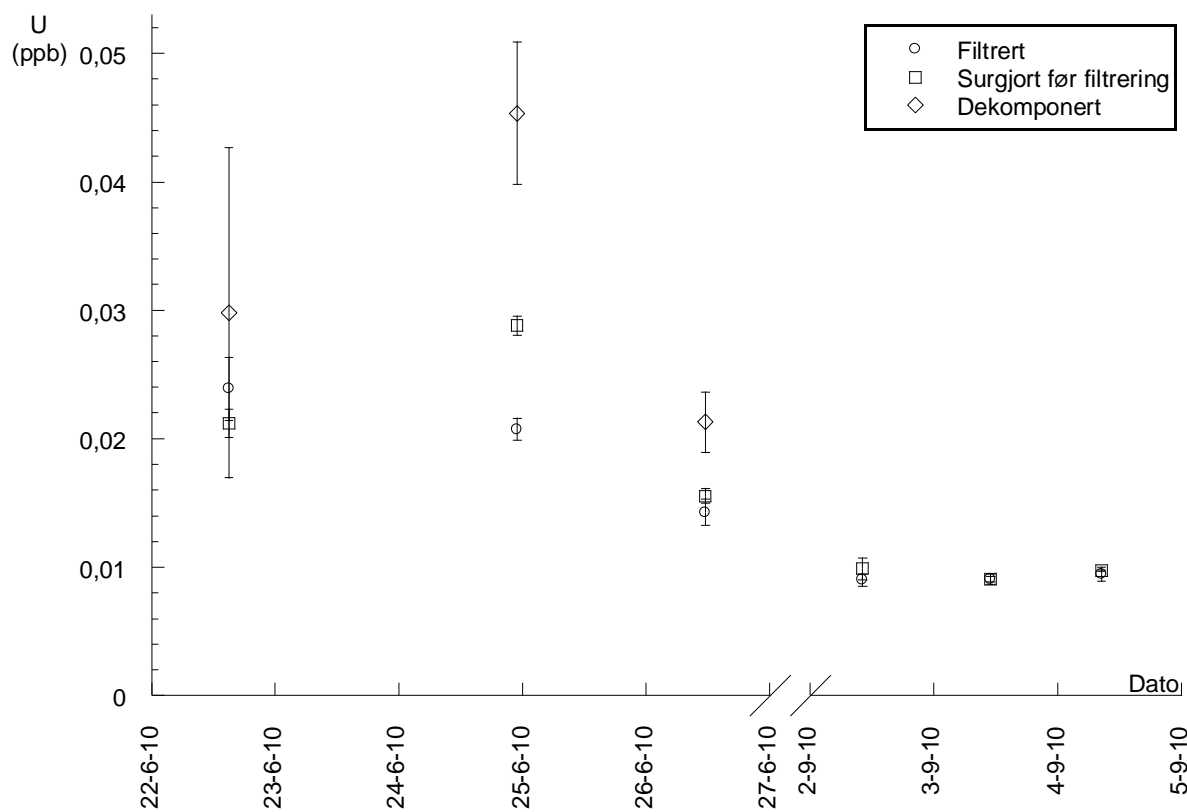
Figur V 30: Konsentrasjon av Hg i Rømmegrøt River.



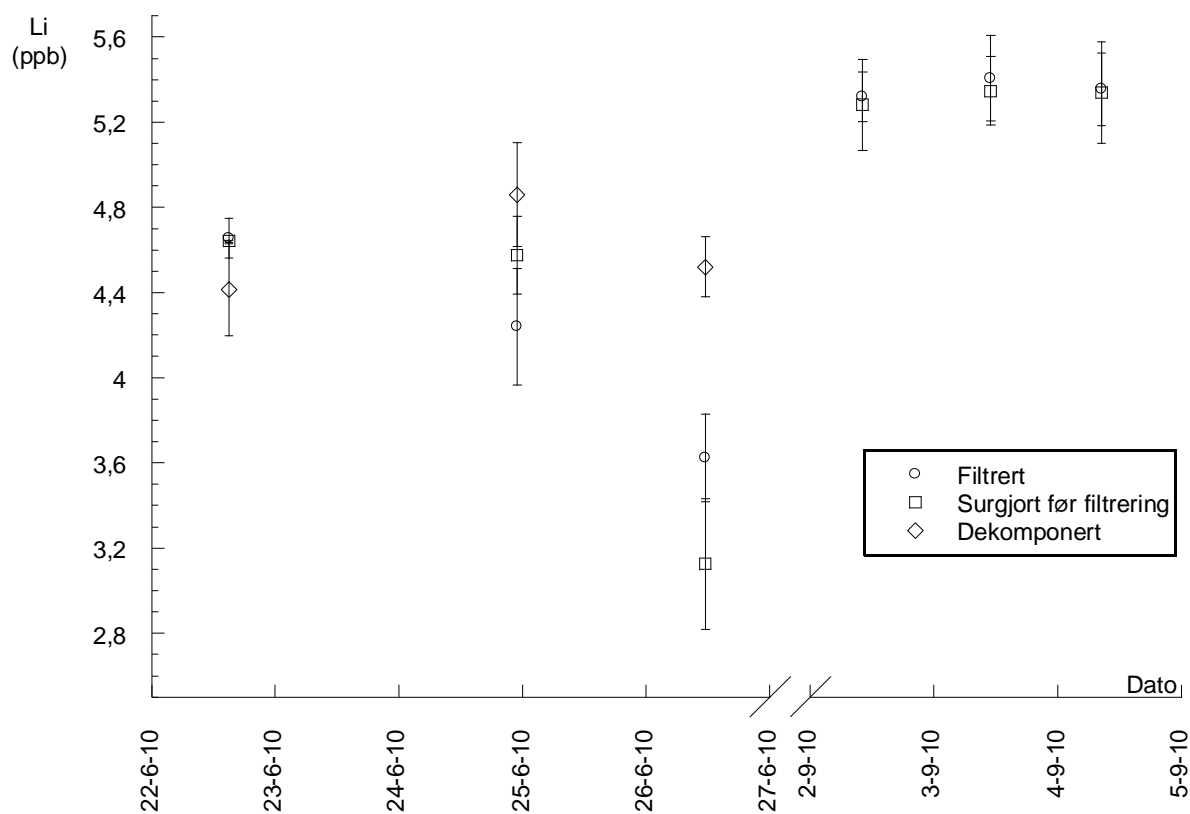
Figur V 31: Konsentrasjon av TI i Rømmegrøt River.



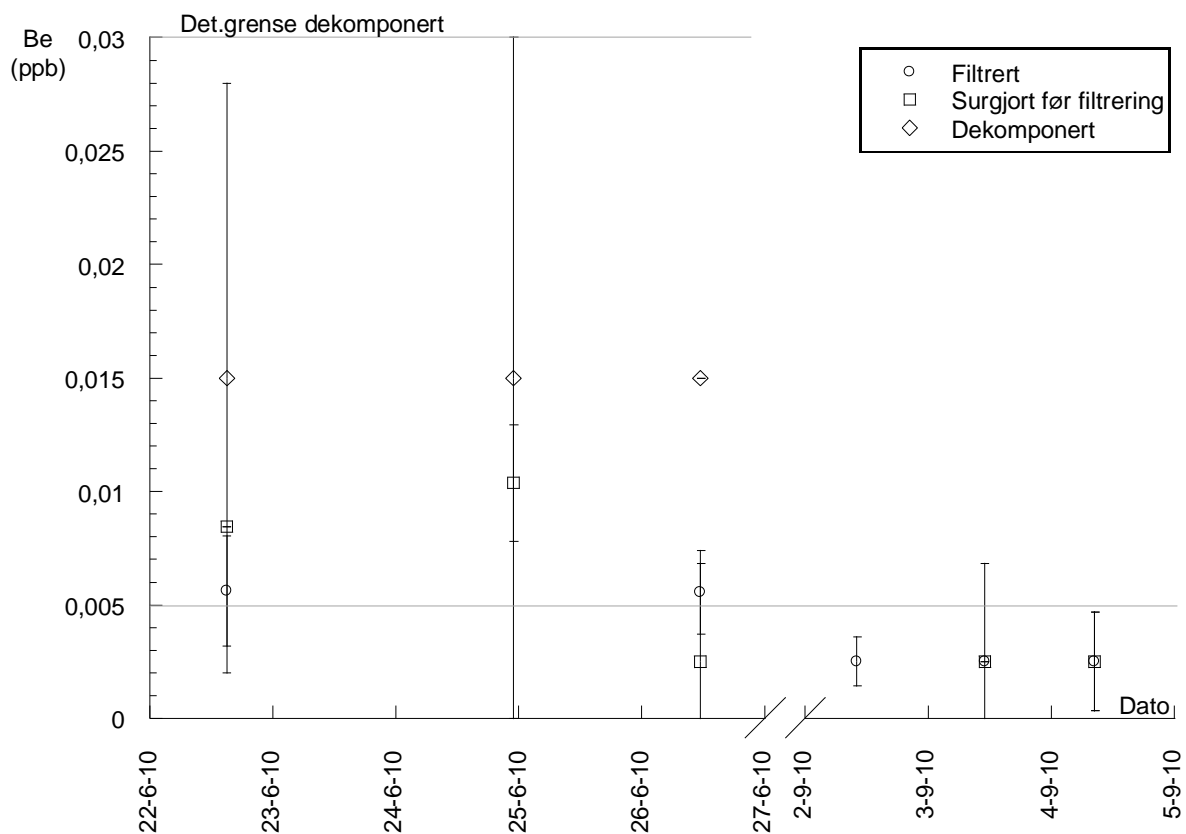
Figur V 32: Konsentrasjon av Pb i Rømmegrøt River.



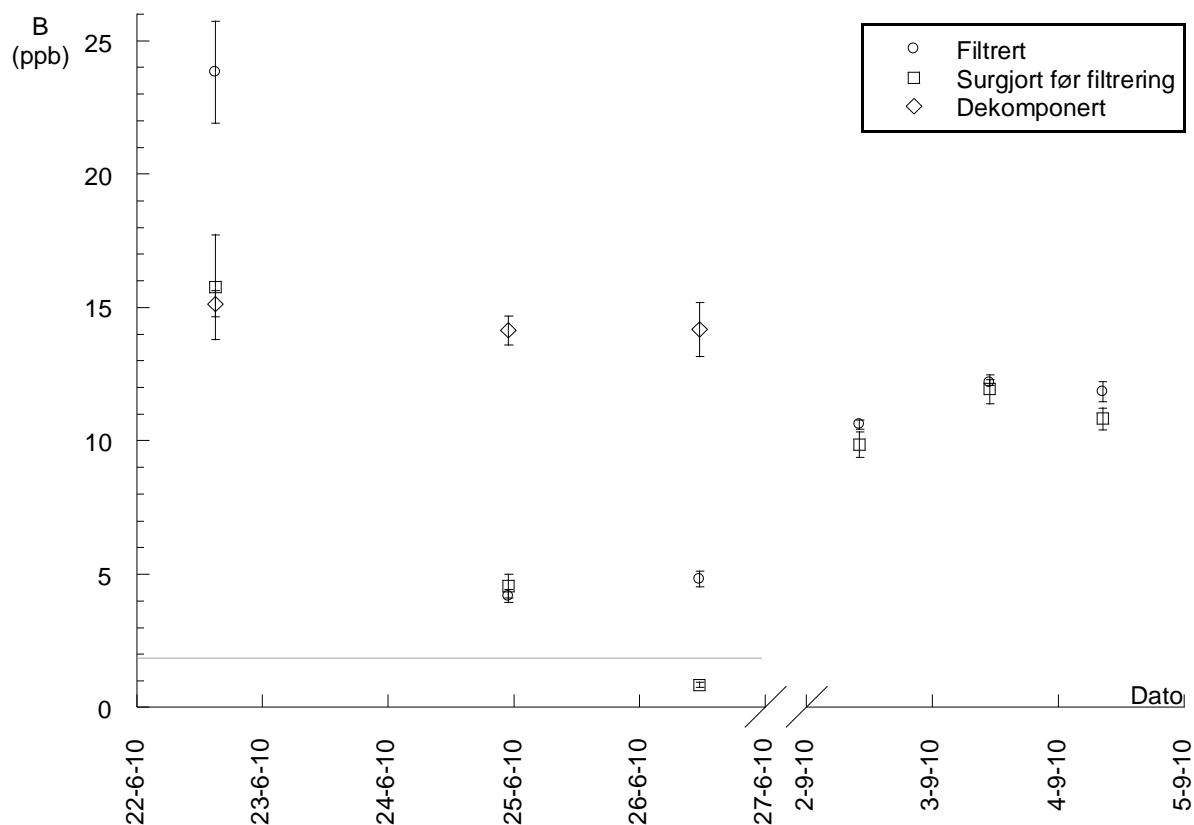
Figur V 33: Konsentrasjon av U i Rømmegrøt River.



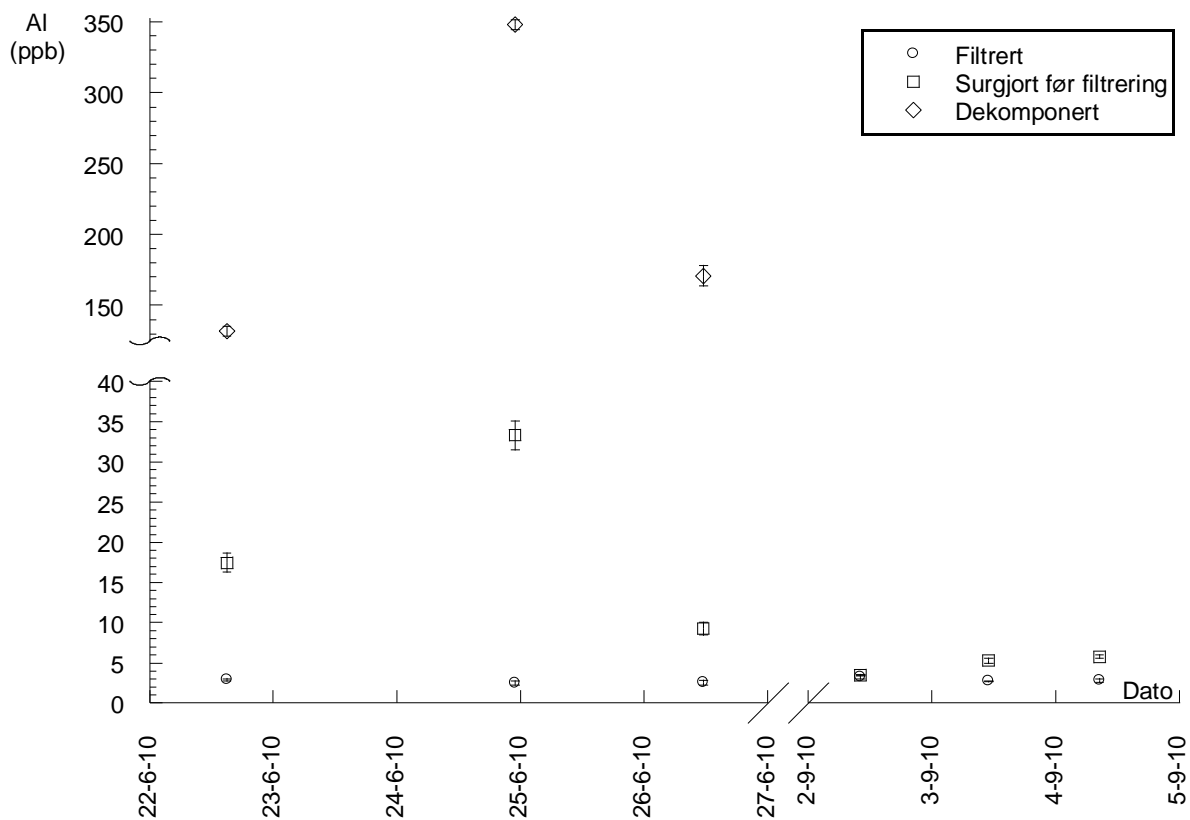
Figur V 34: Konsentrasjon av Li i Rømmegrøt River.



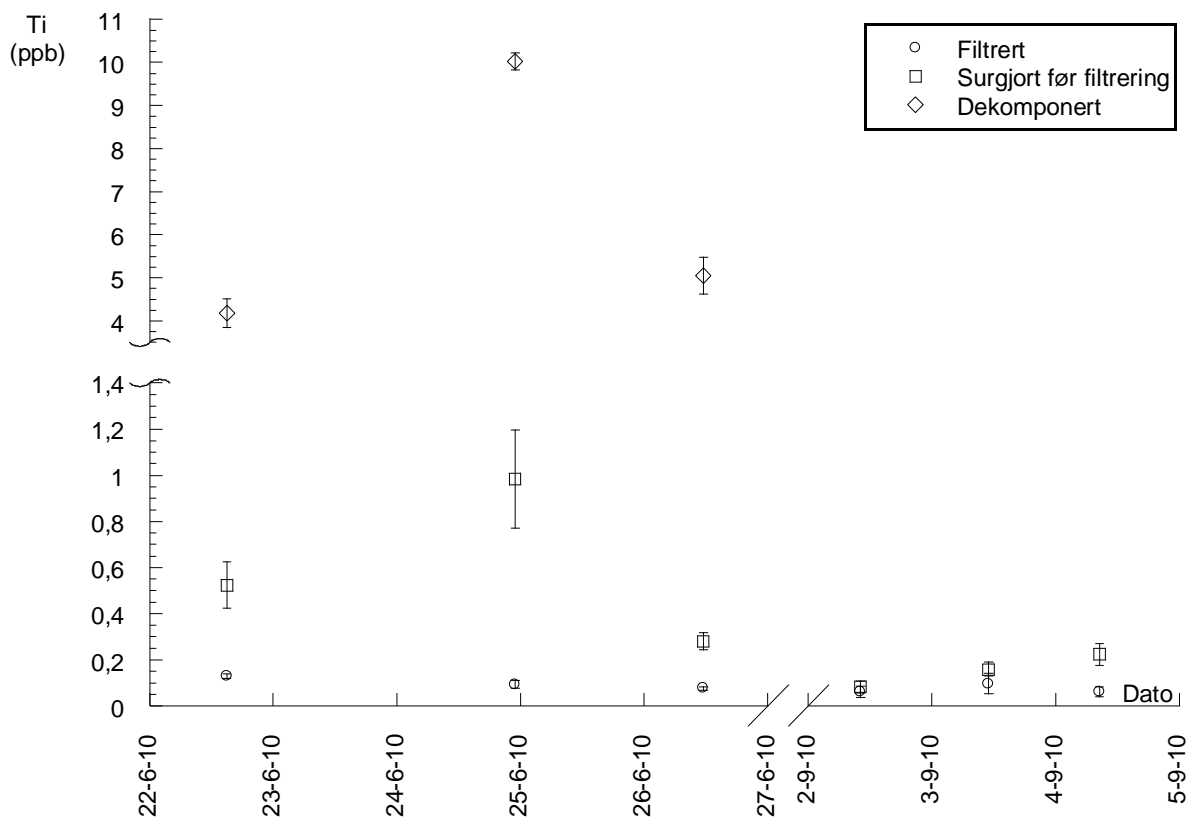
Figur V 35: Konsentrasjon av Be i Rømmegrøt River.



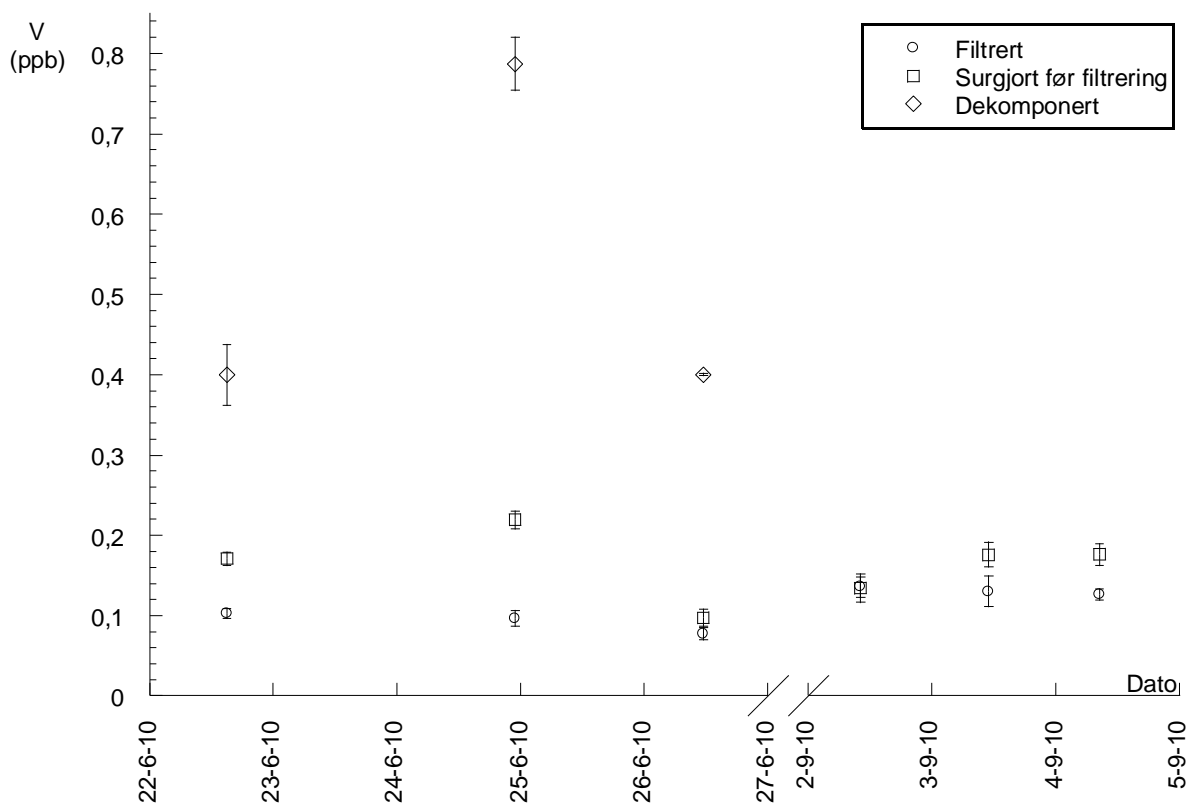
Figur V 36: Konsentrasjon av B i Rømmegrøt River.



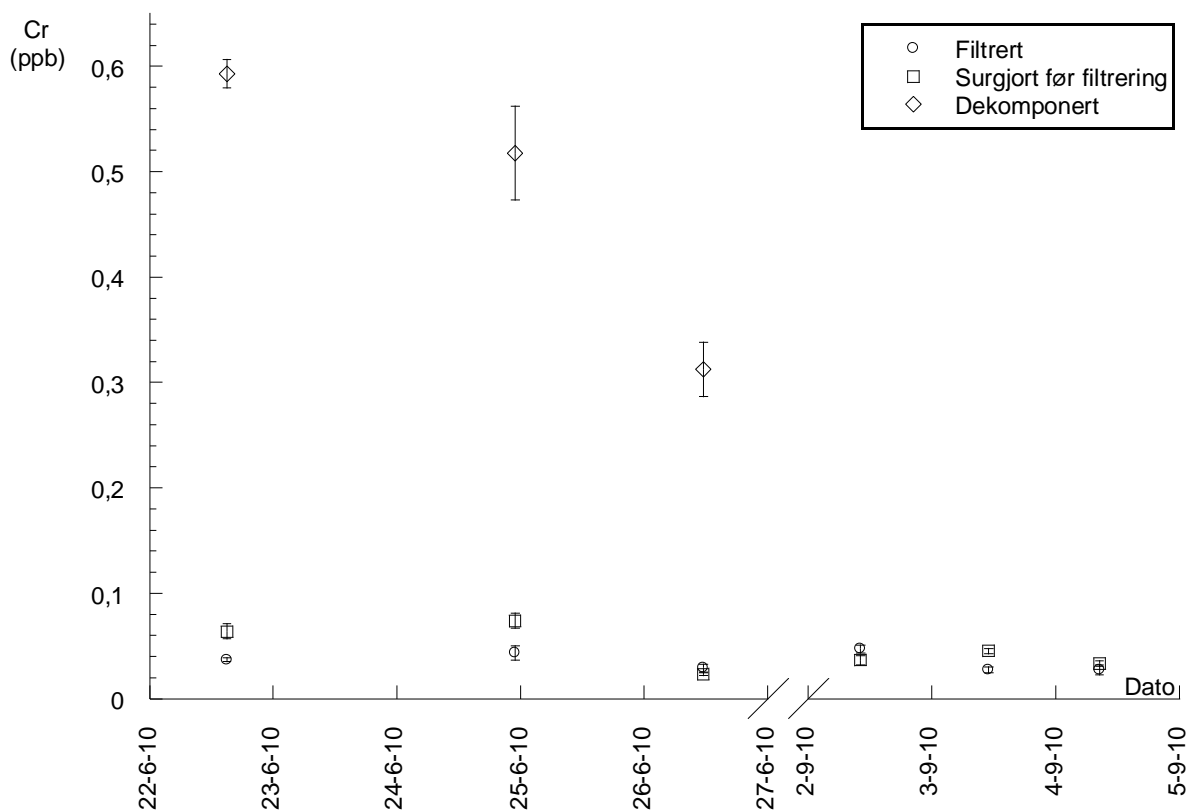
Figur V 37: Konsentrasjon av Al i Rømmegrøt River.



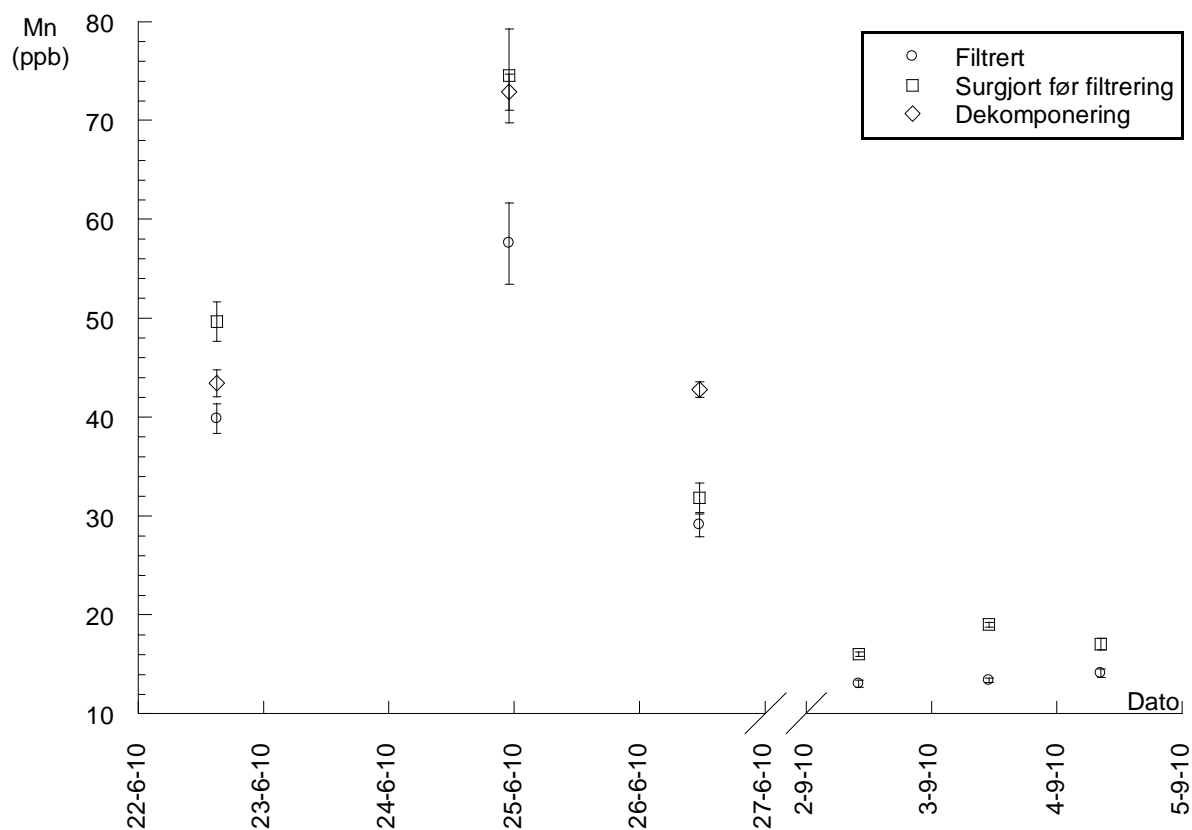
Figur V 38: Konsentrasjon av Ti i Rømmegrøt River.



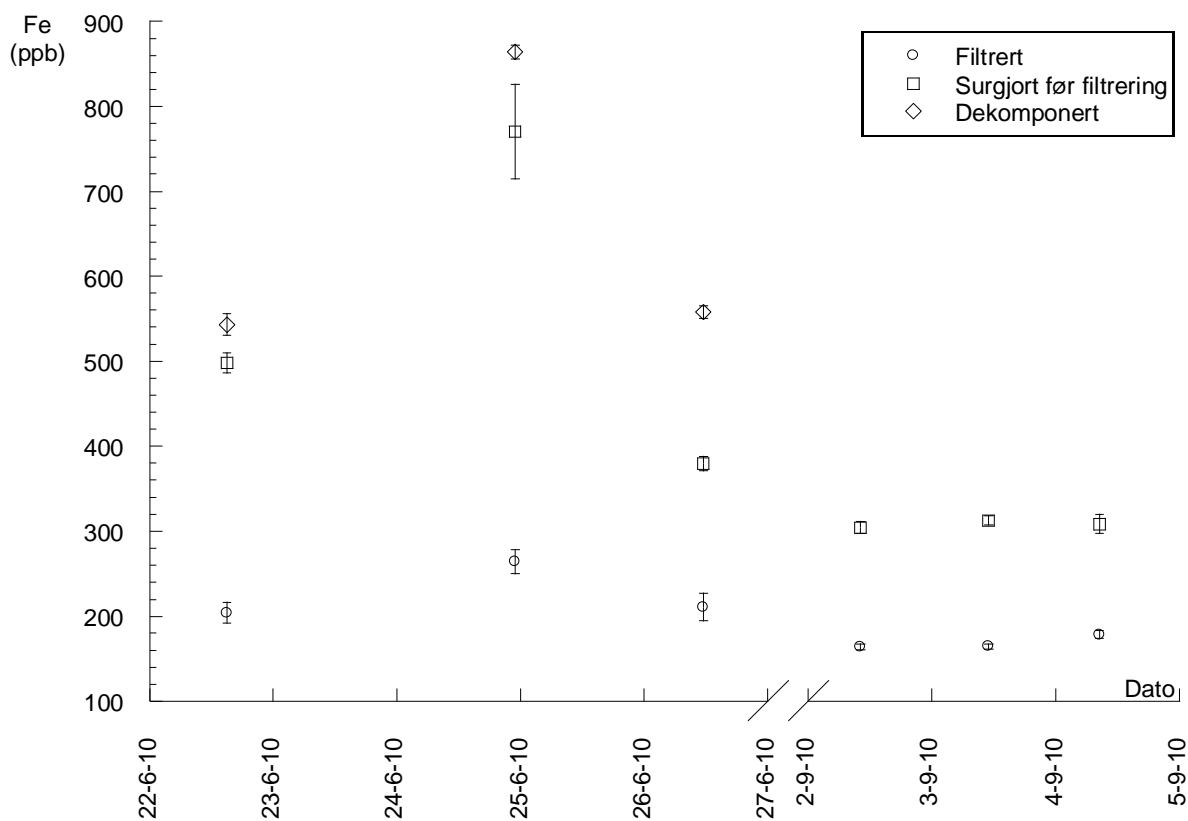
Figur V 39: Konsentrasjon av V i Rømmegrøt River.



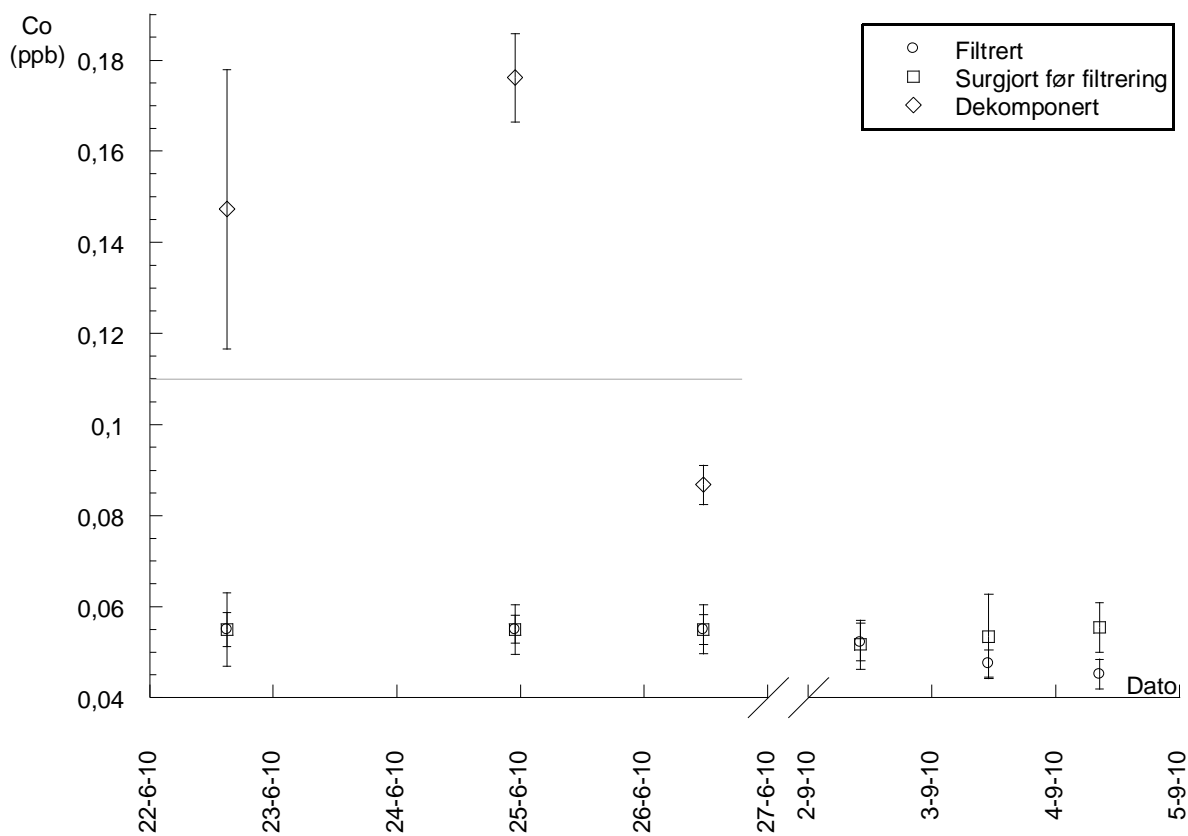
Figur V 40: Konsentrasjon av Cr i Rømmegrøt River.



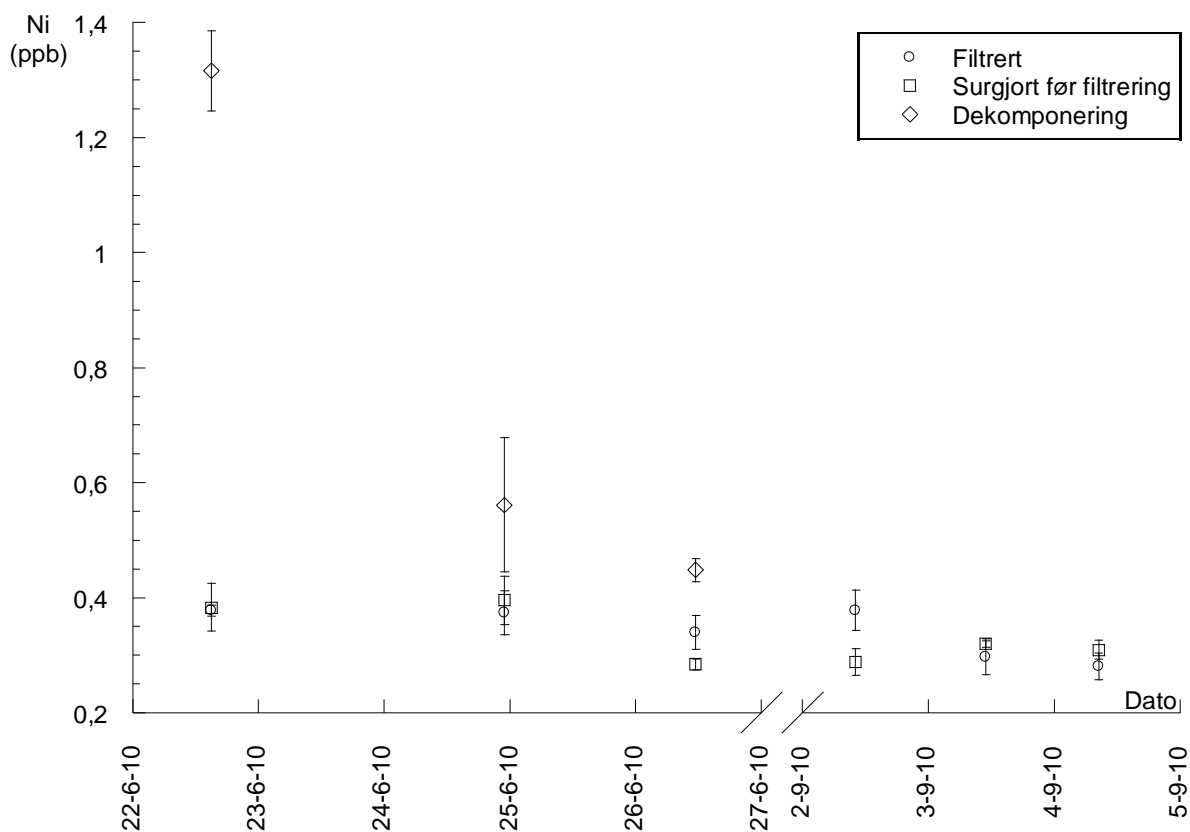
Figur V 41: Konsentrasjon av Mn i Rømmegrøt River.



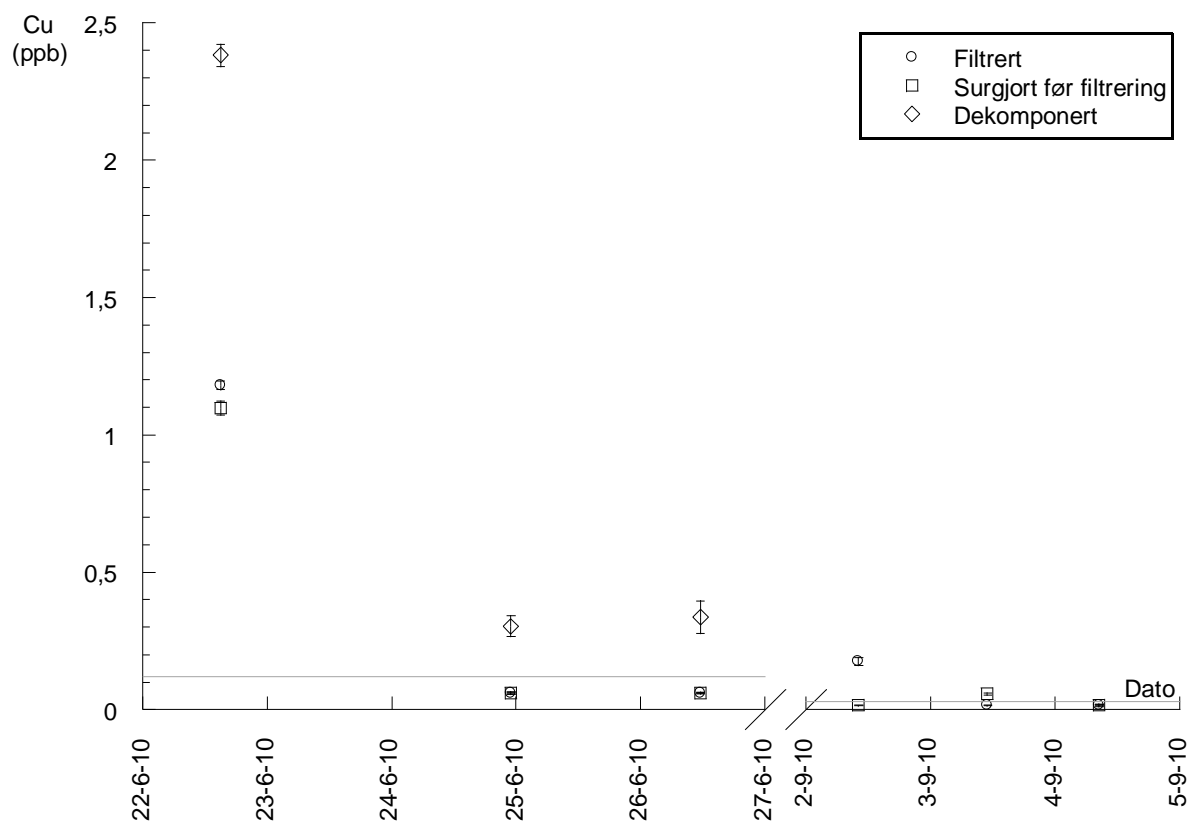
Figur V 42: Konsentrasjon av Fe i Rømmegrøt River.



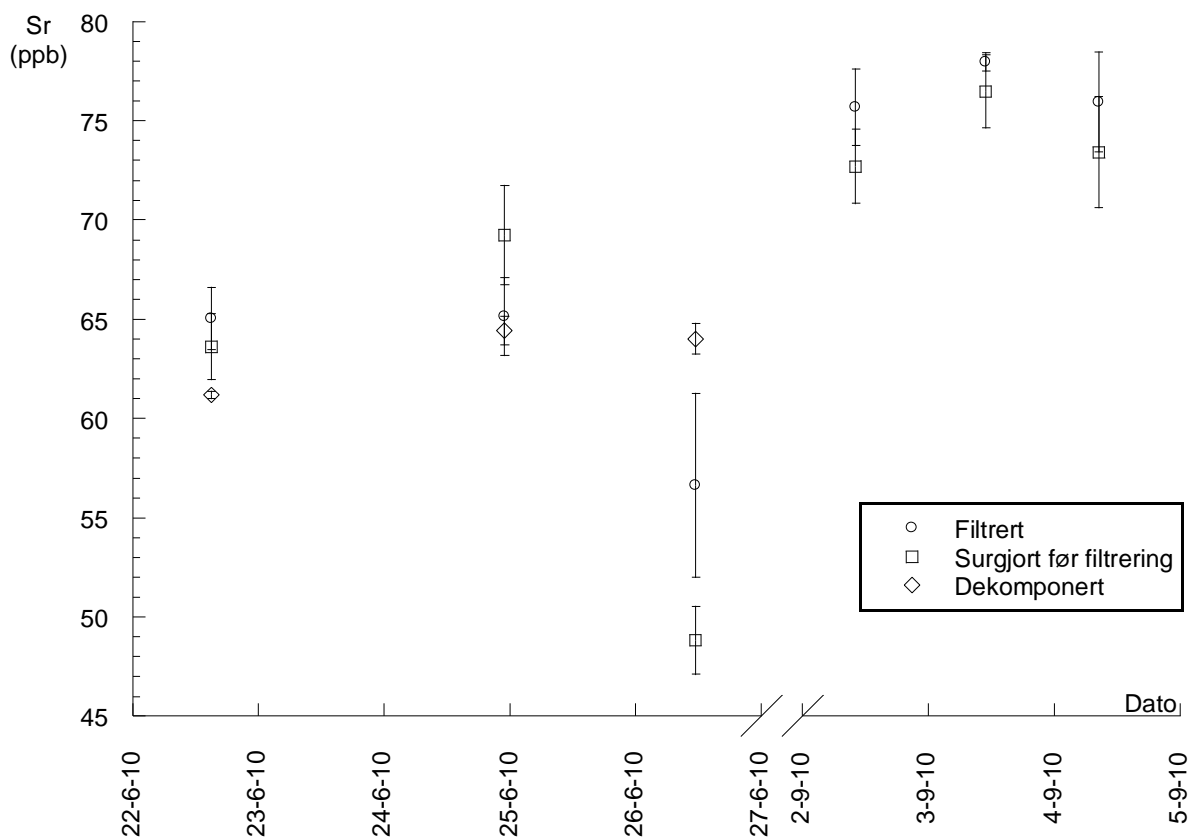
Figur V 43: Konsentrasjon av Co i Rømmegrøt River.



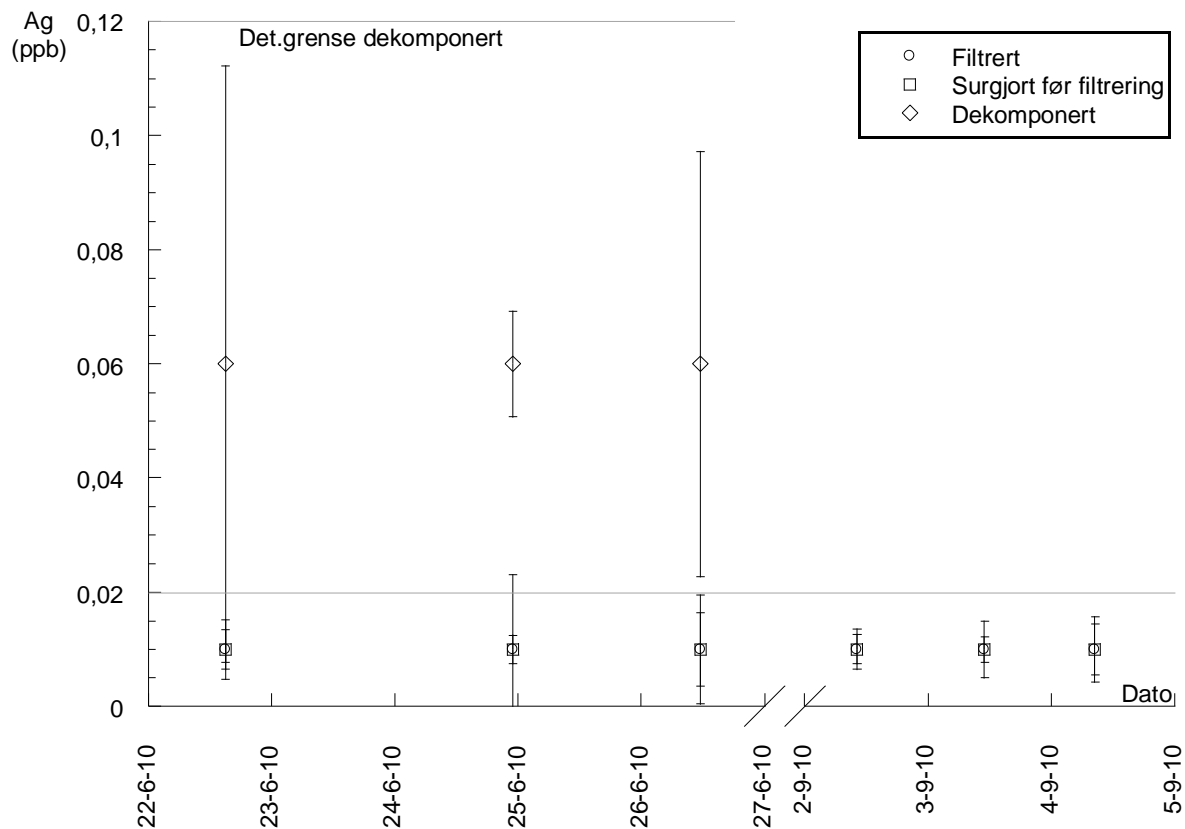
Figur V 44: Konsentrasjon av Ni i Rømmegrøt River.



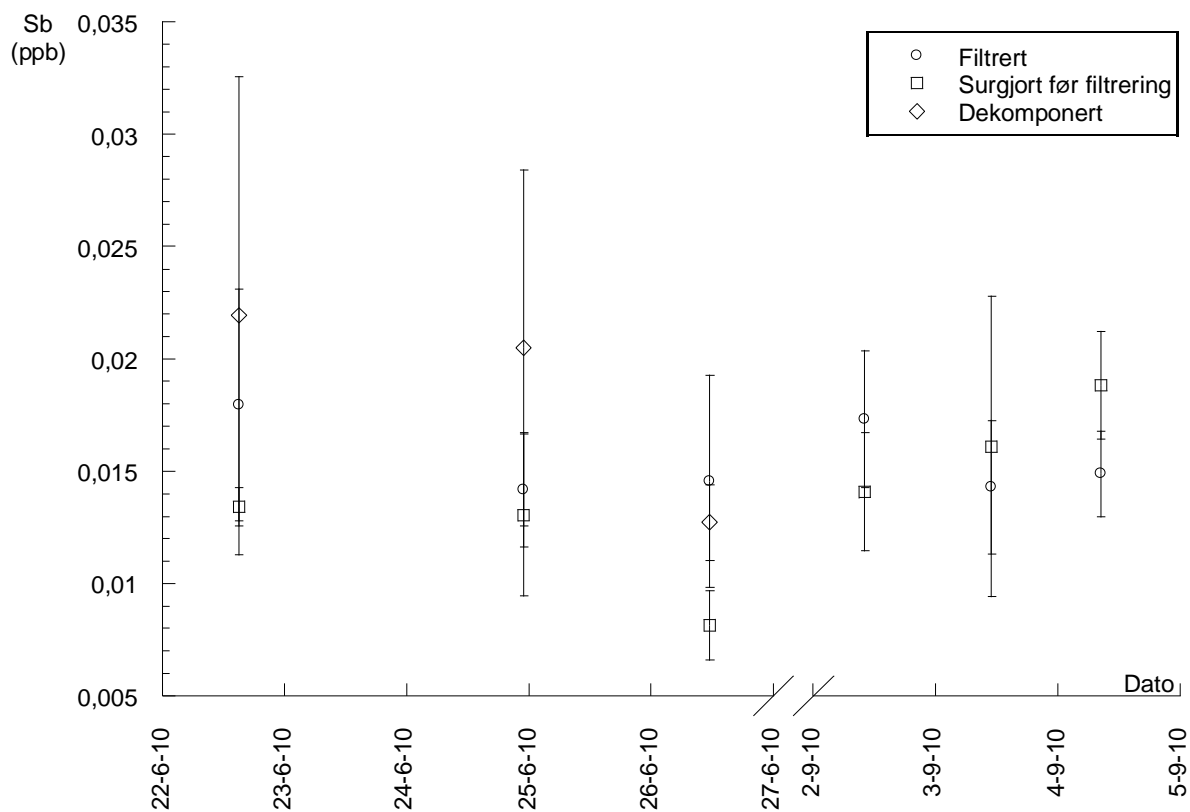
Figur V 45: Konsentrasjon av Cu i Rømmegrøt River.



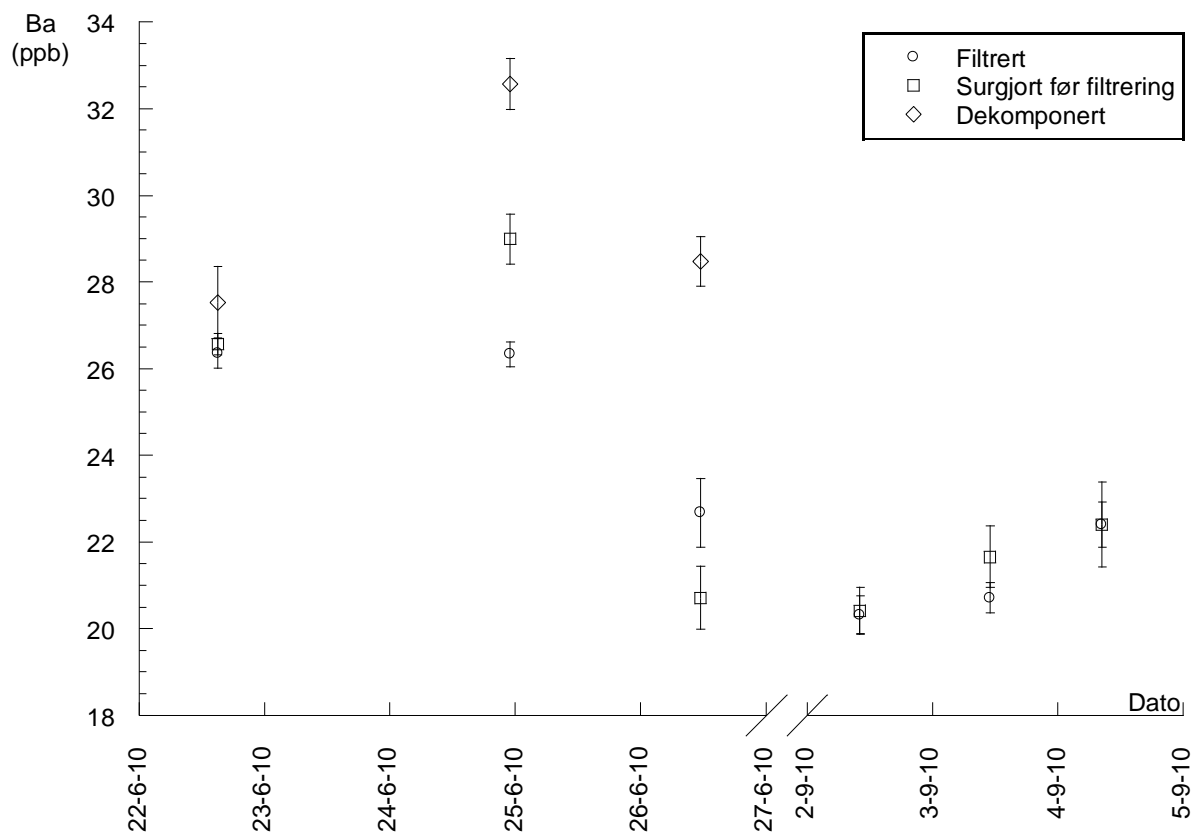
Figur V 46: Konsentrasjon av Sr i Rømmegrøt River.



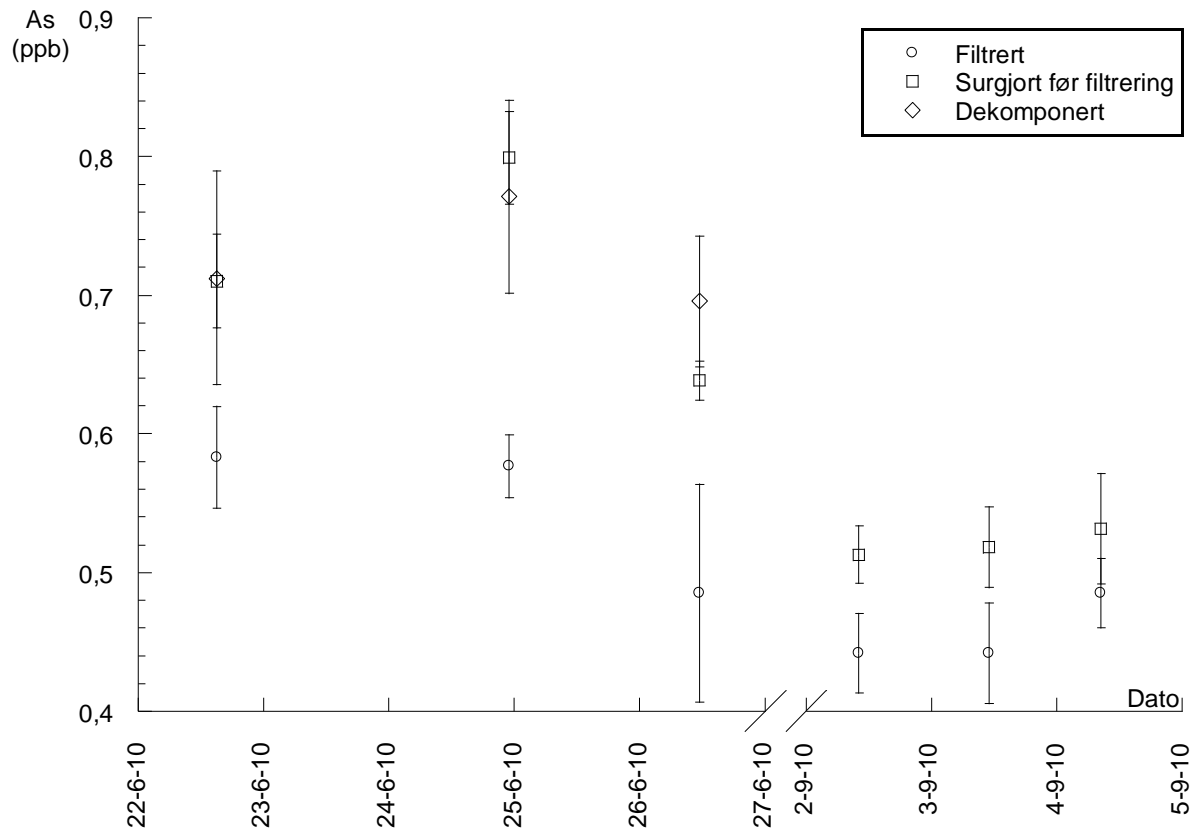
Figur V 47: Konsentrasjon av Ag i Rømmegrøt River.



Figur V 48: Konsentrasjon av Sb i Rømmegrøt River.



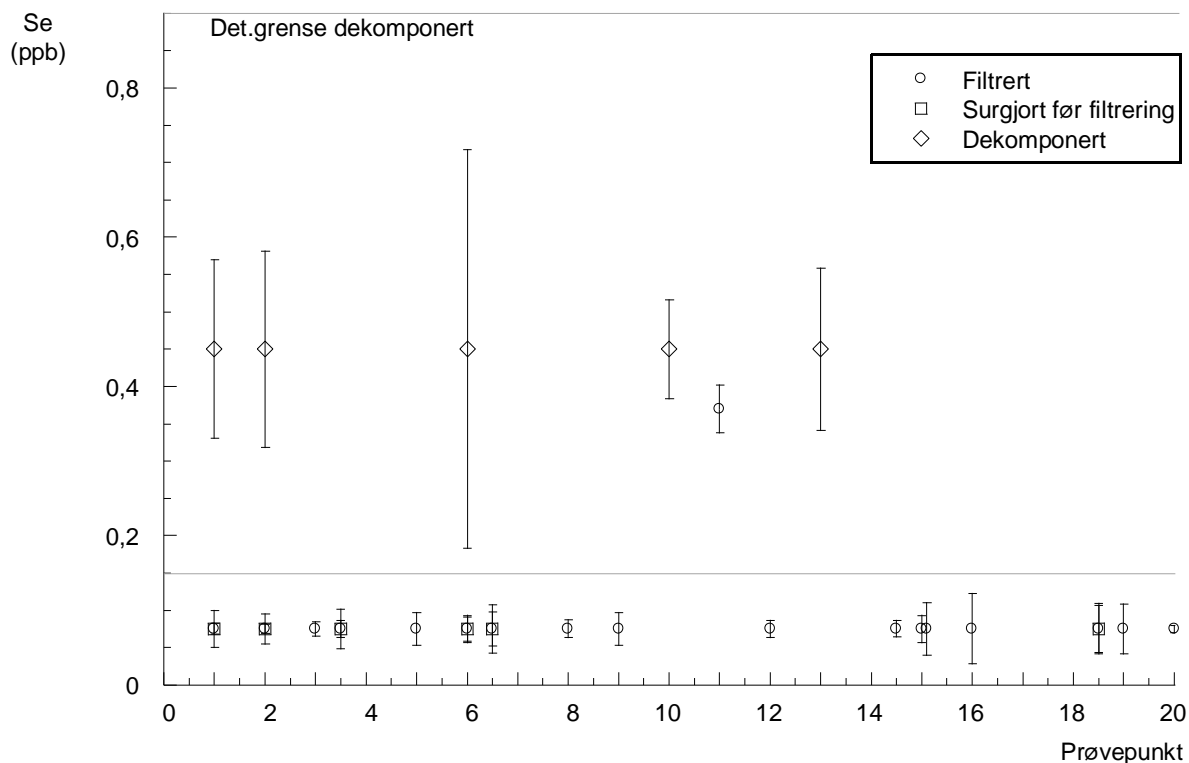
Figur V 49: Konsentrasjon av Ba i Rømmegrøt River.



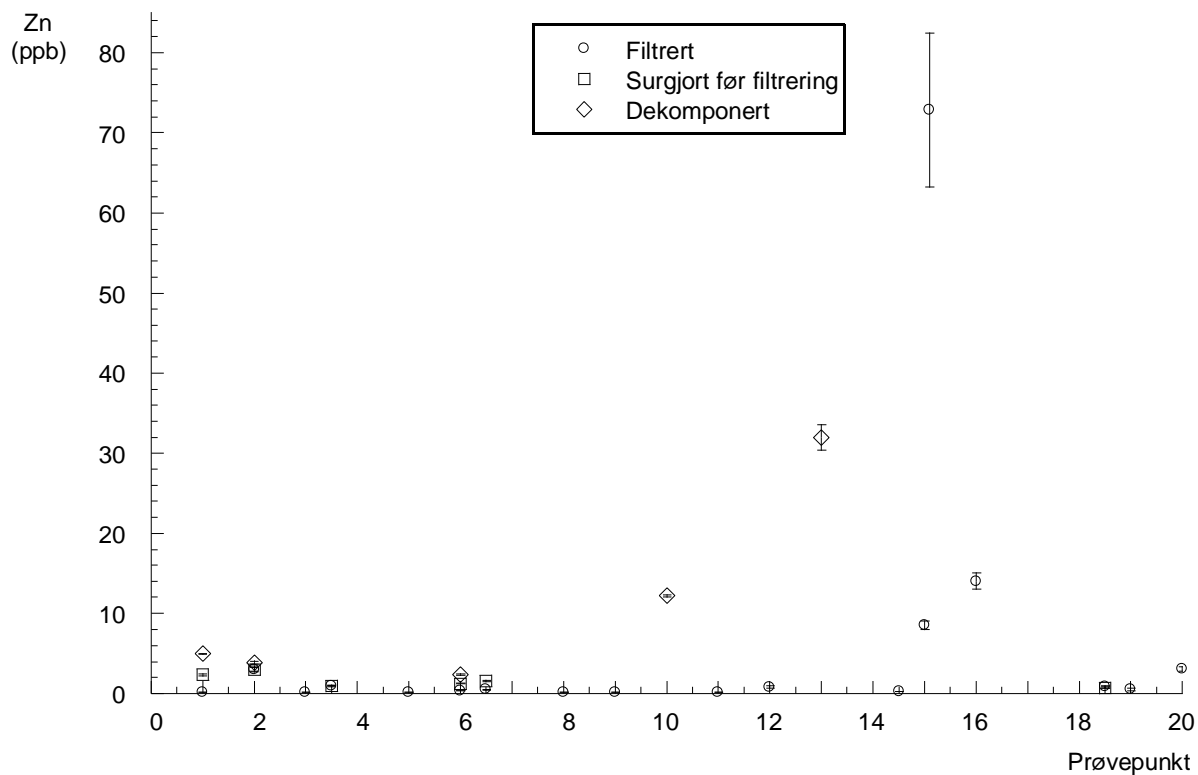
Figur V 50: Konsentrasjon av As i Rømmegrøt River.

Vedlegg 10: Konsentrasjon av elementer i diverse prøvepunkt

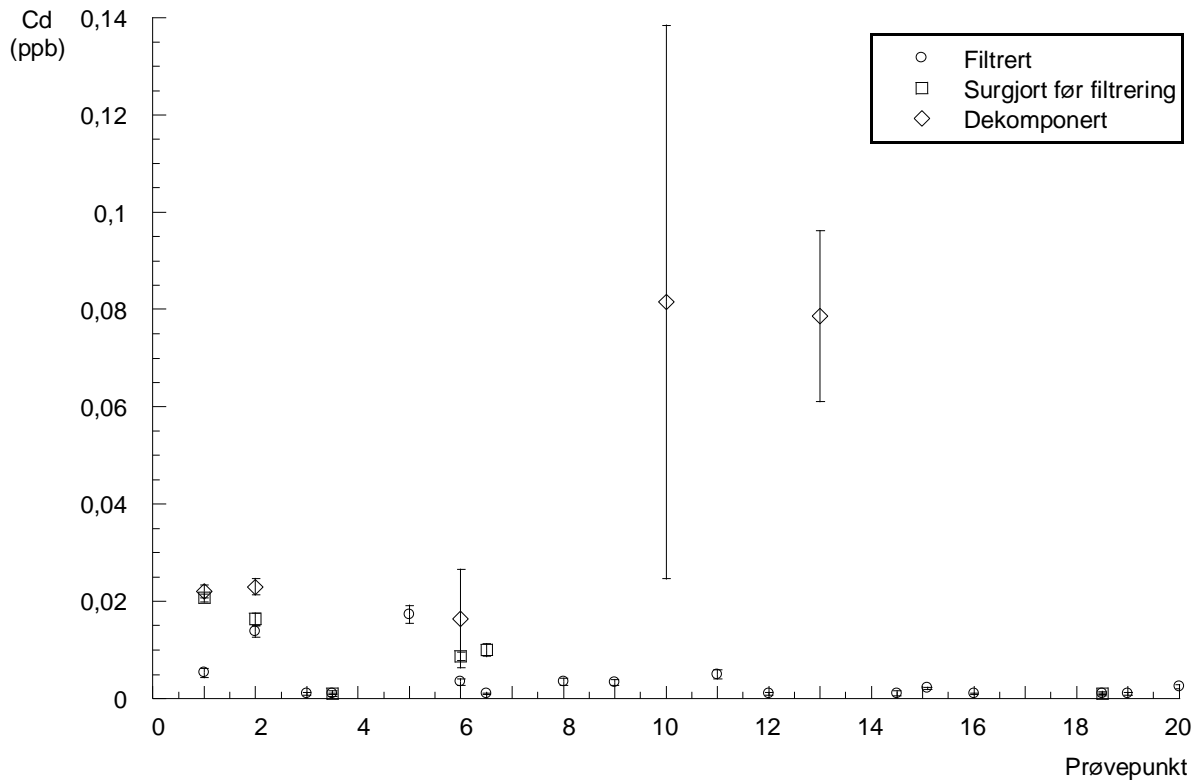
Punktene med hele tall er fra juni, de med "X,5" er fra september og punktet 15,1 er tatt senere i juni enn 15,0.



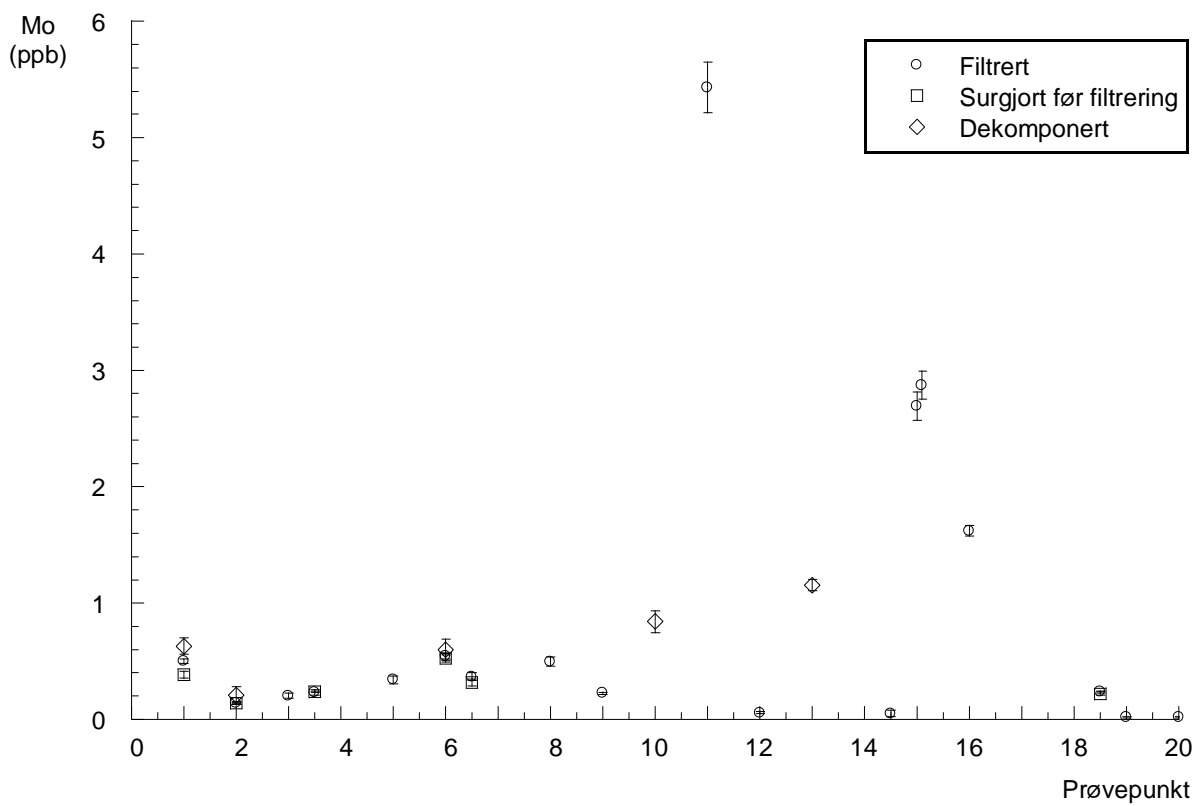
Figur V 51: Konsentrasjon av Se i diverse prøvepunkt.



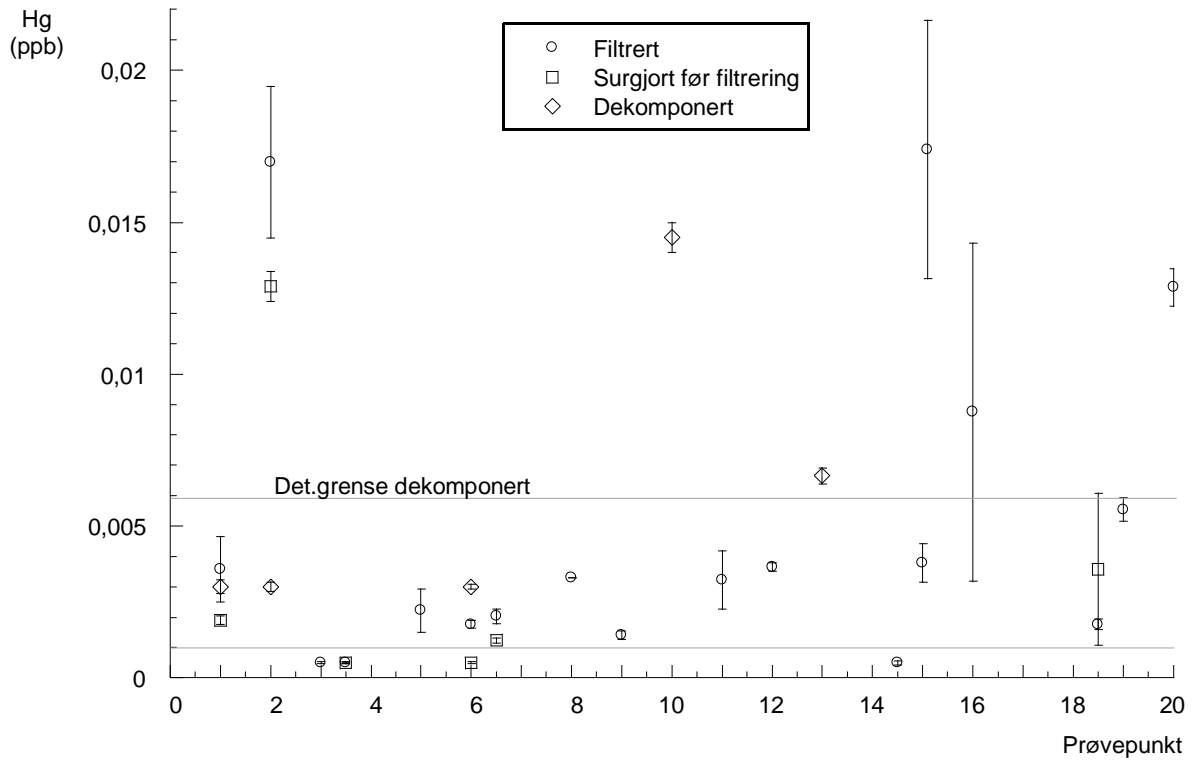
Figur V 52: Konsentrasjon av Zn i diverse prøvepunkt.



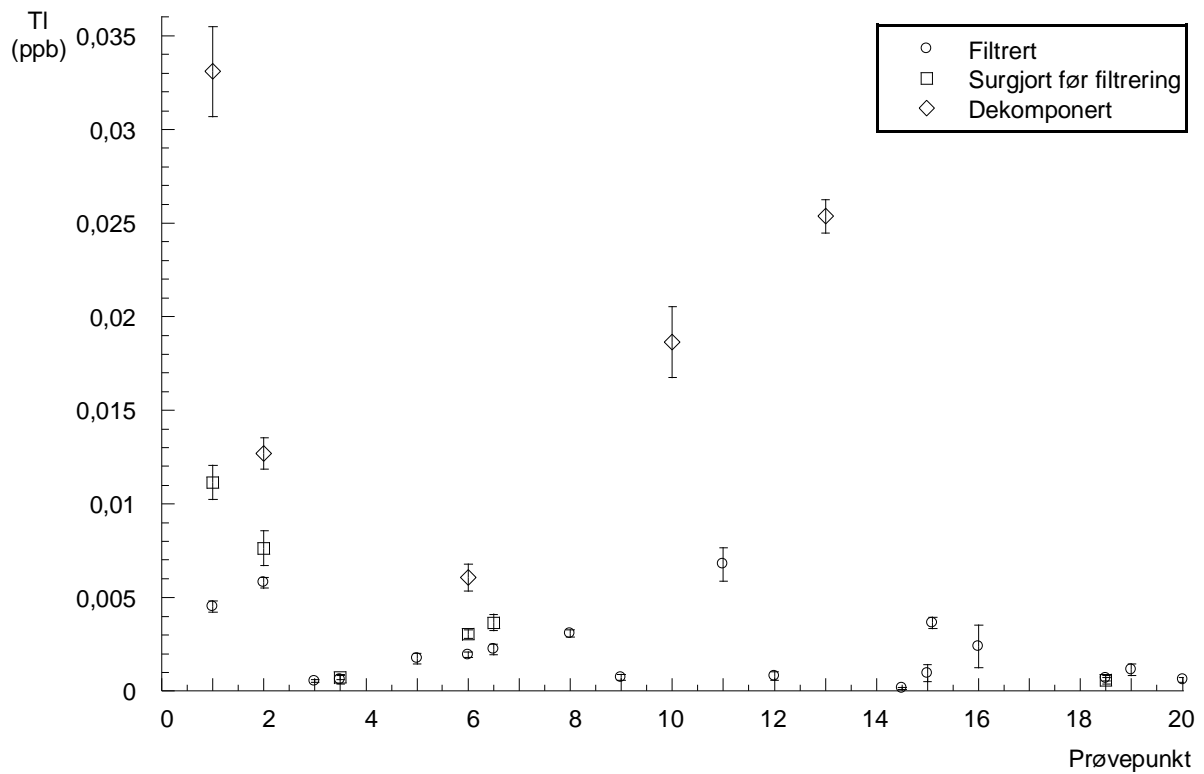
Figur V 53: Konsentrasjon av Cd i diverse prøvepunkt.



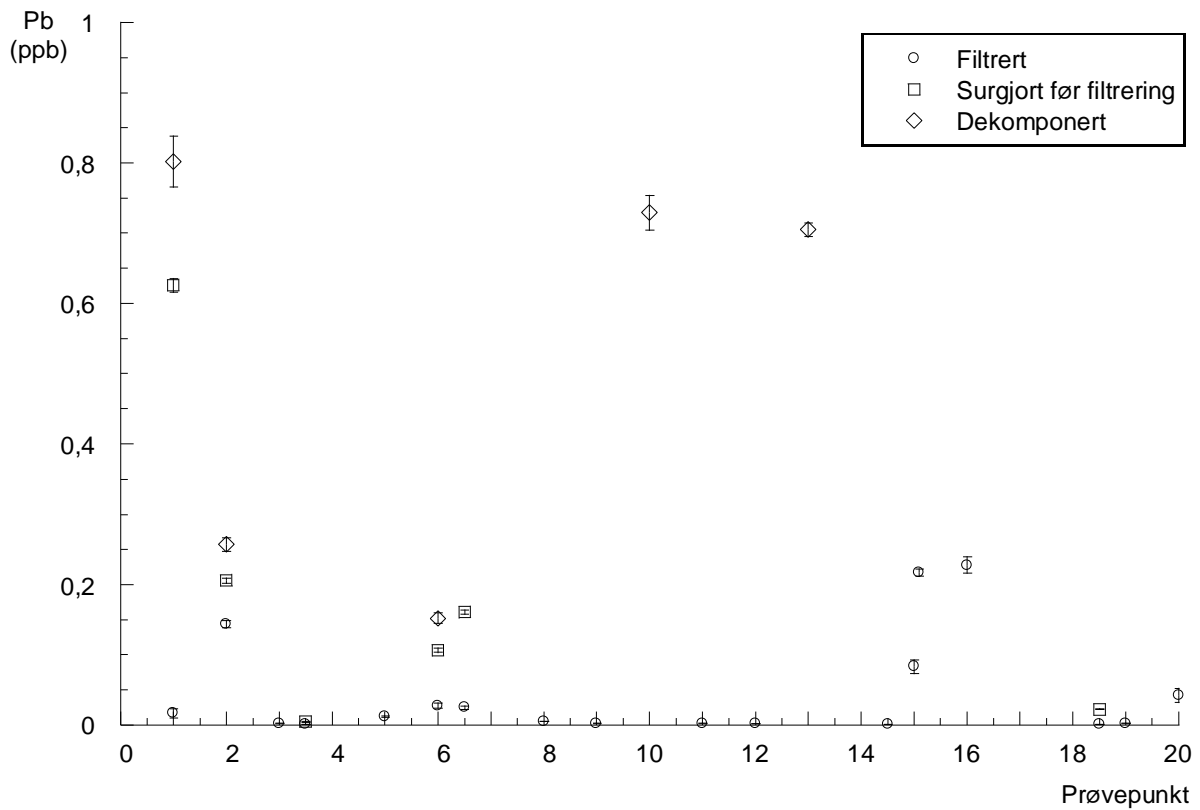
Figur V 54: Konsentrasjon av Mo i diverse prøvepunkt.



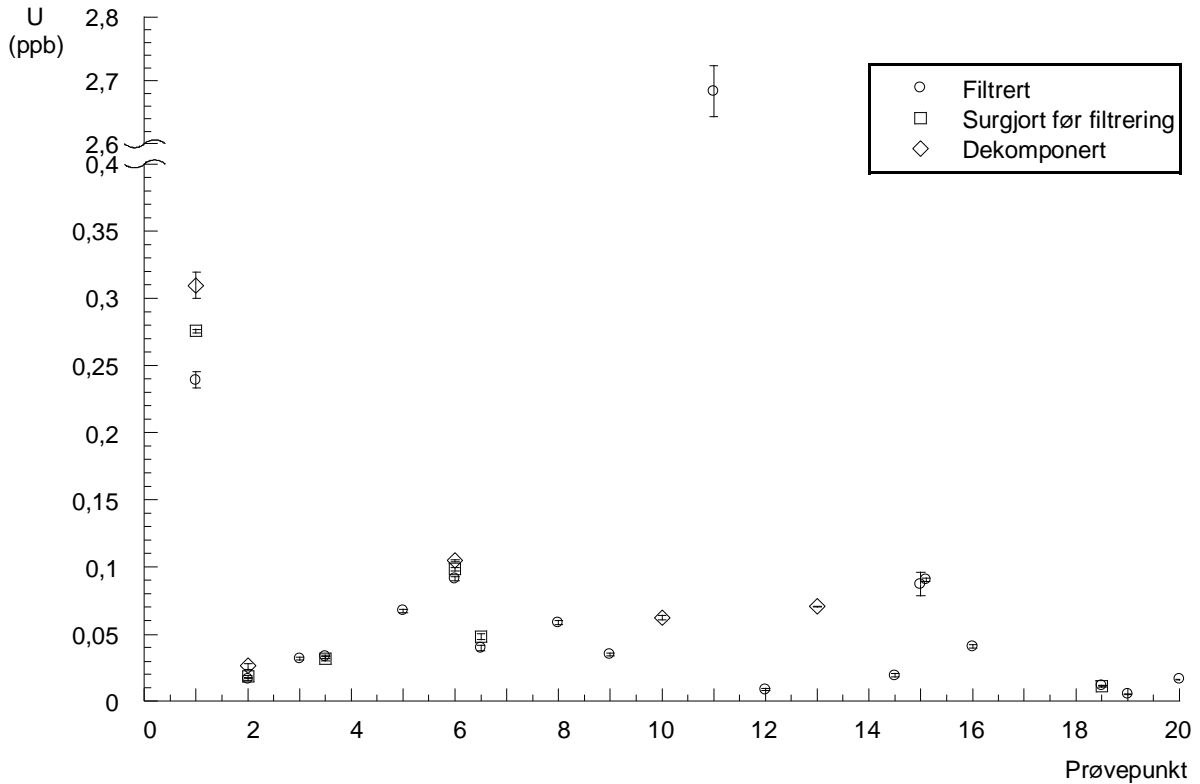
Figur V 55: Konsentrasjon av Hg i diverse prøvepunkt.



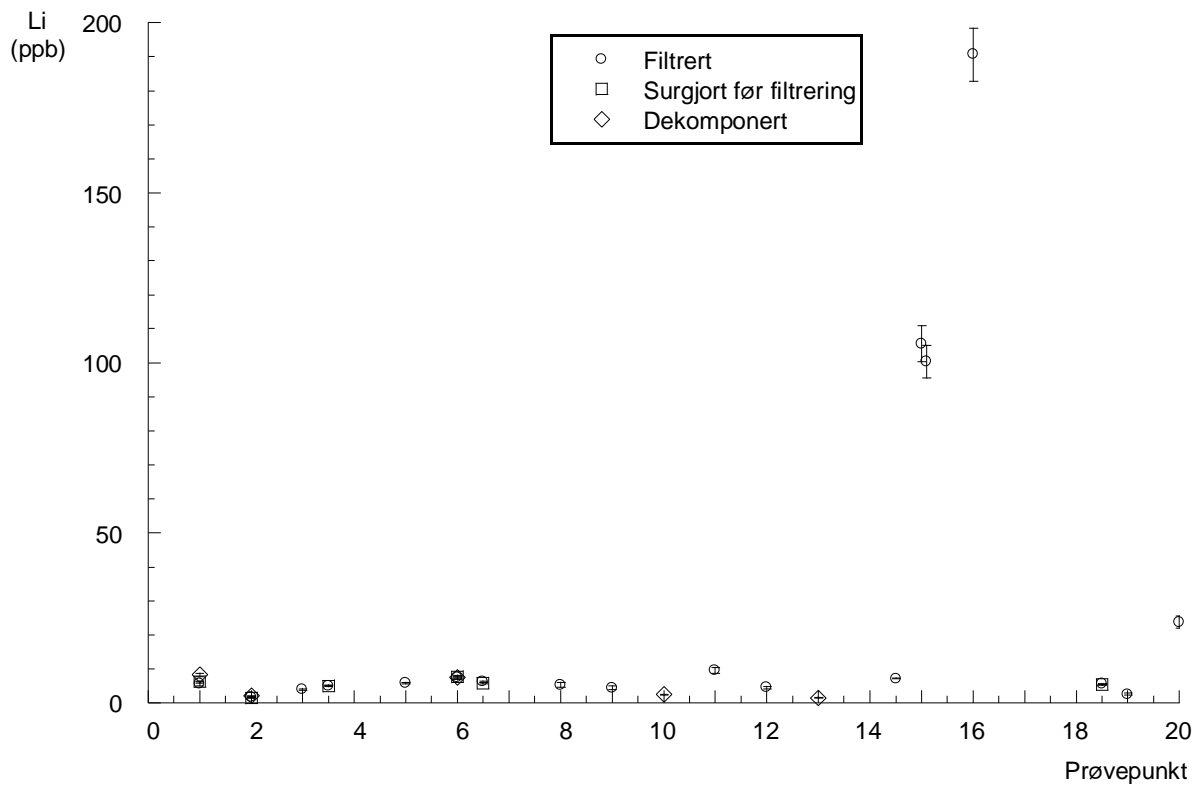
Figur V 56: Konsentrasjon av Tl i diverse prøvepunkt.



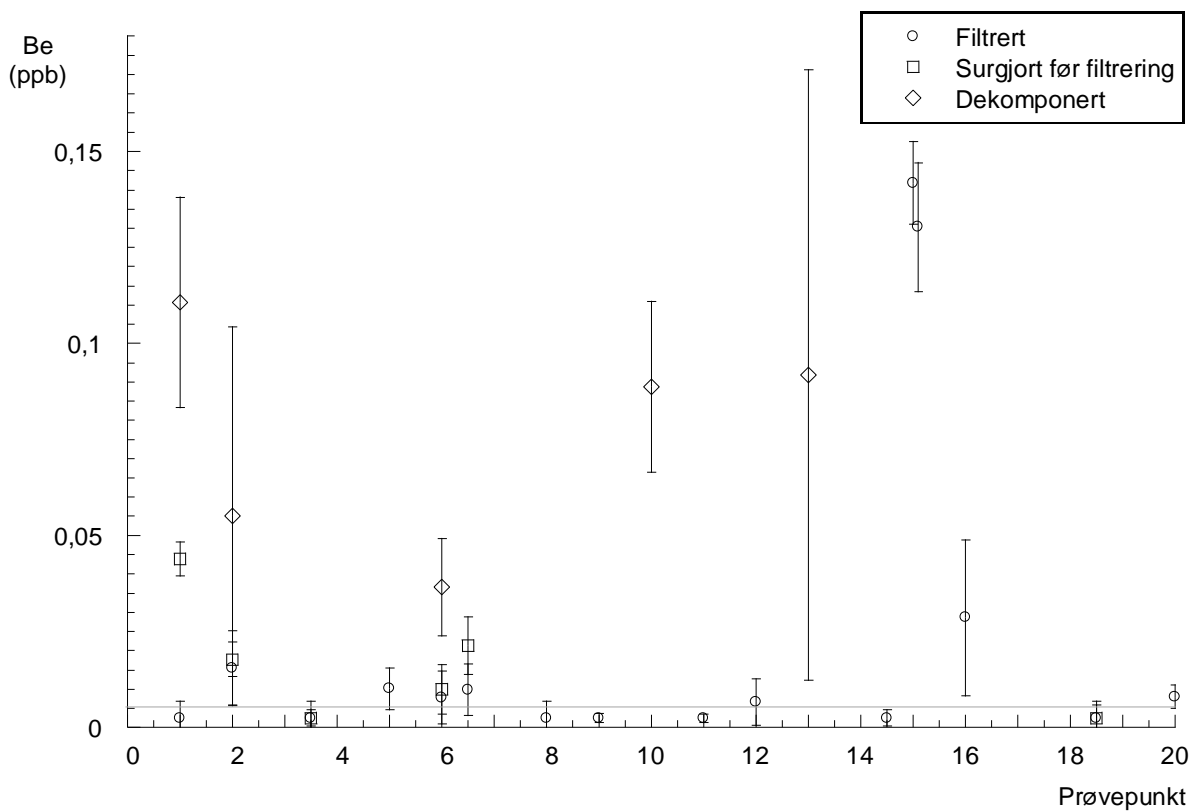
Figur V 57: Konsentrasjon av Pb i diverse prøvepunkt.



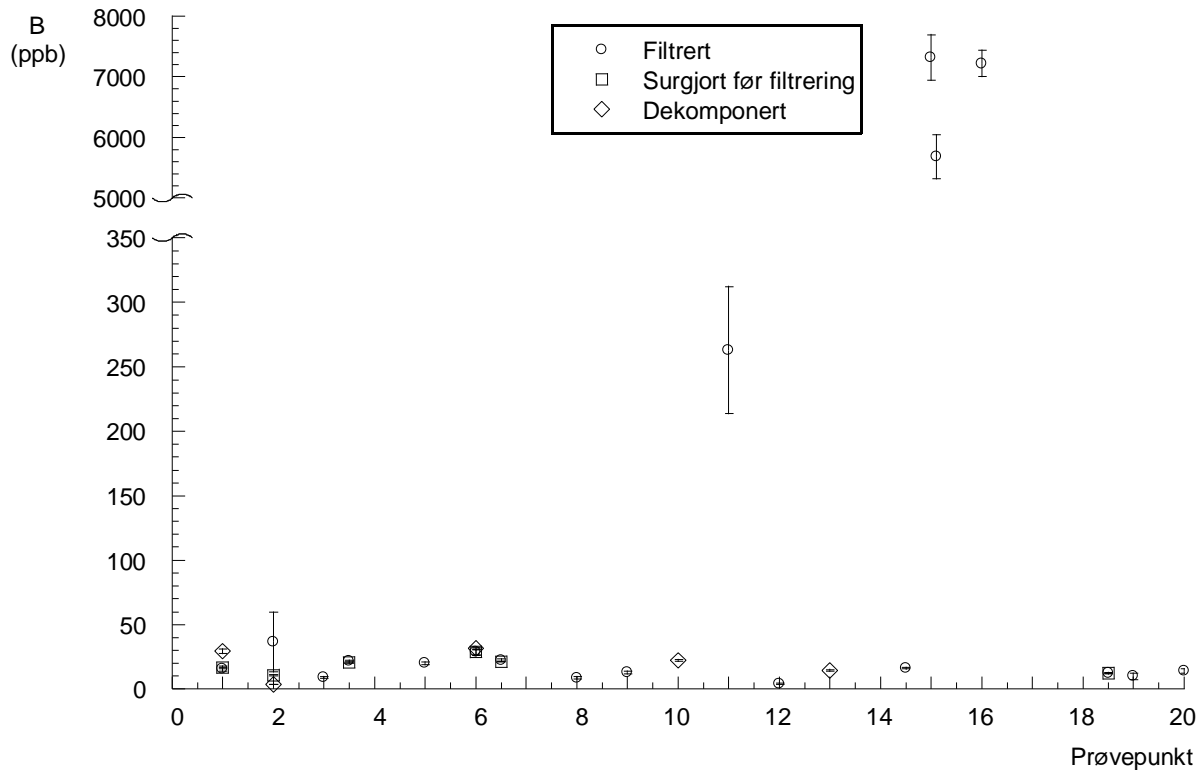
Figur V 58: Konsentrasjon av U i diverse prøvepunkt.



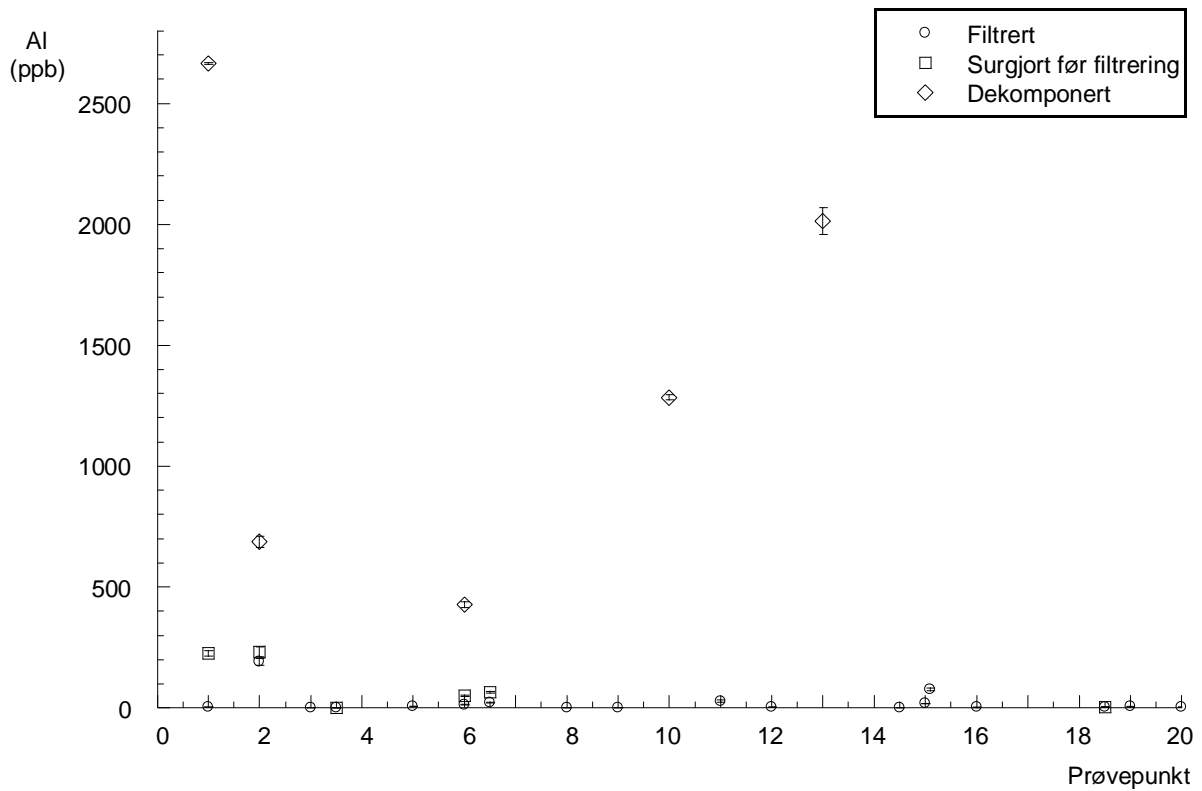
Figur V 59: Konsentrasjon av Li i diverse prøvepunkt.



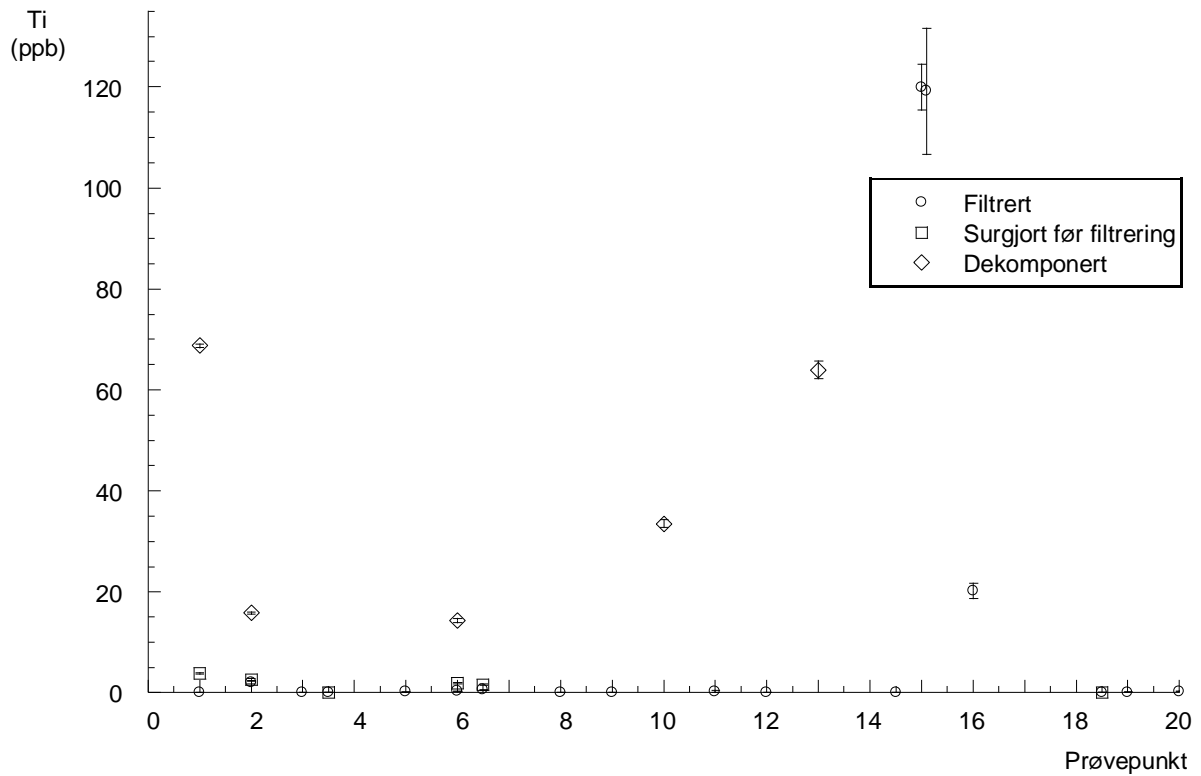
Figur V 60: Konsentrasjon av Be i diverse prøvepunkt.



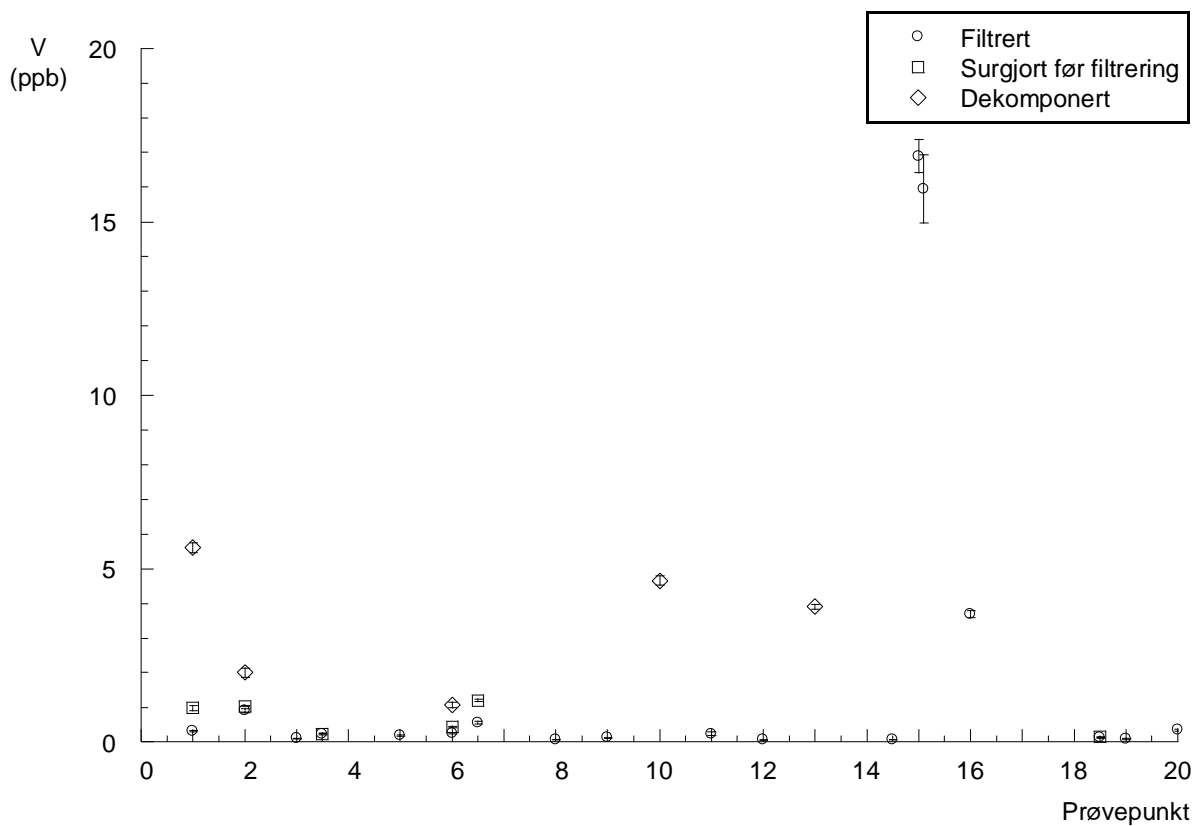
Figur V 61: Konsentrasjon av B i diverse prøvepunkt.



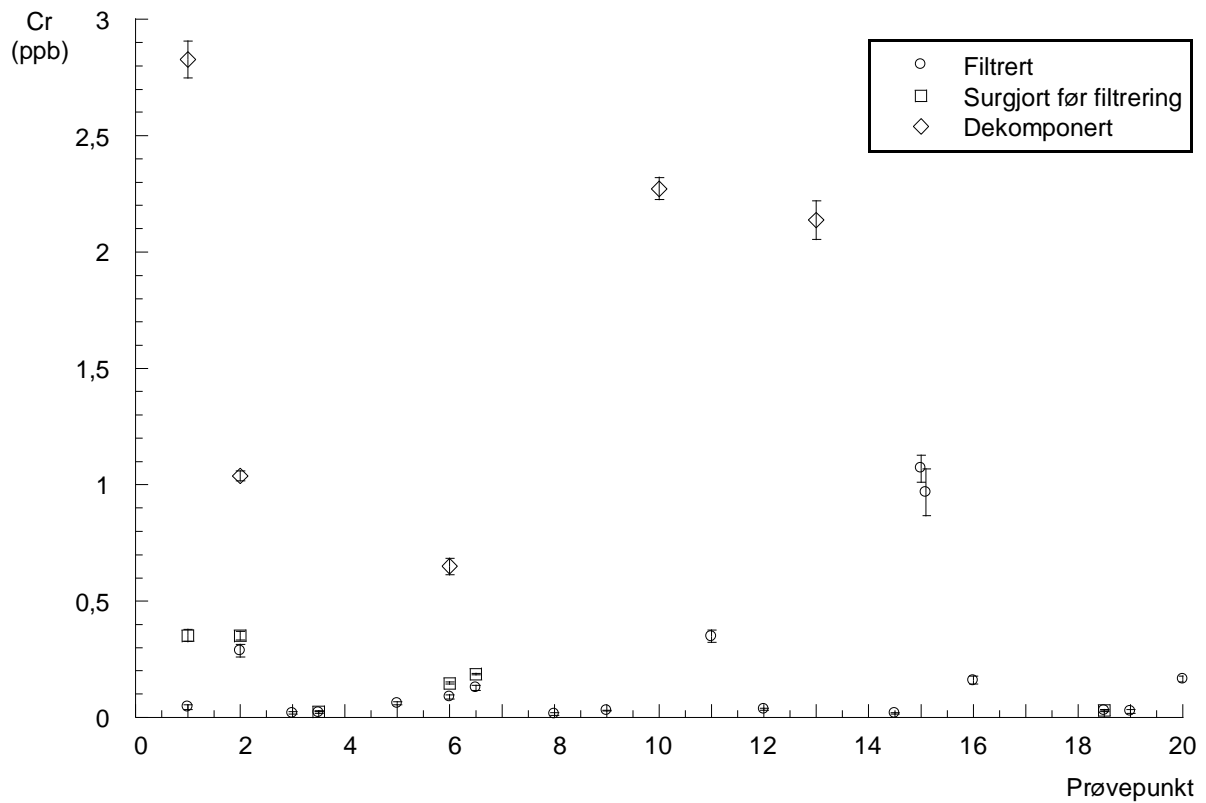
Figur V 62: Konsentrasjon av Al i diverse prøvepunkt.



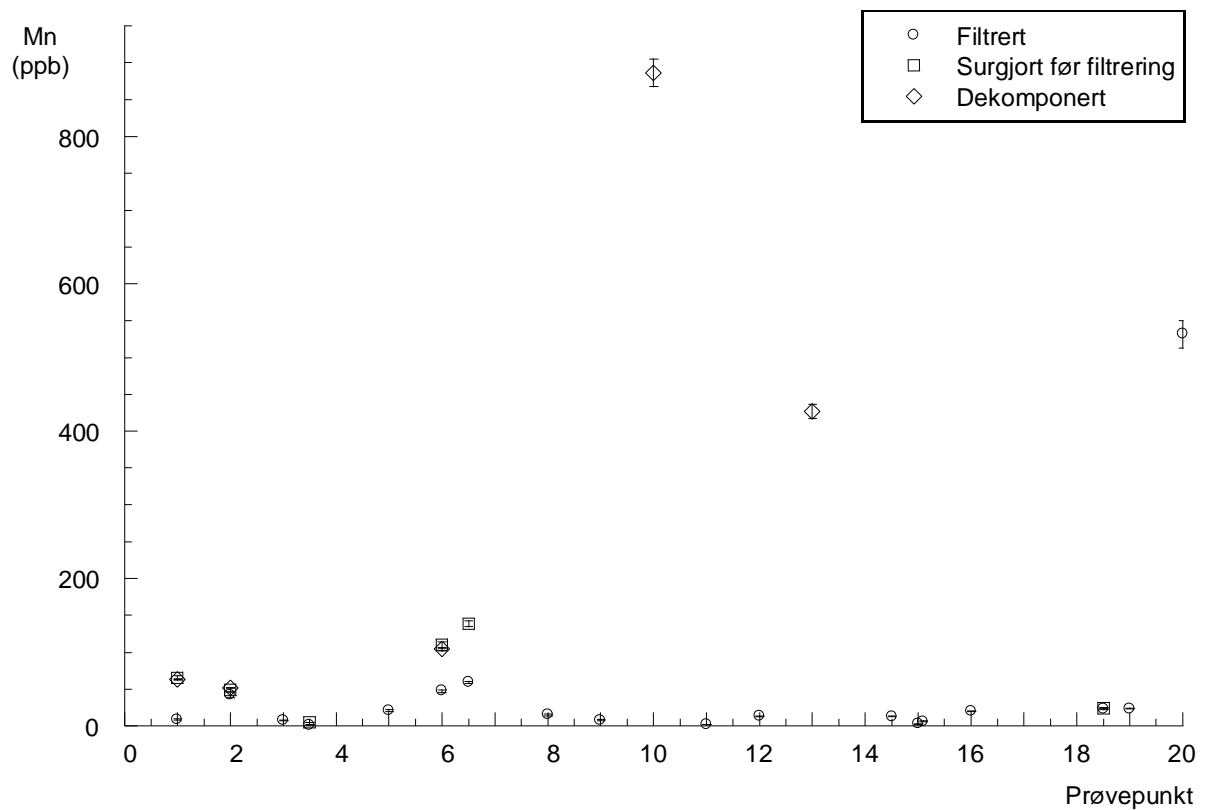
Figur V 63: Konsentrasjon av Ti i diverse prøvepunkt.



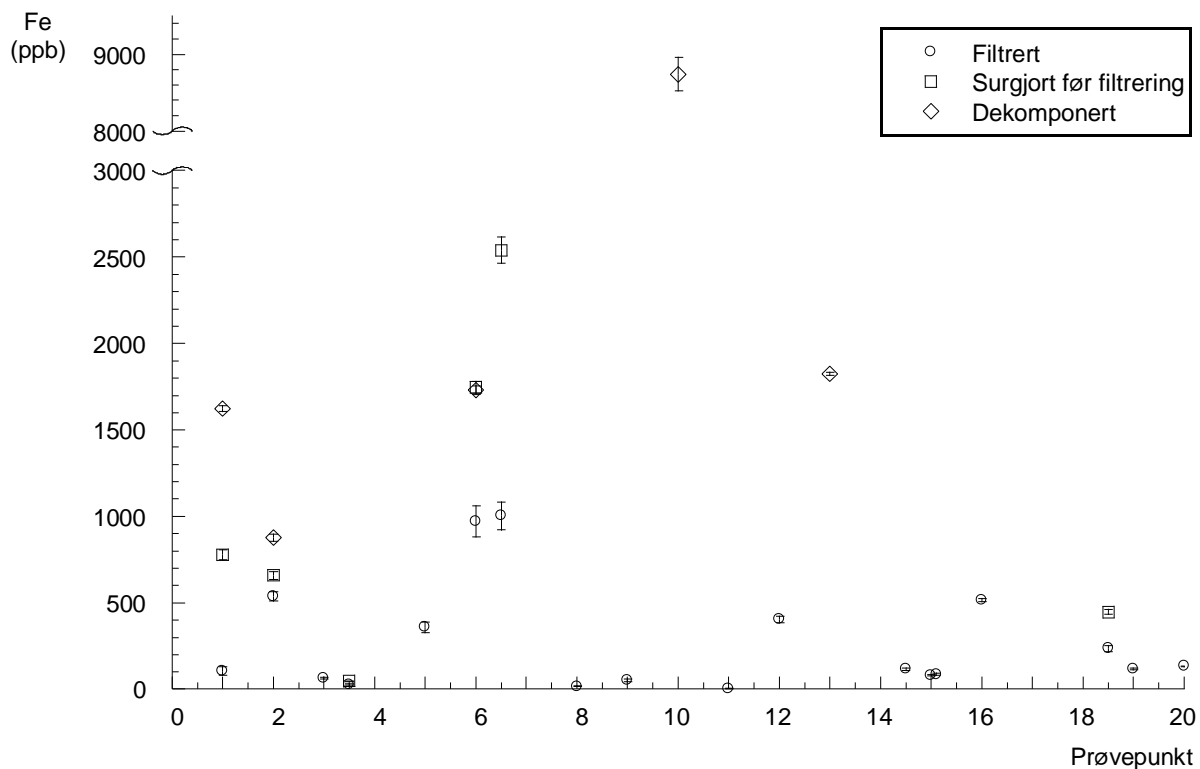
Figur V 64: Konsentrasjon av V i diverse prøvepunkt.



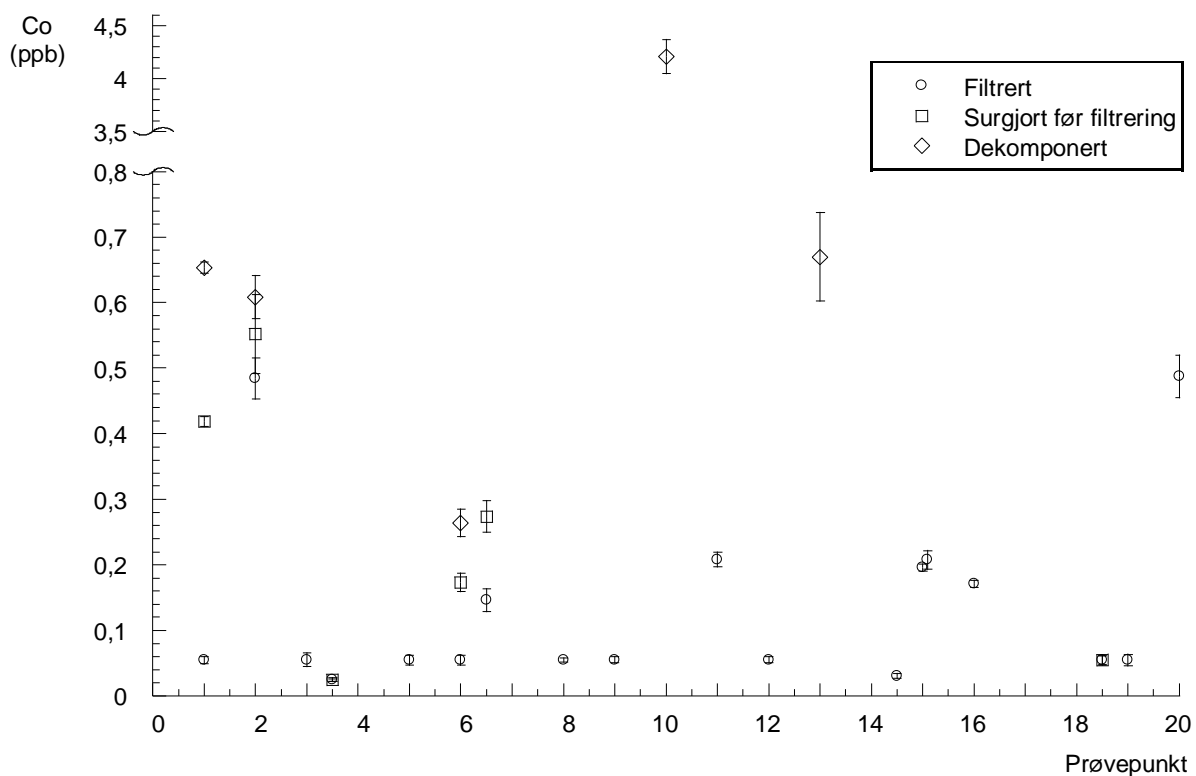
Figur V 65: Konsentrasjon av Cr i diverse prøvepunkt.



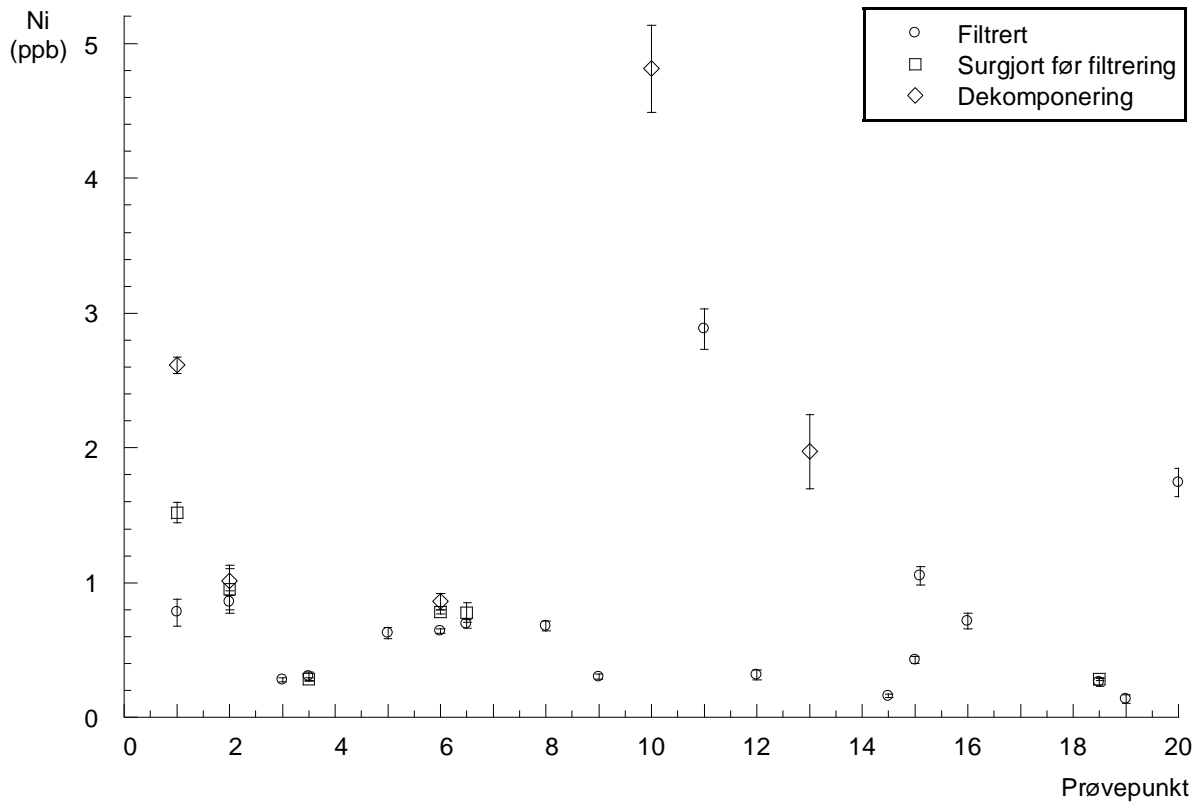
Figur V 66: Konsentrasjon av Mn i diverse prøvepunkt.



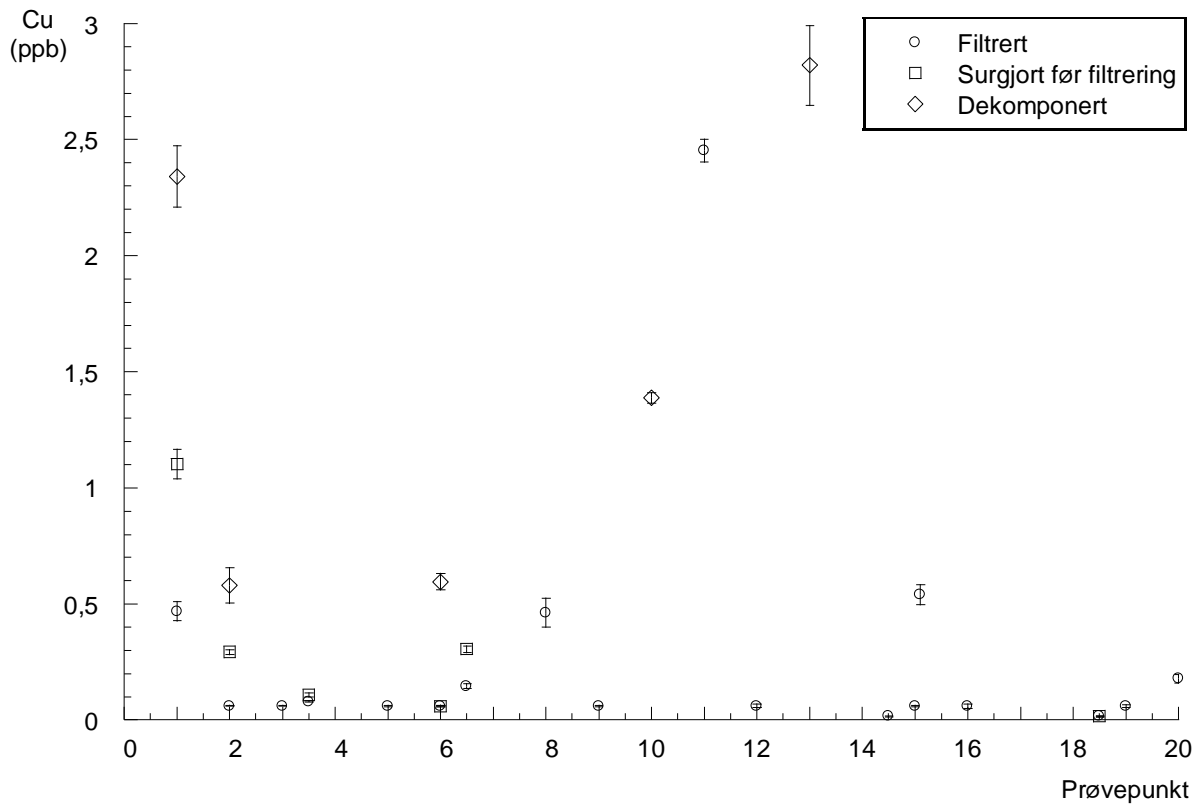
Figur V 67: Konsentrasjon av Fe i diverse prøvepunkt.



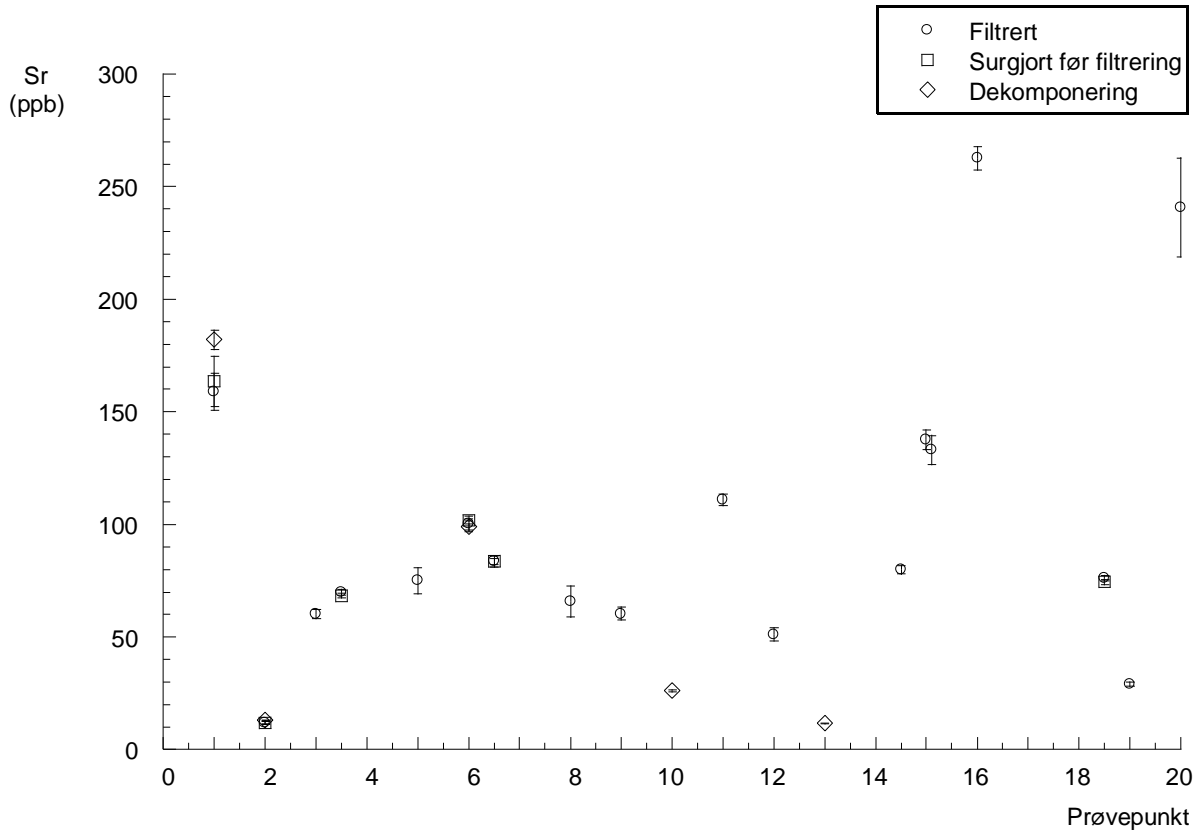
Figur V 68: Konsentrasjon av Co i diverse prøvepunkt.



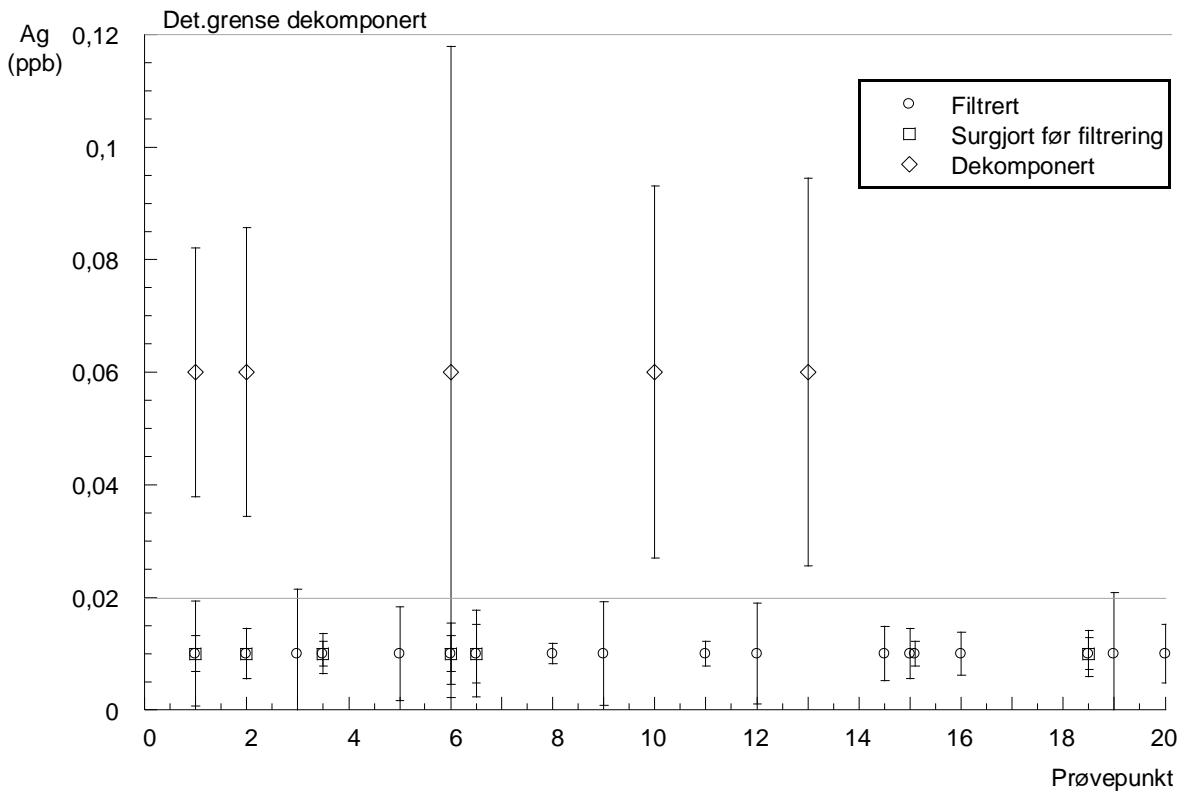
Figur V 69: Konsentrasjon av Ni i diverse prøvepunkt.



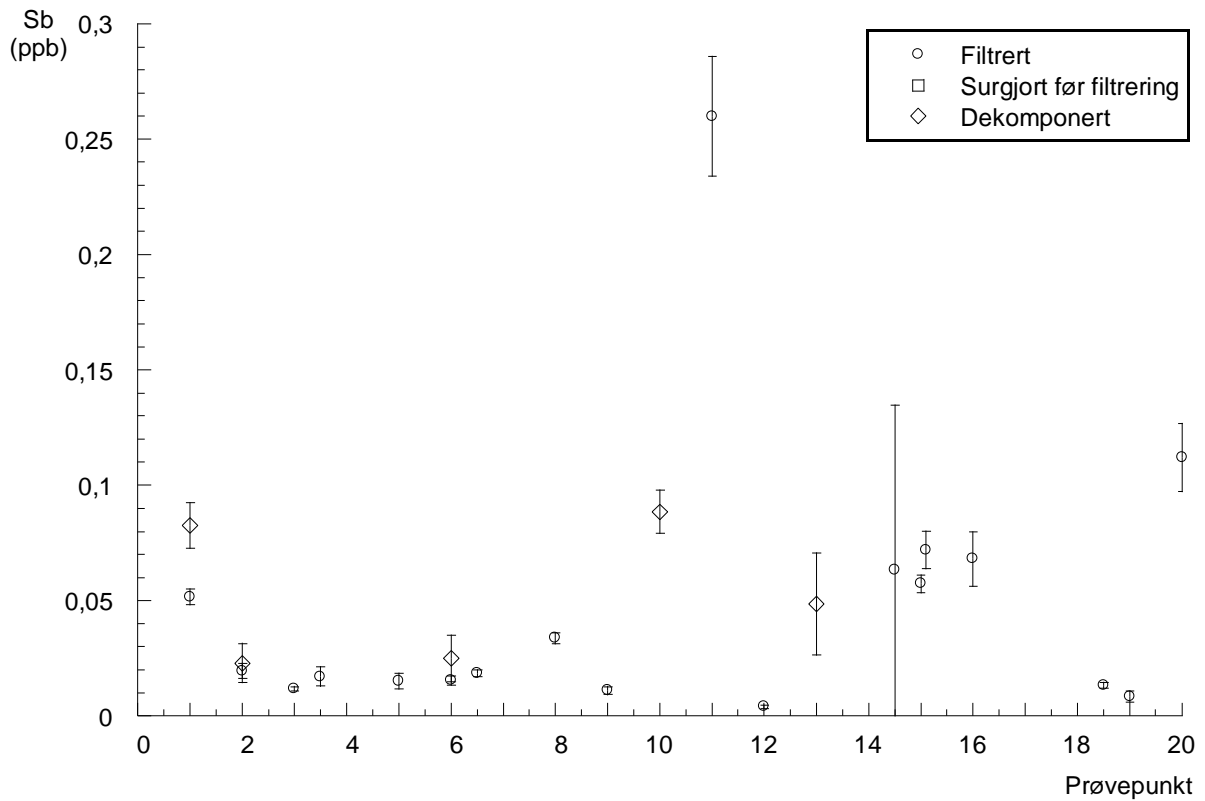
Figur V 70: Konsentrasjon av Cu i diverse prøvepunkt.



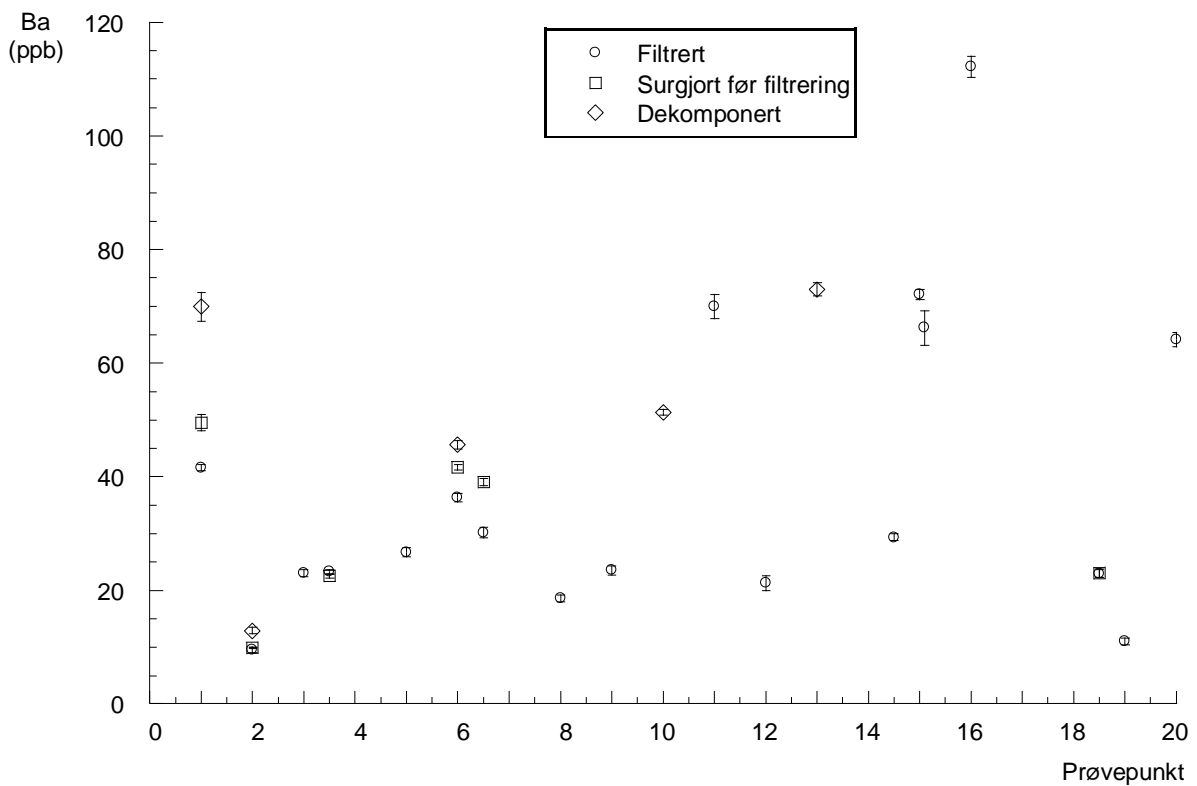
Figur V 71: Konsentrasjon av Sr i diverse prøvepunkt.



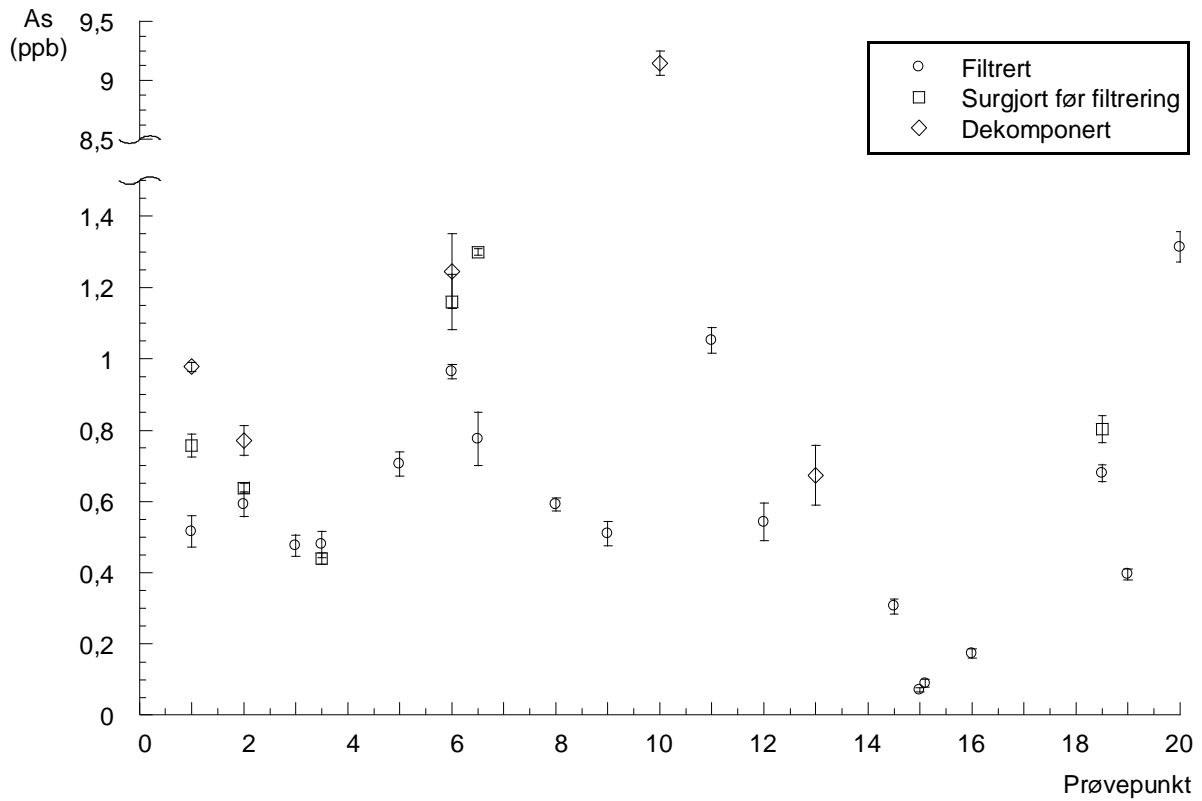
Figur V 72: Konsentrasjon av Ag i diverse prøvepunkt.



Figur V 73: Konsentrasjon av Sb i diverse prøvepunkt.



Figur V 74: Konsentrasjon av Ba i diverse prøvepunkt.



Figur V 75: Konsentrasjon av As i diverse prøvepunkt.

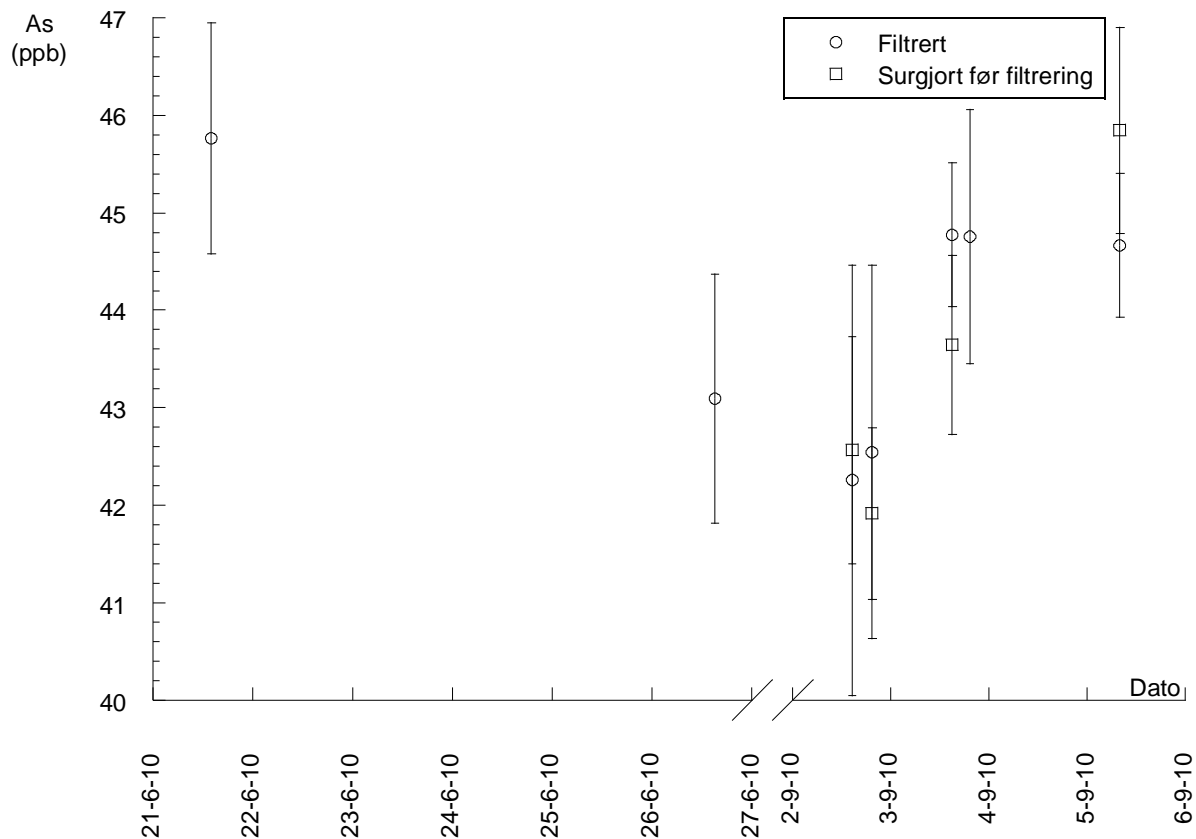
Vedlegg 11: Beskrivelse av ulike prøvepunkt i vannrenseanlegget

ID	Prøvepunkt	Behandling/beskrivelse
1	drikkevann før rensing, 180 m dypt	råvann
2	drikkevann prøvepunkt 2	etter nanofiltrering
3	drikkevann prøvepunkt 3	etter første TiO ₂ filtrering for fjerning av As
4	drikkevann prøvepunkt 4	etter andre TiO ₂ filtrering for fjerning av As
5	drikkevann prøvepunkt 5	etter kjemisk behandling
6	drikkevann prøvepunkt 6	ferdig behandlet vann
7	springvann	springvann fra rommet inne på Lodgen

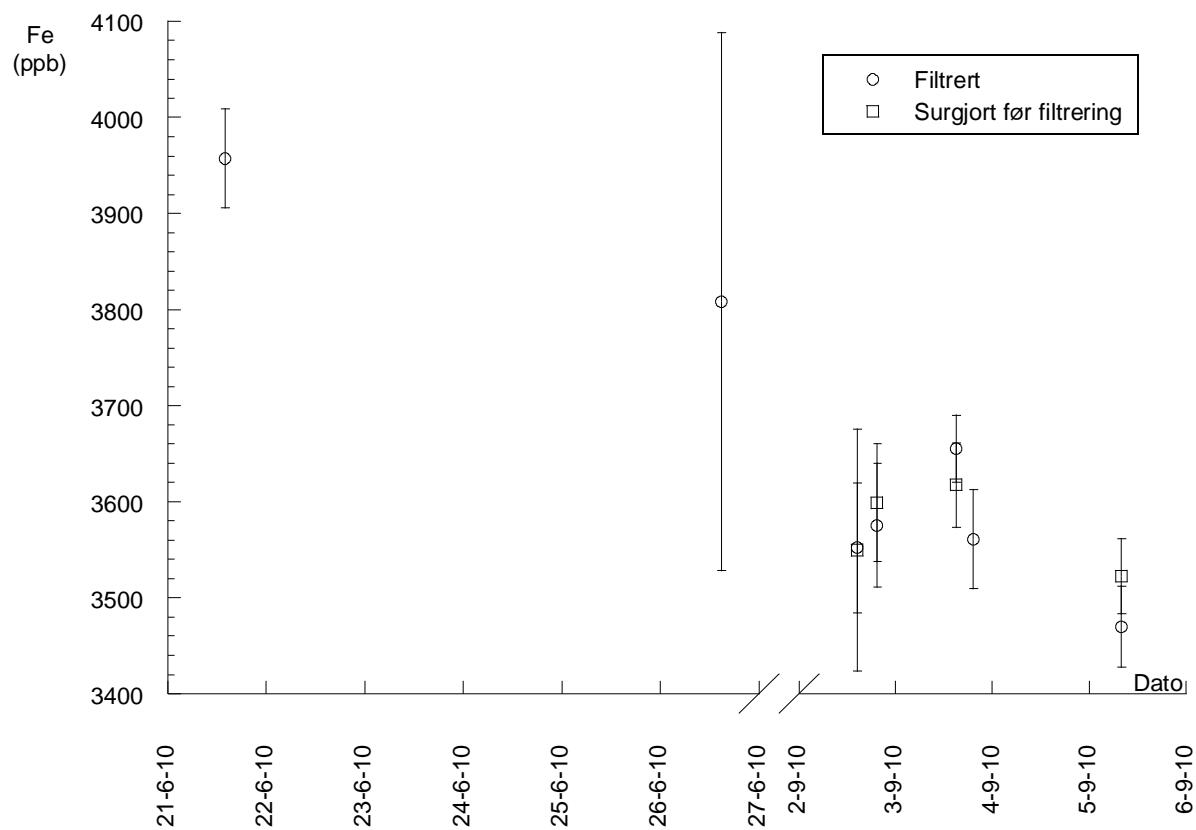
Vedlegg 12: Minimum, maksimum, median og gjennomsnitt av elementer i filtrerte råvannsprøver

	Minimum	Maksimum	Median	Gjennomsnitt
Se (ppb)	< 0,150	< 0,150	< 0,150	< 0,150
Zn (ppb)	5,65	19,8	10,5	12,0
Cd (ppb)	< 0,0020	0,0109	0,0058	0,0052
Mo (ppb)	19,0	20,4	19,8	19,7
Hg (ppb)	< 0,0010	0,0095	0,0020	0,0026
Tl (ppb)	0,0035	0,0047	0,0039	0,0039
Pb (ppb)	< 0,0020	0,0029	< 0,0020	< 0,0020
U (ppb)	0,0899	0,102	0,0938	0,0942
Li (ppb)	66,8	78,7	71,2	71,5
Be (ppb)	< 0,0050	0,0068	< 0,0050	< 0,0050
B (ppb)	304	426	383	373
Al (ppb)	< 0,200	0,306	< 0,200	< 0,200
Ti (ppb)	< 0,0200	0,0321	< 0,0200	< 0,0200
V (ppb)	0,0622	0,200	0,188	0,156
Cr (ppb)	0,0087	0,0154	0,0113	0,0119
Mn (ppb)	143	164	147	149
Fe (ppb)	3470	3960	3580	3650
Co (ppb)	0,673	0,726	0,703	0,701
Ni (ppb)	1,47	1,56	1,53	1,52
Cu (ppb)	< 0,0310	< 0,120	< 0,0310	< 0,0310
Sr (ppb)	508	547	521	527
Ag (ppb)	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
Sb (ppb)	0,0266	0,0403	0,0367	0,0348
Ba (ppb)	22,6	24,9	23,5	23,5
As (ppb)	42,3	45,8	44,7	44,0

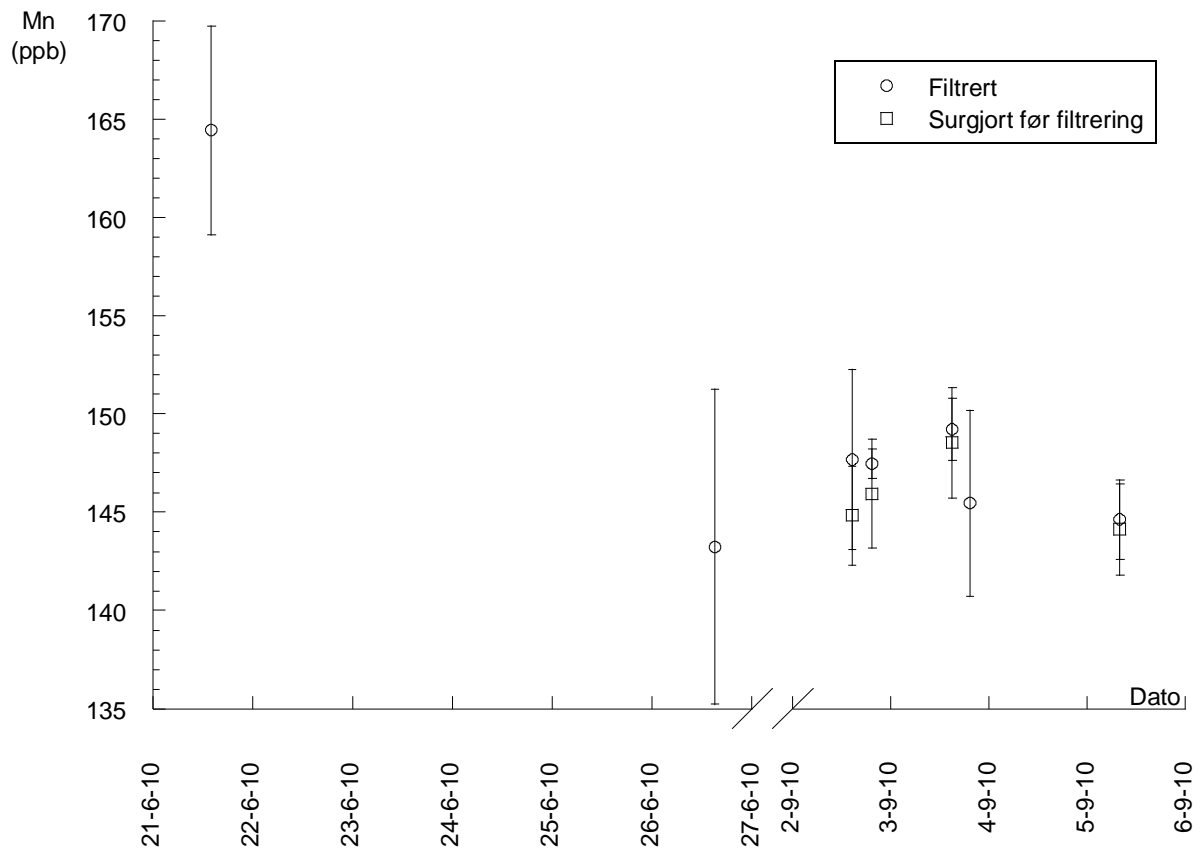
Vedlegg 13: Konsentrasjon av utvalgte elementer i råvann og gjennom rensprosessen



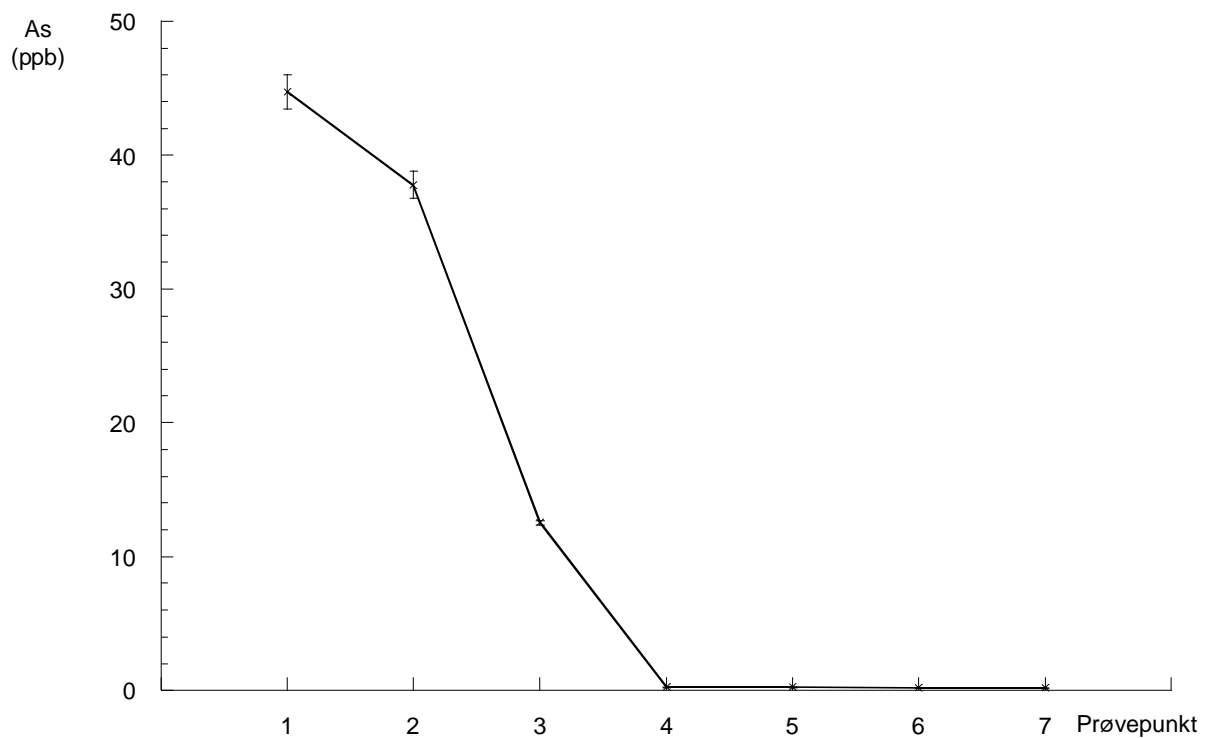
Figur V 76: Konsentrasjon av As i råvann.



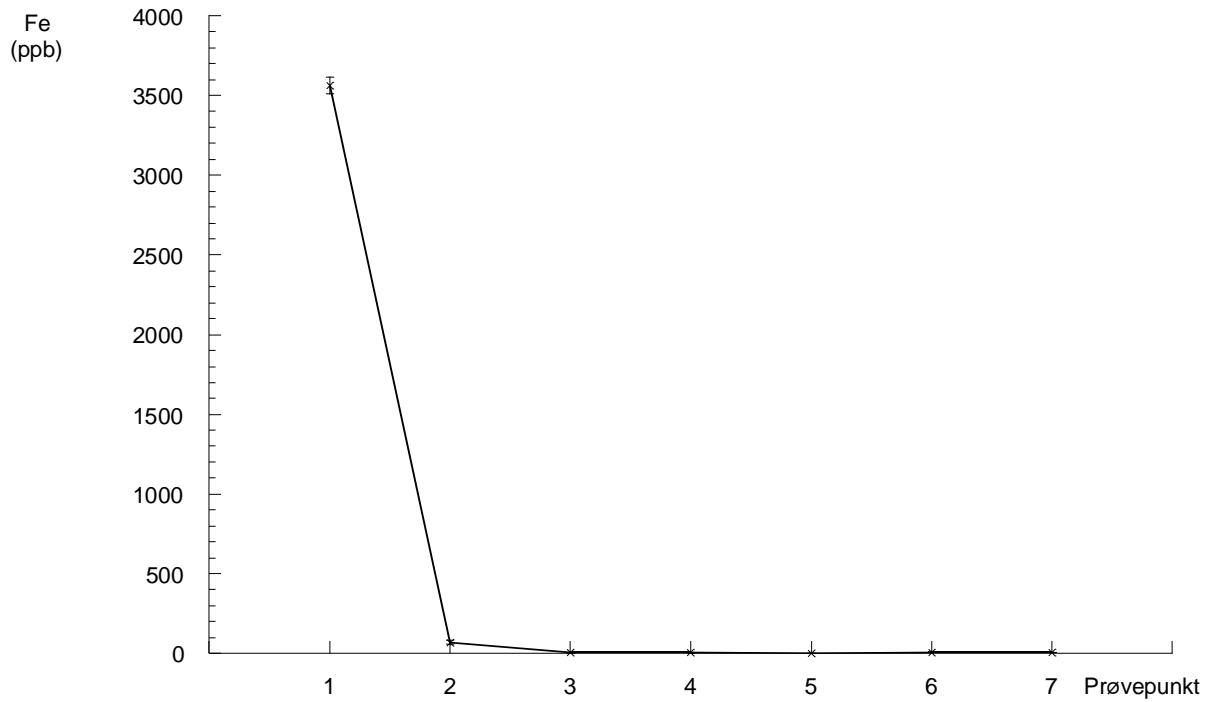
Figur V 77: Konsentrasjon av Fe i råvann.



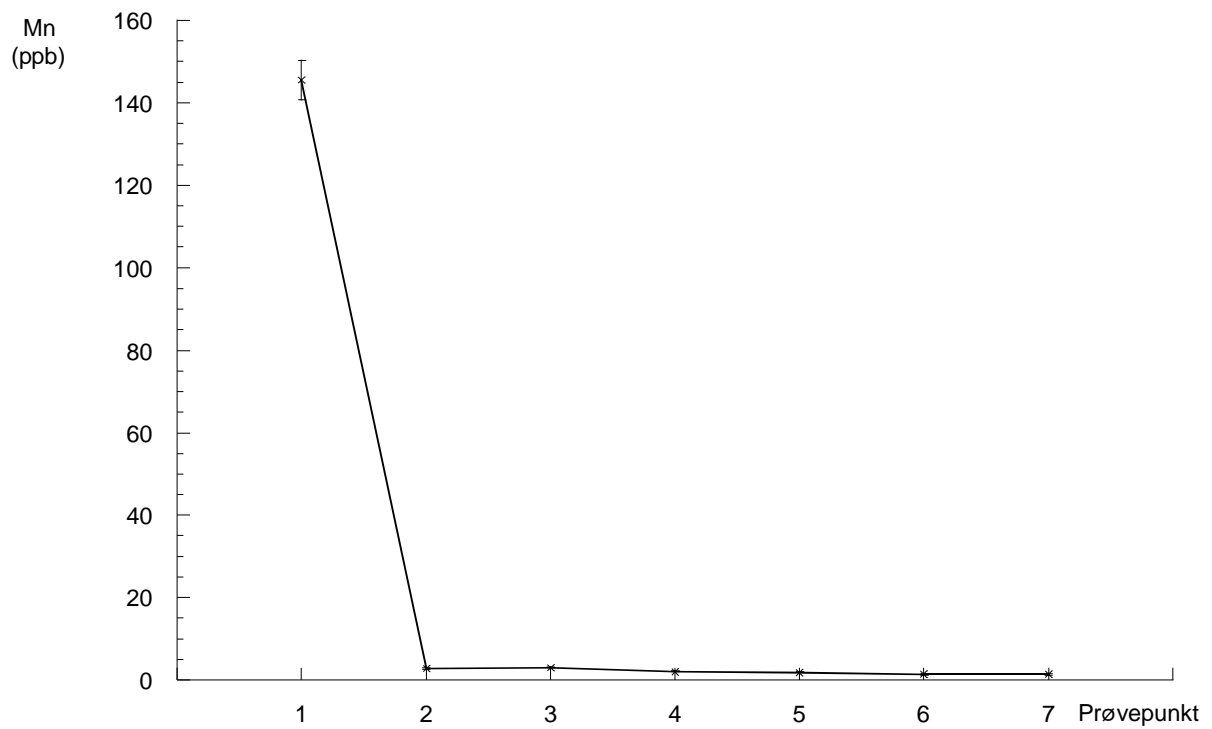
Figur V 78: Konsentrasjon av Mn i råvann.



Figur V 79: Endring i konsentrasjon av As gjennom renseprosess.

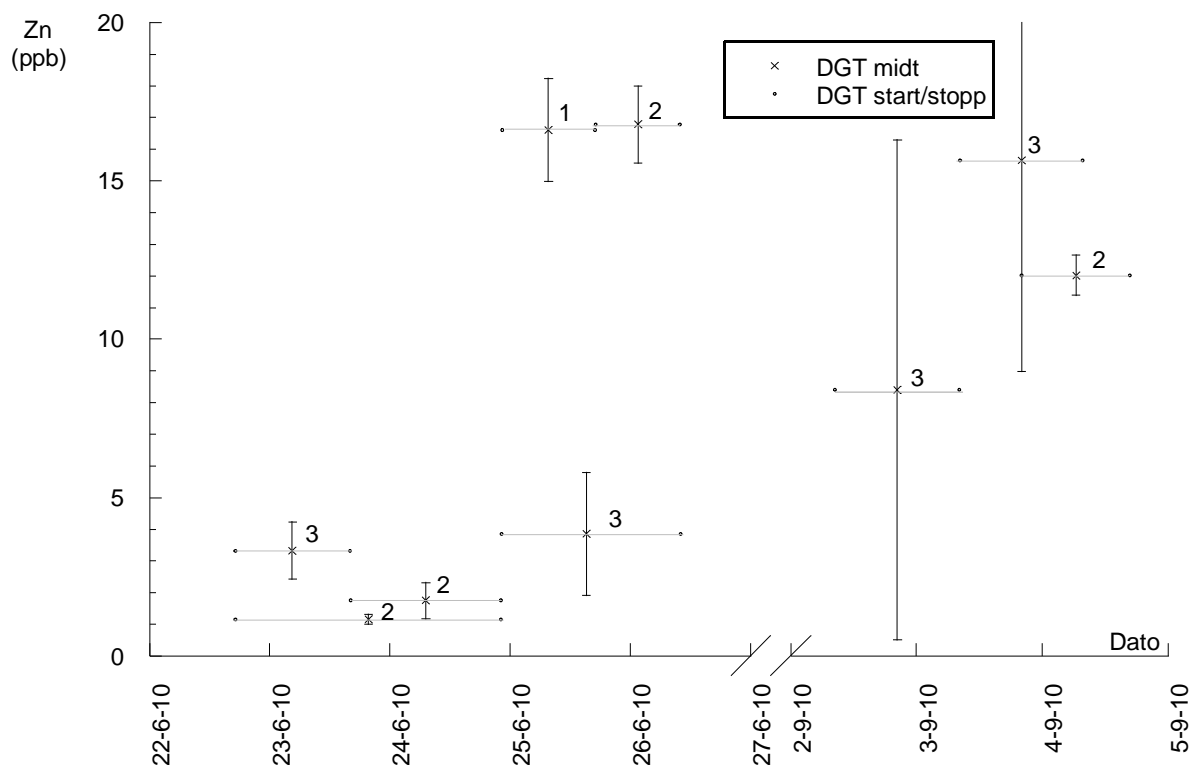


Figur V 80: Endring i konsentrasjon av Fe gjennom renseprosess.

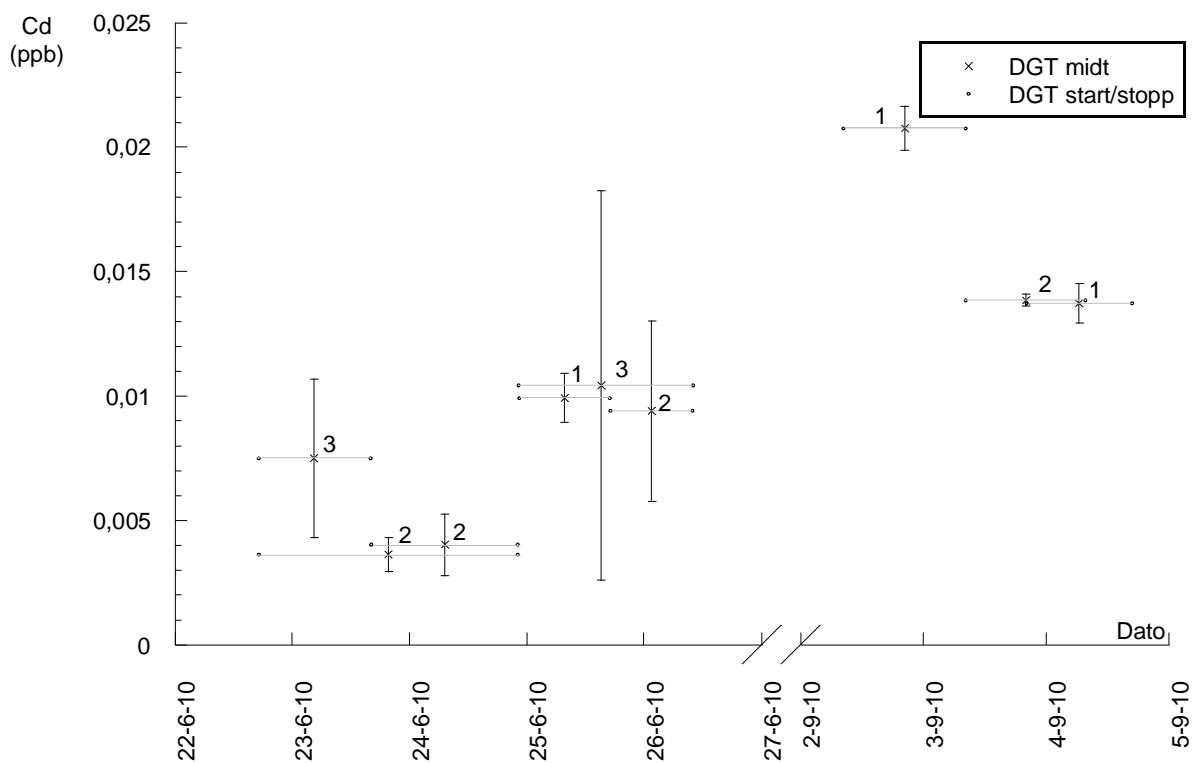


Figur V 81: Endring i konsentrasjon av Mn gjennom renseprosess.

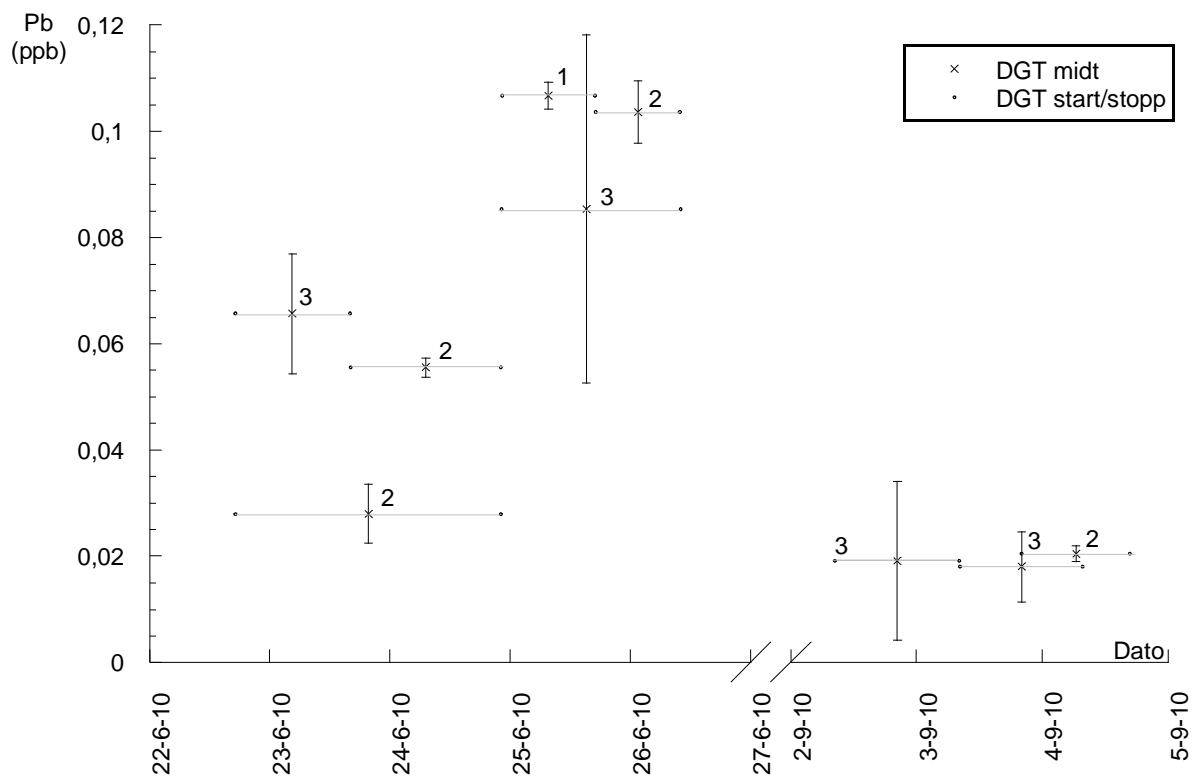
Vedlegg 14: DGT-labile konsentrasjoner i Christina River.



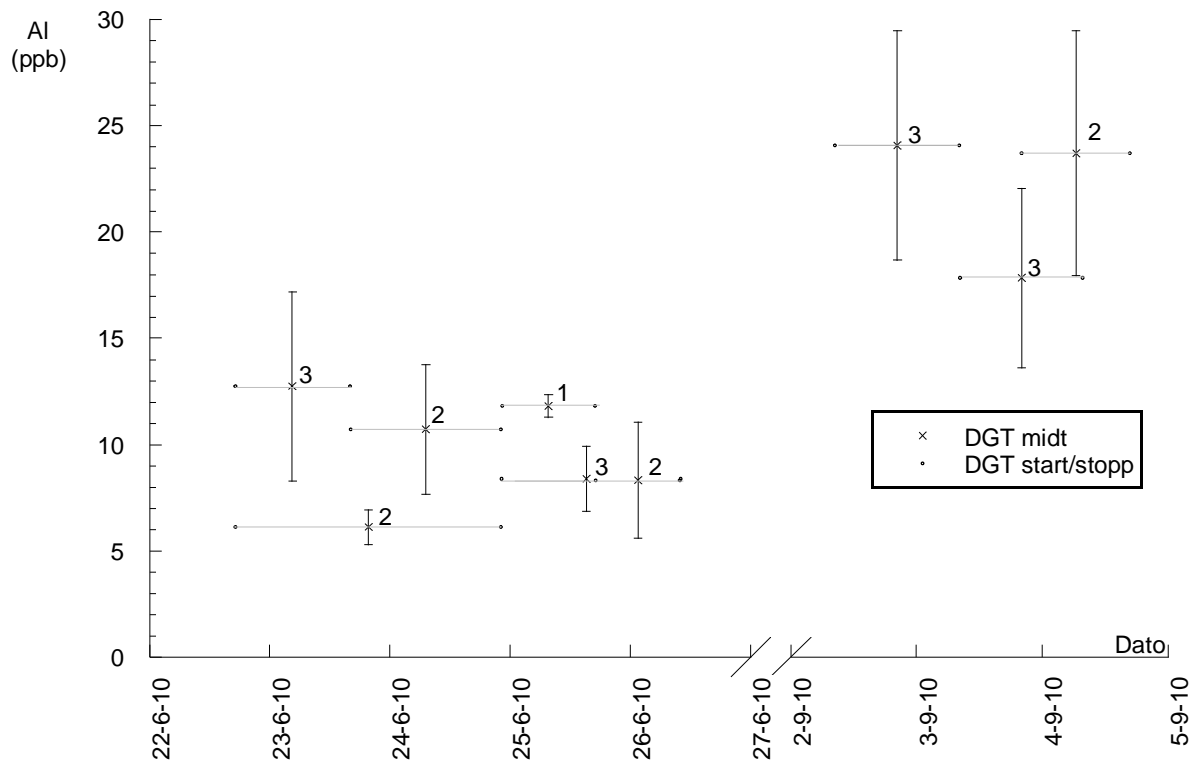
Figur V 82: DGT-labil konsentrasjon av Zn i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



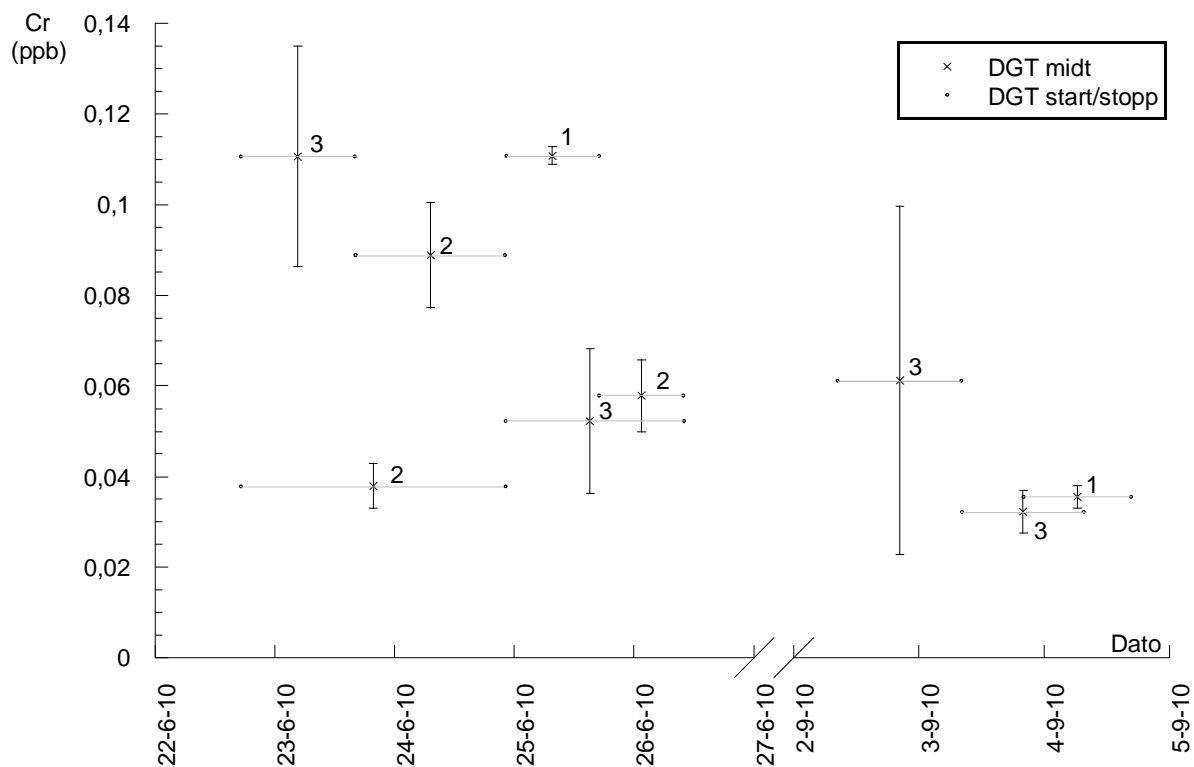
Figur V 83: DGT-labil konsentrasjon av Cd i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



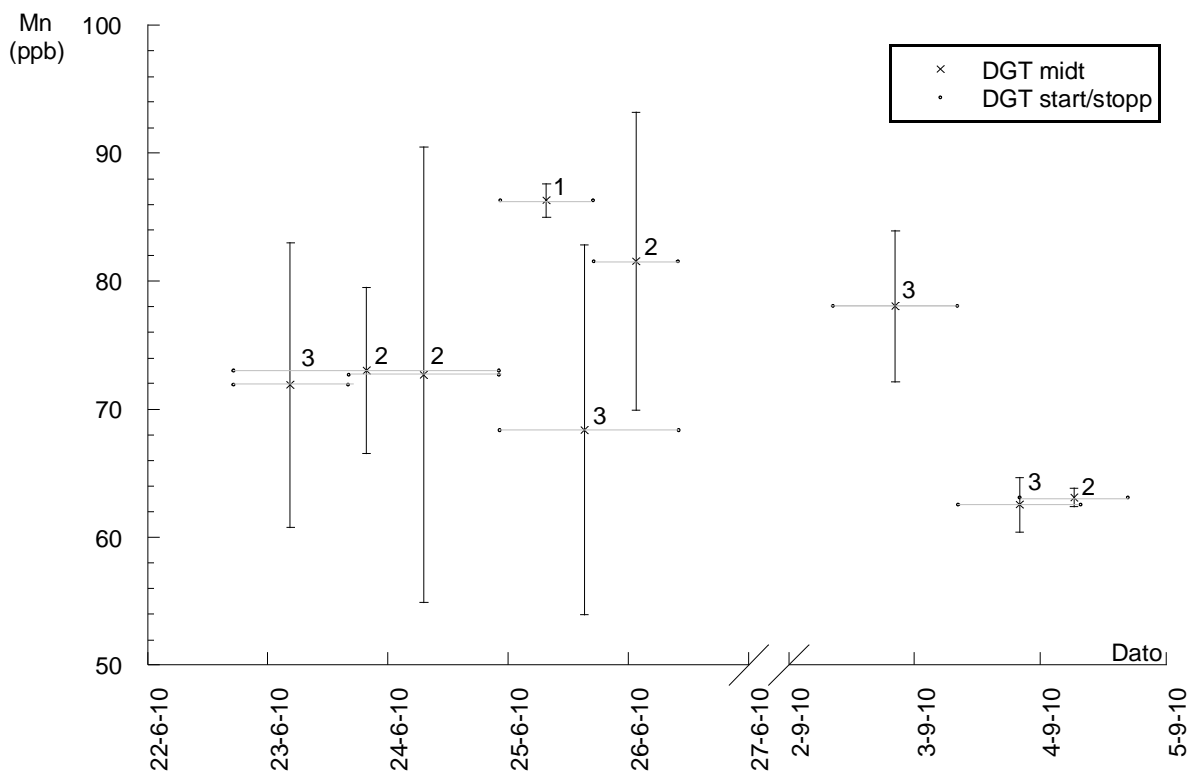
Figur V 84: DGT-labil konsentrasjon av Pb i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



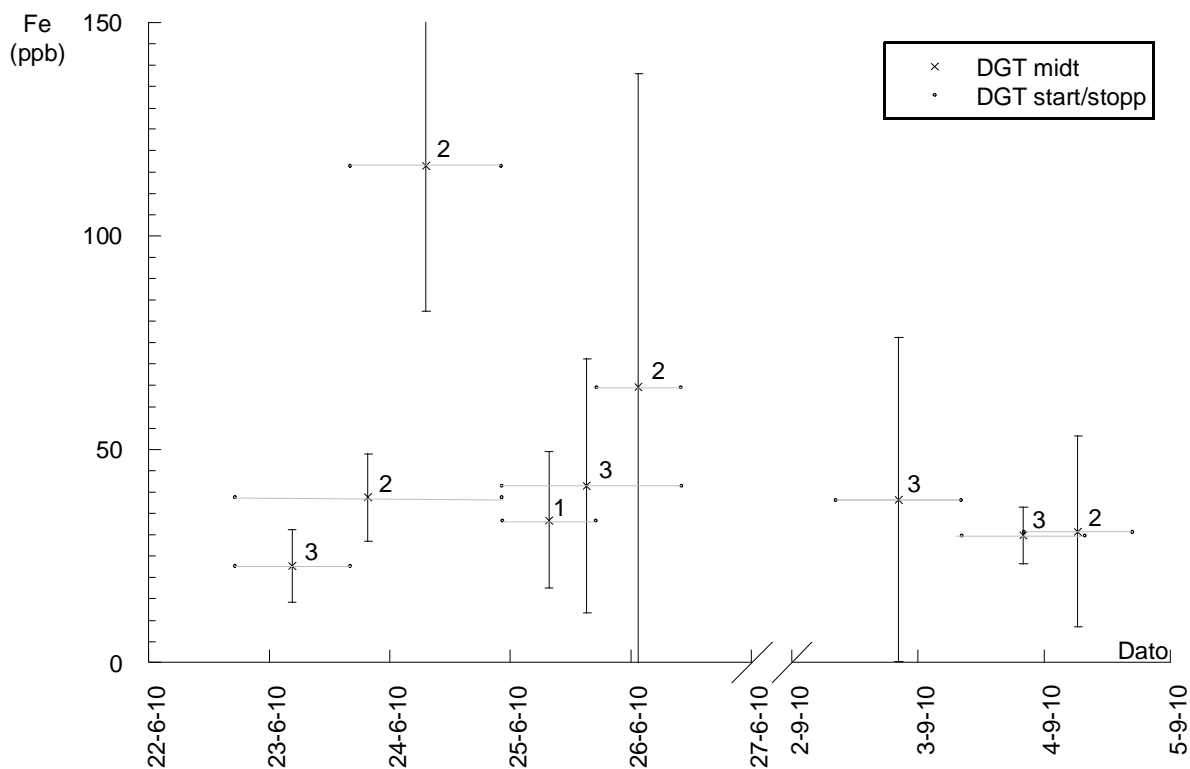
Figur V 85: DGT-labil konsentrasjon av Al i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



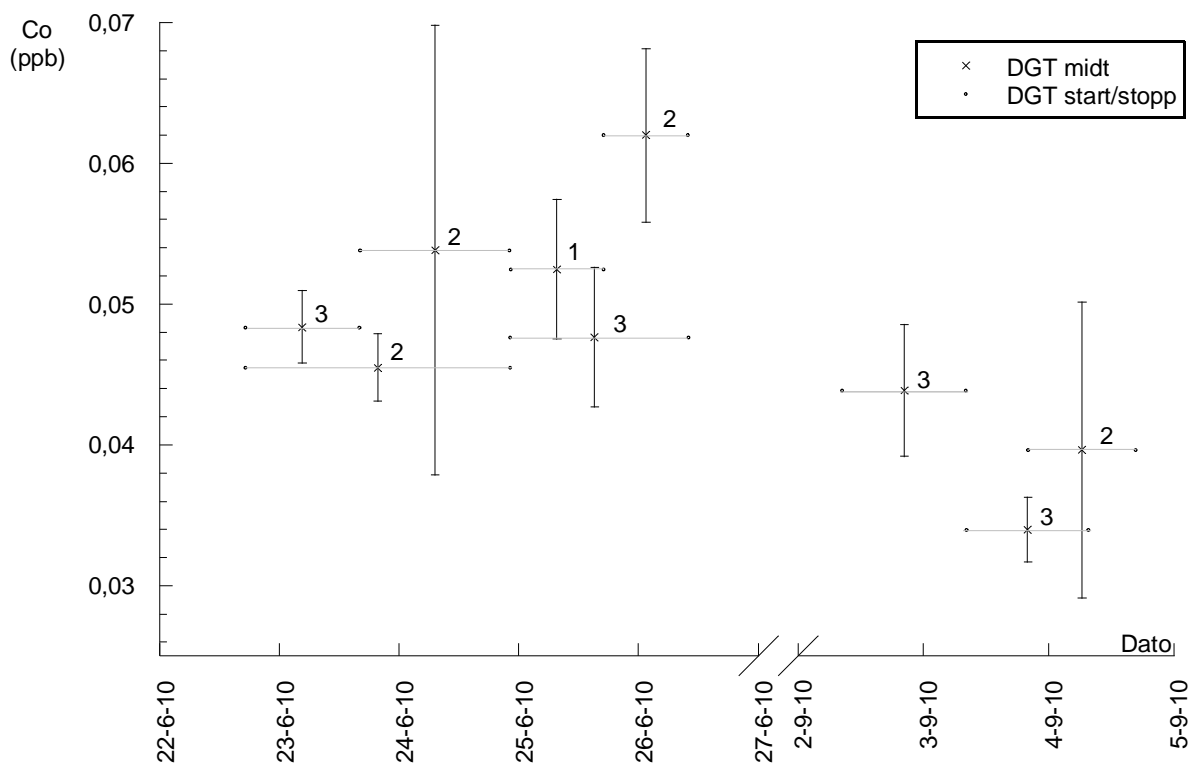
Figur V 86: DGT-labil konsentrasjon av Cr i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



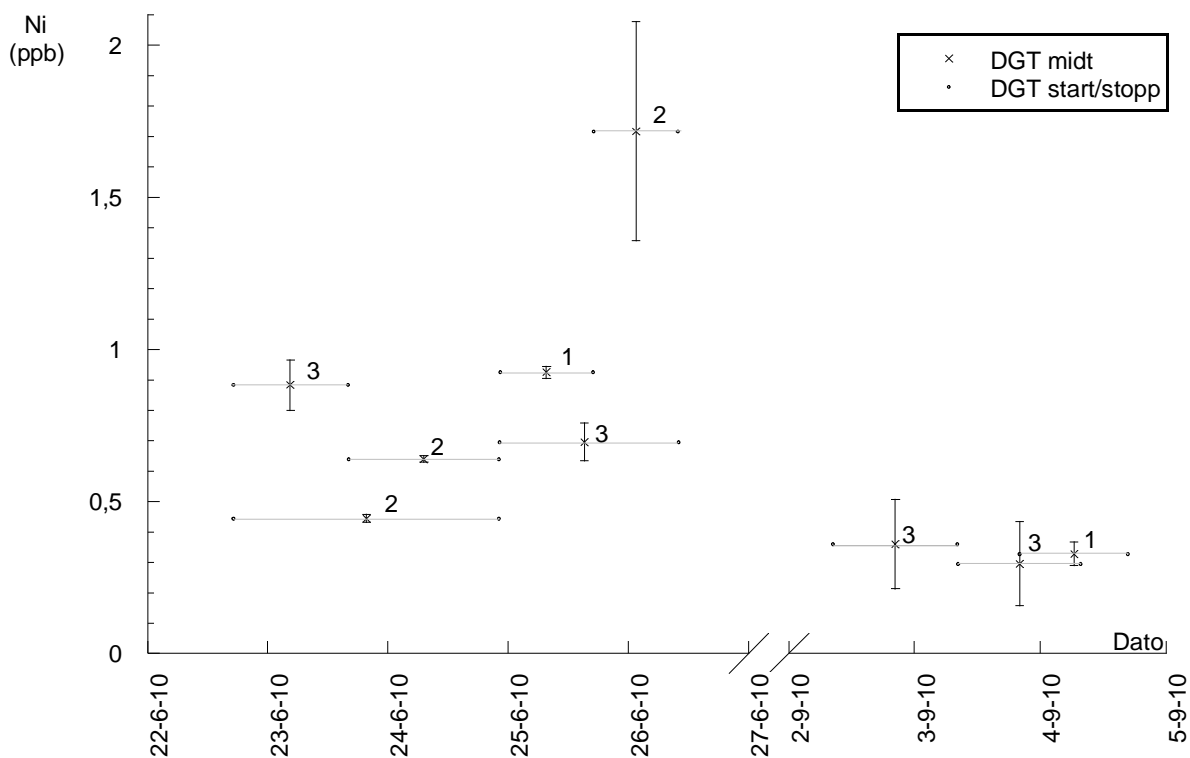
Figur V 87: DGT-labil konsentrasjon av Mn i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



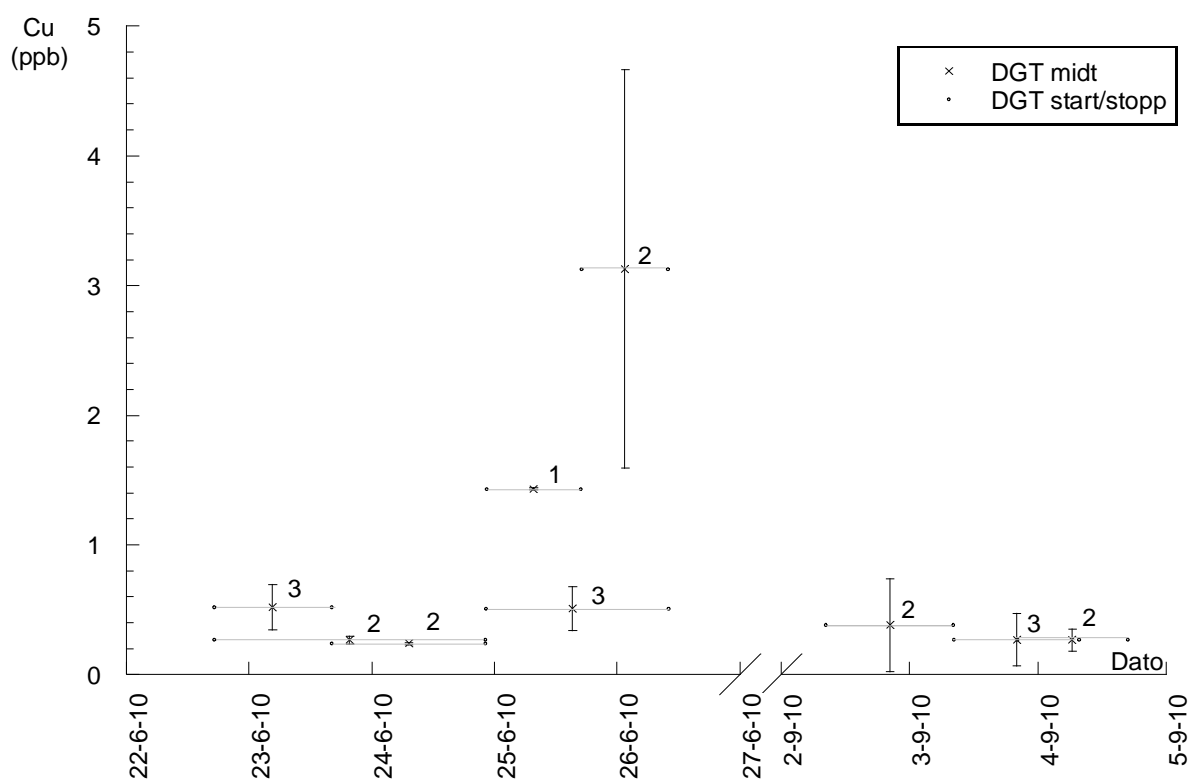
Figur V 88: DGT-labil konsentrasjon av Fe i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



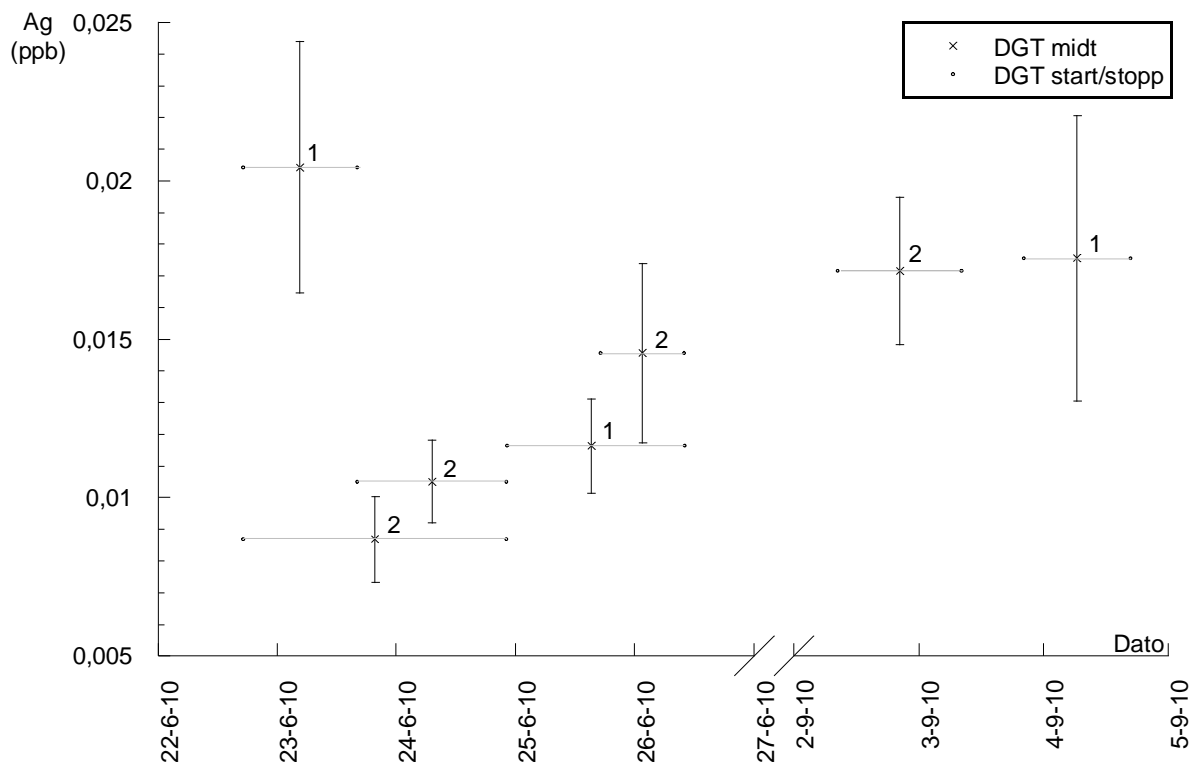
Figur V 89: DGT-labil konsentrasjon av Co i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



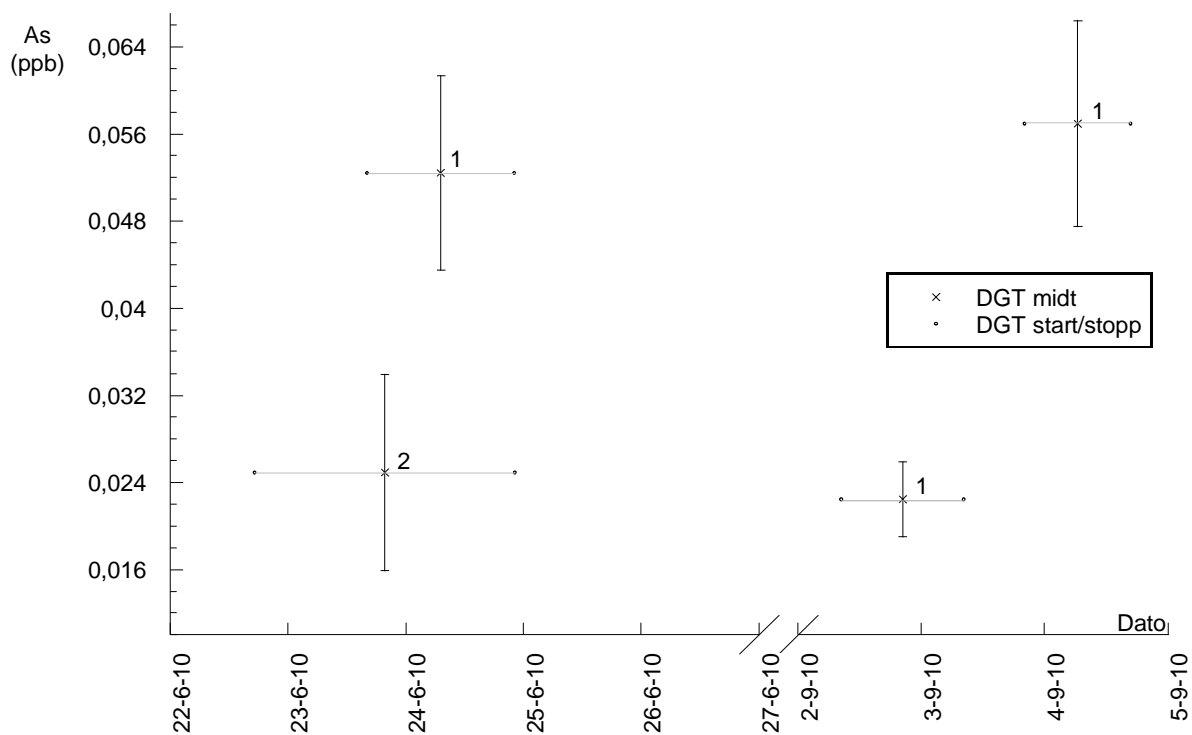
Figur V 90: DGT-labil konsentrasjon av Ni i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



Figur V 91: DGT-labil konsentrasjon av Cu i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.

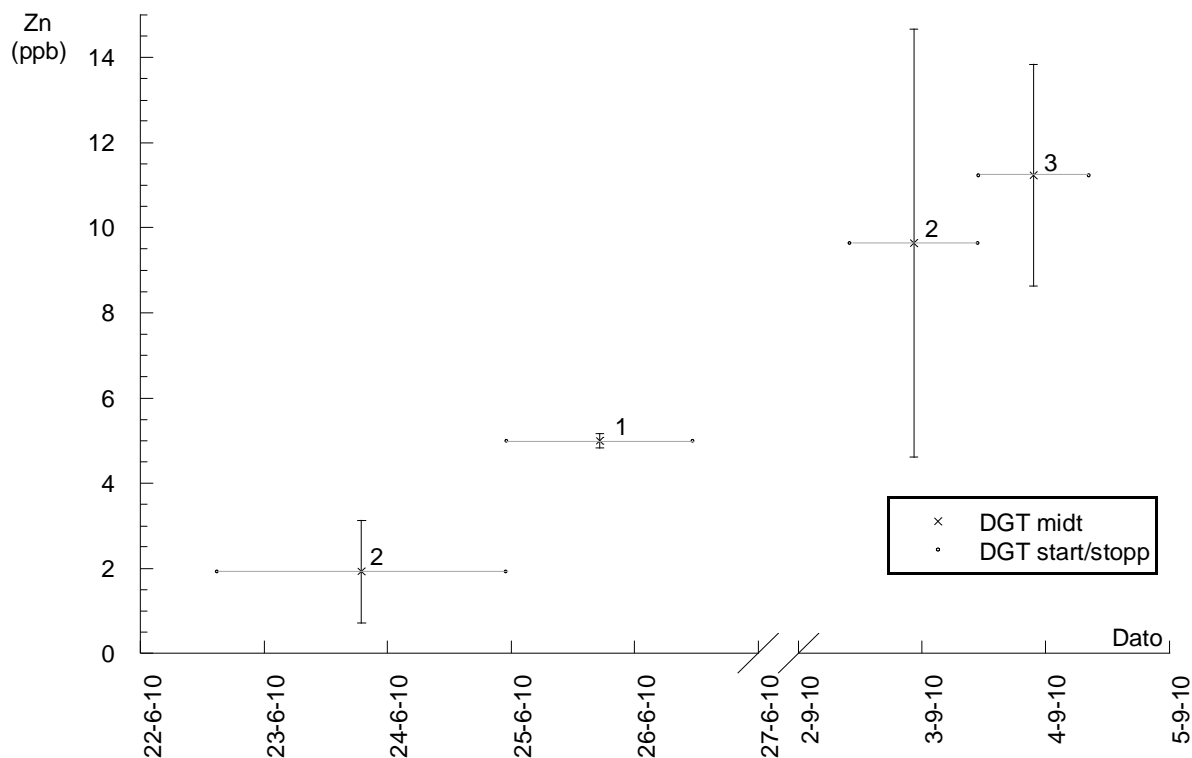


Figur V 92: DGT-labil konsentrasjon av Ag i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.

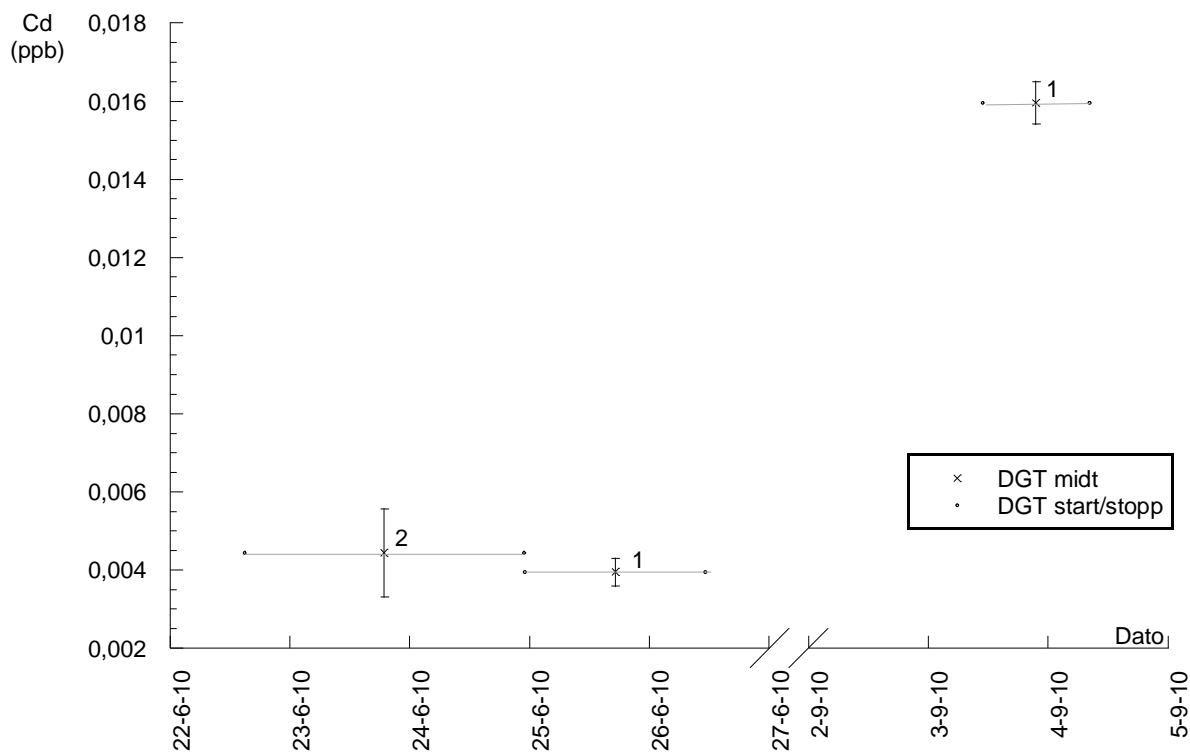


Figur V 93: DGT-labil konsentrasjon av As i Christina River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.

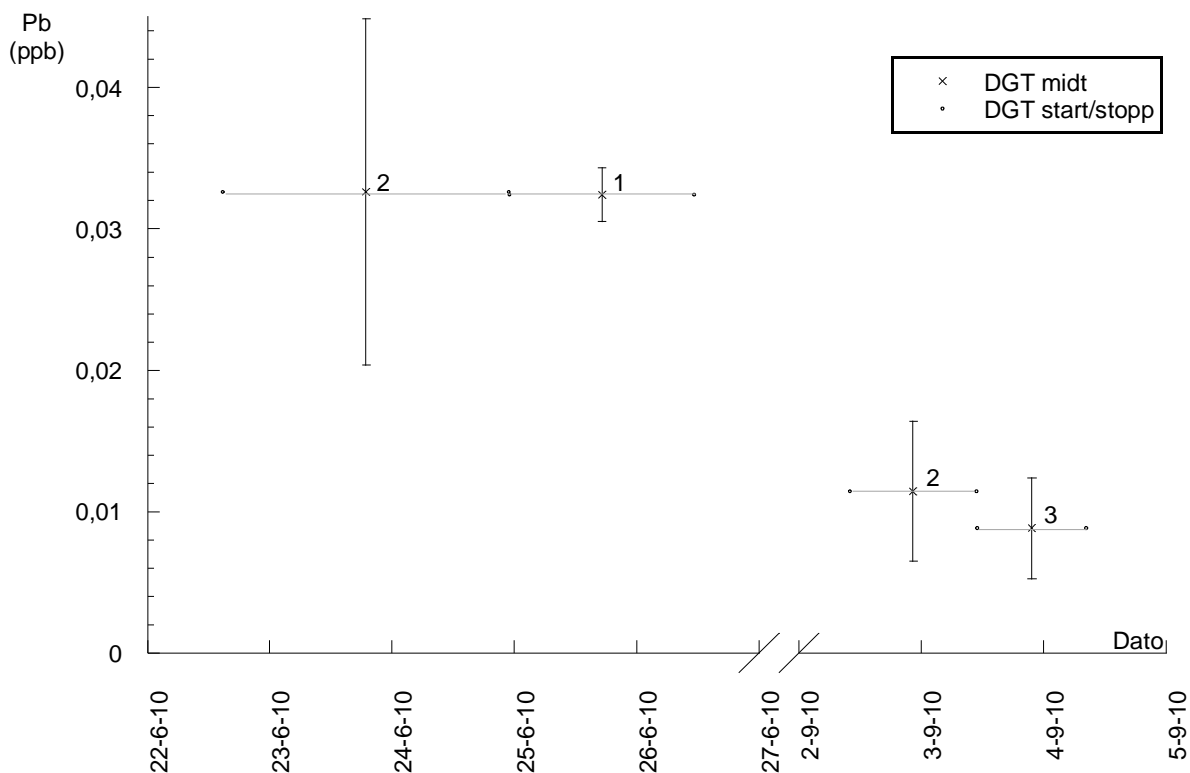
Vedlegg 15: DGT-labile konsentrasjoner i Rømmegrøt River



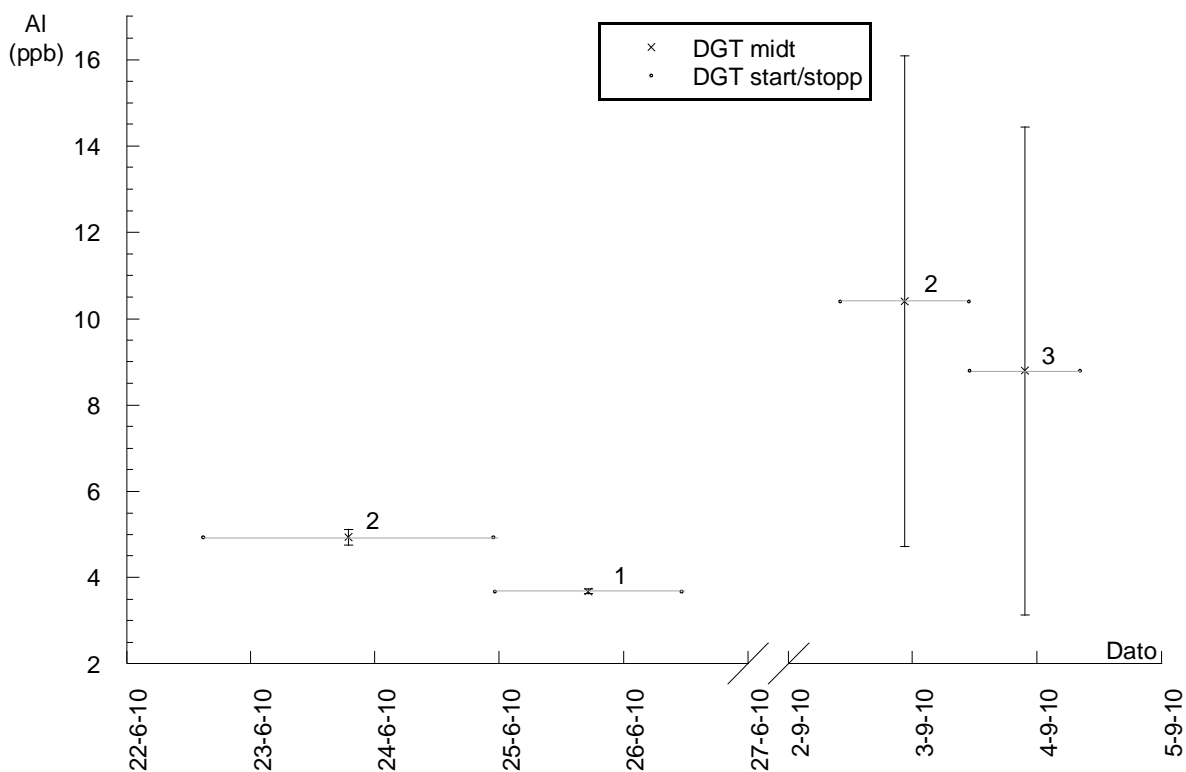
Figur V 94: DGT-labil konsentrasjon av Zn i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



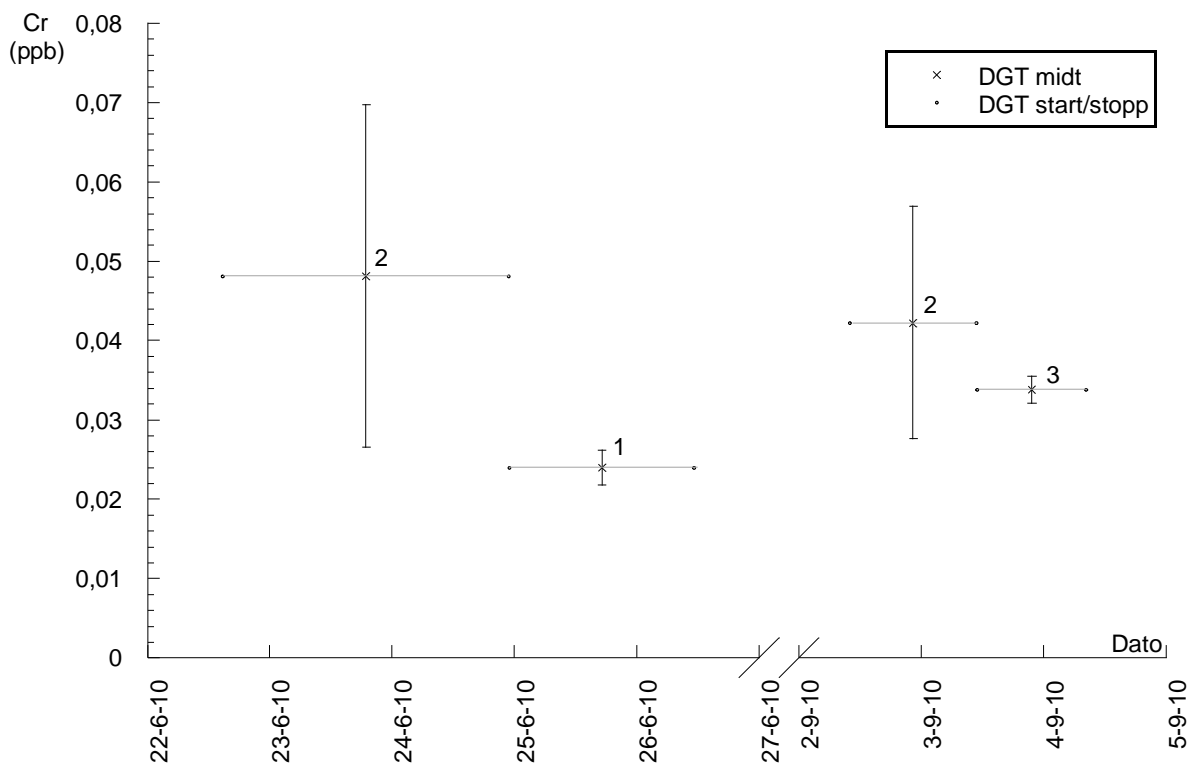
Figur V 95: DGT-labil konsentrasjon av Cd i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



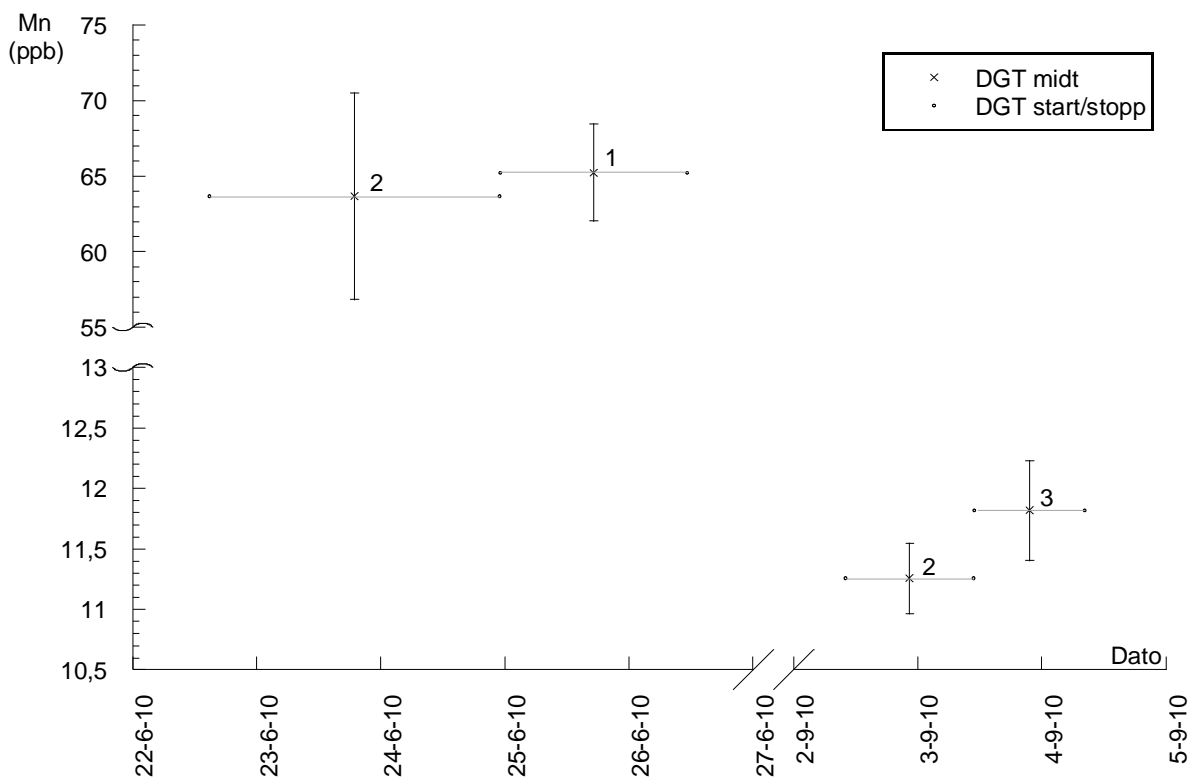
Figur V 96: DGT-labil konsentrasjon av Pb i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



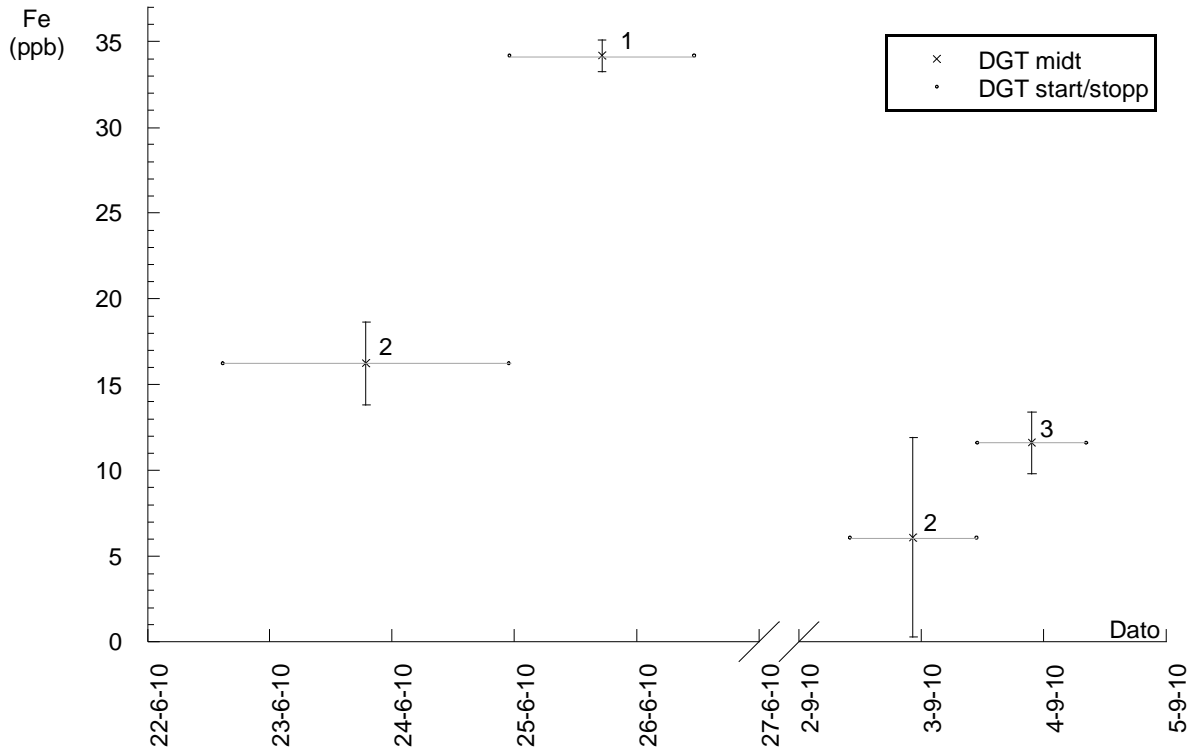
Figur V 97: DGT-labil konsentrasjon av Al i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



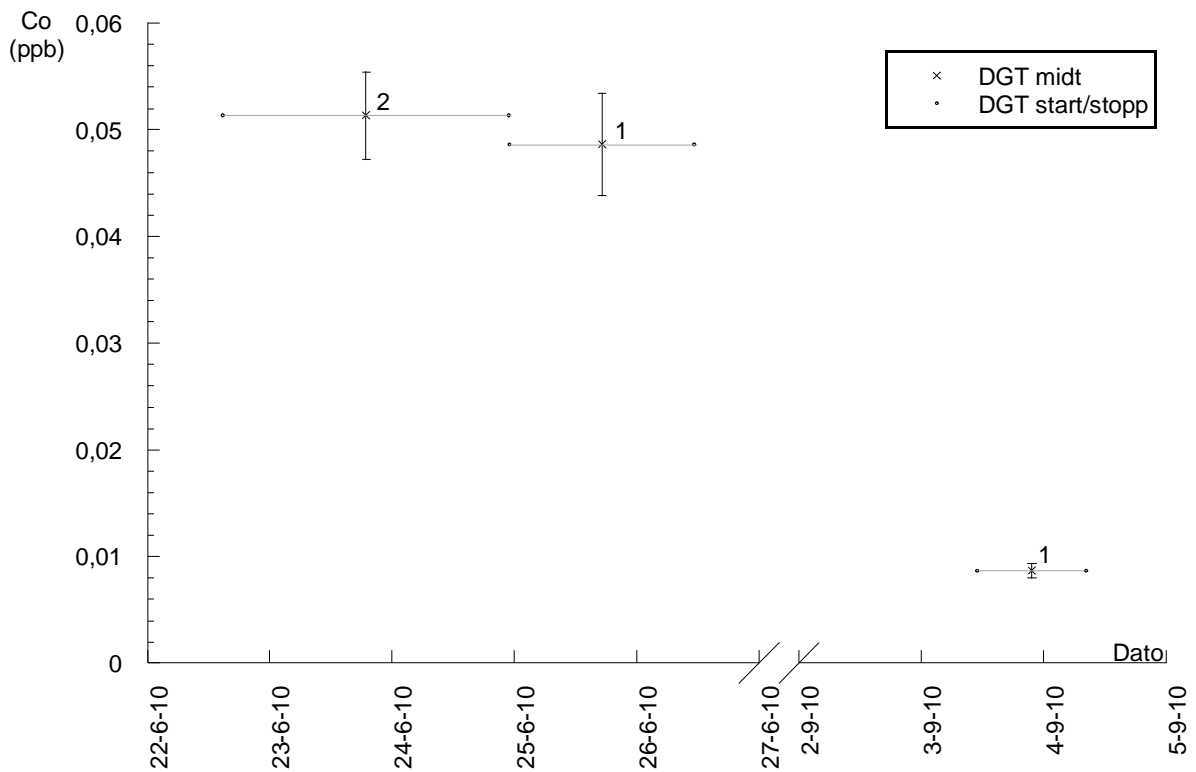
Figur V 98: DGT-labil konsentrasjon av Cr i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



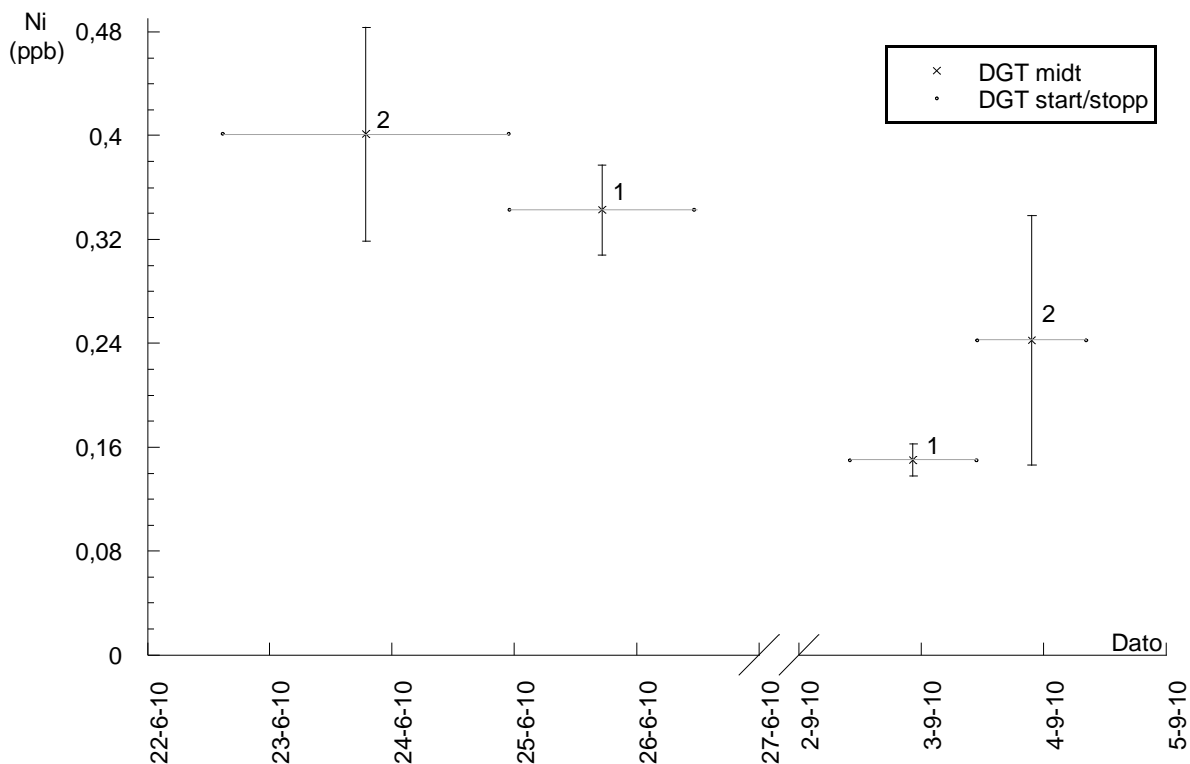
Figur V 99: DGT-labil konsentrasjon av Mn i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



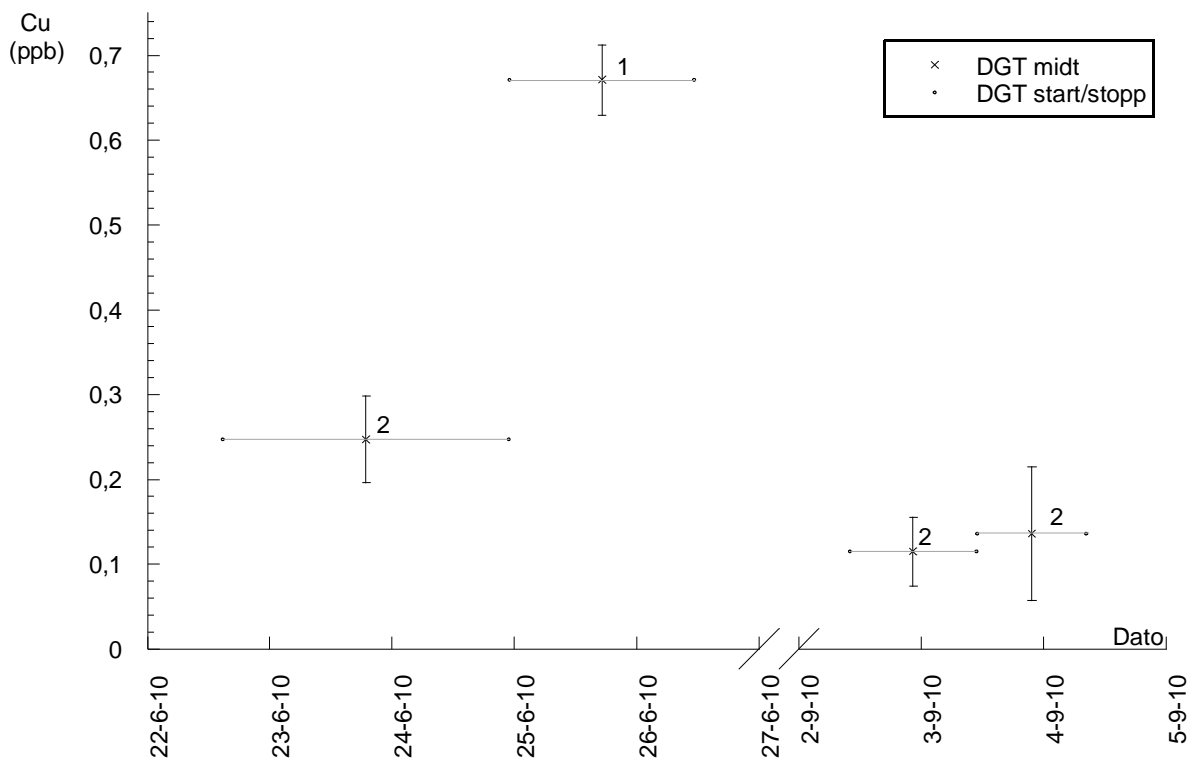
Figur V 100: DGT-labil konsentrasjon av Fe i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



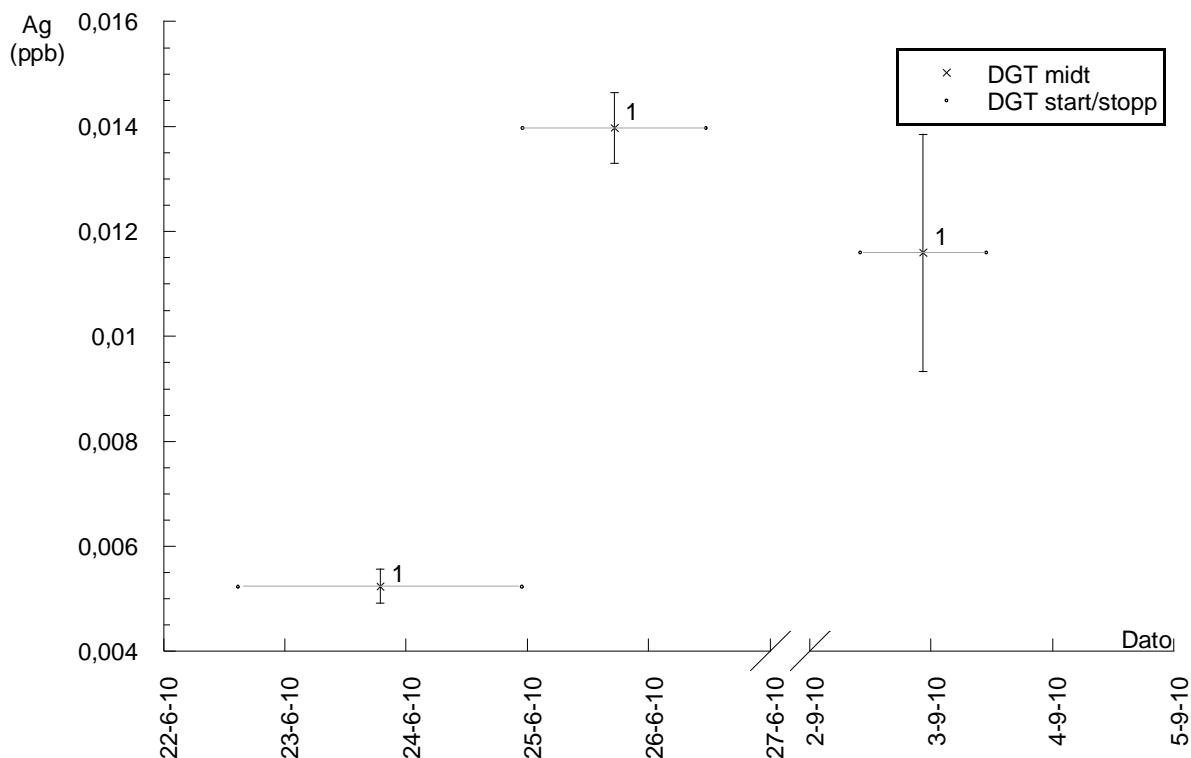
Figur V 101: DGT-labil konsentrasjon av Co i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



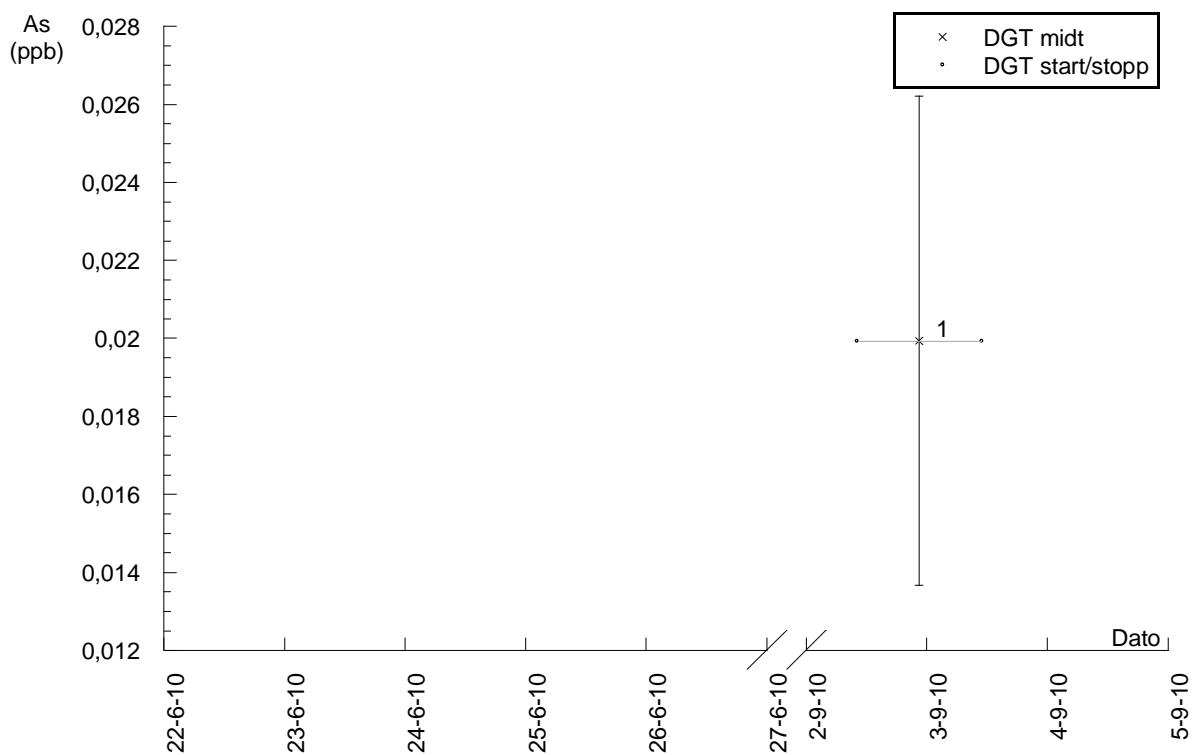
Figur V 102: DGT-labil konsentrasjon av Ni i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



Figur V 103: DGT-labil konsentrasjon av Cu i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



Figur V 104: DGT-labil konsentrasjon av Ag i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.



Figur V 105: DGT-labil konsentrasjon av As i Rømmegrøt River. Tall angir antall DGTer beregningene er basert på.

Vedlegg 16: Instrumentelt relativt standardavvik (%) og relativt standardavvik (%) mellom parallelle DGTer.

	Instrumentelt relativt standardavvik (%)				Relativt standardavvik (%) mellom DGTer			
	Min.	Maks.	Median	Gjennomsnitt	Min.	Maks.	Median	Gjennomsnitt
Zn	0,4	12,4	3,4	3,9	5,3	93,8	42,7	40,6
Cd	2,4	21,1	8,2	9,0	1,8	75,1	30,8	34,2
Pb	0,5	9,4	3,6	3,6	3,2	78,2	37,6	33,5
Al	0,2	16,5	2,9	4,1	3,6	64,3	23,7	28,3
Cr	0,4	11,2	5,7	6,1	5,0	62,7	18,2	25,4
Mn	0,5	8,1	2,6	3,0	1,2	24,5	7,5	9,3
Fe	0,4	47,6	4,6	7,2	3,9	99,5	29,3	44,4
Co	0,7	29,4	8,8	11,0	5,3	29,6	8,0	12,0
Ni	1,1	15,2	5,7	6,1	1,7	46,6	20,5	23,2
Cu	0,6	9,4	4,2	4,4	3,0	93,8	33,6	40,4
Ag	3,0	58,7	18,4	21,0	7,6	15,6	13,0	12,3
As	4,2	62,0	19,5	22,1	9,2	36,1	22,6	22,6

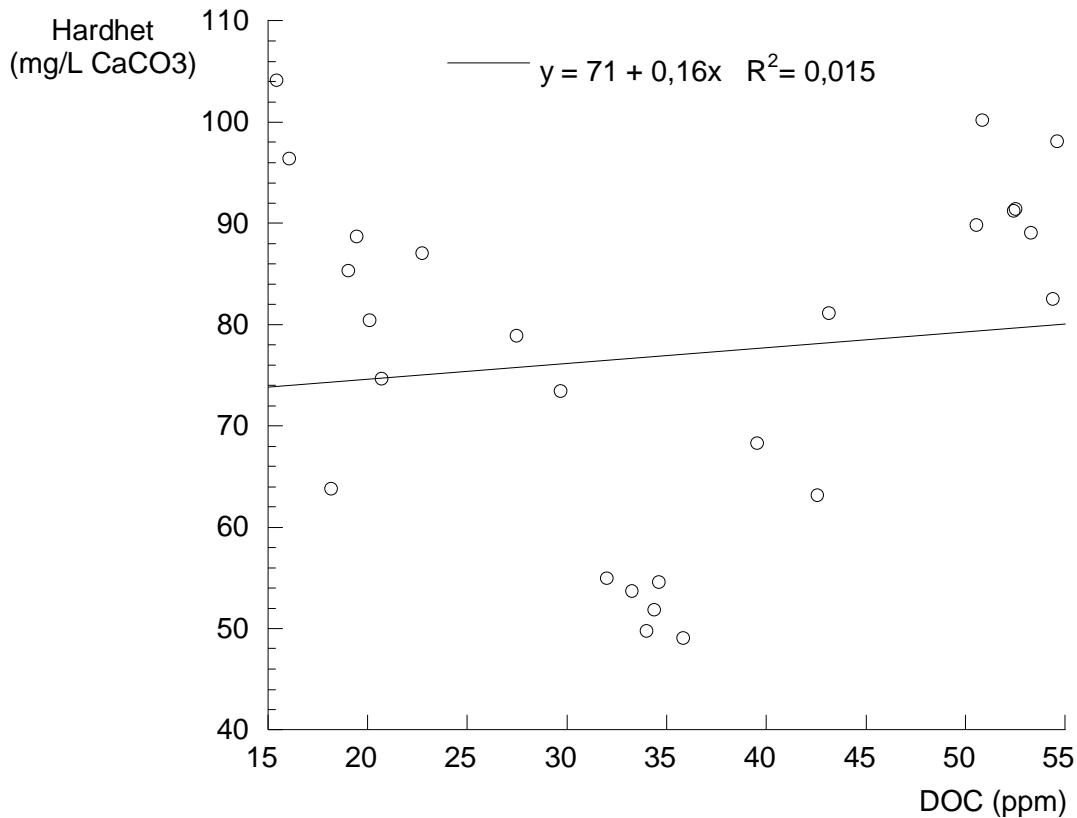
Vedlegg 17: pH og ledningsevne i vannprøver

Nr.	ID	Type prøver	Dato	Tid	pH	Ledningsevne
58	Athabasca River ved HW 63 1a	ellevann	24.06.10	16:15	7,90	233 µS/cm
54	Christina Lake ved utløp 1a	ferskvann	24.06.10	09:30	8,20	160 µS/cm
40	Christina River under vei til CPF 1	ellevann	22.06.10	17:00	8,14	174 µS/cm
47	Christina River under vei til CPF 4a	ellevann	23.06.10	16:15	8,20	184 µS/cm
62	Christina River under vei til CPF 7a	ellevann	24.06.10	22:30	7,92	193 µS/cm
88	Christina River under vei til CPF 10a	ellevann	25.06.10	16:56	8,18	199 µS/cm
95	Christina River under vei til CPF 13a	ellevann	26.06.10	09:59	8,04	201 µS/cm
43	Christina River ved Waddel Road 1a	ellevann	23.06.10	14:30	7,90	176 µS/cm
29	drikkevann før rensing, 180 m dypt 1a	grunnvann	21.06.10	14:00	6,97	
35	liten pytt sør for inngang CPF 1a	ferskvann	21.06.10	17:00	9,00	563 µS/cm
33	pumpe 1F1/030407910W4M 1a	grunnvann	21.06.10	16:00	9,08	2,35 mS/cm
31	pumpe 1F1/160907910W4M 1a	grunnvann	21.06.10	15:00	8,87	3,75 mS/cm
37	Rømmegrøt River 1a	ellevann	22.06.10	15:00	7,50	117 µS/cm
66	Rømmegrøt River 4a	ellevann	24.06.10	23:00	7,20	124 µS/cm
101	Rømmegrøt River 7a	ellevann	26.06.10	11:17	7,54	123 µS/cm

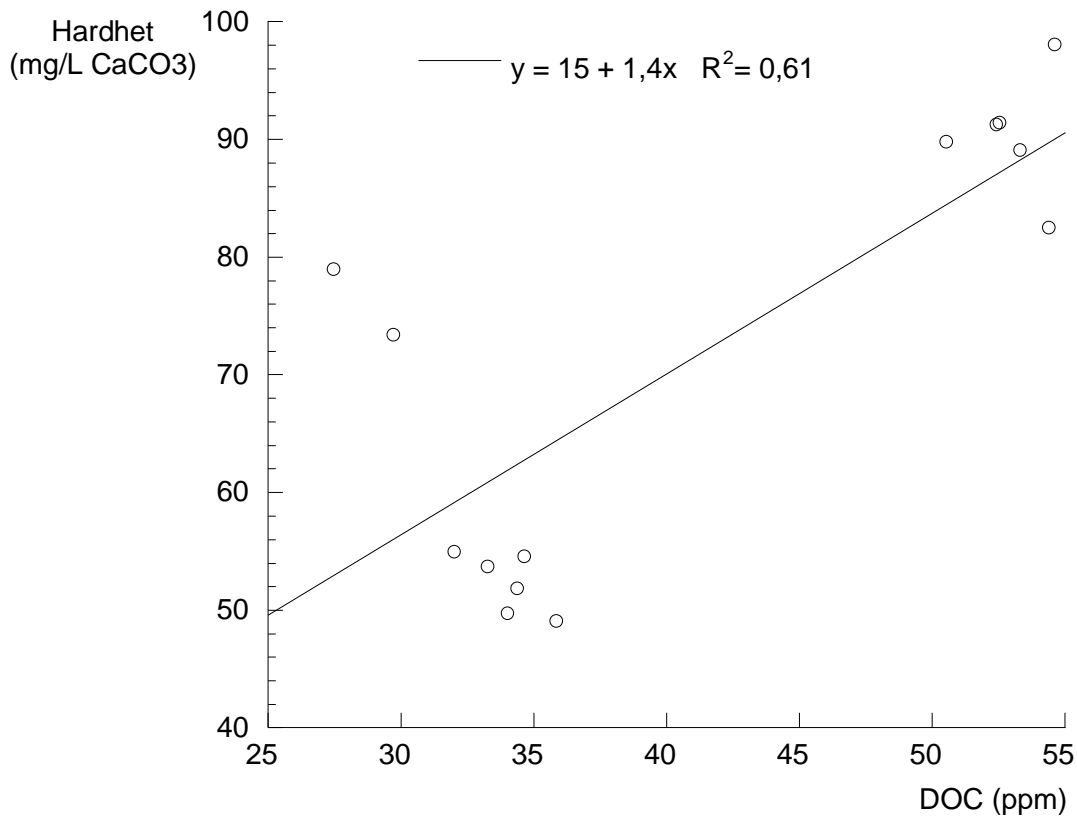
Vedlegg 18: DOC, SUVA₂₅₄ og TDN

Nr.	Sted	Dato og tid	DOC (ppm)	SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	TDN (ppm)
14	Athabasca River ved HW 63	24.06.10 16:15	50,9	0,798	0,465
18	bekk nær 16-09.	25.06.10 14:00	71,4	2,58	0,665
12	Christina Lake ved utløp	24.06.10 09:30	43,2	0,778	0,330
27	Christina Lake ved utløp	02.09.10 12:00	16,1	2,46	0,469
9	Christina River under vei til CPF	22.06.10 17:00	52,5	1,47	0,518
11	Christina River under vei til CPF	23.06.10 16:15	53,3	1,46	0,503
15	Christina River under vei til CPF	24.06.10 22:30	54,6	1,41	0,626
20	Christina River under vei til CPF	25.06.10 17:00	52,6	1,46	0,541
21	Christina River under vei til CPF	26.06.10 10:15	54,4	1,39	0,546
23	Christina River under vei til CPF	02.09.10 08:30	32,1	3,40	0,644
29	Christina River under vei til CPF	03.09.10 08:15	33,3	3,33	0,625
31	Christina River under vei til CPF	03.09.10 11:30	34,7	3,08	0,622
34	Christina River under vei til CPF	03.09.10 20:10	34,4	3,34	0,641
35	Christina River under vei til CPF	04.09.10 07:45	34,0	3,40	0,631
37	Christina River under vei til CPF	04.09.10 16:50	35,9	3,20	0,626
2	Christina River ved 881	20.06.10 15:30	27,5	2,10	0,754
10	Christina River ved Waddel Road	23.06.10 14:30	50,6	1,35	0,704
26	Christina River ved Waddel Road	02.09.10 11:00	29,7	3,06	0,602
4	drikkevann før rensing, 180 m dypt	21.06.10 14:00	29,5	1,43	2,12
28	drikkevann før rensing, 180 m dypt	02.09.10 19:30	10,2	3,34	0,841
33	drikkevann før rensing, 180 m dypt	03.09.10 15:00	9,7	2,18	1,81
1	Gregoire Lake Provincial Park	20.06.10 13:00	18,2	1,49	1,13
3	Jackfish River ved 881	20.06.10 16:00	22,8	1,73	0,453
7	liten pytt sør for inngang CPF	21.06.10 17:00	32,3	1,05	0,790
22	liten sjø ved 16-09	26.06.10 10:45	49,2	1,73	0,520
32	oppstrøms for start Rømmegrøt River	03.09.10 14:00	15,5	2,48	0,394
6	pumpe 1F1/030407910W4M	21.06.10 16:00	59,1	1,50	1,74
17	pumpe 1F1/030407910W4M	25.06.10 09:30	249	0,46	1,78
5	pumpe 1F1/160907910W4M	21.06.10 15:00	40,9	0,80	1,97
8	Rømmegrøt River	22.06.10 15:00	39,6	1,41	0,368
16	Rømmegrøt River	24.06.10 23:00	42,6	1,32	0,360
24	Rømmegrøt River	02.09.10 10:10	19,1	2,70	0,452
30	Rømmegrøt River	03.09.10 11:00	19,5	2,67	0,427
36	Rømmegrøt River	04.09.10 08:30	20,2	2,61	0,437
25	Start Rømmegrøt River	02.09.10 10:30	20,8	2,75	0,483
19	sumpbekk ved sjø, Waddel Nord	25.06.10 16:15	47,3	1,36	0,832
13	sumpvann i nærheten av Ruth Lake	24.06.10 15:00	217	0,959	2,33

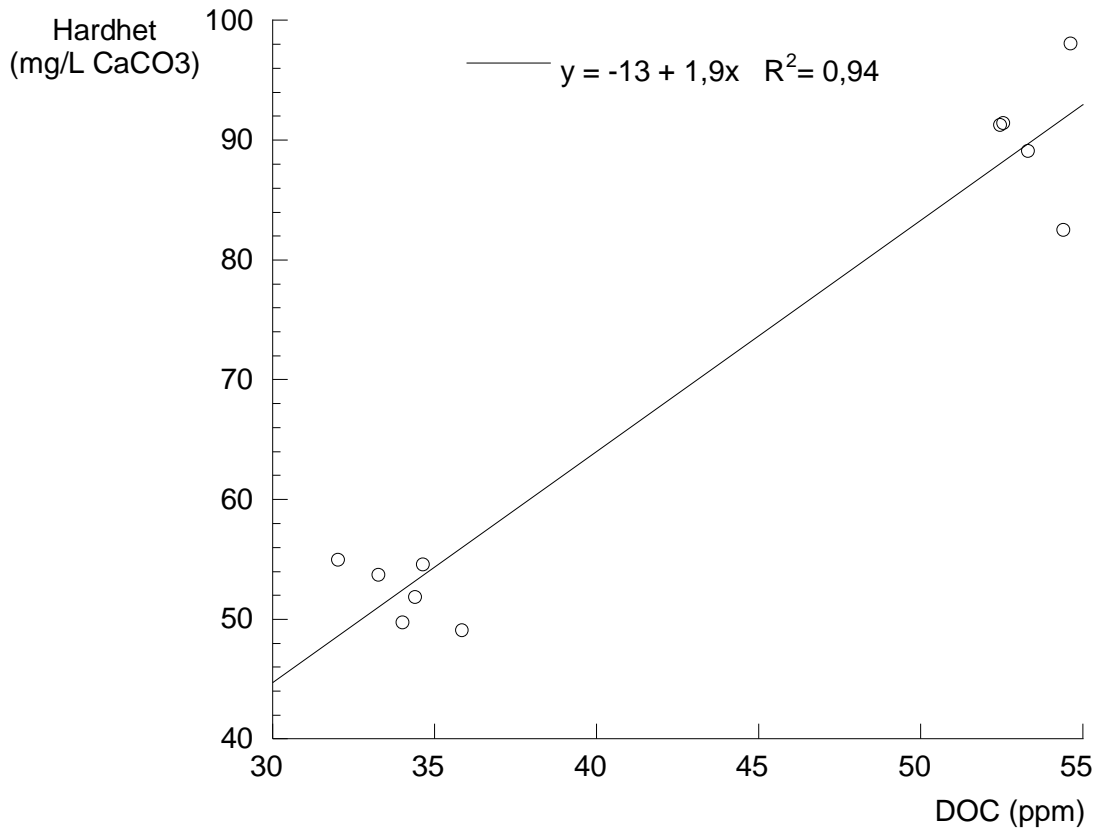
Vedlegg 19: Korrelasjonsplott for DOC og vannets hardhet



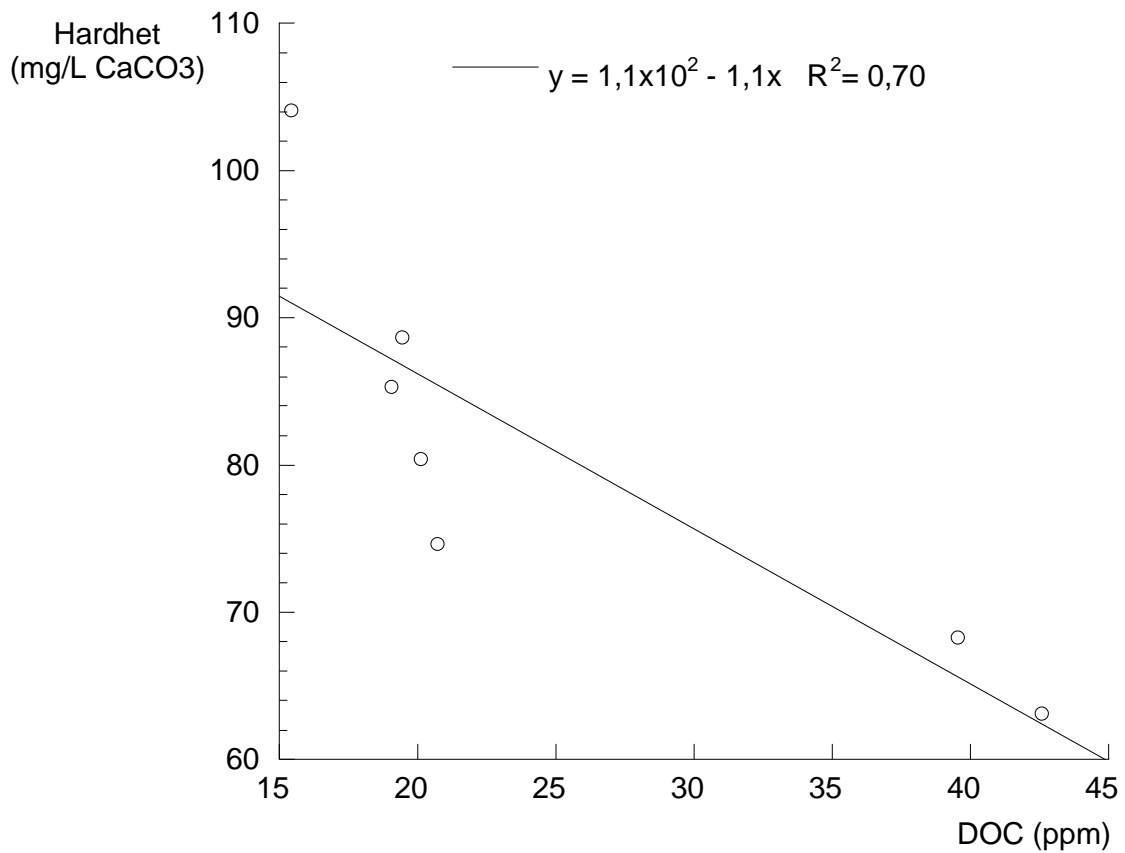
Figur V 106: Korrelasjon mellom DOC og vannets hardhet i overflatevann (prøvepunkt 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 14, 17 og 18).



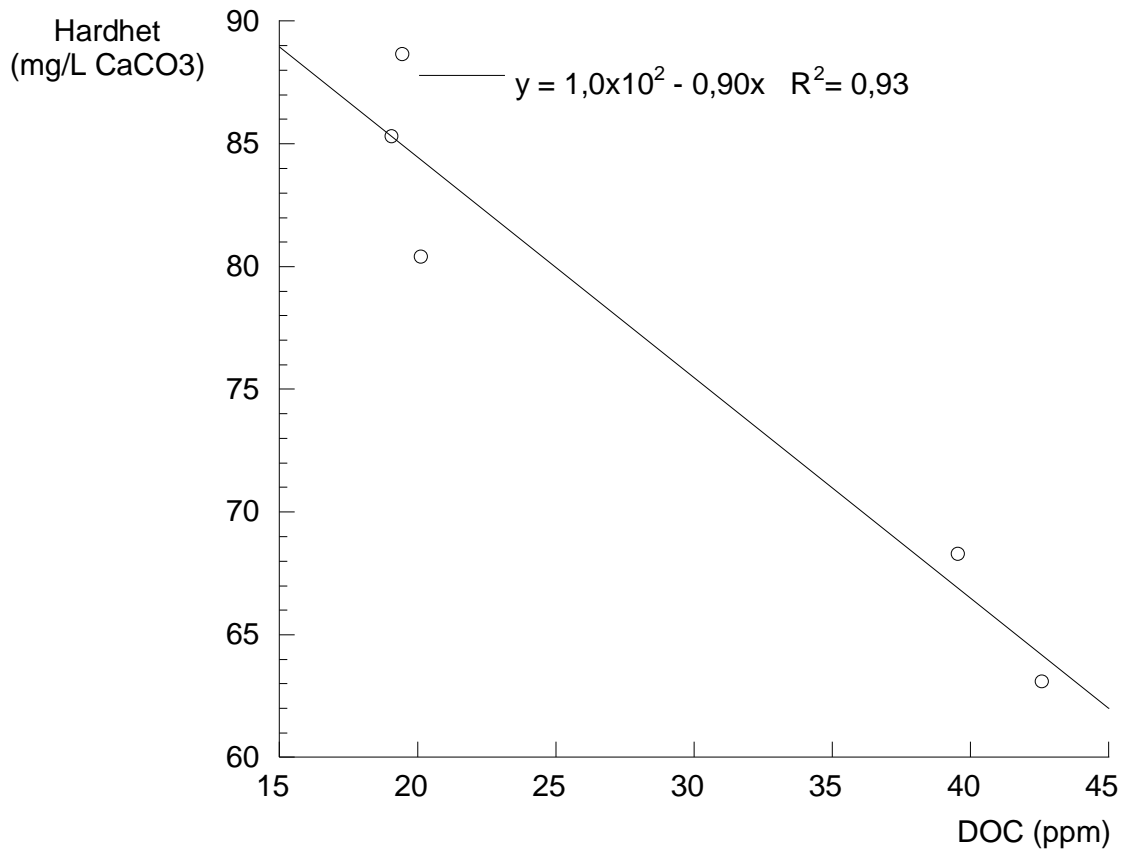
Figur V 107: Korrelasjon mellom DOC og vannets hardhet i alle prøvepunkt i Christina River.



Figur V 108: Korrelasjon mellom DOC og vannets hardhet i prøvepunkt 4 i Christina River.

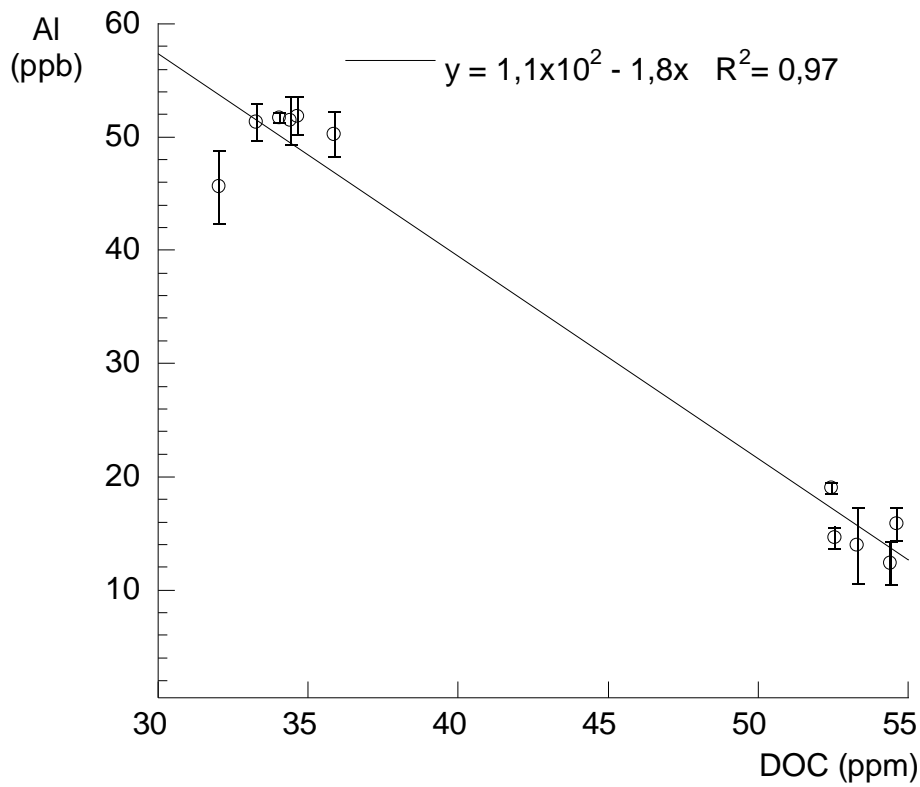


Figur V 109: Korrelasjon mellom DOC og vannets hardhet i alle prøvepunkt i Rømmegrøt River.

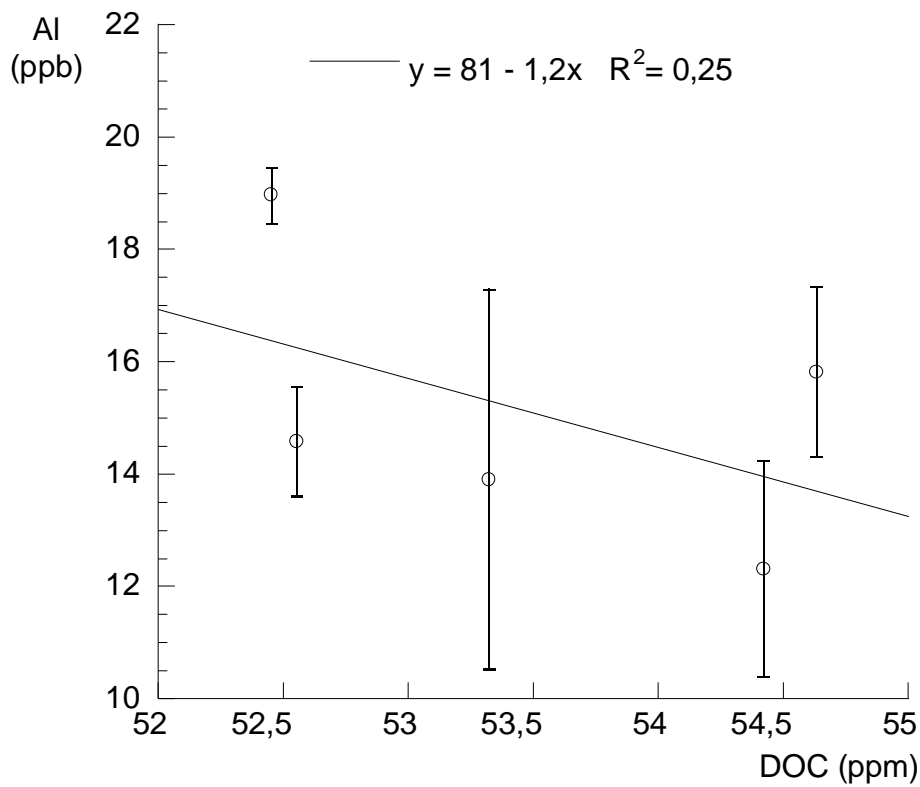


Figur V 110: Korrelasjon mellom DOC og vannets hardhet i prøvepunkt 17 i Rømmegrøt River.

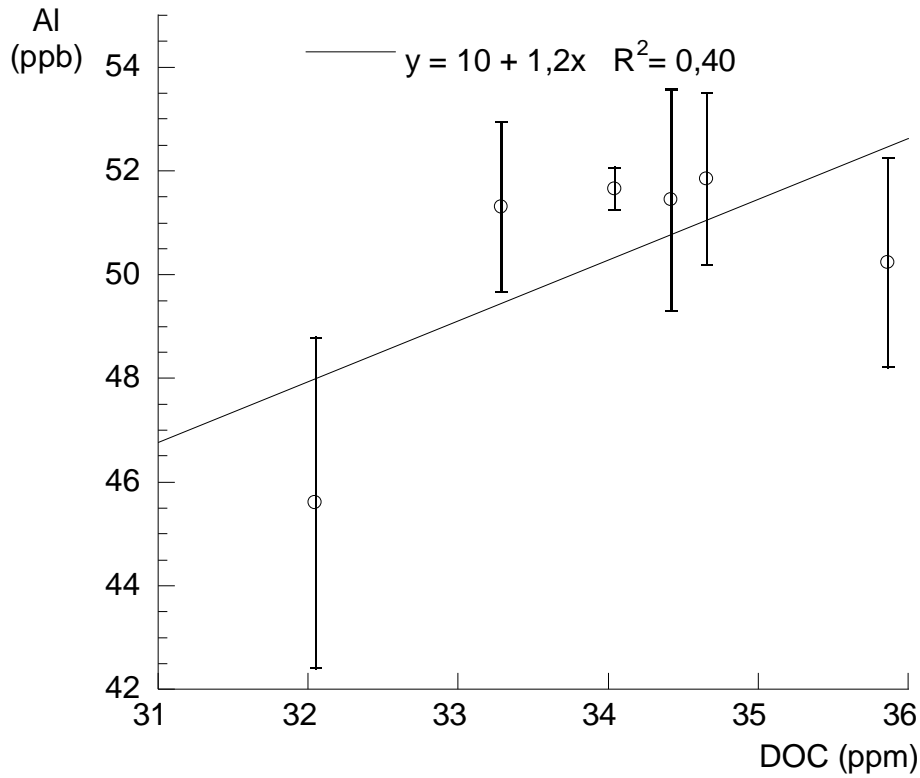
Vedlegg 20: Korrelasjon mellom DOC og metaller i Christina River og Rømmegrøt River



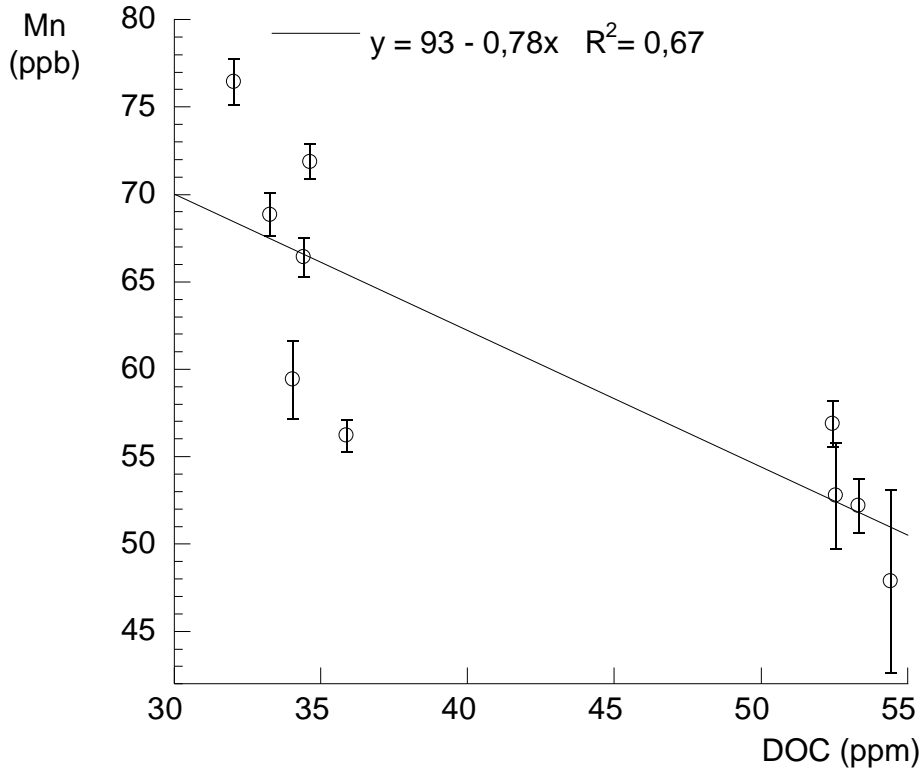
Figur V 111: Korrelasjon mellom DOC og Al i Christina River (prøvepunkt 4).



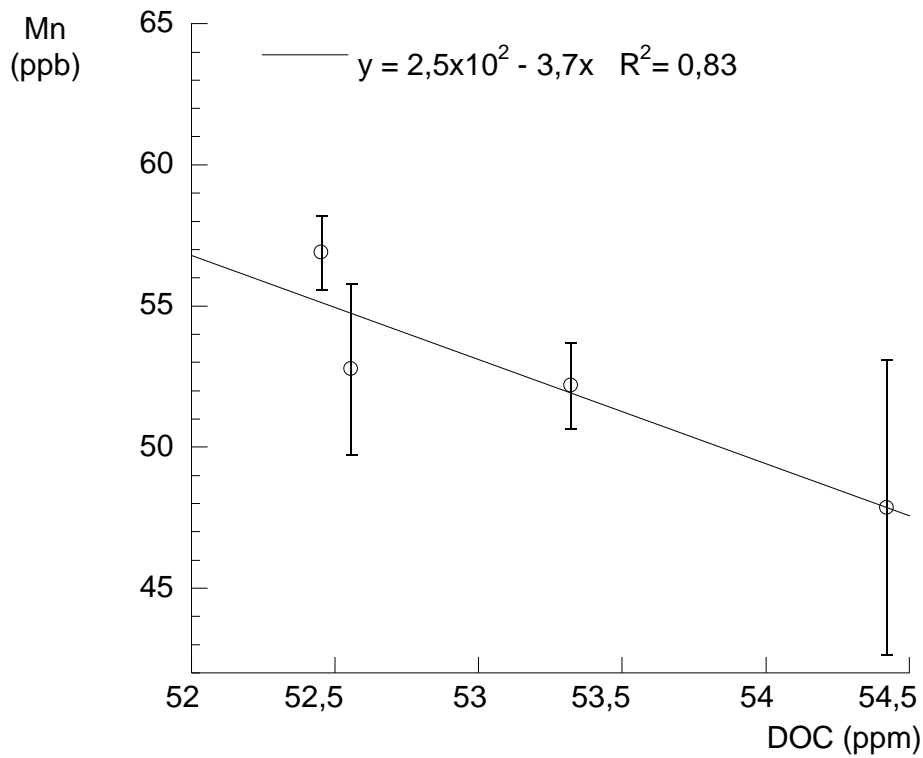
Figur V 112: Korrelasjon mellom DOC og Al i Christina River (prøvepunkt 4) i juni.



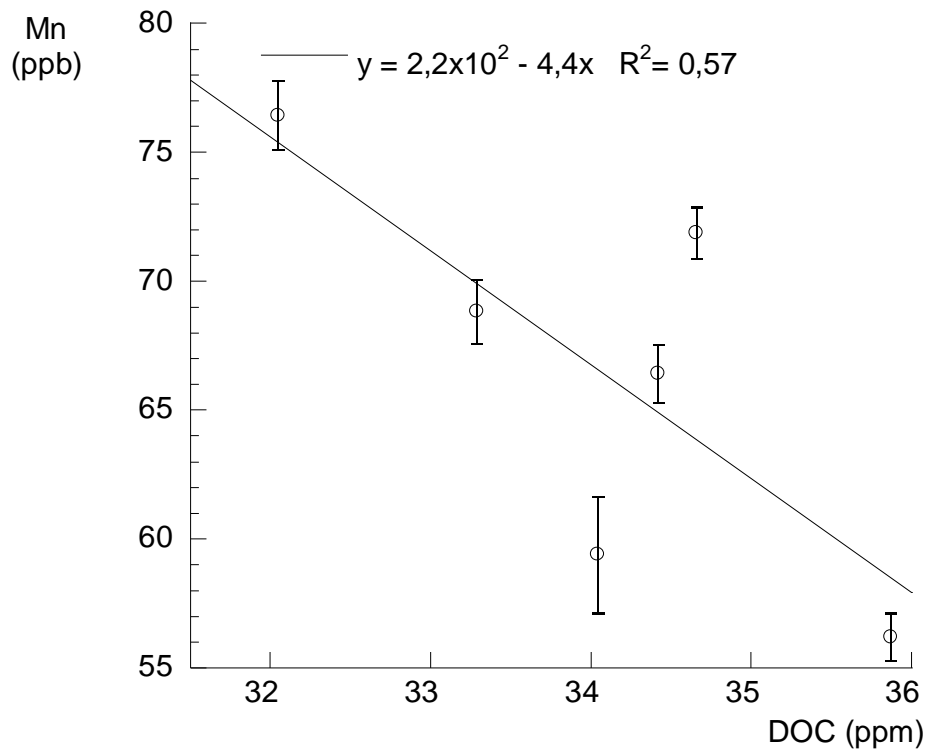
Figur V 113: Korrelasjon mellom DOC og Al i Christina River (prøvepunkt 4) i september.



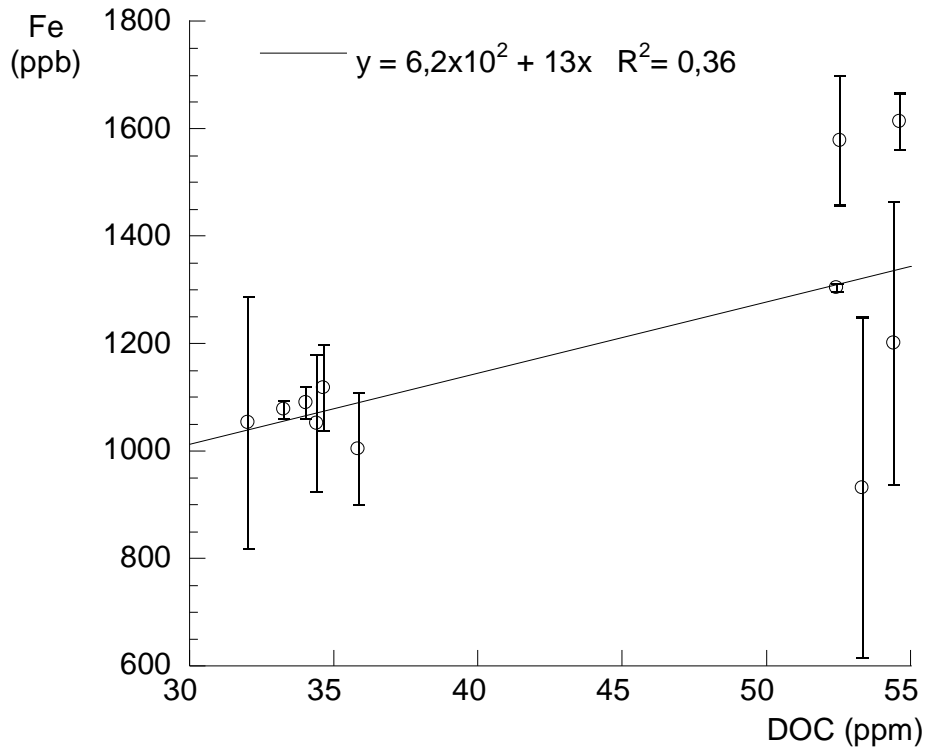
Figur V 114: Korrelasjon mellom DOC og Mn i Christina River (prøvepunkt 4).



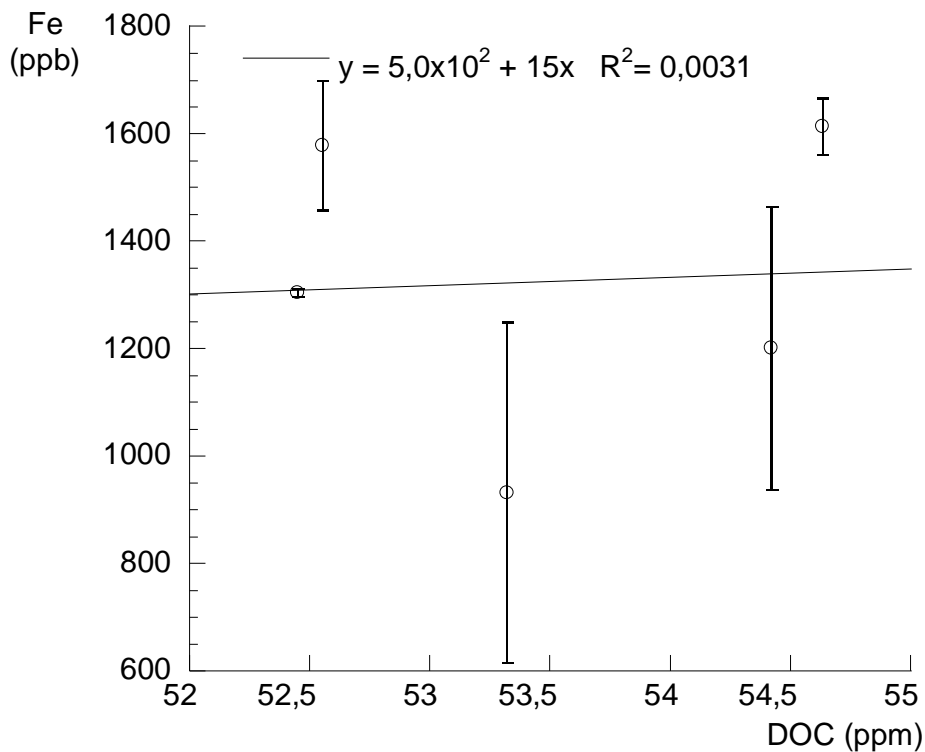
Figur V 115: Korrelasjon mellom DOC og Mn i Christina River (prøvepunkt 4) i juni.



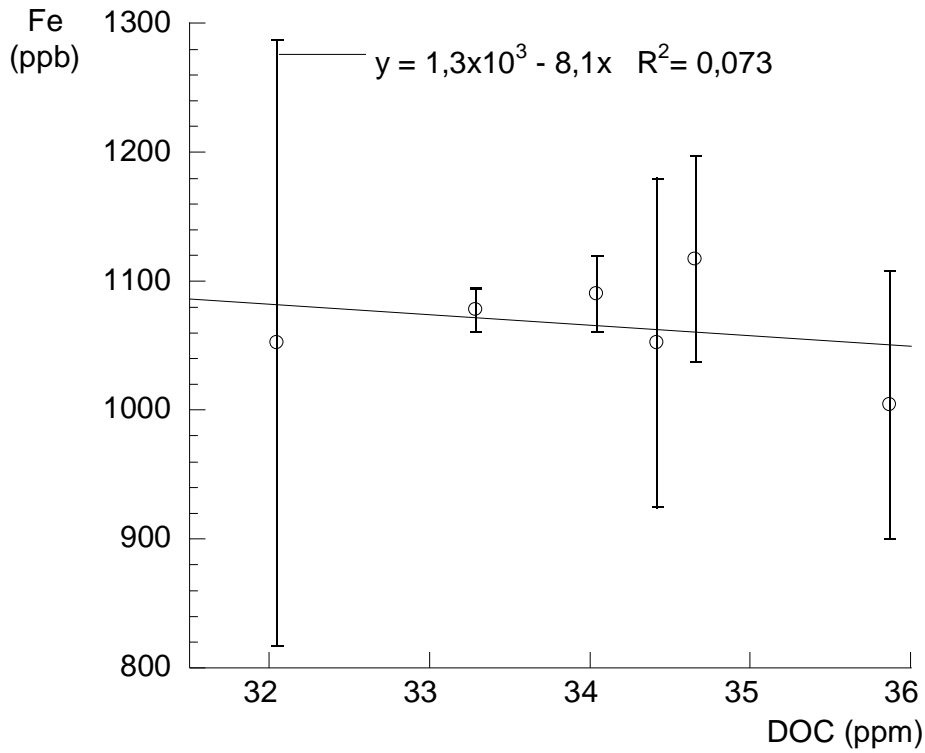
Figur V 116: Korrelasjon mellom DOC og Mn i Christina River (prøvepunkt 4) i september.



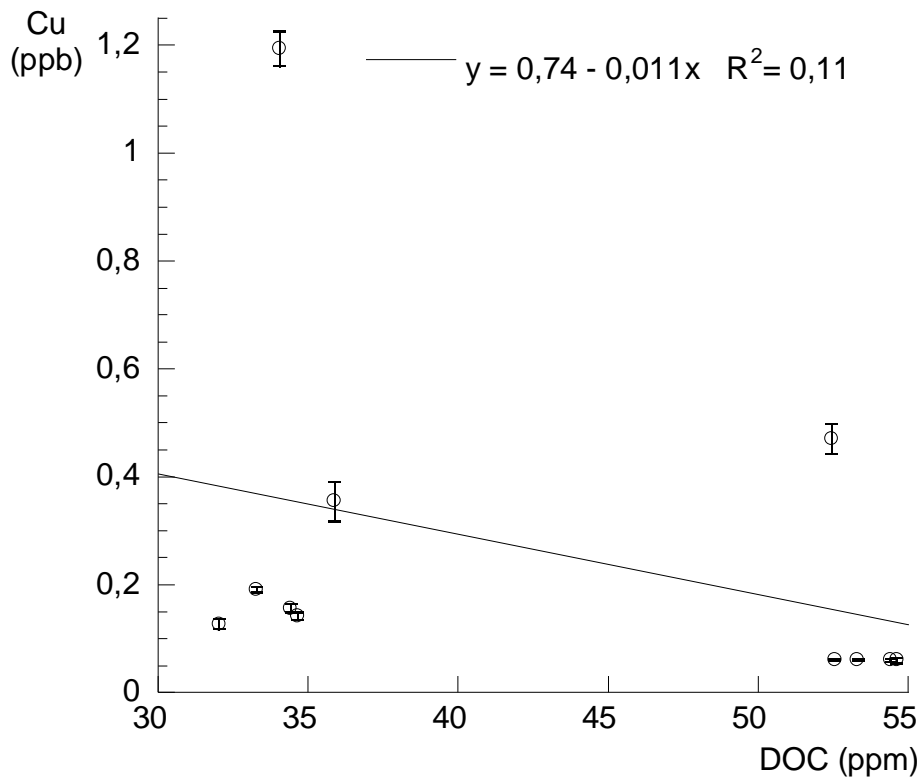
Figur V 117: Korrelasjon mellom DOC og Fe i Christina River (prøvepunkt 4).



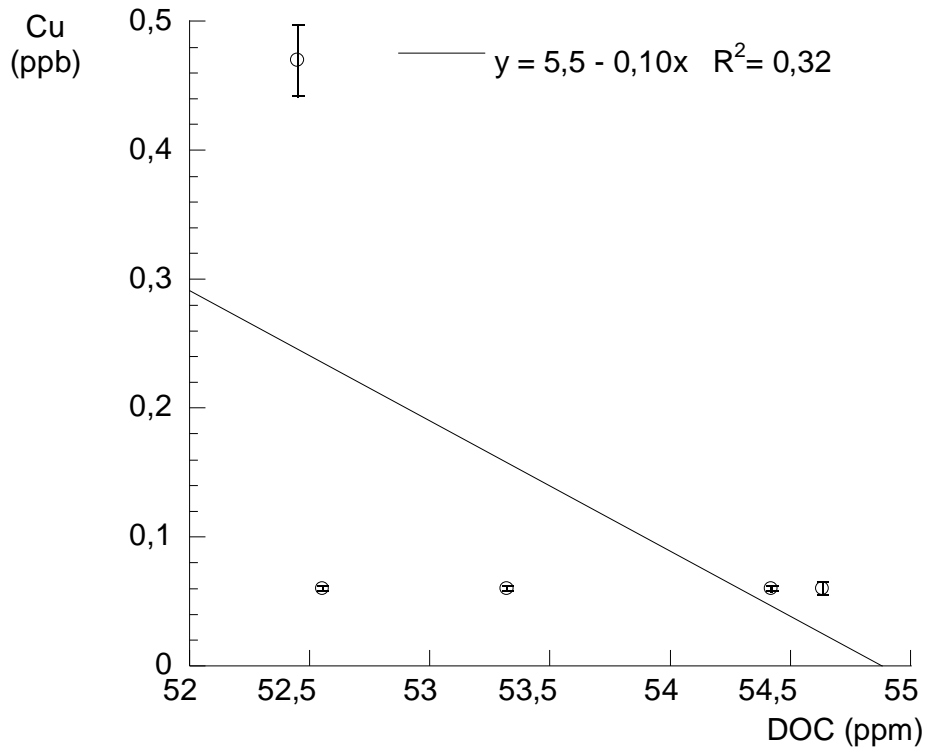
Figur V 118: Korrelasjon mellom DOC og Fe i Christina River (prøvepunkt 4) i juni.



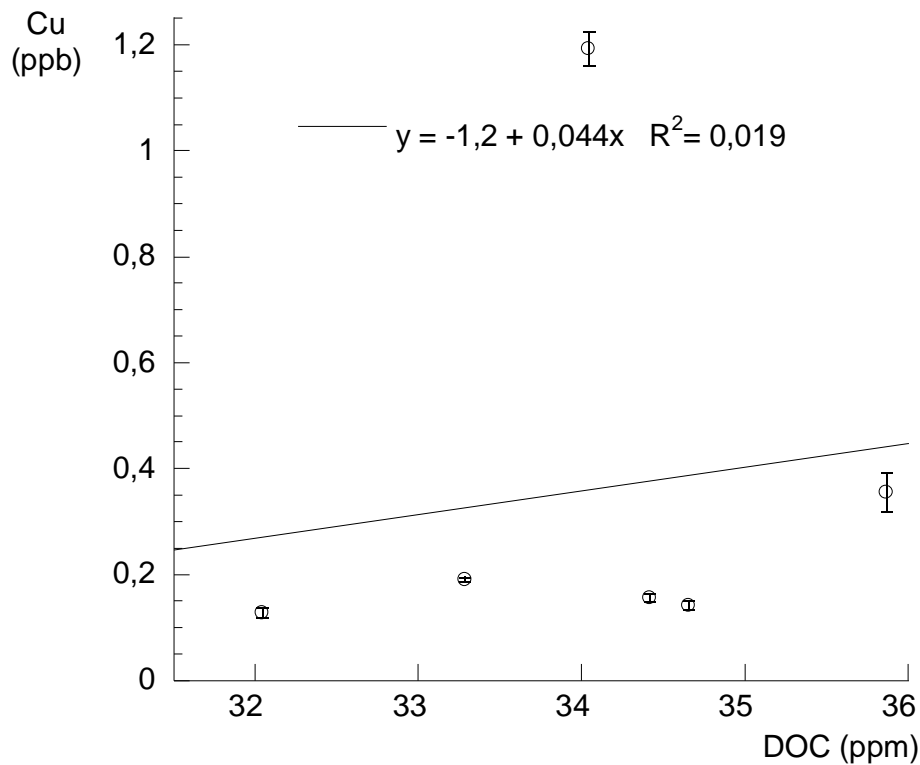
Figur V 119: Korrelasjon mellom DOC og Fe i Christina River (prøvepunkt 4) i september.



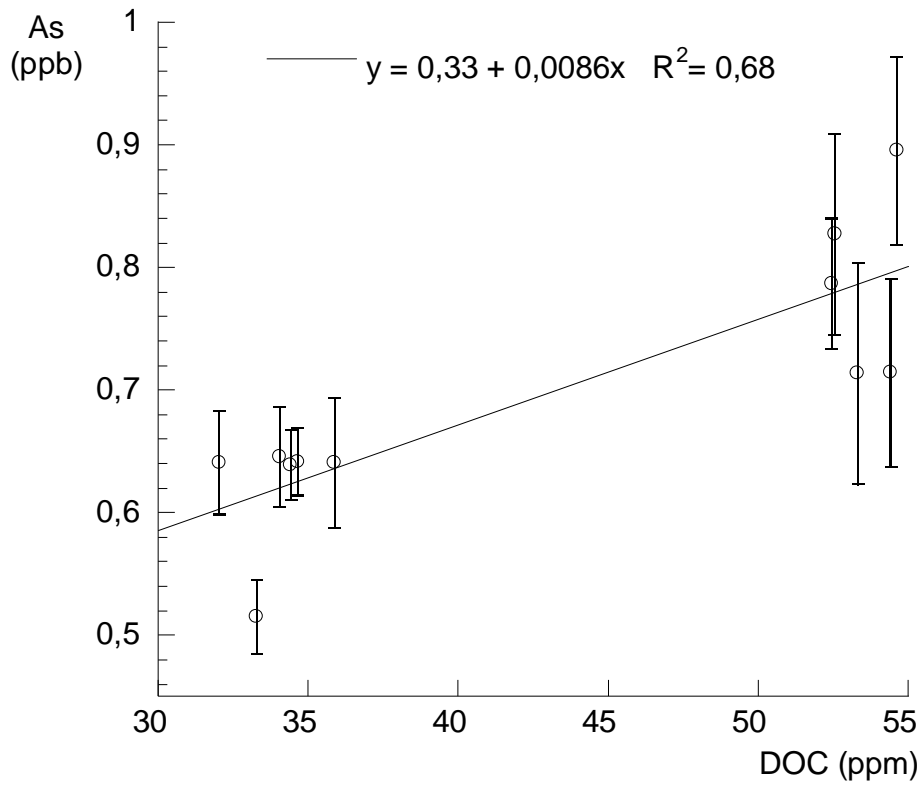
Figur V 120: Korrelasjon mellom DOC og Cu i Christina River (prøvepunkt 4).



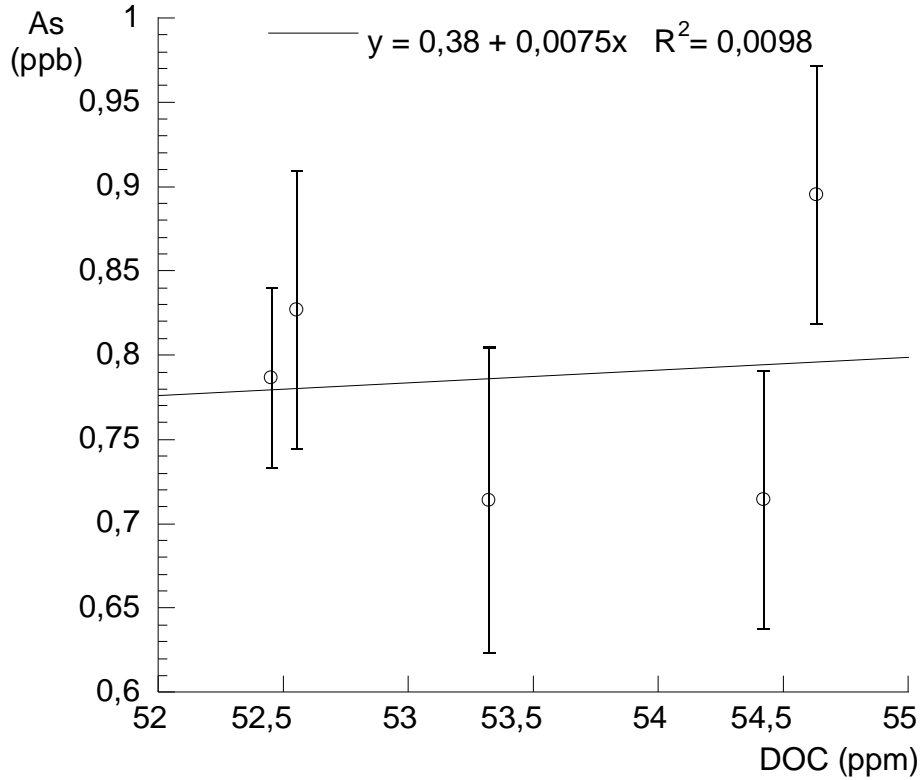
Figur V 121: Korrelasjon mellom DOC og Cu i Christina River (prøvepunkt 4) i juni.



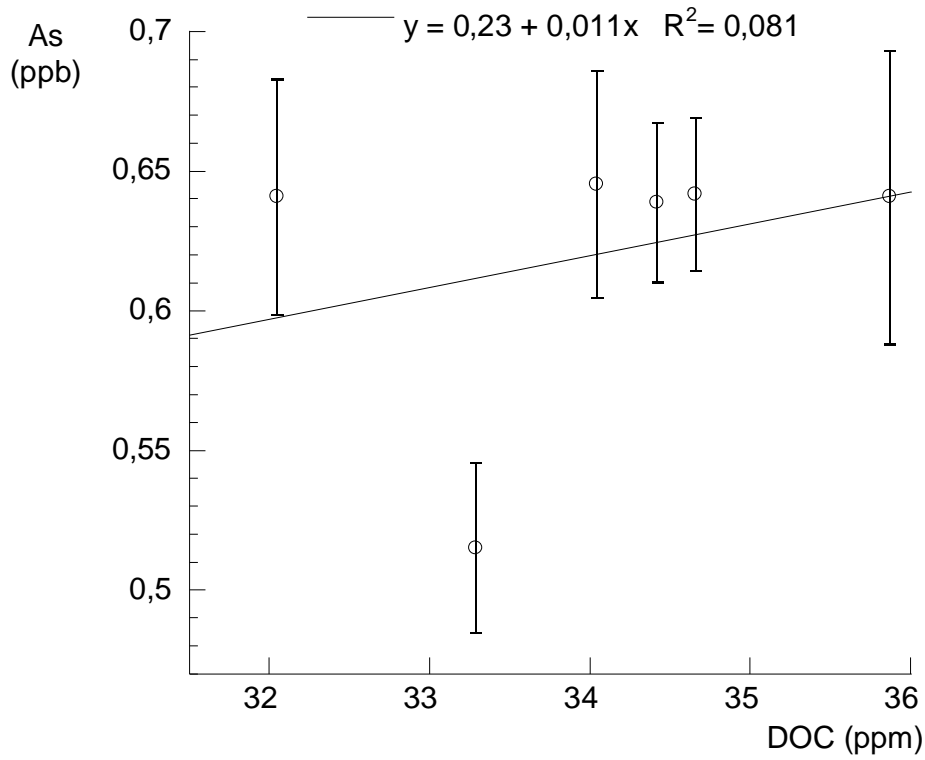
Figur V 122: Korrelasjon mellom DOC og Cu i Christina River (prøvepunkt 4) i september.



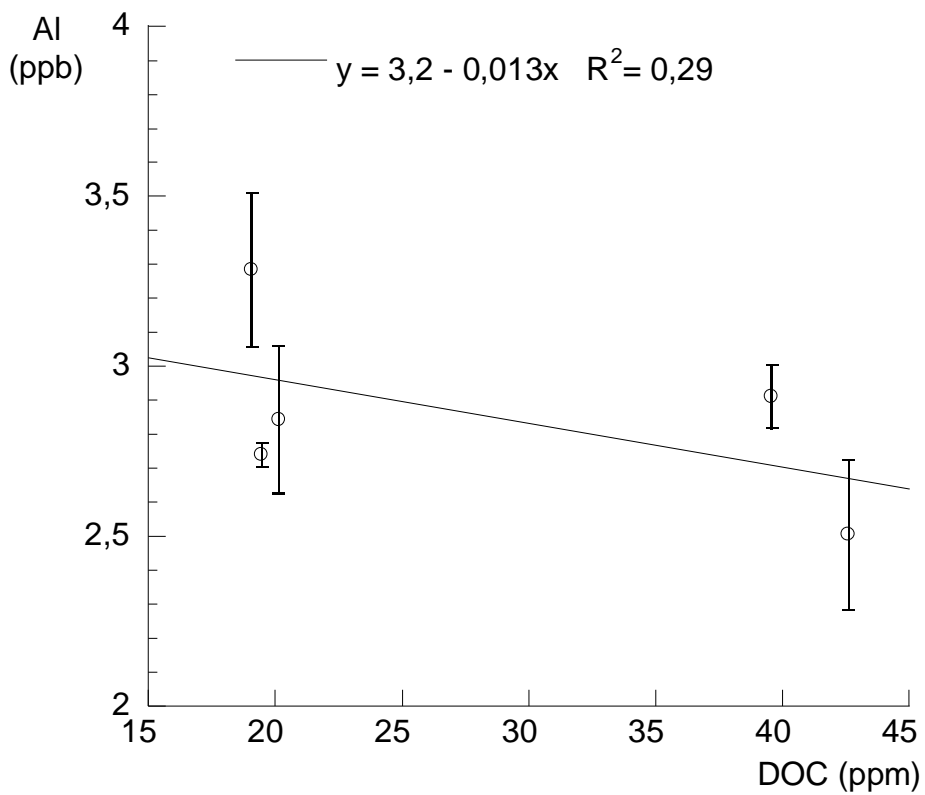
Figur V 123: Korrelasjon mellom DOC og As i Christina River (prøvepunkt 4).



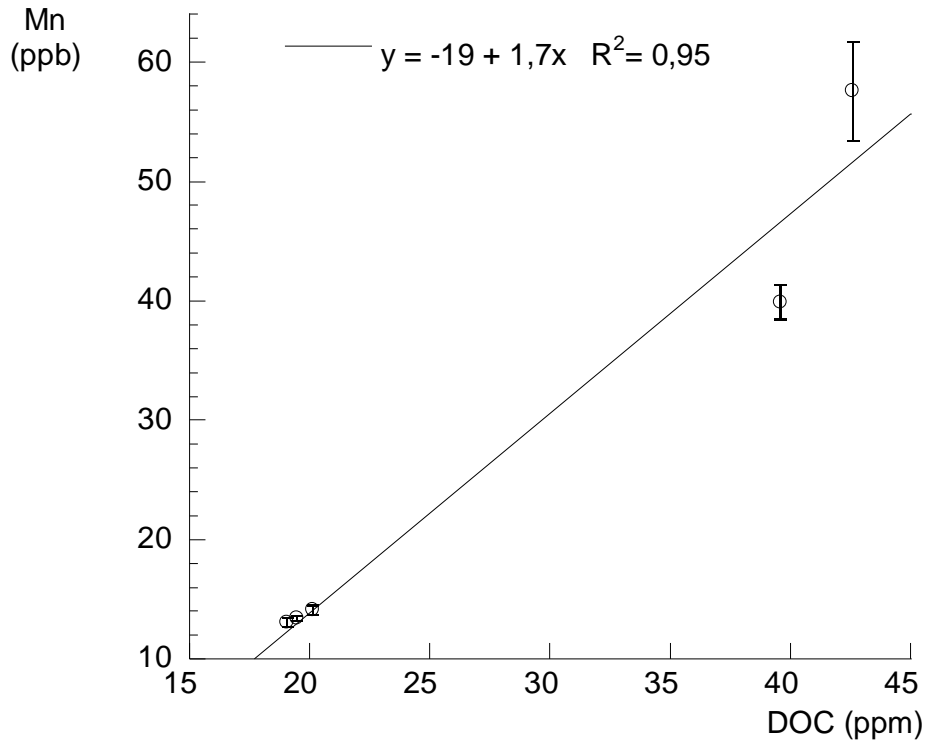
Figur V 124: Korrelasjon mellom DOC og As i Christina River (prøvepunkt 4) i juni.



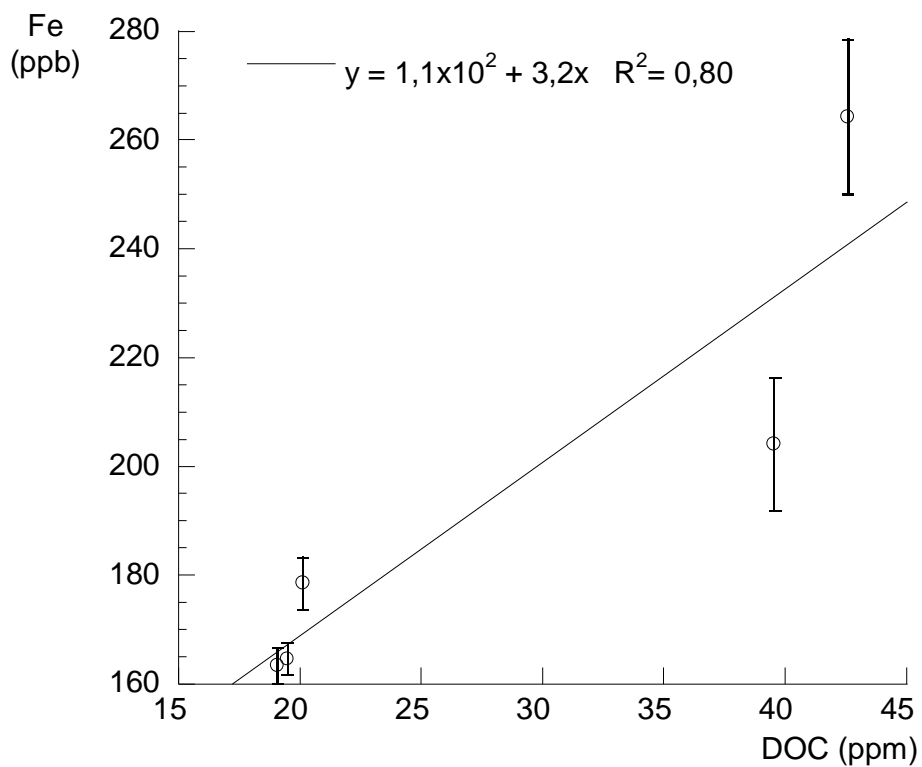
Figur V 125: Korrelasjon mellom DOC og As i Christina River (prøvepunkt 4) i september.



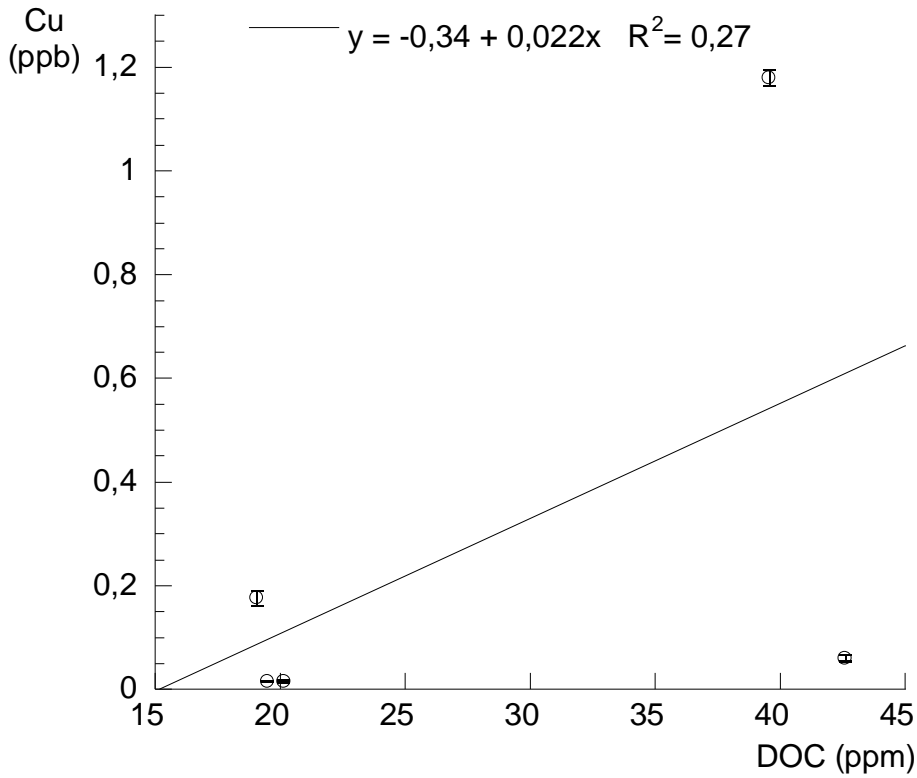
Figur V 126: Korrelasjon mellom DOC og Al i Rømmegrøt River (prøvepunkt 17).



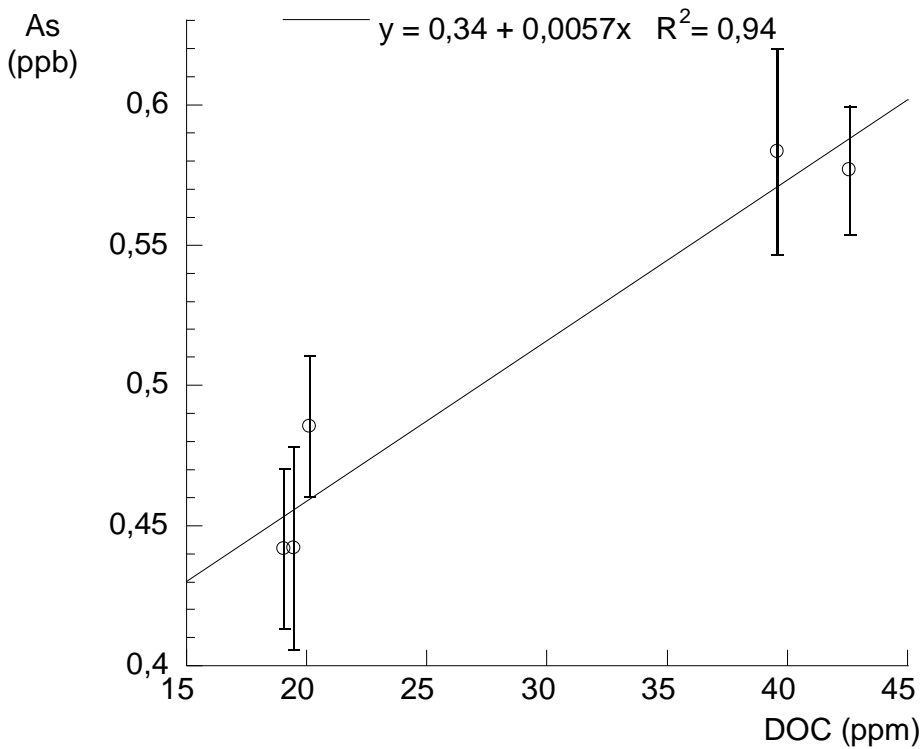
Figur V 127: Korrelasjon mellom DOC og Mn i Rømmegrøt River (prøvepunkt 17).



Figur V 128: Korrelasjon mellom DOC og Fe i Rømmegrøt River (prøvepunkt 17).



Figur V 129: Korrelasjon mellom DOC og Cu i Rømmegrøt River (prøvepunkt 17).



Figur V 130: Korrelasjon mellom DOC og As i Rømmegrøt River (prøvepunkt 17).

Vedlegg 21: Digitale vedlegg; regneark med konsentrasjonsdata benyttet til plotting av grafer

