

Kartlegging og evaluering av miljøstatus i vannforekomster nær Statoils sandoljeprojekt i Leismer (Alberta, Canada). Videreutvikling og utesting av en ny type passiv prøvetaker for metaller i naturlig vann.

Marte Eik Isaksen

Environmental Toxicology and Chemistry

Innlevert: Juni 2012

Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ

Medveileder: Christian Collin-Hansen, Statoil

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for kjemi

Forord

Arbeidet med oppgaven ble utført i perioden juni 2011 til juni 2012 ved institutt for kjemi på Norges Tekniske- og Naturvitenskapelige Universitet (NTNU) i perioden 2011-2012. Feltarbeidet ble utført i og rundt Statoils oljesandområde i Leismer i Alberta, Canada juni.

Først vil jeg takke til min veileder Øyvind Mikkelsen for all hjelp med labarbeid og veiledning. Takk for at døren din alltid er åpen, og at du alltid er positiv og hyggelig selv når du har det travelt. En stor takk for all gjennomlesning av oppgaven og verdifulle tips til både teori og diskusjon. Analytisk kjemi hadde ikke vært det samme uten deg.

En stor takk til Rudolf Schmid for all hjelp gjennom hele feltarbeidet. Jeg vil også takke Erik Krogh for hjelp og gode tips ved prøvetaking, og Ryan Bell for verdifull hjelp med feltarbeidet. Takk til Christian Collin-Hansen for hjelp med transport til prøvesteder og tips til diskusjonen. Takk til Ola Anfinn Eggen ved NGU for all hjelp med programmet ArcGis og Syverin Lierhagen for analyse av alle prøvene med ICP-MS.

Jeg vil takke Eva Kristin Aakre; for all hjelp og tips til oppgaveskriving og databehandling. Takk for at du har vært her og støttet meg spesielt gjennom den siste tiden. En stor takk må også rettes til Annie Vera Hunnestad, Ingvill Marie Moen og Terese Trefjord for korrekturlesing av oppgaven og Kristian Hewitt for god hjelp med abstract.

En stor takk til hele sofakrokgjengen, vi har hatt en utrolig gøy tid sammen gjennom hele masteren. En spesiell takk til Annie Vera, uten deg og dine historier ville ikke kaffepausene eller seminarene vært det samme. Suplert med kaker laget av Ingvill har dette bidratt til høy hyggefaktor. Og videre en stor takk til alle jeg har møtt gjennom studietiden som har gjort denne til et av de beste minnene i livet mitt.

Takk til min familie som har støttet meg gjennom hele studietiden, spesielt min søster Kristianne. Det har vært helt fantastisk å bodd sammen med deg dette året, jeg er virkelig takknemlig for all hjelp og støtte, spesielt det siste halve året.

Marte Eik Isaksen

Trondheim, 15. Juni 2012

Sammendrag

I denne oppgaven har det blitt utført en kartlegging og evaluering av miljøstatus i overflatevann rundt Statoils oljesandområde i Alberta, Canada. Det har blitt prøvetatt vann for oppløst og syreoppløst konsentrasjon av grunnstoff for analyse på ICP-MS. Det har blitt målt for viktige parametere som pH, SUVA₂₅₄ og oppløst organisk karbon.

Hensikten med denne undersøkelsen er å følge opp miljøundersøkelsen utført av masterstudent i 2010 som ble gjort for å etablere bakgrunnsinformasjon fra området før produksjonen ble igangsatt, for å se om produksjonen har ført til høyere konsentrasjoner av grunnstoff i området.

Resultatene viser at det ikke er store endringer fra undersøkelsen i 2010 og at vannkvaliteten i Christina River generelt sett er god. De fleste konsentrasjonene av grunnstoff er under grenseverdiene som er oppgitt.

Det har også blitt utført forsøk på en ny type passiv prøvetaker kalt Metrox. Denne er en fortsettelse av en oppgave fra 2009/2010 der det ble gjort innledende forsøk, med forskjellige typer elektroder. Hensikten i denne oppgave var å videre teste den ut på lab. Det ble store forsinkelser fra bedriften som laget Metrox og forsøkene ble derfor ikke startet før i februar. Testene viste at Metrox var for ustabil til å testes i felt på grunn av at det ble brukt toelektrodesystem.

Abstract

The focus of this study is an environmental survey and evaluation of the environmental status of surface water which has been conducted around Statoil's Oil Sands area in Alberta, Canada. Water samples for dissolved and acid-dissolved concentration of elements for analysis on ICP-MS have been taken. Important parameters such as pH, SUVA₂₅₄ and dissolved organic carbon have also been measured.

The aim of this study is to follow-up on the environmental survey carried out by a Master's student in 2010, and see if the continued production has resulted in higher concentrations of elements in the area. The aim of the previous survey in 2010 was to map the background concentrations in the area before production started.

The results of the study show that there are no major changes from the previous survey, as well as highlighting that the water quality of the Christina River in general is good. Most of the elements have concentrations below the guidelines for the protection of aquatic life.

Experiments of a new type of passive sampler, Metrox, have also been part of this project. This expands upon the findings of a Master's thesis from 2009/2010, where initial experiments were conducted, with various electrodes. The aim of this new study was to further test the Metrox in lab. However there were delays from the company making the Metrox and the experiments therefore did not commence until February 2012. The test results showed that the Metrox was too unstable for further testing in the field as a result of a two-electrode system being used.

Innholdsfortegnelse

Forord	i
Sammendrag	iii
Abstract	v
Innholdsfortegnelse	vii
Figuroversikt	Error! Bookmark not defined.
Tabelloversikt	Error! Bookmark not defined.
Forkortelser	x
1 Innledning.....	1
2 Teori	2
2.1 Området i Canada.....	2
2.1.1 Geologi	2
2.2 Oljesand.....	3
2.3 Steam-assisted-gravity-drainage (SAGD).....	6
2.3.1 Miljøaspekter ved SAGD	7
2.4 Metall	9
2.4.1 Grenseverdier i Canada	11
2.4.2 Metall speciering og biotilgjengelighet	13
2.4.3 Analyse av spormetall i vann	22
2.5 Tungmetallers avhengighet av partikulært materiale og vannføring.....	22
Case: Mississippi River	24
Case: Huanghe River.....	24
Case: Canadian Creek, Ballarat(Sultan, 2007)	25
2.6 Elektrokjemi	26
2.5.1 Voltammetri.....	26
2.6.2 Massetransport kontrollerte reaksjoner	27
2.6.3 Treelektrodesystemet.....	30
2.6.4 Det elektriske dobbeltlaget	31
2.6.5 Metalldeponering.....	33
2.6.6 Elektrodematerialer	34
2.7 Diffusjons Gradient i Tynne filmer(DGT)	37
Ulemper med DGT	40
2.8 Metrox	41
2.8.1 Prinsipp.....	41

2.8.2 Oppbygning	42
2.9 ICP-MS.....	43
2.9.1 Fordeler og ulemper	44
2.10 Andre målte parametere	45
2.10.1 Hardhet	45
2.10.2 pH.....	46
2.10.3 Oppløst organisk karbon(DOC)	47
2.10.4 Spesifikk ultrafiolett absorban(s(UVA).....	48
2.11 Kvalitetssikring	49
2.11.1 Feil i kjemiske analyser	51
3 Eksperimentelt.....	53
3.1 Introduksjon.....	53
3.2 Kjemikalier.....	53
3.3 Utstyr	53
3.4 Utførelse	54
3.4.1 Vannprøver.....	54
3.4.2 Metrox	58
4 Resultater og diskusjon	60
4.1 Kartfremstilling	60
4.2 Karakterisering	66
4.2.1 Historiske data.....	66
4.2.2 pH.....	66
4.2.3 Christina river hovedprøvepunkt.....	68
4.2.4 Andre prøvepunkt.....	81
4.2.5 Grunnvann.....	85
4.2.6 Prosessvann	85
4.3 Korrelasjoner	86
4.3.1 Metaller og DOC	86
4.3.2 Korrelasjon mellom metall	90
4.4 Metrox	91
5 Konklusjon og videre arbeid	93
Litteraturliste	94
Vedlegg	100
Determination of elements with - Element 2.....	101

Autosmapler	101
Nebulizer, spray chamber, cones	102
Gas flows.....	102
Determination.....	102

Forkortelser

DOC: Dissolved Organic Carbon

AENV: Alberta Environment

CCME: Canadian Council of Ministers of the Environment

CPF: Central Process Facility

CSS: Cyclic Steam Stimulation

DGT: Diffusive Gradient in Thin-films

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

NTNU: Norges Tekniske - Naturvitenskapelige Universitet

SAGD: Steam Assisted Gravity Drainage

SUVA: Specific Ultra Violet Absorbance

U.S. – EPA: United States Environmental Protection Agency

WHO: World Health Organization

IHP: Inner Helmholtz Plane

OHP: Outer Helmholtz Plane

NOM: Natural Organic Matter

MFE:

HMDE: Hanging Mercury Drop Electrode

NPS: National Park Service

1 Innledning

Water is essential for life. The amount of fresh water on earth is limited, and its quality is under constant pressure. Preserving the quality of fresh water is important for the drinking-water supply, food production and recreational water use. Water quality can be compromised by the presence of infectious agents, toxic chemicals, and radiological hazards(WHO, 2012).

Oljesandområdet i Alberta, Canada er hjemstedet til First Nations of the Athabasca Tribal Council (Gosselin et al., 2010).

Hovedfokuset for oppgaven er å undersøke eventuelle endringer i vannressurser nær oljesandområdet Leismer i Alberta. Dette har blitt gjort ved å sammenligne resultatene fra 2011 med en miljøundersøkelse utført av en annen masterstudent i 2010.

I den andre delen av oppgaven har jeg testet en ny type passiv prøvetaker, Metrox, basert på diffusjons gradient i tynne filmer(DGT). Chelexgelen er byttet ut med en elektrokjemisk del og det er testet om Metrox gir lineær respons i test på lab.

2 Teori

2.1 Området i Canada

Oljesandområdet i Canada ligger i borealsonen Det er en bred sone på den nordlige halvkule, og en av de viktigste og største biogeoklimatiske områdene. Området er dominert av skog og den refereres derfor ofte til som borealskogen i Nord-Amerika. Området er for det meste dekket av kulde-hardfør furu-, gran-, lerketre-, poppel- og bjørkeskog. Det inneholder også innsjøer, elver og våtområder, samt trefrie områder som alpeområder på fjell, områder nær kysten og gressdekte områder i tørrere deler. I Canada strekker borealsonen seg over den nordre delen, fra Yukon og nordre British Columbia i vest til Newfoundland og Labrador i øst. Omtrent 30 % av verdens borealsone ligger i Canada(NaturalResourcesCanada).

Klimaet i området karakteriseres som kontinentalt med fire distinkte årstider. Om sommeren er det typisk varmt og fuktig grunnet luftmasser som kommer fra sør. Vinteren er ofte under påvirkning av kald, arktisk luft fra nord(MatrixSolutionsInc., 2005).

Christina River renner sørover fra Stony Mountain Wildland til den snur nær Conklin og renner nordover. Den renner ut i Clearwater River ved Fort McMurray(GolderAssociatesLtd., 2005b).

2.1.1 Geologi

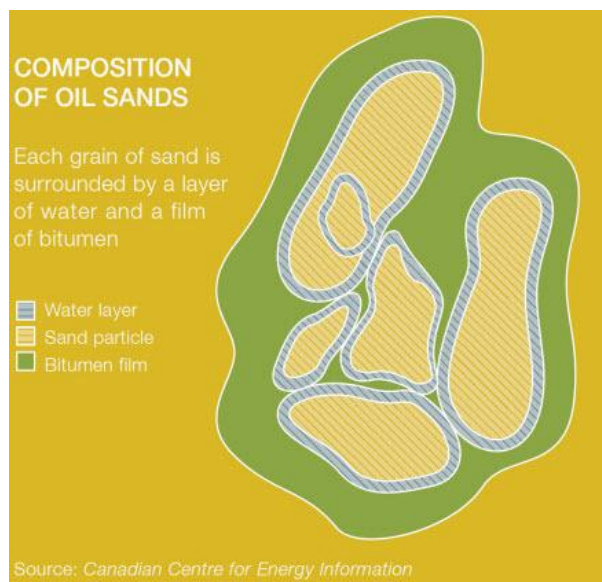
I området rundt Leismer er det i hovedsak berggrunn av marint opphav. Når det regner vil ionene kunne skylles ut med partikulært materiale(Manahan, 2005, Eckley and Branfireun, 2009). Sammensetningen av ioner i vann i området kan derfor bære preg av marint opphav. Athabasca River renner for det meste gjennom områder med berggrunn av marint opphav. Området rundt Fort McMurray har også mye berggrunn av marint opphav, samt noe av ikke-marint/deltaisk opphav. Rundt Fort McKay er det for det meste ikke-marin berggrunn, med sediment mettet med olje, men også her finnes det noe sediment av marint opphav(Green, 1972). Kart over geologien i området er vist i Vedlegg 6, Figur 15-18. Berggrunn av marint opphav kan føre til høyere konsentrasjoner av for eksempel barium(Stumm and Morgan, 1996).

En masteroppgave i 2011 så på blant annet grunnstoff i sediment fra akviferen drikkevannet i Leismer Lodge hentes fra. Sedimentprøvene ble hentet fra 149-197 meters dybde. Den viste at det er høye konsentrasjoner av aluminium, jern kalsium, silisium, magnesium og kalium i sedimentene(Eskeland, 2011).

Komposisjonen av jorden kan påvirke mobiliteten til grunnstoff, for eksempel kan et høyt innhold av organisk materiale i jorden binde metall Det er vist at organisk materiale fører til at blant annet kadmium, kvikksølv og bly bindes sterkere i jorden(Ge and Hendershot, 2005).

2.2 Oljesand

Oljesand er en naturlig forekommende blanding av sand, leire eller andre mineraler, vann og bitumen. Hvert sandkorn er omgitt av vann og en film av bitumen som vist på figur 2.1 (Alberta-Energy, 2012) Gosselin et al., 2010)(OilSandsDiscoveryCenter).



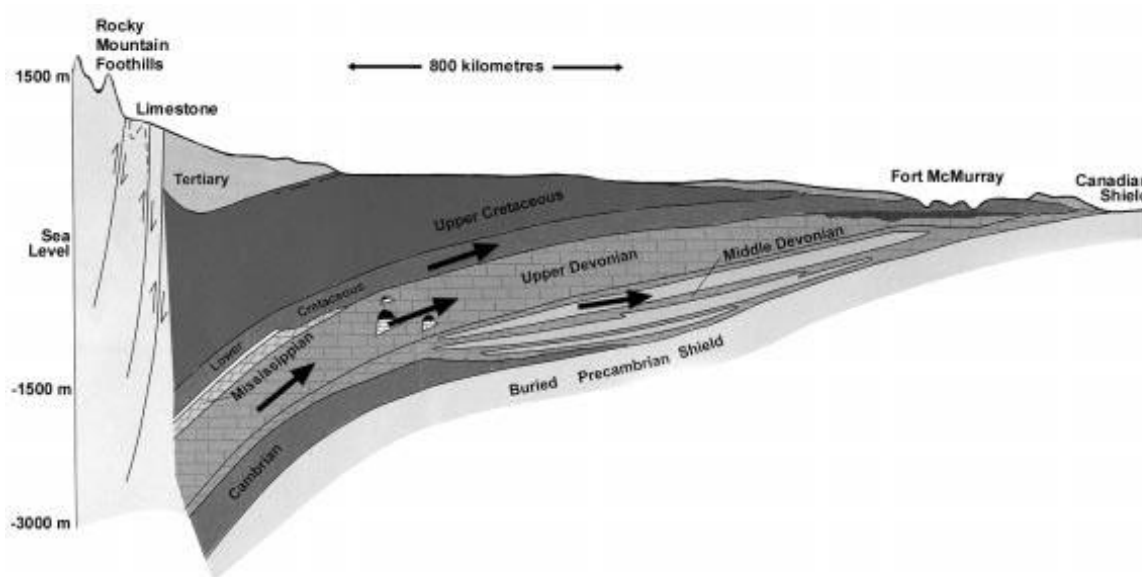
Figur 2.1 Oljesand

Denne blandingen har lav spesifikk gravitet og høy viskositet, og den må derfor behandles før den kan raffineres for å produsere drivstoff til fly, bensin og andre petroleumsprodukter(Gosselin et al., 2010, Alberta-Energy, 2012). Spesifikk gravitet er forholdet mellom massen til substansen(her oljesand) og massen av et likeverdig volum vann ved 4°C(Skoog, 2004).

Bitumen er en type råolje som inneholder hydrokarboner med høy molekylær vekt. Oljen er ikke flytende ved reservoarbetingelser, men kan utvinnes og raffineres til karbon baserte ressurser som bensin og diesel(Swenson et al., 2012). Ved romtemperatur har bitumen en

viskositet i størrelsesorden $5 \cdot 10^5$ mPa.s og er omtrent immobil. Viskositeten endres raskt med temperatur. Ved 50°C minker viskositeten til bitumen omtrent hundre ganger(Gosselin et al., 2010).

Det er fortsatt usikkerhet rundt alderen på kildebergarten, men man antar at lettolje fra dypere partier av vestre Canadas sedimentærbasseng har migrert hundrevis av kilometer til området hvor oljesanden befinner seg, som vist i figur 2.2. De lettere hydrokarbonene har blitt biodegradert av mikrobiologisk aktivitet slik at det endte opp med komplekse hydrokarboner, tunge mineraler (vanadium, nikkel, magnetitt, gull, sølv) og svovel(Gosselin et al., 2010).



Figur 2.2. Oljemigrasjon

Bitumeninnholdet i forekomstene varierer fra 1%-18%. Om oljesanden inneholder mer enn 12% bitumen regnes forekomsten som rik, om innholdet er under 6% regnes den som fattig og ses vanligvis ikke på som økonomisk lønnsom å utvinne(OilSandsDiscoveryCenter).

Oljesandforekomstene er lokalisert i Alberta i de nordre regionene av vestre Canada sedimentasjonsbasseng, som har holdt mesteparten av Canadas konvensjonelle olje og gass reserver i Alberta, Saskatchewan og British Columbia. Forekomstene dekker et område på omtrent $142\,000\text{ km}^2$ (Gosselin et al., 2010). Oljesanden i Alberta finnes i tre forekomster: Athabasca, Cold Lake og Peace River(OilSandsDiscoveryCenter). Athabasca området rundt Fort McMurray, er det eneste området der oljesanden ligger nært nok overflaten til å benytte

daggruvedrift(OilSandsDiscoveryCenter, Gosselin et al., 2010). Kart over oljesandområdet er vist i figur 2.3.



Figur 2.3. Oljesandområdet Alberta, Canada(ExplorHome)

Oljesand blir utvunnet ved to metoder; daggruvedrift og in situ. Hvilken metode som benyttes avhenger av tykkelsen på de overliggende lagene. Daggruvedrift er egnet når de overliggende lagene ikke er tykkere en ca 70 meter(OilSandsDiscoveryCenter, Gosselin et al., 2010). Ved daggruvedrift blir skog og løsmasser fjernet for å komme til oljesanden(OilSandsDiscoveryCenter). Det er bare rundt 20 % av det utvinnbare volumet som er lønnsomt å utvinne ved daggruvedrift, de resterende 80 % må utvinnes ved bruk av in situ utvinning. Avhengig av type brønn brukes enten syklisk damp simulering (CSS) eller damp-assistert gravitasjons drenering (SAGD (Gosselin et al., 2010, Alberta-Energy, 2012, OilSandsDiscoveryCenter). SAGD er den metoden som benyttes av Statoil i Leismer, Canada, og er derfor den metoden som det fokuseres på i denne oppgaven, den blir nærmere diskutert i avsnitt 2.3(Statoil, 2011).

Det finnes 169,7 milliarder fat av gjenværende bitumen reserver i Alberta. 135,5 milliarder fat av disse er bare tilgjengelig via in situ utvinnings metoder. Det er forutsett at in situ bitumen produksjon vil overgå produksjon ved åpen gruvedrift i Alberta i 2015(Swenson et al., 2012).

2.3 Steam-assisted-gravity-drainage (SAGD)

SAGD ble utviklet av Roger Butler og hans kollegaer ved Imperial Oil sent på 1970-tallet og er den ledende metoden for in situ bitumenproduksjon(Swenson et al., 2012, OilSandsDiscoveryCenter, Butler, 1998). Da SAGD ble introdusert i 2002 ble det en stor økning i kommersiell produksjon av bitumen fra in situ forekomster(Gosselin et al., 2010).

På grunn av den ekstremt høye viskositeten til bitumen er det omtrent bare termal energi som brukes for å få lav nok viskositet til at bitumen kan utvinnes. Ved damptemperaturer over 250°C begynner viskositeten til bitumen å nærme seg verdien for vann(Gosselin et al., 2010).

Ved SAGD injiseres damp inn i dyptliggende sandformasjoner. Disse væskene med høy temperatur reduserer viskositeten til bitumen slik at den flyter lettere og kan utvinnes. Man trenger 2-3 fat vann for dampinjeksjon for å få 1 fat olje(Swenson et al., 2012).

I SAGD blir det boret to brønner som ligger horisontalt, den ene over den andre som vist i figur 2.4. Den nederste brønnen bores 1-2 meter over basen på oljesandforekomsten. Den øverste brønnen drilles parallelt 5 meter over den nederste. I begynnelsen injiseres damp gjennom begge brønnene i 3-6 måneder slik at det dannes et dampkammer over den øverste brønnen. Den nederste brønnen går da over i produksjonsmodus. Bitumen og damp strømmer ned til produksjonsbrønnen mens den øverste brønnen hele tiden tilfører damp(Gosselin et al., 2010).

Ved bruk av SAGD blir mellom 25 og 75 % av bitumen utvunnet, og omtrent 90 % av vannet kan resirkuleres. Vannet injiseres inn i området bitumen er utvunnet fra for å opprettholde stabiliteten i forekomsten(OilSandsDiscoveryCenter).



Figur 2.4. Prinsippet for SAGD

Etter at bitumen er produsert må det kontaminerte prosessvannet resirkuleres. Dette vannet inneholder løselige organiske komponenter, oppløst silika og høye ione-konsentrasjoner som kan føre til signifikant avleiring i prosesskjeler. Det brukes flere prosesser for å rense vannet, som bunnfelling og filtrering for å fjerne suspendert fast stoff, kalk for å fjerne silika og noe hardhet, og svak syre kation- bytting for å fjerne gjenværende hardhet (Swenson et al., 2012).

Noen bedrifter injiserer løsningsmidler i dampen, for eksempel *Albertan Oilsands Inc* og som et pilotprosjekt av *Statoil*, (*Statoil*, 2009), dette har flere fordeler; Man oppnår høyere produksjonshastigheter i brønnene, man får høyere gjenvinning av bitumen på stedet, mengden damp som kreves per bitumenenhet produsert senkes, slik at energiforbruket minker. Dette fører til at det trengs mindre anlegg på overflaten, noe som igjen fører til mindre forstyrret areal og lavere investeringskostnader. En konsekvens av dette er reduserte utslipp til luft, inkludert drivhusgasser, samt at det brukes mindre vann for dampproduksjon (AlbertanOilsandsInc, 2011).

2.3.1 Miljøaspekter ved SAGD

Pumping av grunnvann reduserer vannsøyletrykket like under overflaten. Dette vil kunne endre strømningsmønsteret til grunnvannet, da grunnvannsstrømmen vil bevege seg mot regioner med lavere trykk. Strømingen av grunnvann kan også påvirkes ved in situ utvinning av bitumen, da oljesanden har lav permabilitet for vann når den er mettet med bitumen, og når

Teori

den fjernes kan permabiliteten til oljesanden øke. En endring i grunnvannsstrømmen kan føre til en forringelse av grunnvannet. Saltvann kan komme inn i en ferskvannsakvifer, og vil kunne påvirke kvaliteten negativt og gjøre det uegnet som for eksempel drikkevann. Siden det ikke er noen hydrogeologisk modell for hele oljesandområdet, vet man ikke hvor mye grunnvann som er tilgjengelig for utvinning av bitumen. Det er derfor ukjent hvilken kvantitativ effekt uttak vil ha på de regionale grunnvannsreserver (Gosselin et al., 2010). En indirekte effekt kan være å pumpe så mye vann fra akvifer slik at grunnen senkes (Manahan, 2005).

Infrastrukturen som kreves for in situ prosjekter kan påvirke overflatevann. Denne infrastrukturen inkluderer veier, bygninger, fyllplasser, krafledninger og seismikk-gater. Infrastrukturen kan forstyrre strøm av overflatevann og avrenningsmønster, noe som kan føre til endring i erosjon og transport av sediment i bekker (Gosselin et al., 2010). Veiene i Leismer er jordveier og erosjon av disse kan føre til at partikler forurenser vann i nærheten (Manahan, 2005). Overflateavrenning på grunn av anleggsarbeid i eller i nærheten av overflatevann kan føre til en økt mengde partikler i vannet, noe som vil gi grumsete vann og redusert sikt, som igjen tar bort estetikken til vannet. Dette vil også påvirke lysforholdene i vannmassene noe som kan sterkt innskrenke fotosyntesen, samt forringe livsvilkårene for vannlevende organismer (Andersen, 1997, Manahan, 2005). Statoil har plassert ut stein, og matter loddrett på bakken i grøfter for å hindre at vann fra nedbør transporterer med seg sediment til elver og innsjøer. Veiene blir også vannet når det er tørt og varmt for å hindre at vinden eroderer veien.

Utvinning og raffinering av bitumen er energikrevende prosesser og fører til betydelige utslipp av drivhusgasser som karbondioksid (CO_2). Det er større utslipp av drivhusgasser fra in situ anlegg enn fra åpen gruvedrift (Gosselin et al., 2010). Trær og planter tar opp CO_2 , og ved avskoging vil mindre CO_2 bli tatt opp. Når trær og planter hogges ned i området vil jorda tilføres karbon fra avfallet (greiner, kvist, blader og flere), CO_2 vil frigjøres og slippes ut i atmosfæren (Bjerknessenteret, 2009). Forskjellige planter og trær har vist seg å oppkonsentrere enkelte metaller i jord (Sultan, 2007, Pulford and Watson, 2003, Clemens et al., 2002, Unterbrunner et al., 2007). Når plantene hugges ned, for eksempel for å lage seismikk-gatene, og nedbrytes vil metallene kunne frigjøres og spres til overflatevann i nærheten.

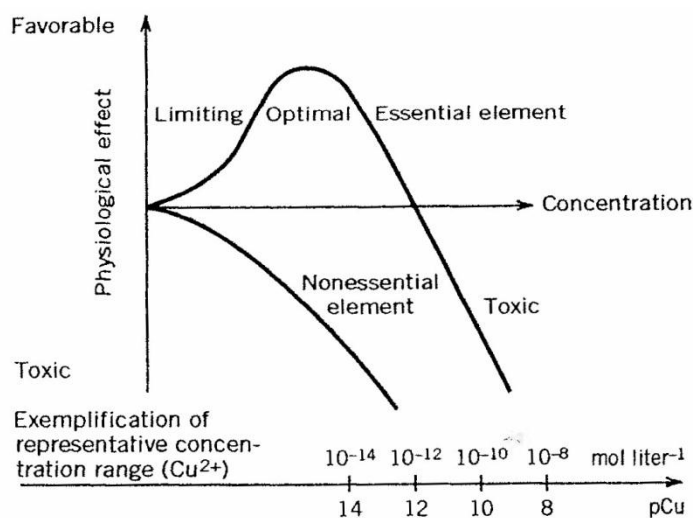
Injeksjon av damp kan mobilisere metaller. Det har blitt gjort studier av bruk av dampinjeksjon for behandling av forurenset grunn som har vist at injeksjon av damp med gasser eller kjemikalier mobiliserer kontaminanter som metaller og organiske substanser (Janowski, 1998, Aines et al., 1999). Dette kan føre til at metallene som er mobilisert føres inn i foreksempel grunnvannskilder i nærheten. Studier gjort av Canadian Natural Resources Limited og Imperial Oil Resources Limited har vist at «heath plumes» dannet ut fra termale brønner fører til arsenkonsentrasjoner over bakgrunnsverdi i grunnvann. Konsentrasjonen avtar når grunnvannet fraktes lengre vekk og avkjøles, men det er observert forhøyede konsentrasjoner så langt som 400 meter fra injeksjonsområdet. Disse undersøkelsene ble utført for syklisk damp simulering (CSS). Ved CSS er det ikke en kontinuerlig injeksjon av damp, slik at området rundt vil avkjøles etterhvert. Ved SAGD er lengre tid med injeksjon av damp, noe som kan resultere i større og mer persistente arsen «plumes» (Freeman et al., 2009).

2.4 Metall

Metaller i vann kan ha naturlig opphav som fra forvitring av mineraler i sediment, utlekking fra malmavfall og vulkanutbrudd. Eller de kan ha antropogent opphav som landfyllinger, avrenning fra industri og husholdninger, og mudring av havn (Marcovecchio et al., 2007, Stumm and Morgan, 1996). Menneskelig aktivitet har i stor grad påvirket konsentrasjonen av metall og ført til at mengden metall i de fleste ferskvann har økt (Stumm and Morgan, 1996, Korfali and Davies, 2004). Metallkonsentrasjoner i elver er et resultat av flere forskjellige prosesser deriblant; geokjemien til bergartene i tilsigsområdet (nedbørsfeltet), antropogenisk forurensning, og elvekjemi (Stumm and Morgan, 1996).

Mange metallioner er essensielle komponenter i biologiske system, og det kreves en minimums tilførsel av metall for at organismen skal fungere optimalt (Ali and Aboul-Enein, 2006, Wachtmeister and Sundrôm, 1979). Men til og med essensielle grunnstoff kan ha toksisk eller karsinogene egenskaper ved høye konsentrasjoner, og føre til sykdommer og dødelige effekter, se figur 2.5. (Ali and Aboul-Enein, 2006). I tillegg til oksygen, hydrogen og nitrogen, trenger alle dyr sju essensielle grunnstoff; kalsium, fosfor, kalium, magnesium, natrium, klor og svovel for ionebalanse. Tretten spormetall er essensielle; jern, jod, kobber, mangan, sink, kobolt, molybden, selen, krom, nikkell, vanadium, silisium, og arsen. Noen elementer som litium, aluminium, fluor og tinn kan være essensielle på ultraspornivå. For noen av elementene er vinduet for nytte svært smalt. Ikke-essensielle metaller, feks kvikksølv

og kadmium, er ikke bare toksiske men kan også påvirke organismen ved å medvirke til mangelsykdommer for essensielle elementer ved konkurranse(Walker et al., 2006).



Figur 2.5 Effekt av essensielle og ikke essensielle grunnstoff på organismer som funksjon av konsentrasjon. Her gitt for kobber.

Kildene for kontaminering av miljøet fra metall kan deles inn i punkt- og ikke-punkt kilder. Punktkilder inkluderer industri og bostedsutslipp, mens ikke-punkt kilder har geologisk opphav, og kommer fra landbruk, skogbruk og andre relaterte aktiviteter(Ali and Aboul-Enein, 2006). Kontaminering av miljøet grunnet toksiske metallioner er et veldig alvorlig og utfordrende tema. Det er essensielt å vite kildene til forurensing av metallioner for å kontrollere og minimere forurensning. Det er også viktig å vite kildene til forurensningen for å forklare mobiliteten til metallion(Ali and Aboul-Enein, 2006).

Sur nedbør fører til at metaller bindes svakere til jordpartikler og blir transportert nedover i jordprofilen der de kan skade planter med dype røtter og kontaminere grunnvann(Walker et al., 2006, Dube et al., 2001).

De mest problematiske helseeffektene for mennesker finner sted når toksiske metallioner kommer inn i drikkevannsforsyningene. Derfor er kontaminering av grunnvann, som er en viktig drikkevannskilde på jorda, fra geologiske formasjoner av stor betydning. Tilstedeværelsen av metallioner i grunnvannet avhenger av lokal geologi, hydrologi og geokjemiske karakteristikk av akvifer materialer. Organisk innhold i sediment har en viktig rolle i å kontrollere mobiliteten av metallioner i alluviale akvifer. Grunnvann i mange deler av

verden, spesielt i områder hvor grunnvannet ligger nært overflaten, er kontaminert av toksiske metall som arsenikk, kvikksølv, bly og antimon. Arsenikkontaminering på grunn av geologiske formasjoner har blitt funnet i Bangladesh, USA, Kina, Chile, Taiwan, Mexico, Argentina, Polen, Canada, Ungarn og Japan.(Ali and Aboul-Enein, 2006)

Tungmetall defineres som metall som har tetthet relativt til vann større enn fem(Walker et al., 2006). Betegnelsen har blitt vidt brukt for å beskrive metall som er miljøforurensende. Dette inkluderer toksiske metaller som kadmium og kvikksølv, men også essensielle metaller som jern(Manahan, 2005, Marcovecchio et al., 2007, Manahan, 2011). Det er også viktig å huske på at det ikke bare er tungmetaller som er viktige i miljøsammenheng, men at metaller som aluminium, med tetthet på 1,5, også kan gi alvorlige toksiske effekter(Walker et al., 2006).

2.4.1 Grenseverdier i Canada

Retningslinjene for beskyttelse av akvatisk liv kan i noen tilfeller være over- eller underbeskyttende da arter på et gitt sted kan være mer eller mindre sensitive enn artene som er brukt i utviklingen av retningslinjene. Karakteristikkene til vannet kan også endre toksisiteten til materialet(AENV, 1999). Den totale konsentrasjonen er gitt for den totale konsentrasjonen i ufiltrert prøve. Den oppløste konsentrasjonen er for filtrert fraksjon(CCME, 2007). Retningslinjer for grenseverdier for beskyttelse av akvatisk liv er gitt i tabell 2.1 I tabellen er akutt toksisitet definert som stimulans alvorlig nok til å raskt fremkalle en effekt, i akvatiske toksisitetstester er dette en effekt observert innen 96 timer. Kronisk toksisitet er definert som utvikling av skadelige effekter etter lengre eksponering av en gitt substans. I kroniske toksisitetstester kan kroniske effekter måles som redusert vekst, redusert reproduksjon eller andre ikke-dødelige effekter, i tillegg til dødelige effekter. Kronisk toksisitet er et relativ begrep, avhengig av levetiden til den aktuelle organismen(EnCanaFCCLtd., 2009).

Tabell 2.1: Retningslinjer for konsentrasjoner av grunnstoff i overflatevann for beskyttelse av akvatisk liv(AENV, 1999, CCME, 1999, CCME).

Metall	Akutt (ppb)	Kronisk (ppb)
Ag	1 ^{b,d,g}	
Al	750 ^{b,c,h}	5-100 ^{a,c,f}
As	340 ^b	5 ^{a,c}
B	-	29000 ^{a,c}
Ba	-	-
Cd	2 ^{b,d,g}	0,018 ^{a,c,*}
Cr(III)	320 ^{b,d,g}	8,9 ^{a,c}
Cr(IV)	16 ^{b,d}	1 ^{a,c}
Cu	30 ^{b,d,g}	2 ^{a,c,*}
Fe	-	300 ^{a,c}
Hg	-	0,026 ^{a,c}
Mn	-	-
Mo	-	73 ^{a,c}
Ni	260 ^{b,d,g}	56,44 ^{a,c,*}
Pb	30 ^{b,d,g}	1 ^{a,c,*}
Sb	-	-
Se	-	1 ^{a,c}
Tl	-	0,8 ^{a,c}
U	-	15 ^{a,c}
Zn	65 ^{b,d,g}	30 ^{a,c}

a: CCME

b: Alberta Environment

c: total konsentrasjon

d: oppløst konsentrasjon

f: = 5 ug/L if pH < 6.5, = 100 ug/L if pH ≥ 6.5

g: varierer med hardhet, for utregning er det brukt hardhet på 50 mg/L CaCO³. Hardere vann har høyere grenseverdi.

h: pH 6,5-9,0

Teori

I tabell 2.2 er det oppgitt grenseverdier for drikkevann i Canada. Det er også oppgitt anbefalte grenseverdier fra verdens helseorganisasjon (WHO) og grenseverdier for drikkevann i Norge. Grenseverdiene fra WHO er kun relatert til helseeffekt og ikke til estetikk.

Tabell 2.2. Grenseverdier for drikkevann for WHO, i Norge og i Canada(WHO, 2011, HOD, 2001, HealthCanada).

Metall	Grenseverdier for drikkevann, Canada(ppb)	Grenseverdier for drikkevann, WHO (ppb)	Grenseverdier for drikkevann, Norge (ppb)
Al	*200		200
As	10	10	10
B	5000	500	1000
Ba	1000	700	
Cd111	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
Se82	10	10	10
U	20	15	
Zn	*5000		

* basert på estetikk og ikke helseeffekt

2.4.2 Metall spesiering og biotilgjengelighet

IUPAC definerer spesiering av et element som *fordelingen av et element blant definerte kjemiske specier i et system(Templeton, 2000)*

Forurensningen av miljøet grunnet tungmetaller er et alvorlig og utfordrende problem. Tungmetaller er til stede i miljøet i forskjellige fysiokjemiske former. Blant dem er enkle hydratiserte metallioner sett på som de mest toksiske formene, mens sterke komplekser og specier på kolloidepartikler ses på som ikke-toksisk. Organometalliske former er mer toksisk enn de korresponderende uorganiske speciene, med unntak av arsen (Ali and Aboul-Enein, 2006). En av de utfordrende egenskapene til tungmetall er at de akkumulerer i levende organismer, selv når konsentrasjonene er lave i miljøet rundt. Slik kan de nå skadelige konsentrasjoner over lengre tid.(Ali and Aboul-Enein, 2006).

Teori

Speciering av metaller i vann er viktig for å forstå hvordan metaller oppfører seg i akvatiske system(Korfali and Davies, 2004, Ali and Aboul-Enein, 2006, Herbert E, 1993). Biologiske effekter og skjebnen til metaller er avhengig av den fysiske formen og den kjemiske specien til metallet(Herbert E, 1993, Stumm and Morgan, 1996).

Blant de forskjellige metallionene er overgangsmetall og noen av lantanoidene og aktinidene skadelige og giftige. De eksisterer også i forskjellige oksidasjonstilstander, på grunn av tomme d-orbital for overgangsmetall og f orbital for lantanoidene og aktinidene. Arsen(As) finnes foreksempel som As(III) og As(V) og organiske arsenspecier. De forskjellige oksidasjonstilstandene til et metallion har forskjellige fysiske og kjemiske egenskaper. De varierer i hovedsak i redokspotensiale, kompleksering og hydratiserings egenskaper.

En forandring i oksidasjonstrinn for et grunnstoff har en betydningsfull effekt på biotilgjengelighet og toksisitet.(Ali and Aboul-Enein, 2006)

Metaller inngår i en rekke reaksjoner, inkludert kompleksering, utfelling og sorpsjon, i miljøet. Disse reaksjonene påvirker metallenes mobilitet og biotilgjengelighet(Herbert E, 1993).

Speciering av metallioner i miljøet er vanskelig da konsentrasjonene av tungmetaller er generelt veldig lave. Stabiliteten til speciene avhenger også av matriksen og de fysiske parameterene, som temperatur, luftfuktighet, ultrafiolett (UV) lys, organisk materiale, og flere.(Ali and Aboul-Enein, 2006)

Speciering av metaller i vann er like viktig for forståelsen av metallatferd i akvatiske system som speciering av metaller i sediment. Formene av kjemiske specier til toksiske metaller i vannkolonnen, de organiske og uorganiske metallkompleksene og de frie oppløste metallionene, kan være en indikator på biotilgjengeligheten for en bestemt akvatisk organisme(Korfali and Davies, 2004).

Metallioner som Cd^{2+} , Cu^{2+} , eller Pb^{2+} kan danne indre eller ytre sfære komplekser med mange uorganiske ligander, som OH^- , HCO_3^- , NH_3 og organiske ligander, som glycin og oxalinsyre. Dannelse av metallkomplekser fra et divalent metallion M^{2+} og en av disse monodentate ligandene kan uttrykkes ved(Herbert E, 1993):



For mennesker avhenger toksisiteten til metallspecier av alder og kjønn (Ali and Aboul-Enein, 2006).

Det finnes flere analytiske metoder for spesiestuder av metaller, blant annet metoder i spektroskopi, polarografi, kromatografi, og elektroforeti. På grunn av at de er enkle å bruke, og gir reproducerbare resultat, brukes ofte kromatografiske og elektroforetiske metoder. De spektroskopiske metodene inkluderer mange teknikker som UV, synlig lys, flammeatomabsorpsjon, atomemisjons, hydridgenerering, grafittovn, og flere. Polarografi og voltammeretri har også blitt brukt. (Ali and Aboul-Enein, 2006). Anodisk stripping voltammetri gir en praktisk og sensitiv metode for å bestemme kompleksing av for eksempel kobber (Herbert E, 1993). Det er viktig at metoden velges ut fra hastigheten i kinetikken mellom likevektsendringer. Ved treg kinetikk vil alle metodene kunne brukes, mens ved rask kinetikk vil for eksempel kromatografi være uegnet, og man må heller bruke metoder som UV/VIS eller polyografi.

Under kommer det en beskrivelse av noen av de viktigste grunnstoffene i forhold til miljø og human helse. Ikke alle grunnstoff som blir diskutert i resultat og diskusjonsdel blir beskrevet her grunnet omfanget av oppgaven.

2.4.1.1 Arsen

Arsen finnes naturlig i jordskorpen (Duker et al., 2005). Naturlig mineralisering og mikroorganismers aktivitet øker mobiliteten av arsen i miljøet, men menneskelig aktivitet har økt forurensingen av arsen (Duker et al., 2005). Arsen har mange nyttige funksjoner i industri, jordbruk, medisin og annet bruk, men den er giftig for mange organismer (Duker et al., 2005). I hovedsak finner man arsen i tre valensstadier (-3, +3, +5). As^{3+} og As^{5+} finnes i naturlig vann og er løselige over et stort pH-område. I oksiderende forhold er As^{5+} den mest stabile og dominerende specien, men under reduserende forhold, er det As^{3+} som dominerer.

Under anaerobe forhold kan arsenitt (AsO_3^{3-}) reduseres til arsin (AsH_3) av mikroorganismer i jorden. Arsenspecier kan også metyleres av mikroorganismer, mennesker og dyr. De trivalente forbindelsene er generelt mer toksiske enn de pentavalente forbindelsene. Den giftigste av dem er arsingass (AsH_3). Organiske arsenholdige forbindelser er generelt ikke giftige (Duker et al., 2005).

Arsen finnes både som uorganiske og organometalliske specier. Hvilken form som finnes avhenger av typen og mengden sorbenter, pH, redokspotensiale (Eh) og mikrobiell aktivitet.

Arsen i oksidasjonsstadiet -3 finner man kun under ekstremt reduserende omgivelser. As(V) er den vanligste under oksiske forhold mens As(III) finnes ved anaerobe forhold. Det finnes også metylerte forbindelser med forskjellige oksidasjonsstadier som er dannet gjennom biometylering av mikroorganismer under egnede forhold. Generelt er de uorganiske formene mer toksiske og mobile enn de organoarseniske speciene, As(III) er mer toksisk enn As(V) (Wang and Mulligan, 2006). Men det har også vist seg at de trivalente metylerte speciene er mer toksiske enn uorganisk arsen da de mer effektivt fører til nedbryting av DNA (Wang and Mulligan, 2006, Bhattacharya et al., 2007).

Å bli eksponert for arsen kan påvirke og skade organer, spesielt huden. Det kan også føre til at immunforsvaret ikke fungerer slik det skal (Duker et al., 2005). Mennesker som drikker arsenkontaminert vann får hudlesjoner, som er et sent utslag av arsen toksisitet. Langtidseksponering for vann med høye nivå av arsen kan føre til fortykning og misfarging av hud (lesjoner), kvalme og diaré, redusert produksjon av blodceller, unormal hjerterytme og blodkar skader, og nummenhet i hender og føtter. (Ali and Aboul-Enein, 2006, Canada, 2006).

Arsen brukes i herding av legeringer og i produksjon av semiledere, pigmenter, glass, pesticider, rottegift og soppdrepende midler. Det har tradisjonelt blitt brukt som en ingrediens i medikamenter for behandlinger av enkelte sykdommer (Duker et al., 2005).

2.4.1.2 Kadmium

Kjemisk ligner kadmium på sink, og disse undergår ofte kjemiske prosesser sammen. Begge finnes i vann ved oksidasjonstrinn $+2$. På grunn av likheten mellom dem antas det at mye av de fysiologiske virkningene til kadmium skyldes dens kjemiske likhet til sink. Den kan for eksempel erstatte sink i noen enzymer og da endre stereostrukturen til enzymet og svekke dens katalytisk aktivitet (Manahan, 2011).

Kadmium vil være et toksisk metall over en viss dose, men det er ikke dødelig. Inntak av rundt $0,05$ mg/kg per kg kroppsvekt per dag over en kort periode (under 14 dager) kan gi irritasjon i magen (US.EPA). Det er nyrene som blir berørt av kadmiumkontaminering. Noen sykdommer som forbindes med kadmium-kontaminering er dårligere funksjon av nyrer, hypertensjon (for høyt blodtrykk) og anemi (Ali and Aboul-Enein, 2006, Manahan, 2011). Andre effekter er ekstrem rastløshet, irritabilitet, hodeverk, brystmerter, økt spyttavsondring, kvaling og magesmerter. (Ali and Aboul-Enein, 2006).

For de fleste mennesker er den vanligste kilden til kadmium gjennom kosten. Sigarett røyk er en annen kilde. Utslipp fra industri inkluderer forbrenning av fossilt brensel som kull, og utslipp fra sink-, kobber- og blysmelteverk.

2.4.1.3 Bly

Bly har en sterk tendens til å binde seg til partikeloverflater. Vanligvis finner man kun små konsentrasjoner av oppløst Pb(II) i elver og grunnvann. Tendensen for dannelse av uorganiske komplekser og organiske komplekser er litt større, men fortsatt relativt små slik at $[Pb^{2+}]/[PbII] \approx 0.05$ til 10^{-4} (Stumm and Morgan, 1996).

Bly er blant de giftigste tungmetallene, og effektene er både toksiske og neurotoksiske, inkludert irreversibel hjerneskade. Bly forekommer i både uorganiske og organiske former. Uorganiske former av bly vil typisk påvirke det sentrale nervesystemet og det perifere nervesystemet. Organisk blystoksisitet påvirker i hovedsak det sentrale nervesystemet. Disse effektene observeres ved blodkonsentrasjoner mellom 100 og 200 $\mu\text{g/L}$ (Ali and Aboul-Enein, 2006).

Akutt blyforgiftning medfører alvorlig dysfunksjon av nyrer, reproduktive system, lever, hjernen og det sentrale nervesystemet, og resulterer i sykdom og død. Blyforgiftning gjennom miljøbelastning mistenkes å ha ført til psykisk utviklingshemming hos mange barn.

Barn er mer utsatt for bly enn voksne da de har mer hånd-til-munn aktivitet, høyere respirasjonsrater og høyere magetarm absorpsjon per kroppsvekt enhet (Ahamed and Siddiqui, 2007, Meyer et al., 2008). De mest utsatte er barn, og de som vanligvis blir eksponert er fattige og lever i utviklingsland. Studier av barns blynivå i blod viser kognitiv hemmelse ved stadig lavere blynivå i blod. Bly er farlig for barn på alle nivåer (Meyer et al., 2008).

I de siste tiåret har nivået av bly i blodet hos barn falt signifikant i mange land, men fortsatt er blyforgiftning hos barn et stor helseproblem for visse risikogrupper av barn, spesielt i lavinntekts, urbane, afrikansk-amerikanske barn i USA, barn som lider under misbruk og forsømmelse, barn i landlige gruvesamfunn og barn i utviklingsland (Ahamed and Siddiqui, 2007). Blyforgiftning er en viktig miljøsykdom som kan ha livslange skadelige helseeffekter (Meyer et al., 2008).

Bly er en sterk og gjennomtrengende nervegift. De toksiske effektene av bly er de samme uansett hvordan man får i seg blyet, vanligvis gjennom å spise det eller å inhalere det (Meyer

Teori

et al., 2008). Etter flere uker vil det meste av blyet blitt transportert inn i bein og tenner. Hos voksne er rundt 94 % av den totale mengden bly i kroppen, i bein og tenner. Omtrent 73 % av blyet i barns kropper er lagret i bein. Bly kan holde seg i bein i tiår. Da mer enn 90 % av bly i voksne lagres i bein kan det frigjøres ut i blodet ved beinresorpsjon. Dette skjer for eksempel ved graviditet når mobilisering fra bein hos moren ut i blodstrømmen kan eksponere fosteret(Meyer et al., 2008).

Bly påvirker omtrent alle organer i kroppen, mekanismene foreslått inkluderer blyets evne til å inhibere eller mimikere virkningen til kalsium og å samhandle med proteiner. En av de mest dokumenterte mekanismene er svekkelse av blodsyntesen som gir alvorlige konsekvenser som ikke er begrenset til det hematopoietiske systemet(Meyer et al., 2008).

De alvorlige helseeffektene strekker seg fra svekket kognitive og atferds utvikling som kan ha livslange konsekvenser for barn, til død(Meyer et al., 2008).

Nyere forskning viser at man har kognitiv svekkelse ved blynivå $<10 \mu\text{g/dl}$ i blodet for barn (Meyer et al., 2008).

Metoden for å bli kvitt blyforgiftning nå er å øke utskillingen ved å bruke chelateringsagenter, men det har blitt rapportert ugunstige helseeffekter av konvensjonelle chelateringsagenter og usikkerhet av effekten(Ahamed and Siddiqui, 2007). En mye brukt chelateringsagent er etylendiamintetraeddikesyre (EDTA), den danner chelat med alle kationer untatt alkalimetaller(Skoog, 2004).

Forsøk med dyr har visst at essensielle elementer som kalsium, sink, jern, selen og forskjellige vitaminer kan motvirke de toksiske effektene av bly(Ahamed and Siddiqui, 2007).

Kilder til uorganisk bly kommer fra en rekke industrielle og gruvekilder, det finnes også bly fra tidligere forurensinger fra blyholdig bensin. Det finnes også naturlige kilder til bly som blyholdig kalkstein og blyglans.

Spormetallanalyser på hår kan gi verdifull informasjon om et individs næringsstatus og eksponering. Dette er fordi spormetall tas opp i håret når det vokser(Gellein et al., 2008). Prøver fra hår og andre kilder indikerer bly nivået i mennesker har minket i de siste tiår.(Manahan, 2011).

Hovedkildene av bly i barns omgivelser er kost, blybasert maling på eldre hus, bly i jord og støv fra kontaminert blyholdig maling og bensin, eller tidligere og nåværende gruvedrift og industriell aktivitet(Ahamed and Siddiqui, 2007).

Eksposering fra luft og vannbårne kilder har blitt sterkt redusert etter at bensin uten bly ble tatt i bruk og erstatningen av blyholdige vannrør og vanntanker med blyfrie alternativer(Ahamed and Siddiqui, 2007).

Tidligere sto blyholdig bensin for 80-90% av blyforurensning i luft i store byer. Land som har faset ut bly i bensin har rapportert om korresponderende minking av blykonsentrasjoner i luft og menneskeblod. En annen potensiell kilde for blyforurensning i luft og jord er metallsmelteverk. Det er bekymring om helseeffektene for personer som bor nær smelteverk. Selv når denne industrien stopper i et område, kan historisk forurensning fortsatt være en trussel. Den vanligste kilden til blyforgiftning for hoveddelen av små barn i USA er nedbrutt, blyholdig maling fra hus, og blykontaminert støv fra hus og jord. Elektronikk er også en kilde til blyforurensning, de fleste elektroniske apparater inneholder bly. Det var vanlig å bruke bly i maling før 1950, og selv om det fra 1960 ble satt restriksjoner for bruk på hus, ble det brukt frem til 1978. Smelting av bly, hjemme eller nært hjemme kan være en kilde for blyeksponering for nærliggende husstander. En studie i 1991 estimerte at omtrent en tredjedel av bly-syre batteri i Jamaica ble resirkulert gjennom smelting i bakgården eller i små reparasjonsverksted rundt omkring på øya(Meyer et al., 2008).

Komplementære eller alternative medisiner har spredt seg i den vestlige verden. Da disse remediene er «naturlige» tror folk at de er fri for toksiske effekter og helserisiko. Men etniske remedier kan inneholde bly og andre metaller, og toksiske substanser. For eksempel inneholder enkelte grener av ayurvediske medisiner tungmetaller da man tror de har terapeutiske fordeler for enkelte plager(Meyer et al., 2008).

2.4.1.4Kobber

Kobber er et essensielt element i funksjonen av nervesystemet(Zatta and Frank, 2007).

Kobber tas opp og inkorporeres i spesifikke proteiner, der den gjør sin biologiske rolle også som en protesegruppe i en mengde metalloenzymer med spesifikke funksjoner. Kobber er en kofaktor for minst 30 enzymer(Zatta and Frank, 2007).

For mennesker er ikke kobber toksisk ved lave konsentrasjoner, men kan føre til kvalme i ved høy eksponering. WHO-retningslinje for kobber er 1 mg/L.(Ali and Aboul-Enein, 2006)

Kobbermangel er sjeldent, hvertfall hos voksne i vestlige land, og fører for det meste til ikke-neurologiske effekter (anemi, neutropeni, osteopeni). Men noen årsaker til kobbermangel er underskudd i naturlig næring, etter kirurgiske inngrep, arvede sykdommer og genetiske defekter (dødelig X-bundet sykdom), cheleterende agenter og utløsende faktorer; for eksempel etter behandling med anti-kobber medikamenter som penicillamin (Zatta and Frank, 2007).

2.4.1.5 Kvikksølv

Flytende kvikksølv kan svelges i små mengder av mennesker, med små langtidseffekter og kvikksølv ble frem til forrige århundre brukt som en kur mot forstoppelse (Walker et al., 2006). Kvikksølv finnes i både uorganiske og organiske former. Uorganiske kvikksølvforbindelser er toksiske for nyrer og fører til neurologiske- og nyreforstyrrelser. Organiske kvikksølvforbindelser er veldig toksisk for sentralnervesystemet (Ali and Aboul-Enein, 2006).

I akvatisk miljø blir uorganisk kvikksølv mikrobiologisk omdannet til en lipofil organisk forbindelse, metylkvikksølv. Denne omdannelsen gjør at kvikksølv lettere biomagnifiseres i næringskjeder. En konsekvens av dette er at populasjoner som tradisjonelt har et høyt inntak av mat fra ferskvann eller marintvann har høyest eksponering gjennom kosten (Zahir et al., 2005). Kvikksølv er et problem da den er persistent i miljøet og akkumuleres i næringskjeder (Zahir et al., 2005).

Av de tre formene kvikksølv er det den organiske formen som er mest giftig da den kan passere gjennom blod-hjerne barrieren grunnet sin fettløselighet (Zahir et al., 2005).

Skaden har store konsekvenser hos mennesker da vi er på toppen av næringskjeden og blir utsatt for høye konsentrasjoner grunnet biomagnifisering (Zahir et al., 2005).

Fra et toksikologisk synspunkt er alkyl-Hg, spesielt metylkvikksølv forbindelser, vanligvis mer toksisk enn uorganiske kvikksølvspecier (Stumm and Morgan, 1996).

Foster og barn er mer utsatt for kvikksølv toksisitet. Mødre med en kost som inneholder kvikksølv overfører kvikksølvet til foster, og til spedbarn gjennom morsmelk. Det har blitt rapportert at barn som har blitt eksponert for kvikksølv ved antatt trygge konsentrasjoner, har fått nedsatt ytelse i motoriske funksjoner og hukommelse. Det har også blitt rapportert at voksne som har blitt utsatt for lave konsentrasjoner av kvikksølv har fått påvirket oppmerksomheten, finmotorikken og verbal hukommelse. Det har blitt gjort mange studier

som viser at kvikksølvforgiftning er en yrkesfare hos gullgruvearbeidere, kloralkali arbeidere og tannhelse personell(Zahir et al., 2005).

Omtrent 10 000 tonn elementært kvikksølv kommer fra avgassing av jordskorpen, omtrent 20 000 blir i tillegg tilført fra antropogene kilder. Kullrøyk er den største antropogene kilden til kvikksølv i atmosfæren. Det er estimert at utslipp av kvikksølv vil øke med 5 % per år. Kvikksølv i atmosfæren havner til slutt i elver, innsjøer og hav etter å ha blitt transportert over lange avstander med vinden(Zahir et al., 2005). Algeoppblomstringer og løvfall kan resultere i økede konsentrasjoner av metylkvikksølv i overflatevann, dette kan føre til økte konsentrasjoner i fisk(Zahir et al., 2005).

Et populært bruksområde for kvikksølv har vært i dental amalganer (Zahir et al., 2005, SFT, 2006), det blir også brukt i sparepærer(Klif, 2012), forskjellige elektriske brytere og releer som fortsatt er delvis i bruk, og i flere andre produkter(SFT, 2006). Thimerosol, som inneholder kvikksølv, har blitt brukt som konserveringsmiddel i flere typer vaksiner. Dette har ført til spekulasjoner rundt spedbarnsdød og langtidseffekter. Spedbarn eksponert for fenyalkvikksølv gjennom bleier og barn eksponert til kvikksølvklorid i pulver brukt når barna får tenner har vist seg å utvikle akrodyni og kawasaki sykdom. Kremer og såper som har hudblekende effekter fra utviklingsland har vist seg å være en kilde til kronisk kvikksølv forgiftning(Zahir et al., 2005).

2.4.1.6 Sink

Sink ligner kadmium når det kommer til kjemisk adferd, begge har oksidasjonsnummer +2 for alle sine enkle forbindelser(Rayner-Canham and Overton, 2006).

Sink er et essensielt grunnstoff som deltar i mange vitale funksjoner som karbohydrat- og proteinmetabolisme og nukleinsyresyntese(Scheplyagina, 2005, Rayner-Canham and Overton, 2006). Det har blitt identifisert over 200 sink enzym i levende organismer, den vanligste enzymfunksjonen er hydrolyse(Rayner-Canham and Overton, 2006).

Hovedkilden til sink er sinksulfid, ZnS. Sink brukes i hovedsak som et beskyttende belegg på jern for å unngå korrosjon, en prosess som kalles galvanisering. I fuktig luft dannes et beskyttende oksidlag, som etter hvert omdannes til en karbonatforbindelse. Sinkklorid brukes som et flussmiddel i lodding og som et bevarende middel for tømmer. Sinkoksid brukes som

hvitt pigment, som fyllstoff i gummi og som en komponent i forskjellige glaseringer, emaljer og antiseptiske salver(Rayner-Canham and Overton, 2006).

På verdensbasis er lavt sinkinnhold den vanligste mangelen i jord. Både bønner, sitrusfrukt, kaffe og ris er avlinger som påvirkes av sinkmangel. Det anslås at omtrent en tredjedel av befolkningen i den vestlige verden lider av sinkmangel. Slik sinkmangel er ikke livstruende men kan føre til utmattelse, sovesyke og andre relaterte symptomer (Rayner-Canham and Overton, 2006). Sinkmangel øker risikoen for komplikasjoner ved graviditet og fødsel. Barn i sitt første leveår med lave sinkkonsentrasjoner i blod har redusert veksthastighet, forsinkelse i psykomotorisk utvikling og økt dødelighet(Scheplyagina, 2005)

2.4.3 Analyse av spormetall i vann

Spormetall finnes ved spornivå eller ultra-spornivå, de er oppgitt som ppb($\mu\text{g/L}$) eller ppt(ng/L). Kontaminering av prøvene ved prøvetaking skjer ofte, og er en av de mest signifikante kildene til feil i analyse av spormetaller(Marcovecchio et al., 2007).

For å klassifisere en tilstand i vann må man ha gode kunnskaper om selve vannforekomsten og dens vannkvalitet. De må være så omfattende at de innbefatter variasjon i vann over tid og rom. Det er derfor viktig at dataserier og ikke enkeltobeservasjoner legges til grunn for klassifiseringen(Andersen, 1997).

Prøvetakings lokaliteter må velges slik at tilstanden i representative deler av vassdraget beskrives. Lokalitetene velges derfor både oppstrøms og nedstrøms de ulike punktkildene eller elvestrekningene som mottar diffuse tilførsler(Andersen, 1997).

2.5 Tungmetallers avhengighet av partikulært materiale og vannføring

Grenseflaten mellom faststoff og vann, i naturlig vann og jord, er i stor grad skapt av partikler. Den har en stor rolle i reguleringen av konsentrasjoner av de fleste oppløste reaktive spormetall i jord- og naturlige vannsystem og i forbindelse med forskjellige hydrogeokjemiske sykluser. Vanligvis er konsentrasjonene av de fleste spormetall mye større i faste- eller overflatefaser enn i vannfasen. Dette er med å påvirke spesieringen av spormetall(Stumm and Morgan, 1996).

Teori

Partikler er preget av stort mangfold og inkluderer leirpartikler, organiske partikler, organismer, biologiske rester, humus, makroolekyler og uorganiske partikler dekket av organisk materiale (Stumm and Morgan, 1996).

I store elver som er relativt uforurenset og som har høy turbiditet (lav ionestyrke) er det en stor andel metallioner festet til partikulært materiale. I små elver med antropogene metallforurensninger og lav turbiditet (kalkholdig avrennings områder) kan en signifikant fraksjon av metall være i oppløst form. Effekten av partikler på de resterende konsentrasjonene er også tydelig fra pH avhengigheten. For eksempel vil man se en nedgang i oppløst [Zn] ved økende pH (Stumm and Morgan, 1996).

For kadmium og sink er tendensen til å danne uorganiske komplekser og organiske komplekser relativt små slik at $[Cd^{2+}]/[Cd(II)]_{oppløst}$ og $[Zn^{2+}]/[Zn(II)]_{oppløst} \approx 0,5-0,03$.

Bly har en sterk tendens til å absorberes på partikkeloverflater. Vanligvis finner man bare veldig små konsentrasjoner av oppløst Pb^{2+} i elver og grunnvann. Tendensen for dannelse av uorganiske kompleks og organiske kompleks er noe større, men fortsatt ganske liten slik at $[Pb^{2+}]/[Pb(II)]_{oppløst} \approx 0,005-10^{-4}$.

For nikkel og kobolt er tendensen til å danne komplekser relativt liten slik at disse kationene finnes i stor grad som fri Ni^{2+} og Co^{2+} . $[Ni^{2+}]/[Ni(II)]_{oppløst} \approx [Co^{2+}]/[Co(II)]_{oppløst} \approx 0,5$.

Kobber har en markant tendens til å danne uorganiske komplekser, $[Cu^{2+}]/[Cu(II)]_{oppløst} \approx 0,01$, og en sterk tendens til å danne organiske komplekser. I nærvær av 2-5 mg liter⁻¹ oppløst organisk karbon (DOC) er $[Cu^{2+}]/[Cu(II)]_{oppløst}$ i størrelsesorden 10^{-5} til 10^{-7} .

Krom(III) er for det meste tilstede i partikulær form og adsorbent til partikler. Cr(IV) finnes i oppløst form. Mens uorganisk arsen er for det meste som oppløst As(III) og As(IV). Forskjellige organiske As forbindelser eksisterer.

Et eksempel i boken *Aquatic Chemistry-Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* vises det hvordan løselige ligander, og partikler påvirker distribusjonen av Zn(II) mellom partikulær og løselig fase. Det vises at som en konsekvens av tilsetning av partikler, minker løselig [Zn(II)] og fri $[Zn^{2+}]$, mens Zn som bæres av partikler, $[≡LZn]$ øker (Stumm and Morgan, 1996). Faktiske tallverdier kan være veldig ulik de som er oppgitt i denne delen, men dette er oppført for å gi et bilde på hvordan forholdene kan være.

For å illustrere teorien er det under diskutert tre caser som illustrerer hvordan høy turbiditet og/eller høy vannføring påvirker konsentrasjonen av metaller, hver case er fra en artikkel. Det

er viktig å huske på at man ikke kan sammenligne forskjellige elver nøyaktig da pH, suspendert materiale, og kildebergart varierer substansielt. Det er systematiske forhold mellom oppløste metaller og vannføring som på nåværende tidspunkt er de beste estimatorene for variasjoner i metallkonsentrasjoner (Shiller and Boyle, 1987).

Case: Mississippi River

Mississippielven er en av de største elvesystemene i verden, og er den tredje lengste elven i Nord-Amerika. Den renner gjennom midten av det kontinentale USA, gjennom mye bebyggelse og industriområder(NPS, Shiller and Boyle, 1987). Studier fra elven Mississippi i USA har vist at den kan ha store forandringer i konsentrasjon over tid. Hovedgrunnstoff konsentrasjoner i elven varierer også over tid, med generelt minkende konsentrasjoner med økt vannføring. Denne trenden er delvis forårsaket av fortykning på grunn av direkte avrenning, og delvis på grunn av økt andel vann med mindre oppløst materiale fra Ohioelven (Shiller and Boyle, 1987). Noen metaller viser en høy grad av variasjon fra lav til intermediær vannføring, men relativt konstante konsentrasjoner fra intermediær til høy vannføring(Fe, V, Mo). Andre metaller viser toppkonsentrasjoner ved intermediær vannføring, med signifikant minkning ved både høy og lav vannføring(Cr, Zn, Cd?). To metaller viser relativt lite variasjon i konsentrasjon(Cu, Ni)(Shiller and Boyle, 1987).

Case: Huanghe River

Huanghe elven i Kina regnes for å være den mest turbide elven i verden, og den frakter med seg store mengder sediment til havet(Zhang and Huang, 1993). Siden konsentrasjonene i suspendert sediment er ekstremt høye i elven, så er endringer av oppløst spormetall relatert til turbiditet mer signifikant enn i noen annen elv.

Forskjeller i pH, temperatur og turbiditet mellom innstrømninger(som når en elv strømmer inn i en annen) kan føre til konsentrasjonsendringer av oppløste spormetall. For eksempel fører økte pH-verdier både til adsorpsjon på faste faser og utfelling av oksider/hydroksider i elven, noe som kan fjerne oppløste spormetall fra vann.

Spormetall viser positive korrelasjoner med oppløst silisium i elven, spesielt for Cu og Pb selv om andre grunnstoff har korrelasjonskoeffisienter(r) med silisium $\leq 0,5$. Korrelasjon mellom spormetaller og hovedkomponenter(for eksempel sulfat) var relativt dårlig($<0,5$). Korrelasjonen mellom spormetall og suspendert sediment konsentrasjoner er ikke helt

Teori

signifikant i elven ($-0,6 \leq r \leq 0,2$), men data antyder at økt turbiditet kan redusere spormetall nivå i noen grad.

Mangelen på spormetall i elven kan indikere foretrukket fjerning av sporelement via adsorpsjon og utfelling. Dette gjelder denne elven fordi sekundære Fe-Mn oksider/hydroksider kan kombinere en viss mengde spormetaller i porøs jord(løss). På grunn av ekstremt høy turbiditet, kan det hende at dette ikke endrer konsentrasjonene av partikulært materiale signifikant, men at det kan dramatisk endre konsentrasjonen av oppløste spormetallspecier.

Signifikansen av hydroksider for transport av sporelement ved forvitring av jord/berggrunn har blitt grundig studert. Det kan oppsummeres som opptaket av sporelement av jern- og manganhydroksider, som leder til en sortering av grunnstoff og et fall i grunnstoffnivå i løsning. Ekstremt høye konsentrasjoner av suspendert sediment og pH(8,0-8,5) i elven gir rikelig mengde seter tilgjengelig for adsorpsjon og kompleksing av sporelement på overflater av faste faser og utfelling av hydroksider.

Artikkelen viser at elver med rikelige mengder suspenderte sedimenter vil ha høy bufferkapasitet mot forurensning, og derfor en økt fjerning/tiltrekning av oppløste spormetaller sammenlignet med elver med lav turbiditet. Den sier også at økt turbiditet i stor grad kan begrense effekten av forurensningsavrenning gjennom fjerning til faste fasene. I elven vil fjerning forventes å skje i rekkefølgen:

Fe>Co>Pb>Mn>Zn>Cd>Ni>Cu

Høy pH og høye konsentrasjoner av suspendert sediment i elven kan hjelpe å opprettholde lave nivåer av sporelement ved adsorpsjon til faste faser og dannelse av hydroksider.

Case: Canadian Creek, Ballarat(Sultan, 2007)

For de fleste oppløste hoved- og sporelement(Na, Ca, Mg, K, As, og Co) i overflatevann, minket konsentrasjonene med økende nedbør og vannføring, unntatt for Al og Fe.

Jern- og aluminiums-sekundære faser under oksiderende forhold er en signifikant kontrollerende mekanisme for mobiliteten av arsen i veldig kontaminert jord. Jern og

aluminium har stor kapasitet for adsorpsjon av arsen, noe som kan være begrensende for mobilisering av arsen til vann.

Metall kan løse seg direkte i elvevann fra avfall lokalisert langs elven, eller indirekte ved avrenning fra overflate og/eller kontaminert grunnvann. Økte konsentrasjoner av arsen er en risiko for planter, dyr og mennesker.

En systematisk sesongvariasjon av arsen og andre målte grunnstoff(Ca, Mg, K, Na, Fe og Al) i overflatevann ble observert. Studien viste muligheten for at As-konsentrasjoner i overflatevann er relatert til avrenning og eller nedbør i området.

2.6 Elektrokjemi

I denne oppgaven brukes en passiv prøvetaker kalt Metrox. Den bygger på elektrokjemi der voltammetri er det sentrale prinsippet for akkumulering av metaller og derfor vil teorien for voltammetri bli beskrevet nærmere.

Elektroanalytiske teknikker er en gruppe teknikker som baserer seg på måling av elektriske signaler som strøm, potensial eller ladning, og deres forhold til kjemiske parametere. Teknikkene kan deles inn i to hovedtyper; potensiometriske; statisk null-strøm teknikker, og potensiostatisk; der man har kontrollert potensiale(Wang, 2006). I denne masteroppgaven er det en potensiostatisk teknikk som benyttes, potensiometriske teknikker vil derfor ikke diskuteres videre. En gruppe elektroanalytiske metoder er voltammetriske som diskuteres under.

2.6.1 Voltammetri

Det er en økende interesse for kontinuerlig overvåkning av forurensinger eller metallkonsentrasjoner generelt i industrielt prosessvann, avløpsvann, elveløp og sjøvann. I motsetning til andre metoder som atomabsorpsjonspektroskopi(AAS) og induktivt koblet plasma-masse spektroskopi (ICP-MS), gir voltammetriske teknikker muligheten til å enkelt konstruere apparater for å overvåke metallspecier online in-situ(Mikkelsen et al., 2003b, Skogvold et al., 2005).

I voltammetri bruker man et grunnstoffs evne til å undergå reduksjon og oksidasjon. I en redoksreaksjon skjer det en overføring av elektroner, der grunnstoffet som får et elektron reduseres og det som gir fra seg et elektron oksideres, som vist i ligning 2.2.



Hvor O er den oksiderte formen, n er antall elektroner støkiometrisk overført og R er den reduserte formen.

Voltammetriske metoder er elektroanalytiske metoder der formålet er å gjøre en måling av strøm som kan relateres til konsentrasjonen av analytt i løsningen. De bruker forhold som fremmer polarisering av indikator- eller arbeidselektroden. Voltammetri baserer seg på måling av strømmen i en elektrokjemisk celle hvor det er fullstendig konsentrasjons polarisering, der hastigheten av oksidasjonen eller reduksjonen av en analytt begrenses av hastigheten av massetransport av analytten til eller bort fra overflaten av elektroden. Voltammetri brukes på mange områder for fundamentale studier av: i) oksidasjons- og reduksjonsprosesser i forskjellig medier, ii) adsorpsjonsprosesser på overflater og iii) elektronoverførsel mekanismer ved kjemiske modifiserte elektrode overflater. For analytiske bruksområder benyttes nå flere forskjellige typer voltammetri(Skoog, 2004).

Voltammetriske metoder er viktige for bestemmelse av forbindelser på spornivå, og spesieringsstudier i miljøet, da de kombinerer rask analyse med sensitivitet i tillegg til å være relativt rimelige (Mikkelsen et al., 2003b). En av teknikkene er stripping voltammetri som er en modifisert pulsteknikk med høy sensitivitet. Den er derfor en egnet teknikk når det kommer til analyse av spormetall.(Economou and Voulgaropoulos, 2010). Metrox, som er arbeidet med i denne oppgaven, bygger på stripping voltammetri, der deponeringstrinnet brukes. Derfor blir massetransport og deponering av metall nærmere beskrevet under.

2.6.2 Massetransport kontrollerte reaksjoner

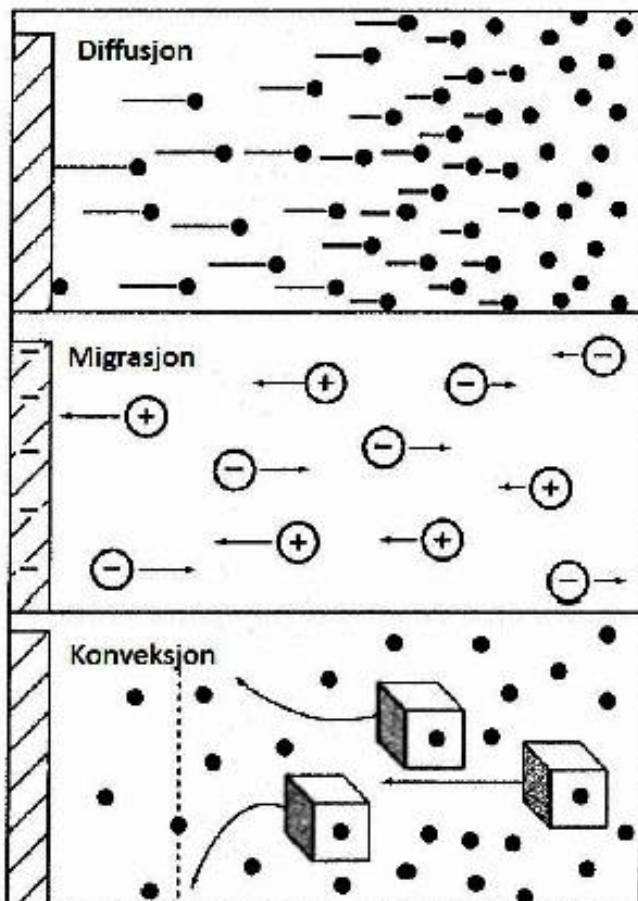
Massetransport skjer på tre forskjellige måter, de er vist i figur 2.6(Wang, 2006, Crow, 1994):

Diffusjon: spontan transport påvirket av en konsentrasjonsgradient, fra regioner med høy konsentrasjon til områder med lavere konsentrasjoner, for å utjevne konsentrasjonsforskjeller.

Konveksjon: transport til elektroden påvirket av fysisk bevegelse; bevegelsen oppstår på grunn av en ytre mekanisk energi, på grunn av røring eller strømming i løsningen. Det kan

også skyldes at elektroden vibrerer eller roterer (påtvunget konveksjon). Konveksjon kan også skje naturlig som et resultat av temperatur- og tetthetsgradienter.

Migrasjon: bevegelse av ladede partikler i et elektrisk felt.



Figur 2.6. De tre prosessene for massetransport (Wang, 2006).

Fluks (J) er et vanlig mål på hastigheten av massetransport ved et gitt punkt, den er definert som antall molekyler som passerer gjennom et utsnitt i et tenkt plan i løpet av en tidsenhet og uttrykkes som $\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Fluksen til elektroden beskrives matematisk ved en differensial ligning, kjent som *Nernst-Planck ligningen*, gitt her for en dimensjon (Wang, 2006):

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - \frac{zFD}{RT} C(x,t) \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} + C(x,t)V(x,t) \quad (2.3)$$

Hvor D er diffusjonskoeffisienten (cm^2/s); $[\partial C(x,t)]/\partial x$ er konsentrasjonsgradienten (ved distanse x og tid t); $[\partial \phi(x,t)]/\partial x$ er potensialgradienten; F er Faradays konstant (96487 C); R

Teori

er den universelle gasskonstanten ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$); T er temperaturen i kelvin; z og C er henholdsvis ladning og konsentrasjon, til de elektroaktive spesiene og $V(x,t)$ er den hydrodynamiske hastigheten (i x retning). Det første leddet i ligning (2.3) beskriver bidraget fra diffusjon, det andre leddet beskriver bidraget fra migrasjon og det siste leddet beskriver bidraget fra konveksjon. I vann ligger D vanligvis mellom 10^{-5} og $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Strømmen (i) er direkte proporsjonal til fluksen og arealet av overflaten (A) (Wang, 2006):

$$i = -nFAJ \quad (2.4)$$

Som man ser ut fra ligning (2.3) for fluks er situasjonen ganske kompleks når disse tre formene for massetransport skjer samtidig. Dette gjør det vanskelig å relatere strømmen til analyttkonsentrasjonen, det er derfor ønskelig å fjerne bidraget fra migrasjon og konveksjon. Ved å tilsette et overskudd inert salt i løsningen kan man undertrykke elektromigrasjonen av analytten. Konveksjon kan elimineres ved å bruke en stillestående løsning. Når det ikke lenger er migrasjon og konveksjon, skjer bevegelse av elektroaktive specier kun ved diffusjon. Reaksjoner som skjer ved overflaten av elektroden genererer en konsentrasjonsgradient nært overflaten, som fører til en diffusjonsfluks. Ifølge Fick's første lov er hastigheten av diffusjon (fluksen) direkte proporsjonal med stigningstallet til konsentrasjonsgradienten (Wang, 2006):

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (2.5)$$

Ved å kombinere ligning (2.4) og (2.5) får man:

$$i = nFAD \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (2.6)$$

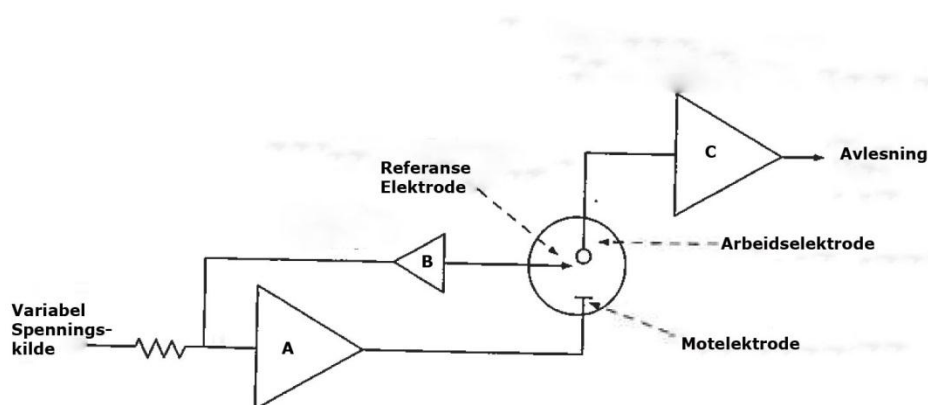
Det vil si at strømmen er proporsjonal med konsentrasjonsgradienten til de elektroaktive spesiene. Diffusjonsfluksen er også tidsavhengig, dette kan man se ut fra Fick's andre lov (Wang, 2006):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

2.6.3 Treelektrodesystemet

Treelektrodesystemet er en videreutvikling av toelektrodesystemet. Grunnen til at man introduserte treelektrodesystemet var at man ønsket å fjerne signifikant strøm gjennom referansekretsen. I noen tilfeller så vil toelektrodesystemet være mulig å benytte som et alternativ til treelektrode systemet. Men ved vanlige størrelser på arbeidselektroden (mm skala) vil det være nødvendig med et treelektrodesystem for å kunne kontrollere nøyaktig potensialet på arbeidselektroden.

Treelektrodesystemet brukes i kontrollert-potensial eksperimenter. Det består av en arbeidselektrode, en referanseelektrode og en motelektrode, som står i en løsning som inneholder analytten, og et overskudd av støtteelektrolytt (Skoog, 2004, Wang, 2006). En skjematisk oversikt over treelektrodesystemet er vist i figur 2.8. Reaksjonen man er ute etter skjer ved arbeidselektroden, mens referanseelektroden gir et stabilt og reproduserbart potensial som er uavhengig av løsningssammensetningen. Potensialet til arbeidselektroden sammenlignes med dette potensialet. (Wang, 2006).



Figur 2.7 Skjematisk oversikt over treelektrodesystemet, basert på figur av (Wang, 2006). A, B og C er operasjonelle forsterkere.

Elektrokjemiske målinger utføres i et medium som består av løsningsmiddelet tilsatt en støtteelektrolytt. Valget av løsningsmiddelet avhenger av løseligheten og redoks aktiviteten til analytten, men også løsningsmiddel egenskaper, som elektrisk konduktivitet, elektrokjemisk aktivitet og kjemisk reaktivitet. Det er viktig at løsningsmiddelet ikke reagerer med analytten (eller noen av produktene) og det bør heller ikke inngå i elektrokjemiske reaksjoner over et bredt potensial område (Wang, 2006).

Støtteelektrolytter brukes i kontrollert-potensial eksperimenter for å minke resistansen i løsningen, eliminere elektromigrasjonseffekter, og for å holde en konstant ionestyrke. Den inerte støtteelektrolytten kan være et uorganisk inert salt, en mineralsyre eller en buffer(Wang, 2006, Skoog, 2004).

Moderne voltammertriske analyseinstrumenter har potensiostatisk kontroll av arbeidselektroden, dette minimerer feil grunnet celleresistans. Årsaken til denne feilen forklares ut fra ligningen:

$$E_{app} = E_{WE} - E_{RE} - iR \quad (2.8)$$

Hvor iR er fallet i ohmsk potensial(Wang, 2006, Skoog, 2004).

Som metalledere vil elektrokjemiske celler motstå strømmen av ladning. Ohm's lov beskriver hvordan resistansen påvirker størrelsen av strømmen i cellen. Produktet av resistansen, R , i en celle i ohm (Ω) og strømmen, I , i ampère(A) kalles det ohmske potensialet eller IR -fallet i cellen. For å generere en strøm av I ampère i cellen, må man sette på et potensial som er IR mer negativt enn det termodynamiske cellepotensialet(Skoog, 2004)

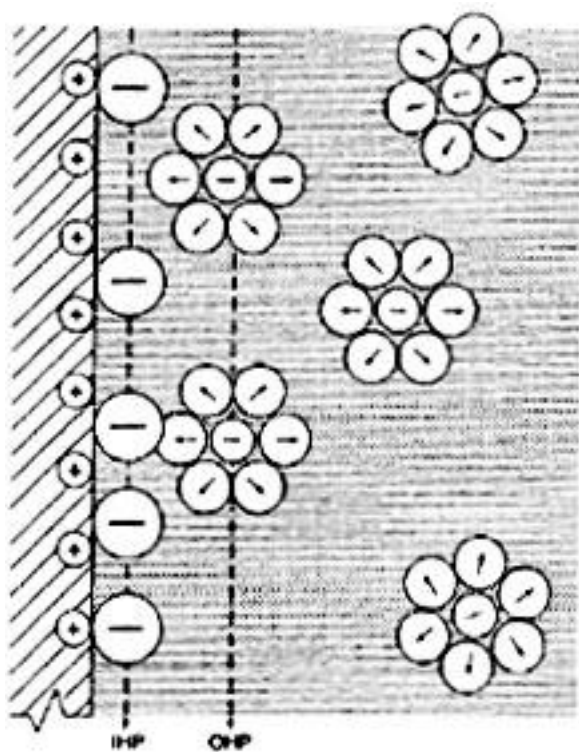
Vanligvis prøver man å minimere det ohmske spenningsfallet i cellen ved å ha en liten cellemotstand(høy ionisk styrke), men man kan også bruke mikroelektroder. Kretsen mellom referanseelektrode og arbeidselektrode er høyohmsk, så det vil ikke gå signifikant strøm i denne. Det ohmske spenningsfallet over cellen reduseres videre ved å plassere elektrodene nær hverandre. Fordi det ikke går noen strøm gjennom referanseelektroden, har man en motelektrode som er plassert i løsningen for å fullføre strømkretsen. Det vil si at strømmen går gjennom løsningen mellom arbeids- og motelektrodene(Wang, 2006, Skoog, 2004)

2.6.4 Det elektriske dobbeltlaget

Det elektriske dobbeltlaget er en rekke av ladede partikler og/eller orienterte dipoler som eksisterer ved grenseflaten til ethvert materiale. I elektrokjemi reflekterer et slikt lag de ioniske sonene som dannes i løsningen for å kompensere for overskuddet av ladning på elektroden(q_e). En positivt ladet elektrode vil tiltrekke seg et lag av negative ioner og

omvendt. Siden grenseflaten må være nøytral, er $q_e + q_s = 0$, hvor q_s er ladningen på ionene i nærliggende løsning(Wang, 2006, Crow, 1994).

Det elektriske dobbeltlaget består av flere deler se figur 2.6. Det indre laget(nærmest elektroden), er kjent som *det indre Helmholtz laget*(inner Helmholtz plane, IHP). Dette laget inneholder løsningsmiddel-molekyler og spesifikke adsorberte ioner(som I^- og Br^- som ikke hydratiseres i akvatiske løsninger). Det neste laget, det ytre Helmholtz laget(OHP), reflekterer det tenkte planet som går gjennom sentrum av de løste ionene der de er nærmest overflaten. Det ytre laget, som kalles diffusjons laget (Gouy laget), er en tredimensjonal region av spredte ioner, som strekker seg fra OHP til hoveddelen av løsningen(Wang, 2006).



Figur 2.8. Det elektriske dobbeltlaget(Wang, 2006)

Det elektriske dobbeltlaget ligner en vanlig kondensator(parallell- plate). For en ideel kondensator er ladningen (q) direkte proporsjonal med forskjellen i potensial(Wang, 2006):

$$q = CE \tag{2.9}$$

der C er kapasitansen(i farad,F) (Wang, 2006).

Ladningen av dobbeltlaget fører til bakgrunnsstrømmen (støy) kjent som ladningsstrømmen, dette er en strøm som ikke er relatert til redoksreaksjonen og som begrenser følsomheten for teknikken som ikke benytter modulerte pulser. Ladningsstrømmen faller eksponensielt med tiden (Wang, 2006).

2.6.5 Metalldeponering

Metalldeponering er elektrolytisk deponering under mekanisk bevegelse av prøven der en liten del av metallioner i løsning elektrolyseres og avsettes på elektroden, for å oppkonsentrere metaller (Wang, 2006, Skoog, 2004)

Det påtrykkes et deponeringspotensial, E_d , på arbeidselektroden og metallionene reduseres ved elektroden, og deponeres som en metallisk film på overflaten av elektroden (Wang, 2006, Wang, 1985).



Hvor M^{n+} er metallioner i løsning og $M(\text{elektrode})$ er metallet på elektroden. Deponeringspotensialet bør være 0,3-0,5 V mer negativ enn potensialet for redokspotensialet for det vanskeligst reduserbare metallionet som skal bestemmes. På grunn av faren for hydrogengassdannelse, spesielt i sure løsninger, er det viktig at potensialet som påtrykkes ikke er for negativt (Wang, 2006, Wang, 1985).

Når deponeringspotensialet påtrykkes en løsning i ro vil overflatekonsentrasjonen av analytten raskt gå mot null (Wang, 1985). På grunn av denne konsentrasjonsgradienten fraktes metallionene mot elektrodeoverflaten ved diffusjon. Sammenhengen mellom strømmen i systemet og diffusjonslaget tykkelse, δ , er gitt ved:

$$i_L = \frac{nFADC_b}{\delta} \quad (2.11)$$

Hvor n er antall elektroner, F er Faradays konstant, A er overflate arealet, og C_b er konsentrasjonen av bulkløsningen.

For å unngå at overflatekonsentrasjonene av analytten går mot null under deponering benyttes mekanisk agitasjon av løsningen ved for eksempel en magnetrører. Mengden metall som blir deponert er da proporsjonal med deponeringstiden, jo lengre deponeringstid jo større mengde metall vil deponeres. Hvor lang deponeringstiden er avhenger av teknikken som brukes. 2-12 minutter er for eksempel nok når sensitive voltammetriske teknikker som differensialpuls stripping voltammetri benyttes (Wang, 1985, Wang, 2006).

Mengden metall som deponeres er relatert til strømmen. Når en metallisk film deponeres på en inert faststoffelektrode er mengden (i mol) metall som akkumuleres på overflaten (M) gitt ved (Wang, 1985):

$$M = \frac{i_L t_d}{nF} \quad (2.12)$$

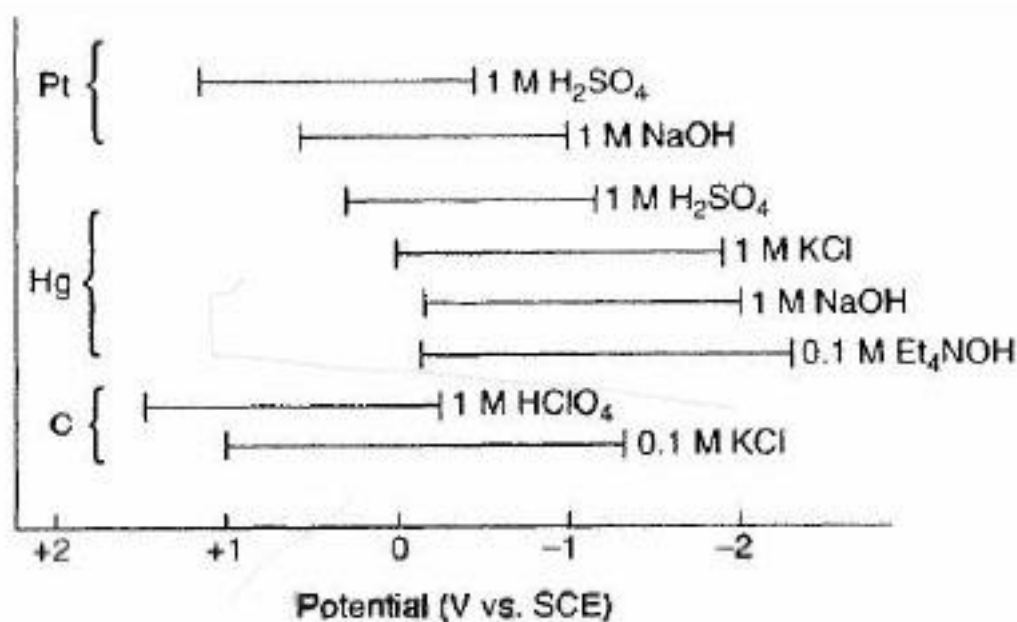
Hvor i_L er den begrensende strømmen for deponering av metall og t_d er lengden på deponeringsperioden. Strømmen vil ikke endre seg mye i løpet av deponeringstiden.

2.6.6 Elektrodematerialer

Referanseelektroden har et stabilt og reproducerbart potensial uavhengig av prøvesammensetningen, og potensialet til arbeidselektroden sammenlignes med dette. For å oppnå en slik «buffring» mot forandringer i potensial har man en konstant sammensetning av begge former av dens redokspar, som Ag/AgCl eller Hg/Hg₂Cl₂. For å minimere kontaminering av prøveløsningen, kan referanseelektroden isoleres fra prøven ved en intermediær bro. Et inert ledende materiale som platinavaier eller grafittstav brukes ofte som den strømbærende motelektroden (Wang, 2006, Skoog, 2004).

Ytelsen til en voltammetrisk prosedyre er sterkt påvirket av materialet til arbeidselektroden. Arbeidselektroden burde gi et fordelaktig signal-til-støy forhold, samt reproducerbar respons. Valget av material avhenger primært av to faktorer: redoks oppførselen til analytten og bakgrunnsstrømmen over potensialområdet for målingen. Andre ting man må ta hensyn til er potensialvinduet, elektrisk konduktivitet, reproducerbarhet av overflaten, mekaniske egenskaper, kostnader, tilgjengelighet, og toksisitet. De mest populære materialene er de som involverer kvikksølv, karbon eller edelmetall (særlig platina og gull) (Wang, 2006).

Det som begrenser elektrodene i det positive området er den store strømmen grunnet oksidasjon av vann, som gir molekylært oksygen. I det negative området begrenses det av reduksjonen av protoner i vann som gir hydrogengass. Dette området varierer fra materiale til materiale (se figur 2.8). Kvikksølv for eksempel kan brukes ved relativt store negative potensial grunnet dets høye overspenning for hydrogen(Skoog, 2004).



Figur 2.9. Arbeidsvindu for platina, kvikksølv og karbon elektroder i forskjellige løsninger(Wang, 2006).

2.5.5.1 Kvikksølv elektroder

Flytende kvikksølv og flytende fortennet kvikksølvamalgam er populære materialer fordi kvikksølv har høy hydrogenoverspenning som muliggjør bruk i negativ potensial område. Dette gjør bestemmelse av tungmetall mulig(Mikkelsen and Schroder, 2000, Wang, 2006). Den er også reproducerbar, lett å fornye og har en jevn overflate. Mange metaller vil bli reversibelt redusert til amalgam ved overflaten på en kvikksølv elektrode, dette er viktig i stripping teknikker og gir bedre definerte voltametriske kurver og delvis forhindrer det at intermetalliske forbindelser dannes(Skoog, 2004, Strasunske, 2010). Som nevnt i del 2.4.1.5 er kvikksølv toksisk og det er derfor skepsis til å bruke kvikksølv i feltsystem(Strasunske, 2010). En annen ulempe med kvikksølv er at den har et begrenset anodisk område på grunn av oksidasjon av kvikksølv(Wang, 2006).

Det finnes flere forskjellige typer kvikksølvelektroder, dryppende kvikksølvelektrode(DME), hengende kvikksølvelektrode(HMDE) og kvikksølv-film elektrode(MFE) er de mest brukte. Dryppende kvikksølvelektrode brukes i polarografi. Hengende kvikksølvelektrode er en populær elektrode for strippinganalyser og syklisk voltammetri(Wang, 2006). På grunn av toksisiteten til kvikksølv har det nå blitt mer å mer vanlig å bruke faststoff amalgamelektroder, disse ses generelt på som ikke-toksiske forbindelser. De er enkle og billige å lage, og de er stabile over et akseptabelt tidsrom, opp til flere uker uten vedlikehold. Faststoff amalgamelektroder virker på en lignende måte som sølvelektroder, men amalgamelektrodene har høyere overspenning for hydrogen. Dette gjør det mulig å analysere metaller med negative redokspotensialer, som for eksempel sink, nikkel og bly(Mikkelsen et al., 2003a, Mikkelsen and Schroder, 2002a, Mikkelsen and Schroder, 2002b).

2.5.5.2 Faststoff elektroder

De mest brukte materialene for fast-stoff elektroder er karbon, platina og gull. Sølv, nikkel og kobber kan også brukes for spesifikk bruk(Wang, 2006).

En viktig faktor når man bruker fast-stoff elektroder er at responsen er avhengig av overflatetilstanden til elektroden. Det er derfor viktig å gjøre nøyaktig forbehandling av elektroden, og polere overflaten for å oppnå reproducerbare resultat. I motsetning til kvikksølvelektroder, har fast-stoff elektroder en heterogen overflate når det kommer til elektrokjemisk aktivitet. En slik heterogen overflate fører til avvik fra oppførselen forventet fra homogene overflater(Wang, 2006).

Karbon elektroder

Fast-stoff elektroder basert på karbon er vanlig grunnet deres brede potensial vindu, lave bakgrunnsstrøm, rike overflatekjemi, lave kostnad, at de er kjemisk inert, og at de er passende for flere forskjellige sensor og applikasjoner(Wang, 2006).

Typen karbon har også en effekt på den analytiske ytelsen. De mest brukte karbonelektrodematerialene er de som involverer glassert karbon, eller andre karbonkompositter.

Metallelektroder

De mest brukte metallektrodene er platina og gull. De har god elektronoverførsel kinetikk og store anodisk potensial områder(til $-0.2 \rightarrow -0.5$ V regionen). Et problem er de høye bakgrunnsstrømmene knyttet til dannelsen av overflateoksid eller adsorberte hydrogen lag.

Slike filmer kan endre kinetikken til elektrodereaksjonen, og føre til data som ikke er reproducerbar. Disse vanskelighetene kan løses med puls metoder (Wang, 2006).

Gullelektroder er ofte mer inerte enn platinaelektroder og er derfor mindre tilbøyelig til dannelse av stabile oksidfilmer eller overflate kontaminering. Gullelektroder brukes også ofte som substrater for selv-dannede organosvovel-monolag eller for stripping analyser av spormetall(Wang, 2006).

Andre metall som kobber, nikkel eller sølv har blitt brukt som elektrode materialer ved spesifikk bruk, som deteksjon av aminosyrer eller karbohydrater i alkaline medier(kobber og nikkel) og deteksjon av cyanid- eller svovelforbindelser(sølv). I motsetning til platina eller gullelektroder, gir disse elektrodene en stabil respons for karbohydrater ved konstante potensialer, gjennom dannelsen av høy-valens oksydrooksid-specier dannet in situ på overflater og som man tror virker som redoks mediatorer. Bismuthfilmelektroder har vist seg å være et godt alternativ til kvikksølvfilmer brukt for stripping voltammetri av spormetaller(Wang, 2006).

Legeringselektroder

Et problem med fast-stoff elektroder er at de har lav hydrogenoverspenning slik at de ikke egner seg til bruk ved analyser av metaller som nikkel, kobolt, sink, jern og kadmium. Flere studier har vist at om man tilsetter et metall med høy overspenning for hydrogen til et edelmetall vil legeringen ha en høyere overspenning for hydrogen enn det edelmetallet hadde i utgangspunktet. Dette gir en betydelig større mengde tilgjengelige elektrodesystemer, og gir en muligheten til å lage fast-stoff elektroder med høy overspenning for hydrogen uten bruk av kvikksølv(Mikkelsen and Schroder, 2000, Skogvold et al., 2006, Mikkelsen et al., 2003a, Mikkelsen and Schroder, 2002a).

2.7 Diffusjons Gradient i Tynne filmer(DGT)

DGT er en passiv prøvetaker som kan kvantitativt måle labile metallspecier i vann in situ. Metoden ble introdusert av W.Davidson og H.Zhang i 1994(Davison and Zhang, 1994). Den har blitt validert gjennom en mengde artikler(Buzier et al., 2006, Denney et al., 1999).

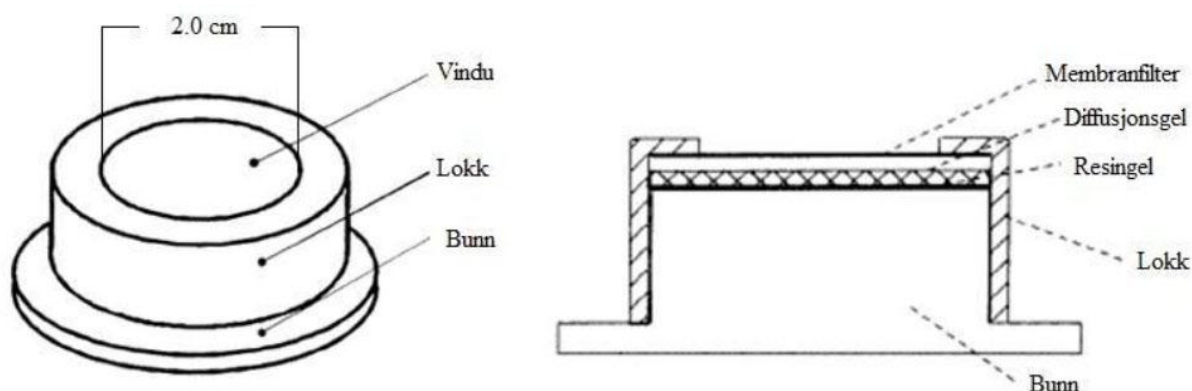
Ved bruk av DGT kan man utføre multi-element målinger. Den pre-konsentrerer oppløste metall, og minsker problemene med kontaminasjon og dårlig deteksjon på spornivå(Davison

and Zhang, 1994, Gimpel et al., 2001). Andre positive aspekter ved DGT er at den er enkelt oppbygd, billig, og den gir gjennomsnittskonsentrasjoner som funksjon av tid når den blir utplassert over lengre perioder(dager og uker) i prøveløsninger med varierende konsentrasjon(Davison and Zhang, 1994, Zhang and Davison, 1995).

I DGT brukes en gel med kjent tykkelse mellom løsning og det reaktive medium. Transporten til gelen er begrenset til diffusjon. Ved å velge en passende tykkelse på gelen, kontrolleres hastigheten til massetransporten uavhengig av hydrodynamikken i bulkløsningen(Davison and Zhang, 1994).

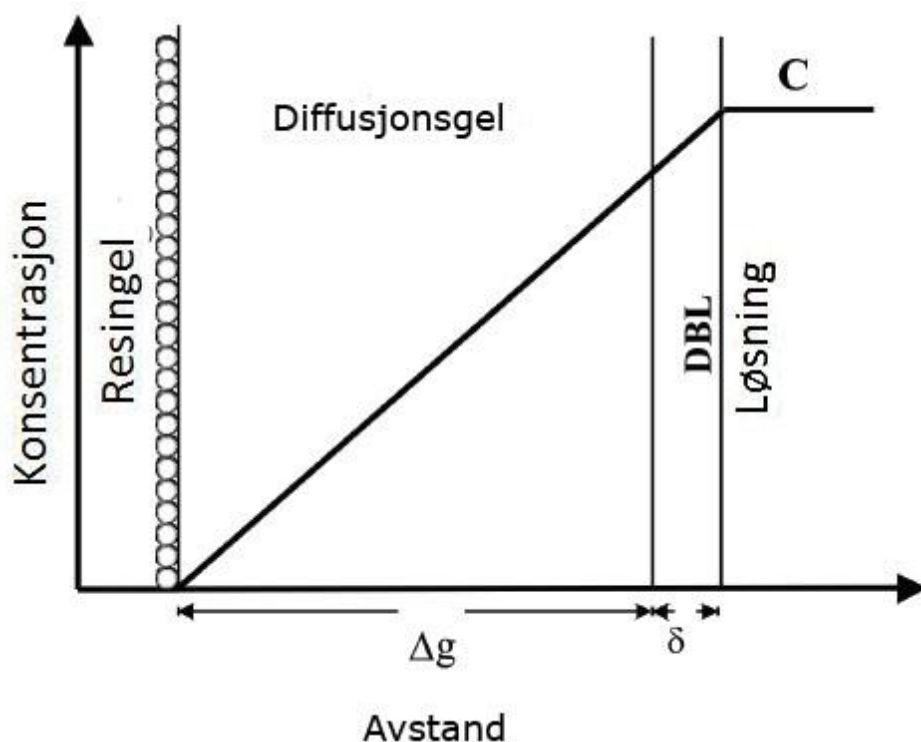
Massetransporten gjennom gelen er kontrollert av diffusjon og veldefinert, noe som gjør det mulig å oppnå kvantitative data på konsentrasjon og spesiering over relativt kort tid(Davison and Zhang, 1994)

DGT er bygd opp av et plaststempel med en resingel, en diffusjonsgel, et filter, og en plastikktopp over som gir en åpning på 2 cm i diameter, se figur 2.9. Det er flere forskjellige typer gel tilgjengelig, for metaller brukes som oftest Chelex gel(Zhang)



Figur 2.10. Oppbygging DGT(Zhang).

DGT fungerer ved å akkumulere analytten mens DGT er utplassert i løsningen. På laboratoriet kan man så vaske ut chelexen med HNO_3 slik at akkumulert metall bytter plass med H^+ , og måle konsentrasjonen ved hjelp av feks AAS eller ICP-MS, og andre metoder. DGT er designet slik at den er selektiv for kun den komponenten man er interessert i og slik at transporten av analytt inn i DGT er nøyaktig kontrollert(Zhang)



Figur 2.11. Prinsipp for diffusjon i DGT, omarbeidet fra(Zhang).

En bindende agent(som reagens) som er selektiv for enkelte ioner i løsningen er immobilisert i en tynn hydrogel(bindende gel). Den er separert fra løsning av et ionepermeabelt hydrogel lag(diffusjonsgel) med tykkelse Δg . Mellom diffusjonsgelen og bulkløsningen er det en diffusjonsgrenseflate, med tykkelse δ hvor transporten av ioner kun skjer ved molekylær diffusjon. Noen minutter etter nedsenking blir det dannet en steady state lineær konsentrasjons gradient mellom løsningen og resingelen. Ved å bruke steady state forholdet kan man måle konsentrasjoner in situ. Fluxen $J(\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$ av et ion gjennom gelen er gitt ved Fick's lov for diffusjon(ligning 1), prinsippet for diffusjon for DGT er lik som diffusjon i voltammetri.

$$J = D \frac{dC}{dx} \quad (2.13)$$

hvor D er diffusjonskoeffisient($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) og dC/dx (mol cm^{-4}) er konsentrasjonsgradienten (Zhang).

Hvis diffusjonskoeffisientene for ionene i diffusjonsgelen er de samme som i vann er fluxen gitt ved ligning 2, hvor C (mol cm^{-3}) er bulkkonsentrasjonen til et ion og C' er konsentrasjonen ved grenseflaten mellom den bindende gelen og diffusjonsgelen(Zhang):

$$J = D(C-C')/(\Delta g + \delta) \quad (2.14)$$

Om de frie metallionene er i rask likevekt med bindingsagenten, med en stor bindings konstant, er C' omtrent null, så fremt bindingsagenten ikke er mettet. I en godt rørt løsning er grenseflatelagets tykkelse, $\delta(\text{cm})$, ubetydelig liten sammenlignet med tykkelsen av diffusjonslaget, $\Delta g(\text{cm})$ av $\sim 0,1$ cm. Ligning 2 forenkles da til ligning 3(Zhang)

$$J = D C / \Delta g \quad (2.15)$$

Det har blitt gjort kvantitativ bestemmelse av total labil uorganiske specier og total labil organiske specier for kobber i ferskvann ved å gjøre parallelle målinger ved bruk av DGT-utstyr med gel med forskjellige porestørrelser. Metoden avhenger av antagelsen at (i) de fleste labile metall-organiske kompleksene i ferskvann er relativt store molekyl og (ii) små, labile metall-organisk kompleks har ubetydelige konsentrasjoner sammenlignet med totalt uorganiske metallspecier(Zhang, 2004).

Det finnes mange bruksområder for DGT; den kan brukes til måling av spormetall, fosfat, sulfid og radionuklider. Man kan også måle gjennomsnittlige konsentrasjoner(timer til uker) i ferskvann og sjøvann. Den kan brukes til å måle både flux og konsentrasjoner i jord og sedimenter, og effektive løsningskonsentrasjoner(biotilgjengelig fraksjon). Samt måling av høy romling oppløsning(mikron til centimeter)(Zhang)

Ulemper med DGT

Chelex-100 gelen binder helst til spor-overgangsmetall, men den kan også binde til kalsiumioner. I hardt vann vil konsentrasjonene av alkali- og jordalkalimetallene overgå konsentrasjonene for spormetall med mange størrelsesordner. Alkali- og jordalkalimetallene vil også oppkonsentreres i i Chelexgelen og dette vil skape problemer når prøven analyseres på ICP-MS. De høye konsentrasjonene kan føre til tilstopping. Chelex resinen endrer seg gjennom eksperimentet fra Na-formen til Ca-formen(Gimpel et al., 2001).

2.8 Metrox

Metroksen er basert på akkumulering av metaller gjennom en redoksreaksjon. Chelex gelen i DGT er byttet ut med en elektrode av edelmetall eller glassert karbon, koblet til en elektrokjemisk celle.

2.8.1 Prinsipp

Metrox er et voltammetrisk strippingsystem, hvor kun deponeringstrinnet utføres.

Det påtrykkes et kontrollert potensial på arbeidselektroden og metallet vil da bli redusert:



Det deponerte metallet vil så oksideres i salpetersyre i en gitt tid:



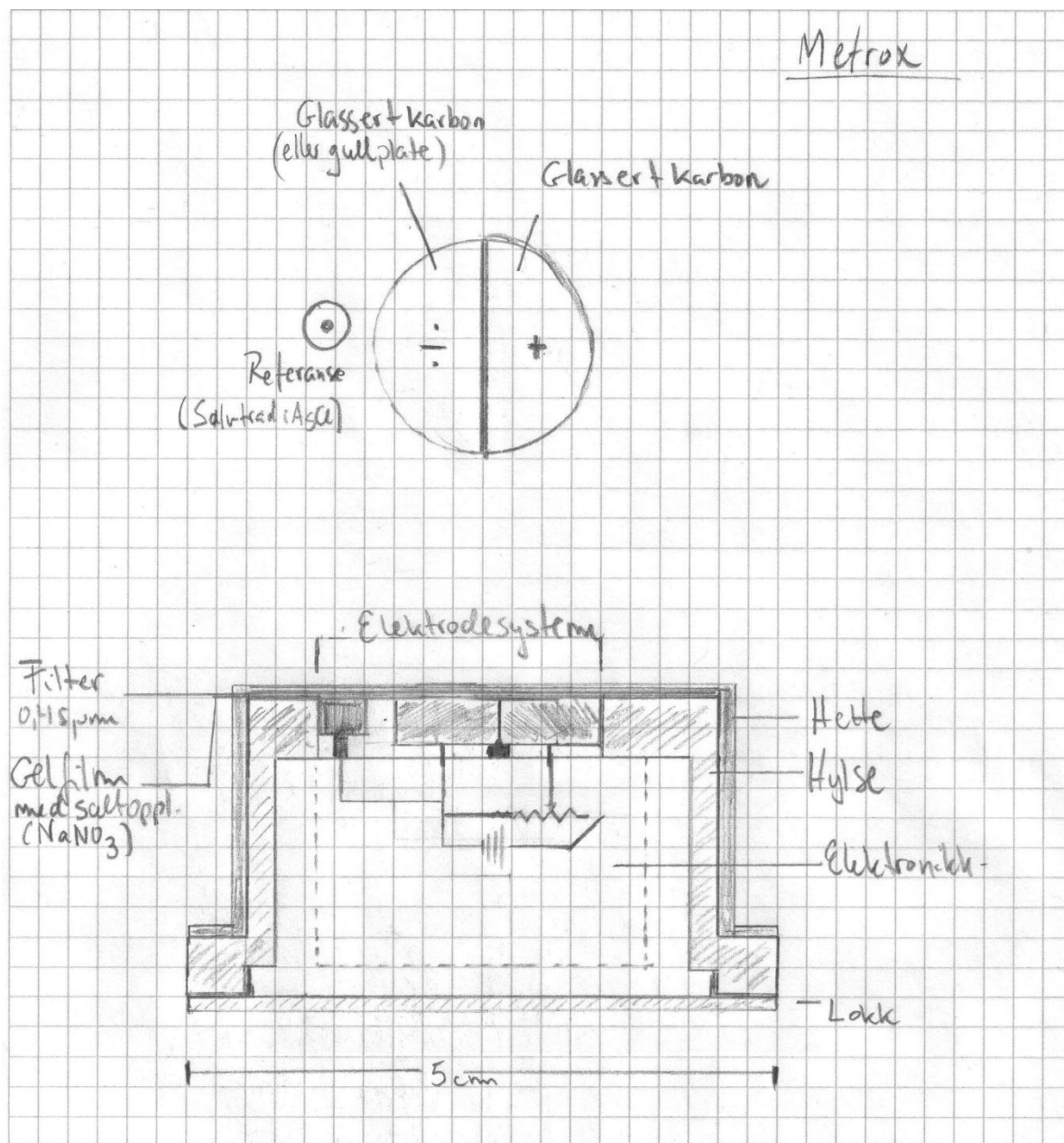
Prøven blir deretter fortynnet til et passende volum og analyseres med f.eks ICP-MS. (Mikkelsen, 2010).

Forholdet mellom mellom deponert metall og opprinnelig konsentrasjon i prøven finnes fra kjent teori i elektrokjemi, og prinsippet vil være enklere enn for DGT(Mikkelsen, 2010).

Som nevnt i avsnitt 2.6.5 vil økt deponeringstid gi økt følsomhet fordi mer materiale vil avsettes(Wang, 2006).

2.8.2 Oppbygning

Metrox enheten består av en hylse med en hette, som vist på figur 2.12.



Figur 2.12. Oppbygning av Metrox(Mikkelsen, 2010).

Inne i hylsen ligger det elektronikk, en vibrasjonsenhet og et batteri. I den øvre delen av Metroxen er elektrodesystemet plassert, den består av en splittet elektrode av ønsket elektrodemateriale, hvor den ene delen fungerer som arbeidselektrode og den andre delen som en motelektrode. Referanseelektroden til Metroxen kan for eksempel være en sølvtråd i sølvklorid (Ag/AgCl) elektrode som nevnt i avsnitt 2.5.5. På overflaten av elektroden, før hetten settes på plass, vil det plasseres en tynn gel som inneholder NaNO_3 samt et $0.45 \mu\text{m}$

celluloseacetat filter. Gelen vil fungere som støttelektrolytt, mens filteret vil hindre partikler og andre større forbindelser fra å komme inn i elektroden(Mikkelsen, 2010).

Elektronikkdelen i hylsen vil påtrykke et passende potensial på arbeidselektroden, typisk -1 til -1.5 V i forhold til referanselektroden. For at potensialet skal holde seg stabilt under elektrolysen, inneholder den en elektrolysekrets og en referanselektrets, dvs et treelektrodesystem som beskrevet nærmere i avsnitt 2.5.4. For å sørge for massetransport av analyttioner under deponering vil hylsen også inneholde en vibrasjonshet(Mikkelsen, 2010).

Det finnes flere fordeler med Metrox i forhold til DGT; Metrox er basert på et enklere prinsipp, diffusjonsforholdene for DGT er uklare. Ionebyttergelen er relativt kostbar, og ved bruk av DGT trengs det en ny gel for hver måling Den splittede elektroden i Metrox derimot kan brukes for tusenvis av målinger. En annen fordel ved at man ikke må benytte ionebyttergel er at man reduserer bruken av giftige kjemikalier som polyakrylamid(Mikkelsen, 2010, NorskIndustri).

Som nevnt i avsnitt 2.6 er en ulempe med DGT at den kan påvirkes av høye konsentrasjoner av alkali- og jordalkalimetaller, de kan gi problemer i det etterfølgende analysetrinnet og kan muligens også påvirke bindingsforholdene i chelex gelen. Ved å bruke Metroxen unngår man høye konsentrasjoner av disse da de ikke vil deponeres(Wang, 2006)

2.9 ICP-MS

ICP-MS er en følsom teknikk med et bredt dynamisk område som brukes til multielements analyse og bestemmelse av isotop-ratio. ICP-MS har deteksjonsgrenser for mange grunnstoff ned i sub-ppt nivå for de mest sensitive instrumentene. Den er derfor godt egnet for bestemmelse av spormetall(Skoog, 2004, Ali and Aboul-Enein, 2006).

I ICP blir en bæregass(argon) varmet opp til høy temperatur(9000-10000K). Det dannes da en plasma hvor eksitering av atomiske elektroner finner sted lett og presist(Ali and Aboul-Enein, 2006). Prøven blir introdusert inn i plasmaet gjennom en nebulizer(Skoog, 2004). Metallionene går inn i plasmaet som en aerosol og dråpene blir tørket og oppløst, matriksen dekomponeres i plasmaet. Under disse høye temperaturene i plasmaet blir atomiske og

ioniske specier dannet. Emissjonslinjene kan brukes for analytiske formål (Ali and Aboul-Enein, 2006).

En RF-coil generer elektrisk og magnetisk felt i enden av fakkelen. Argongassen antennes av en gnist og flyter gjennom plasmaet, elektroner «strippes» av argon, og det dannes positive ioner. Disse ionene fanges i det elektromagnetiske feltet og kolliderer med andre atomer, danner et plasma av positive ioner. De ladde partiklene som blir dannet separeres etter masse/ladning-forhold. Spektrumet man får ut kalles et massepektrum som gir informasjon om forskjellige masser som er blitt produsert og deres relative tallrikhet (Ali and Aboul-Enein, 2006, Mikkelsen, 2012).

Da ICP opererer ved atmosfærisk trykk og massespektrometer opererer ved høyt vakuum ($<10^{-6}$ torr) må man ha et overgangsområde mellom ICP og MS for å sørge for at en betydelig del av ionene produsert i ICP skal bli transportert inn i MS. Denne overgangen består av to metallkoner som kalles sampler og skimmer. Konene har en liten åpning (≈ 1 mm) som lar ionene passere gjennom til elektrostatiske linser, som fører ionene til masseanalysatoren. Strålen som introduseres inn i MS har omtrent samme ionekomposisjon som plasma regionen ionene kommer fra (Skoog, 2004).

Kvadropol er de mest vanlige masseanalyseurene, da de ikke er så dyre. Dobbel-fokus magnetisk/elektrostatisk sektor instrumenter og time-of-flight masseanalyseure brukes også (Ali and Aboul-Enein, 2006, Skoog, 2004, Marcovecchio et al., 2007).

Det er viktig å huske at deteksjonsgrensene er avhengig av prøve og kan bli dårligere om bakgrunnsstøy øker eller at man får isotopinterferenser (Marcovecchio et al., 2007).

2.9.1 Fordeler og ulemper

Det er flere fordeler og ulemper med ICP-MS. ICP har høy stabilitet, lav støy, lavt bakgrunnsnivå, og er fri for mange interferenser. Det er flere fordeler med ICP i forhold til flammer og andre plasma kilder. Atomisering skjer i et kjemisk inert miljø, temperaturen i plasmaet er relativt uniform i et tversnitt, den har en smal optisk banelengde noe som minimerer selv-absorpsjon. Som en konsekvens av dette er kalibreringskurver vanligvis lineær i flere størrelsesordner av konsentrasjoner. På grunn av tiden atomene og ionene er i plasmaet og temperaturen til plasmaet er desolvering og fordampingen så og si fullstendig, og

atomiseringseffektiviteten er høy. Det er derfor mindre kjemiske interferenser i ICP enn for forbrennings flammer.(Skoog, 2004).

En ulempe med ICP er at den ikke er spesielt tolerant for organiske løsningsmidler. Karbon avsetninger har en tendens til å bygge seg opp på kvartsrøret, noe som kan lede til krysskontaminering og tilstopping. Den er også relativt kostbar å kjøpe og å betjene. For å betjene og vedlikeholde instrumentet kreves det mye opplæring. (Skoog, 2004).

Bakgrunnsioner inkluderer As^+ , ArO^+ , ArH^+ , H_2O^+ , O^+ , O_2^+ og Ar_2^+ , samt argon addukt med metaller og noen polyatomiske ioner fra komponenter i prøven. Slike bakgrunnsioner kan interferere med bestemmelsen av analytter(Skoog, 2004).

2.10 Andre målte parametere

En parameter er en egenskap som kan observeres måles eller beregnes. Hver parameter har et sett med grenseverdier eller intervaller som utgjør klasseinndelingen(Andersen, 1997).

2.10.1 Hardhet

Kalsium- og magnesiumsalter, som generelt er til stede i vannet som bikarbonater eller sulfater, fører til hardhet i vann. Hardhet i vann fører til at vaskemidler ikke fungerer slik som de skal, og kalsium og magnesium danner uløselige salter med såpe. Hardhet i vann fører også til dannelse av mineralavsetninger på overflater i system for varmt vann, og tetter rør og reduserer varmeeffektiviteten(Manahan, 2005). Hardhet i vann regnes ikke som uheldig for menneskelig helse og går mer på estetikken til vannet. Det har ikke blitt satt noen maksimums akseptabelt nivå for hardhet i vann i Canada på grunn av allmenn aksept av hardhet kan variere mye etter lokale forhold. Vannforsyninger med hardhet høyere enn 200 mg/L blir sett på som dårlig men har blitt tolerert av brukere, vannforsyninger med over 500 mg/L er uakseptable for det meste av husholdningsbruk. Inndeling av hardhet er gitt i tabell 2.3(HealthCanada, 1976).

Tabell 2.3. Hardhet i vann(HealthCanada, 1976)

CaCO ₃ (mg/L)	Hardhet
<60	Soft
60-120	Medium hard
120-180	Hard
>180	Very hard

Det finnes forskjellige skalaer for klassifisering av hardhet, blant annet den tyske og den franske. De forskjellige skalaene har forskjellige måter å beregne på. For den tyske brukes ligning (2.18).

$$\text{Hardhet} = \frac{[Mg]}{4330} + \frac{[Ca]}{7130} + \frac{[Sr]}{15600} + \frac{[Ba]}{24450} \quad (2.18)$$

For den franske måten deles ledningsevnen, CE, oppgitt i XXXX på 20, som vist i ligningen under.

$$\text{Hardhet} = \frac{CE}{20} \quad (2.19)$$

2.10.2 pH

pH brukes til å måle aciditeten og alkaliteten i akvatiske løsninger (Skoog, 2004). pH ble først definert av Sørensen 1909 (Stumm and Morgan, 1996):

$$\text{pH} = -\log [H^+] \quad (2.20)$$

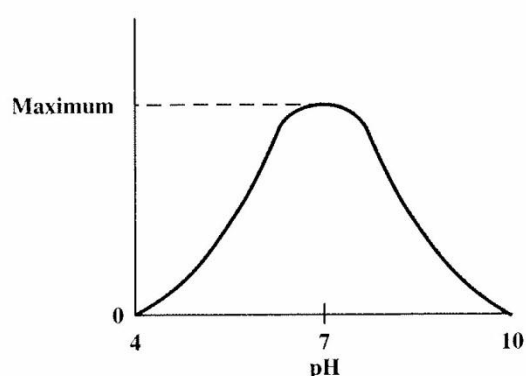
Ved å bruke uendelig fortynnings konseptet kan pH defineres ved hydrogenion aktivitet (Stumm and Morgan, 1996):

$$p^a H = -\log \{H^+\} = -\log [H^+] - \log f_{H^+} \quad (2.21)$$

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) godkjente en operasjonell definisjon basert på arbeidet til Bates. I den operasjonelle definisjonen bestemmes pH i forhold til pH i en standard buffer fra målinger på celler med saltbro. (Stumm and Morgan, 1996, Skoog, 2004).

pH er en mastervariabel og kontrollvariabel i alle syre-base likevekter, det vil si at hvilken specie som dominere er avhengig av pH (Stumm and Morgan, 1996).

Svoveloksid- og nitrogenoksidforurensninger i atmosfæren fører til sur nedbør, dette og avrenning av surt vann fra gruver og gruveavfall er viktige årsaker til forsurening av elver og innsjøer. Spesielt i områder hvor det ikke er basiske mineral i berggrunnen, som kalkstein, kan pH verdiene bli så lave at de truer akvatisk liv. Dette er for eksempel tilfellet i noen Canadiske innsjøer. Forsuring av vann påvirker vannlevende organismer i stor grad, men kan også påvirke skog og avling. Vannlevende organismer er sensitive for store endringer i pH, akkurat som for essensielle metaller er det et område hvor organismene fungerer optimalt, se figur 2.13.



Figur 2.13. Et generalisert plott av veksten av en akvatisk organisme som funksjon av pH.

Løseligheten til metaller er sterkt avhengig av pH og om pH synker kan dette øke mobiliteten til metaller i jord (Walker et al., 2006). pH påvirker også overflateladningen på oksider, karbonater og silikater i vann, sediment og jord, som vil ha noe å si for hvor godt de binder metaller (Manahan, 2005). Sur nedbør fører til utvasking av næringkation og tungmetaller fra jord, stein og sediment i innsjø og elver. Dette kan føre til at metallforurensninger kommer i overflatevann og grunnvann. pH har derfor også en indirekte effekt på vannlevende organismer ved å påvirke konsentrasjonen og specieringen til metaller (Manahan, 2005).

2.10.3 Oppløst organisk karbon (DOC)

Naturlig DOC kan grovt klassifiseres fra allochthonous til autochthonous. Autochthonous DOC produseres i elver og innsjøer av alger eller mikrobiologisk og/eller fotonedbryting av allochthonous. Denne typen DOC er som oftest optisk lettere og består av små molekyler med et lavere innhold av aromatiske ringstrukturer (Wood et al., 2011).

Allochtonous DOC kommer som oftest fra landkilder og dannes vanligvis fra nedbryting av cellulose. Disse er generelt optisk mørkere og består av større molekyler med flere aromatiske ringer(Wood et al., 2011).

Organisk materiale i akvatiske system kontrollerer ofte geokjemiske prosesser ved å opptre som en proton donor eller akseptor, og som en pH buffer. Dette gjør den ved å påvirke transporten og nedbrytningen av forurensninger, og ved å delta i oppløsning og utfellings reaksjoner for mineral(Weishaar et al., 2003)

Det er velkjent at noen tungmetaller danner kompleks med oppløst organisk materiale som resulterer i økt mobilitet for disse forbindelsene. (Kalbitz and Wennrich, 1998)

Oppløst organisk karbon har en stor rolle når det gjelder å bedre metalltoksisitet. DOC binder seg til metaller og danner kompleks, og reduserer slik biotilgjengeligheten(Wood et al., 2011). Det finnes også studier som viser at ikke all DOC oppfører seg likt, men at forskjellige typer vil danne kompleks i større eller mindre grad(Wood et al., 2011, Trenfield et al., 2012). Graden av kompleksering ser ut til å korrelere med de optiske egenskapene, mørke forbindelser med høyt innhold av aromatiske forbindelser, med større andel humussyre binder mer effektivt, særlig for Cu, Ag og Pb(Wood et al., 2011, Trenfield et al., 2012). Ut fra artikkelen til Wood et.al. ser det ut som optisk mørkere DOC av allochtonous opprinnelse er mer beskyttende mot metalltoksisitet, for Cu, Ag og Pb(Wood et al., 2011)

Det er vist at Cd binder seg mye svakere til DOC enn for eksempel Cu og Pb(Wood et al., 2011), dette gjelder også for Ni og Zn(Christensen et al., 1999).

I følge Christensen m.fl. har Cu og Pb stor affinitet for DOC, men Cu viser en litt høyere grad av kompleksering enn Pb (Christensen et al., 1999)

Studier på musling har vist at den akutte toksisiteten av Cu på muslingene var sterkt påvirket av DOC(Wang et al., 2011).

Studier har vist at biotilgjengeligheten, og da toksisiteten, reduseres sterkt når Al i løsning danner kompleks med organisk materiale(Trenfield et al., 2012).

Det er også vist at DOC kan redusere toksisitet ved å påvirke de fysiologiske prosessene til organismen(Wood et al., 2011, Trenfield et al., 2012).

2.10.4 Spesifikk ultrafiolett absorbanse(SUVA)

SUVA er definert som UV-absorbansen ved en gitt bølgelengde delt på innholdet av organisk karbon i løsningen som vist i ligning 2.22 for $SUVA_{254}$.

$$SUVA_{254} = \frac{UV_{254}}{DOC} \quad (2.22)$$

Hvor UV_{254} er UV-absorbansen ved 254 nm oppgitt i m^{-1} , og DOC er oppløst organisk karbon oppgitt i $mg L^{-1}$.

Den vanligste bølgelengden er 254 nm som gir $SUVA_{254}$. Denne gir spesifikk innsikt i naturen til naturlig organiske materiale (NOM). Som en generell regel har naturlig vann med høye $SUVA_{254}$ verdier ($\geq 4 Lmg^{-1}m^{-1}$) et relativt høyt innhold av komplekse heterogene makromolekylære organiske forbindelser, rike på aromater. Vann med $SUVA_{254} \leq 3 Lmg^{-1}m^{-1}$ inneholder for det meste homogene lav-molekylvekt materiale, med lavt innhold av aromater. Det vil si at en spesifikk $SUVA_{254}$ verdi gir et generelt kvantitativt estimat av det aromatiske innholdet per enhet konsentrasjon av karbon (Peuravuori and Pihlaja, 2007).

Et studie har vist at $SUVA_{254}$ er sterkt korrelert med aromatisk innhold bestemt med ^{13}NMR , men $SUVA_{254}$ er en billigere og enklere metode (Weishaar et al., 2003).

2.11 Kvalitetssikring

Kvalitet av analytiske målinger har to essensielle kriterier; nytte: at analytisk resultat må tillate pålitelig beslutningstaking. Og pålitelighet; en viktig del av pålitelighet er at resultatene er sammenlignbare uansett opprinnelse. Sammenlignbarhet kan oppnås gjennom sporbarhet mot egnede standarder. Sporbarhet mot felles referansestandarder gir muligheten til å sammenligne resultater (Taverniers et al., 2004).

Usikkerhet i resultater kommer fra en kombinasjon av alle usikkerhetene til referanseverdier og alle usikkerheter i tilknytning til bestemmelsesprosedyren (Taverniers et al., 2004).

Kvaliteten i resultatene reflekterer tilstrekkeligheten (eller utilstrekkeligheten) til en metode i form av om den oppfyller kriteriene eller passer til den bestemte analytiske hensikten (Taverniers et al., 2004).

Det er viktig å ha pålitelige analytiske data da resultatene vil bli brukt videre, og kan danne grunnlaget for beslutningstaking. Usikre resultater gir høy risiko for ukorrekte beslutninger og kan føre til høyere kostnader, helserisiko og ulovelig praksis (Taverniers et al., 2004).

Teori

Uten en redegjørelse for usikkerheten i analysen, kan ikke et resultat tolkes og har derfor ingen verdi. Et resultat må uttrykkes med dets utvidete usikkerhet, som generelt sett, representerer 95 % konfidensintervall rundt resultatet(Taverniers et al., 2004).

ISO-definisjonen på validering er: *bekreftelse gjennom undersøkelse og annskaffelse av objektive bevis for at de bestemte kravene til en spesifisert tiltenkt bruk er oppfylt*(Taverniers et al., 2004).

Kvalitetssikring er en viktig del av et laboratories arbeid. En kvalitetsforsikring(quality assurance-QA) gir et laboratorie muligheten til å vise at de har fasilitetene, utstyret og personalet til å utføre kjemiske analyser på en god måte(CITAC/EURACHEM, 2002).

Kostnaden ved utførelsen av QA må veies opp mot gevinsten av å redusere kvalitetsmangel til et akseptabelt nivå(CITAC/EURACHEM, 2002).

Prinsippene for QA har blitt formalisert gjennom en rekke protokoller eller standarder, disse er delt inn i tre grupper(CITAC/EURACHEM, 2002):

- 1.) ISO/IEC 17025:1999: denne standarden går på den tekniske kompetanse ved laboratorier til å utføre spesifikke tester og kalibreringer. Brukes av laboratorieakkrediterings organ over hele verden.
- 2.) ISO 9001:2000: samt dens nasjonale og internasjonale ekvivalenter. Denne går primert på kvalitetsstyring for fasiliteter som har produksjon eller tjenester, inkludert kjemisk analyse.
- 3.) OECD Principles of Good Laboratory Practice (GLP):1998 og dens nasjonale og sektorale ekvivalenter. Disse har med organisatoriske prosesser og forhold, der laboratorie studier relatert til visse reguleringsarbeid utføres.

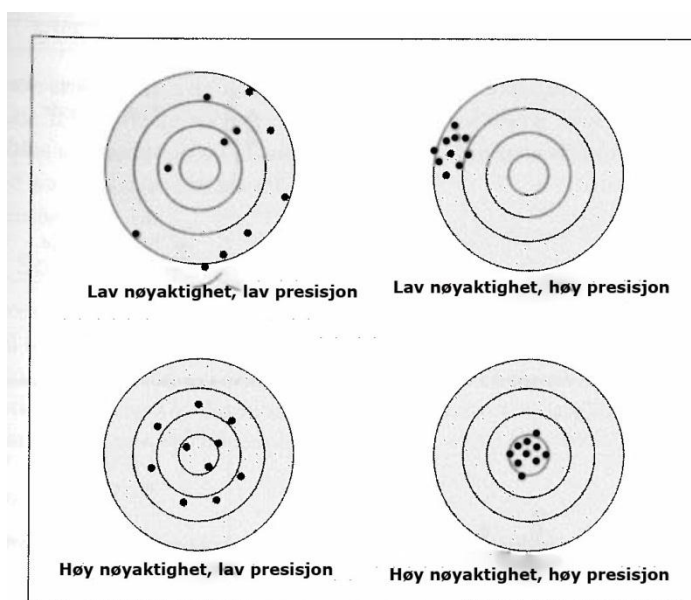
Akkreditering er en formell anerkjennelse av at et laboratorie er kompetent til å utføre spesifikke kalibreringer eller tester, eller spesifikke typer kalibreringer eller tester. Fordelen med akkreditering er at det gir potensielle kunder hos laboratoriet bedre tillit til kvaliteten av arbeidet laboratoriet utfører(CITAC/EURACHEM, 2002).

Periodisk kalibrering av utstyr er alltid ønskelig da responsen til de fleste instrument forandrer seg over tid som et resultat av slitasje, korrosjon eller dårlig behandling (Skoog, 2004).

2.11.1 Feil i kjemiske analyser

Presisjon angir reproduserbarheten til målingene, det vil si hvor like målinger gjort på eksakt samme måte blir. Dette kan man gjøre ved å bruke parallelle prøver (Skoog, 2004).

Nøyaktighet indikerer hvor nært en måling ligger den sanne eller aksepterte verdien, dette uttrykkes ved *feilen* i målingen. Nøyaktigheten er ofte vanskeligere å bestemme enn presisjonen da den sanne verdien vanligvis er ukjent. Nøyaktighet og presisjon er vist i figur 2.14.



Figur 2.14 nøyaktighet og presisjon (Skoog, 2004)

Det finnes flere forskjellige typer feil i en kjemisk analyse. En type er tilfeldige feil, disse fører til at data er spredt ganske symmetrisk rundt gjennomsnittsverdien. Det er umulig å bli helt kvitt tilfeldige feil og de er ofte en kilde til usikkerhet i en måling. Tilfeldige feil er forårsaket av alle de ukontrollerbare variablene som er en uungåelig del av alle analyser. Da de tilfeldige feilene ofte er så små at det er vanskelig å oppdage dem, er det ofte den samlede effekten av de individuelle usikkerhetene som fører til at parallelle målinger varierer tilfeldig rundt gjennomsnittet av et datasett (Skoog, 2004).

Teori

En annen type feil er systematiske feil som fører til at gjennomsnittet til et datasett er forskjellig fra den aksepterte verdien. En systematisk feil i en serie av parallelle målinger vil føre til at alle resultatene enten er for høye eller for lave. Systematiske feil kan deles inn i i) instrumentelle feil, ii) metodefeil, og iii) personlige feil. Instrumentelle feil er forårsaket av ikke ideell instrumentoppførsel, mangelfull kalibrering eller ved bruk av upassende forhold. Metodefeil kommer fra uideell kjemisk eller fysisk oppførsel av analytiske system. Personlige feil kommer av uforsiktighet, uoppmerksomhet og personlige begrensninger til personen som utfører eksperimentet. Systematiske feil kan være enten konstante eller proporsjonale. Størrelsen på en konstant feil vil være omtrent den samme når størrelsen på mengden som måles varierer. Ved konstante feil vil den absolutte feilen være konstant med prøvestørrelsen mens den relative feilen varierer når prøvemengden varierer. Proporsjonale feil øker eller minker etter størrelsen på prøven. Ved proporsjonale feil vil den absolutte feilen variere med prøvestørrelsen mens den relative feilen holder seg konstant. Noen systematiske instrumentelle feil kan oppdages og korrigeres ved kalibrering. De fleste personlige feil kan minimeres ved å være forsiktig og selvdisiplinert. Metodefeil er vanskeligere å finne enn de andre typene, men noen ting man kan gjøre er å bruke standard referansematerialer, bruke en uavhengig metode som er forskjellig fra den metoden man bruker, analysere blankprøver for å påvise kontaminering, og å variere størrelsen på prøvene (Skoog, 2004).

En tredje type feil er grove feil som bare inntreffer av og til, de er ofte store og kan føre til at et resultat er for lavt eller for høyt. De er ofte et resultat av menneskelige feil. Denne typen feil fører til utliggere, resultat som er vidt forskjellig fra de andre (Skoog, 2004). Slike feil kan for eksempel være at man har fortynnet en prøve mer enn man skulle, eller gjort en kommafeil. Man kan bruke en statistisk test kalt Q-test for å bedømme om en verdi er en utligger og skal utelates fra resultatene (Miller and Miller, 1988).

3 Ekspérimentelt

3.1 Introduksjon

Det ble tatt vannprøver som ble analysert på ICP-MS, det ble også analysert for oppløst organisk karbon og absorban.

På lab ble det gjort tester på en ny elektrokjemisk DGT-metode, kalt Metrox. Kobber og bly ble brukt som testmetaller i løsning, med varierende konsentrasjoner. Det ble sett på om standardkurvene ble lineære.

Alle statistiske beregninger og grafer har blitt utført i Microsoft Excel 2010. Bilderedigering har blitt utført i Adobe Photoshop CS6(64 bit). Kart har blitt utført i ArcMap 10. For å sammenligne data fra 2010 og 2011 har det blitt gjort en tosidig uparet t-test.

3.2 Kjemikalier

Vannet som ble benyttet på lab ved NTNU var ultrarent, det ble brukt to ulike vannrensesystem; 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 Syverin Lierhagen 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. Standardløsning for kobber og bly var fortyninger av standardløsninger for atomspektrometri (1000 ppm) fra VWR.

3.3 Utstyr

For å minimere kontaminering av prøver ble alle analyser og prøvetaking utført med hansker, enten "Vinyl powder free examination gloves" eller "Nitrile powder free disposable gloves", begge fra VWR, ble benyttet.

Eksperimentelt

Glassutstyr som ble benyttet på lab ble skylt godt med ultrarent vann før bruk.

For prøver til analyse av metaller med ICP-MS ble det benyttet polypropylenrør (14 mL) fra Sarstedt. Prøver for analyse av DOC ble tatt på beholdere av borsilikatglass (40 mL) med åpen kork med teflonmembran fra QEC.

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

Filtrering ble 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

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.

For analyse av metaller og andre grunnstoffer ble en høyoppløselig ICP-MS, 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.

For måling av UV-absorbans ved 254 nm ble et spektrofotometer av typen UV-mini 1240 fra Shimadzu benyttet med quartzkyvetter fra Chiron.

For analyse av DOC 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.

For Metrox ble det benyttet bismut-gull elektrode laget ved NTNU med gull fra K. Rasmussen, Hamar. Elektroden hadde et bismutinnhold på 5 %. Elektrodene ble pusset med pussepapir av typen Silicon Carbide 4000 fra Struers.

3.4 Utførelse

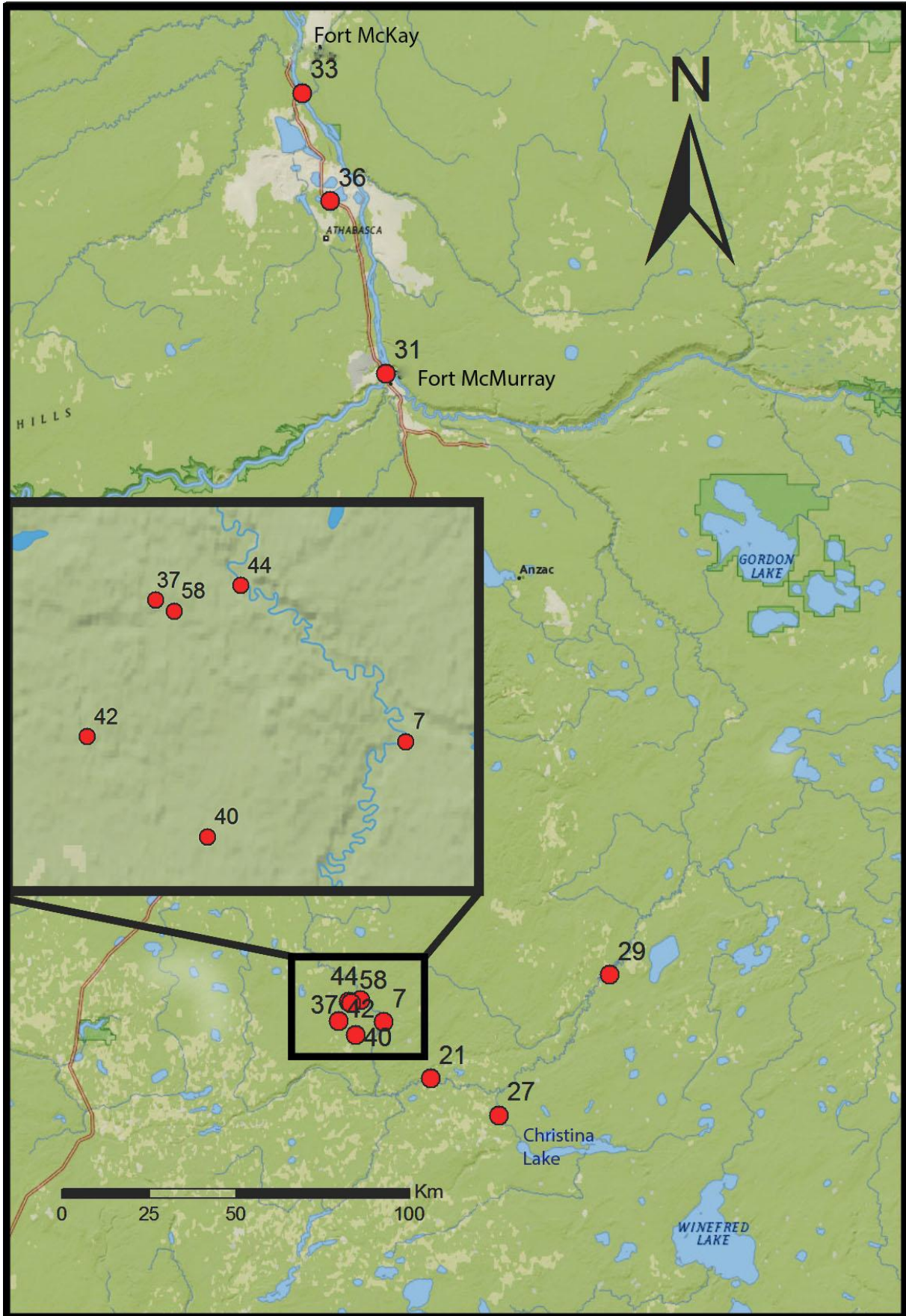
3.4.1 Vannprøver

Prøvepunktene ble valgt ut fra oppgaven i 2010 da resultatene fra disse skulle sammenlignes, det ble også gjort en heldags prøvetaking i Christina River. Det ble i tillegg valgt et prøvepunkt i Atabasca River, i McDonald Park som ligger i Fort McMurray for å se på hvordan bebyggelsen påvirker vannkvaliteten. Det ble også valgt et prøvepunkt oppstrøms for CPF for å se hvordan CPF påvirker vannkvaliteten.

Eksperimentelt

Et prøvepunkt, 10, fra 2010 ble ikke tatt på grunn av bjørnefare. Prøvene var fordelt på store og små elver, bekker, og mindre vannforkomster, samt to grunnvannsprøver fra en akvifer fra anlegget, og fra Leismer Lodge, og to prøver fra prosessanlegget på CPF.

De store elvene er Atabasca River, Christina River og Jackfish River. «Rømmegrøt river» er en litt mindre elv som ble døpt av masterstudenten i 2010. Resten av prøvene er tatt fra mindre innsjøer, små bekker og myrområder/små dammer. Prøvepunktene er vist på figur 3.1. Og en oversikt er gitt i tabell 3.1. Kart over Alberta er gitt i avsnitt 2.2, Figur 2.1.



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

Tabell 3.1. Oversikt prøvepunkt.

Prøvenummer	Prøvepunkt	Nord	Vest
7	Christina river under vei til CPF	55,80819	111,39670
20	Grunnvann Leismer Lodge	55,79733	111,36008
21	Christina river ved Waddle road	55,72592	111,27554
23	Brønn 1	55,83137	111,47613
24	Brønn 2	55,83735	111,49479
25	Prosessvann(Boiler Feed water)	55,81638	111,44900
26	Prosessvann(Disposal water)	55,81638	111,44900
27	Jackfish river ved 881	55,67178	111,09897
29	Christina river ved 881	55,87642	110,81188
31	Atabasca river, McDonald Park	56,73952	111,39107
33	Atabasca river, McKay	57,13539	111,60711
36	Myr ved Ruth Lake	56,98312	111,53482
37	Bekk ved 16-09	55,83713	111,48792
40	Rømmegrøt 1	55,78865	111,46902
42	Rømmegrøt 2	55,80922	111,51288
44	Christina river, oppstrøms	55,84011	111,45687
57	Myr ved inngang til CPF	55,81211	111,44073
58	Tjern forbi CPF	55,83487	111,48116

3.4.1.1 Prøvetaking

For metallanalyser ble det tatt filtrerte og ufiltrerte vannprøver, som ble overført til ICP-MS rør, som var skylt med henholdsvis filtrert og ufiltrert prøve. For noen prøver ble det tatt paralleller. Prøvene ble tatt i en plastkanne først som ble grundig skylt for å sikre at prøvene var representative og ikke ble kontaminert av oppvirvlet sediment. Dette ble gjort for prøvene fra Rømmegrøt River, Christina River oppstrøms, og Christina River dag 2.

Prøvene ble surgjort på lab med HNO₃ (3 dråper i 10 ml til pH 2). Analyser på ICP-MS ble utført av Syverin Lierhagen ved Institutt for kjemi, NTNU.

Vannprøver for DOC ble filtrert og overført til glassrør som var skylt med filtrert prøve, også for DOC ble det tatt noen parallelle prøver. Prøvene ble tatt oppstrøms for broene for å minimere effekter av trafikk.

3.4.1.2 Etterarbeid

Prøvene ble surgjort med HNO₃ på lab og analysert på ICP-MS av Syverin Lierhagen ved institutt for kjemi, NTNU.

Ved analyse av UV-absorbans ble det brukt ultrarent vann som blankprøve. Prøvecellen ble skylt med prøve før analyse. Absorbansen ble sjekket med blankprøve mellom hver analyse

Eksperimentelt

for å sørge for at det ikke var svingninger i instrumentet. Noen prøver måtte fortynnes med ultrarent vann på grunn av for høy absorbanse.

DOC prøvene 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.

Databehandling

På grunn av at det var kun en blankprøve ble det ikke beregnet deteksjonsgrense ut fra 3 x standardavviket. Dette er noe som burde vært gjort. Resultater for selen og kadmium er i hovedsak gitt for henholdsvis Se – 78 og Cd – 114 med mindre noe annet er sagt. Dette er fordi det var disse som ble benyttet i 2010 og fordi Br 81 sammen med H 1 interferer med deteksjon av Se 82 og fører til for høye konsentrasjoner.

Det er beregnet % - forskjell mellom prøver i 2010 og 2011, samt % - forskjell mellom prøver oppstrøms og nedstrøms i Christina River.

Hardhet er beregnet fra konsentrasjonen av Ca, Mg, Sr og Ba i prøvene og regnet om til tilsvarende mengde CaCO₃.

Beregnet dekomponert prøver er regnet ut fra forholdet mellom ufiltret og dekomponert prøve i 2010, og ufiltret prøve i 2011.

3.4.2 Metrox

For metalldeponering på Metrox ble det brukt ultrarent vann og støtteelektrolytt (NaNO₃). Konveksjon ble utført ved hjelp av magnetrøring og det ble benyttet samme hastighet for alle prøvene.

Det ble laget tre standardløsninger; en på 125 ppb, en på 250 ppb og en på 500 ppb. De ble laget ved å ha en kobberløsning i en løsning av NaNO₃.

NaNO₃-løsning: Det ble laget 1 L 0.1M NaNO₃-løsning. 8,4 gram NaNO₃ ble veid ut og satt i et kolbeglass, det ble tilsatt MilliQ vann til 1 L merket.

Cu-løsning: 1 ml 1000 ppm Cu-løsning ble målt ut med en pipette og tilsatt i et 100 ml kolbeglass. Det ble fylt opp med MilliQ vann til 100 mL merket.

Ekspérimentelt

125ppb Cu-løsning: i et 300 mL begerglass ble det tilsatt ca 3,75 mL Cu-løsning(10ppm), og tilsatt NaNO₃-løsning opp til 300 mL merket.

250 ppb Cu-løsning: i et 300 mL begerglass ble det tilsatt ca 7,5 mL Cu-løsning(10ppm), og tilsatt NaNO₃-løsning opp til 300 mL merket.

500 ppb Cu-løsning: i et 300 mL begerglass ble det tilsatt ca 15 mL Cu-løsning(10ppm), og tilsatt NaNO₃-løsning opp til 300 mL merket.

Det ble først kjørt en test av Metrox for Cu. Deretter ble det gjort en ny kjøring for Cu i tillegg til en for Pb. Prøver for bly ble laget på samme måte som kobber prøvene.

Elektroden ble satt i et begerglass med salpetersyre(HNO₃ 1M, 5 mL) i en time for oksidering av det deponerte metallet. Elektroden ble skylt med vann, og vannet og syren ble overført til et ICP-MS rør i plast og fortynnet ytterligere med vann. Det ble så sendt til analyse på HR-ICP-MS.

Elektroden ble pusset med pussepapir før hver metalldeponering. Blankprøvene ble laget av ultrarent vann og HNO₃. Det burde vært tilsatt støtteelektrolytt i blankprøvene også for å se eventuelle forurensninger fra denne.

Ekspérimentet ble kjørt med programvaren DR-Studio, det ble benyttet et potensial på 1000 mV for alle kjøringene. Deponeringstid var 30 minutter og røring i prøvene ble satt til 200 rpm.

4 Resultater og diskusjon

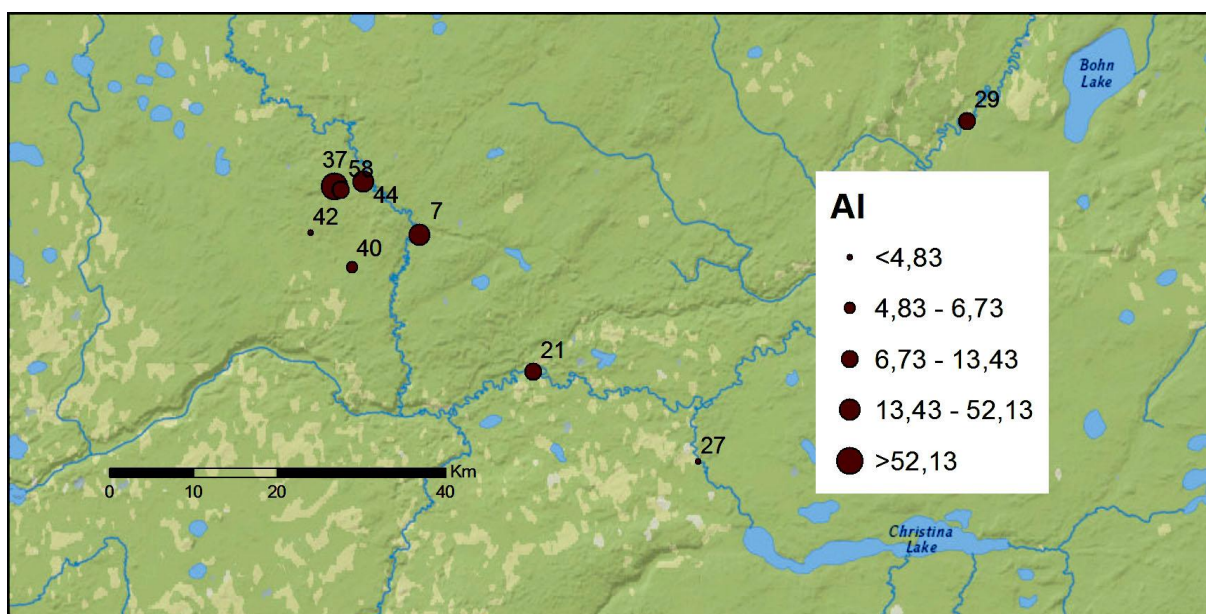
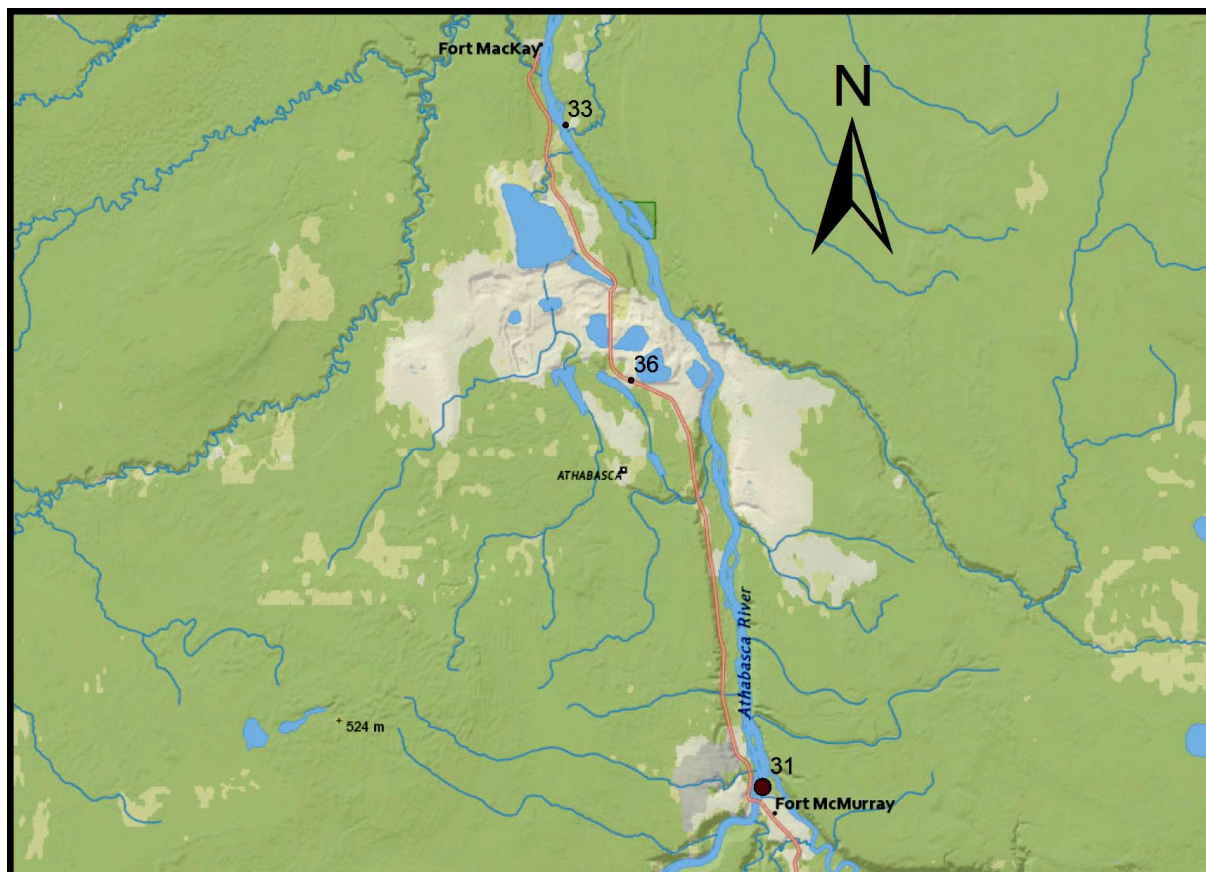
Det ble regnet om for en blank i prøvesettet, det var ingen blank for filter men disse er ingen stor kilder for kontaminering(Lierhagen, 2012).

Det ble en feil med multimeteret midt på dag 1 i Christina River hovedprøvepunkt, det viste feil for pH og oksygen, og de siste prøvene den dagen har feil verdier for disse paramterene. Multimeteret ble recalibrert for pH og brukt sammen med et som ble lånt etter det. Fra det lånte multimeteret ble det også målt turbiditet.

4.1 Kartfremstilling

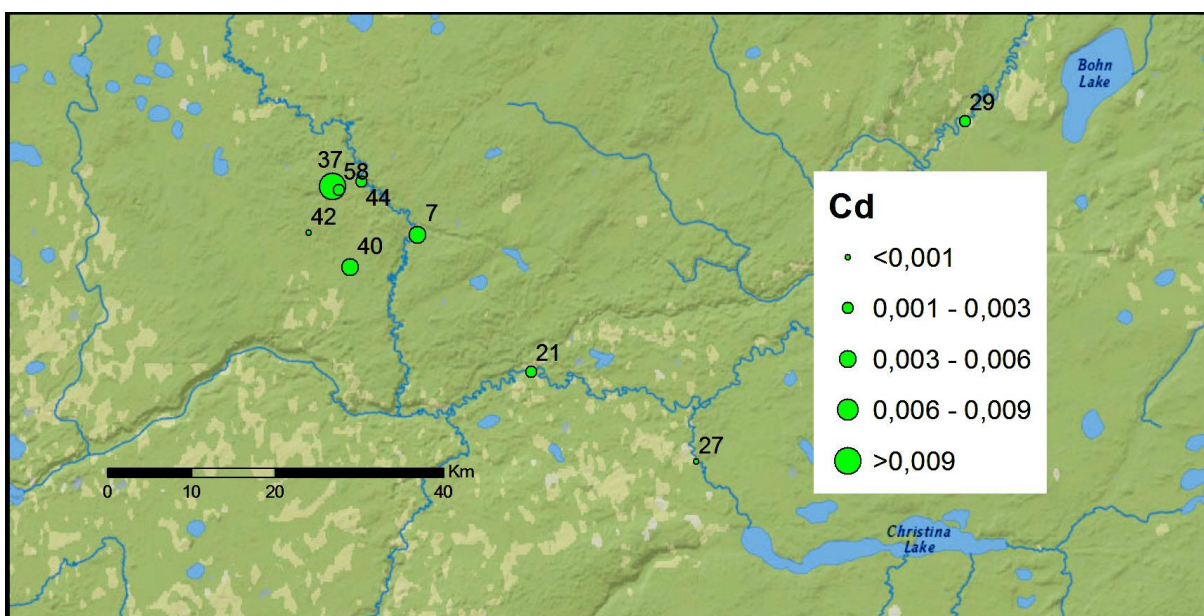
Konsentrasjon utvalgte metaller er vist i figur 4.1 til figur 4.5. Prøvepunktet for Christina river ved CPF(punkt 7) er et gjennomsnitt av prøvene fra prøvetakingsdag 1, som var innenfor tidsrommet 10:00-17:00, da de fleste andre prøvene for de andre stedene ble tatt i dette tidsrommet. Kartene for metallene er laget for filtrerte prøver. Prøvene fra grunnvann og prosessvann ble ikke tatt med på kartene.

Resultater og diskusjon



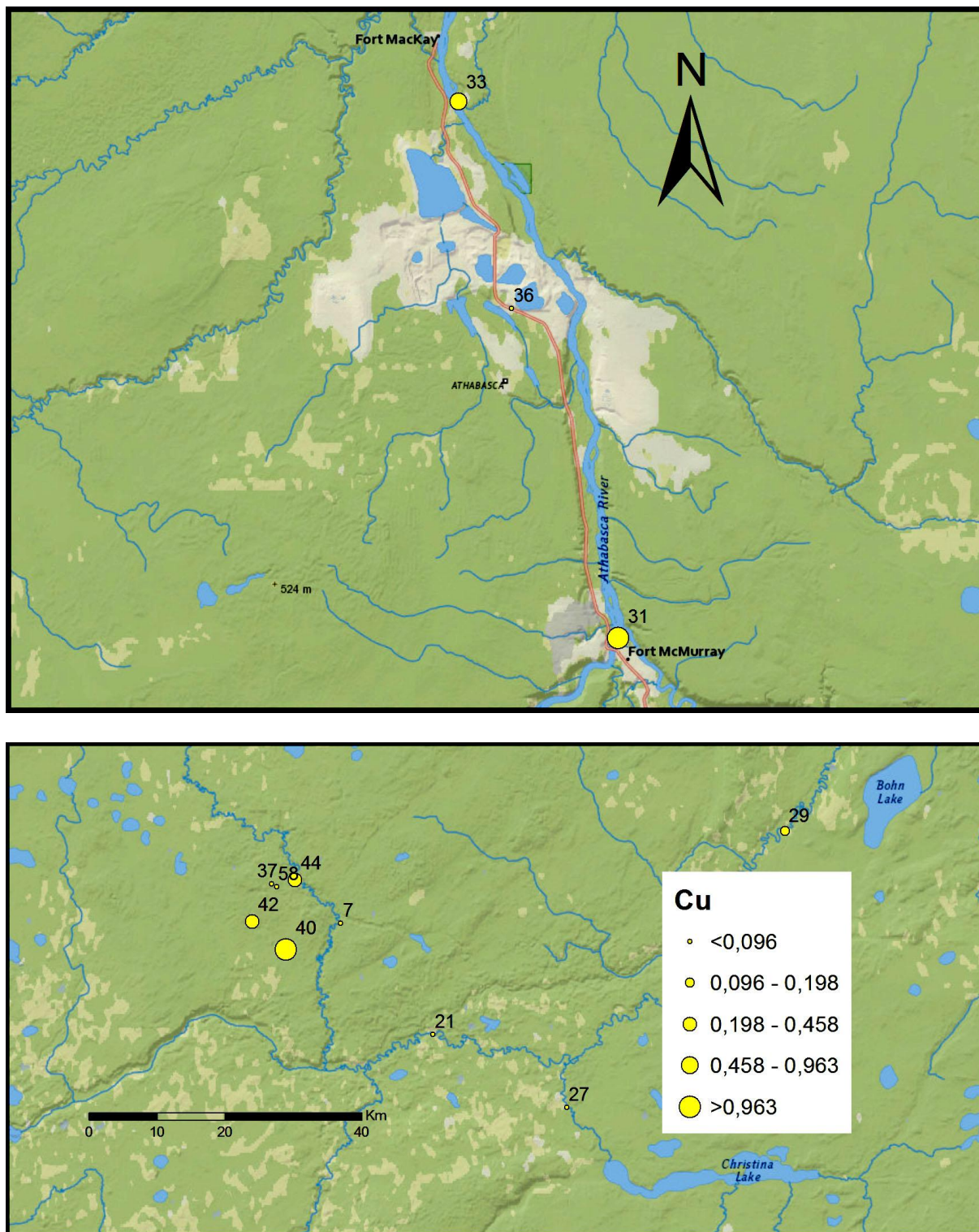
Figur 4.1. AI

Resultater og diskusjon



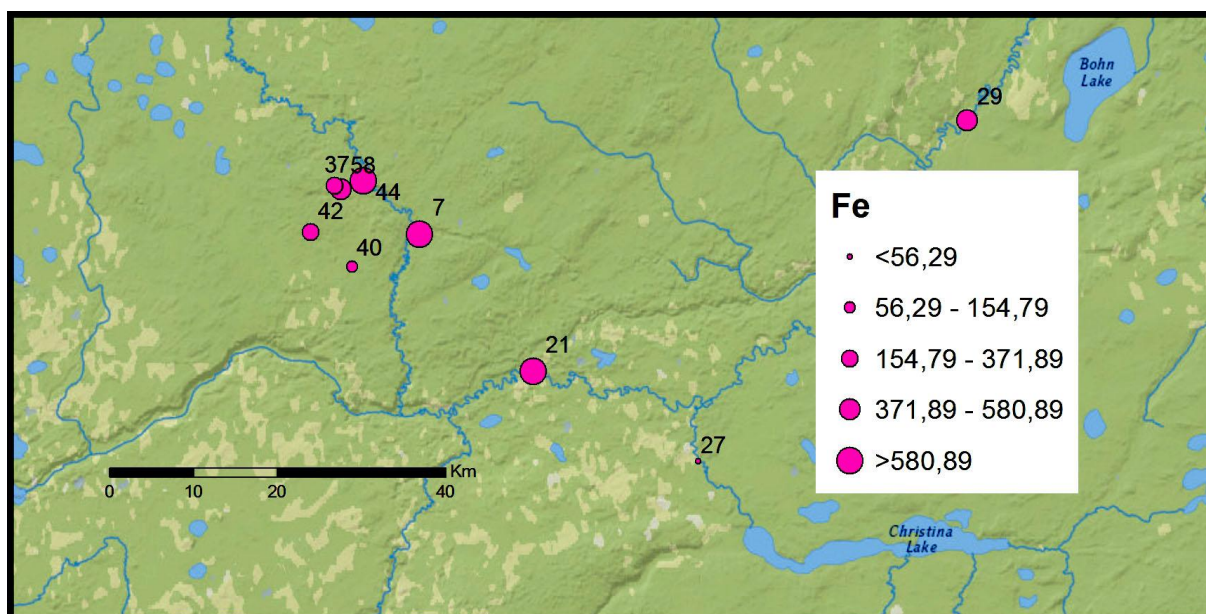
Figur 4.2. Cd

Resultater og diskusjon



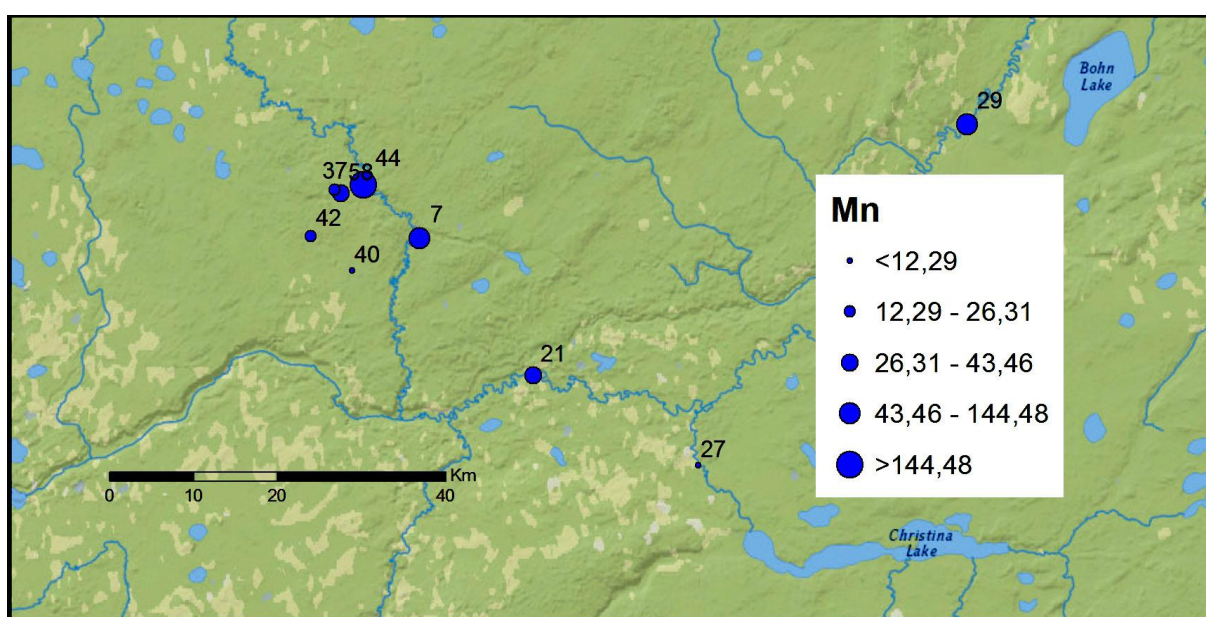
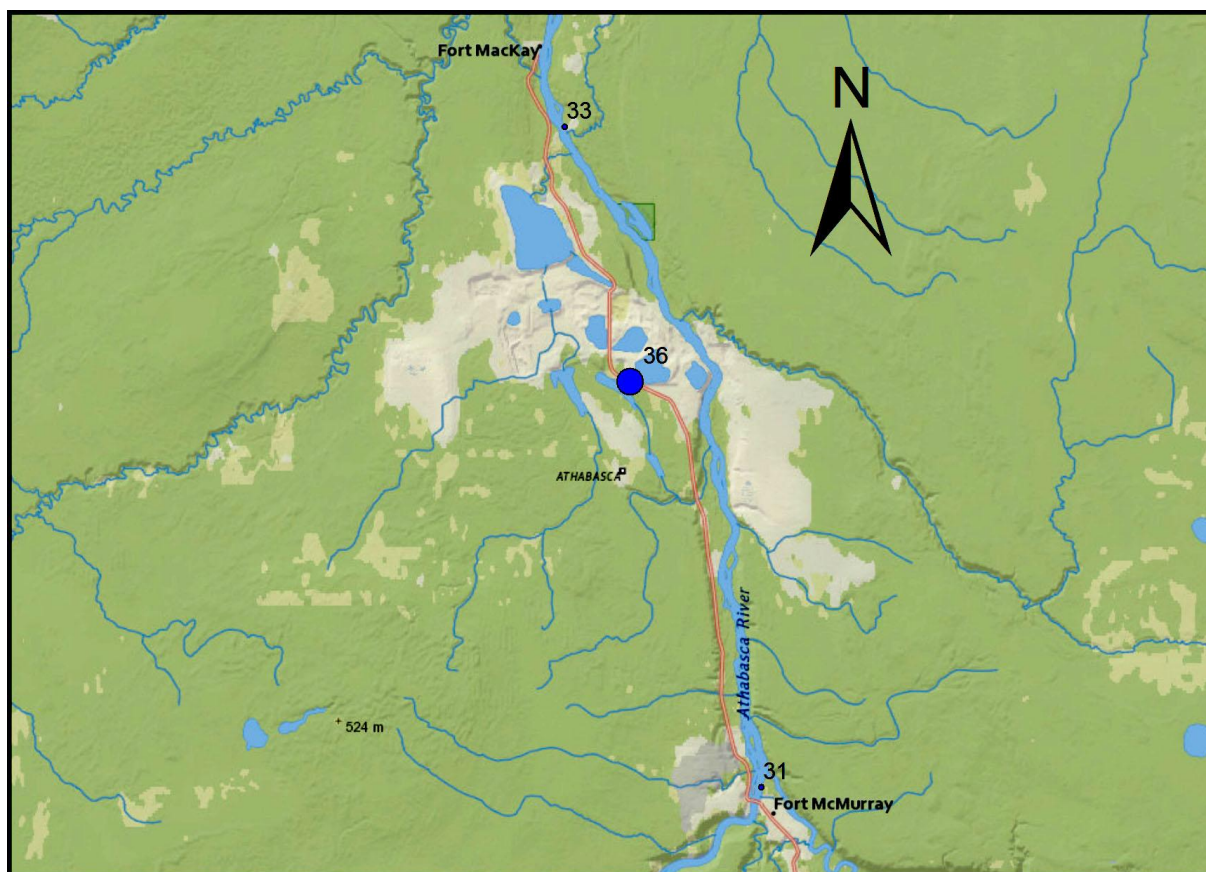
Figur 4.3. Cu

Resultater og diskusjon



Figur 4.4. Fe

Resultater og diskusjon



Figur 4.5. Mn

4.2 Karakterisering

Aluminium og jern var over grenseverdi for beskyttelse av akvatisk liv (se tabell 4.1) i 2011, i likhet med i oppgaven i 2010, og miljøundersøkelser i området i 2002-2006 (Bechmann, 2011, CenovusFCCLtd., 2010). Det er derfor grunn til å tro at dette kommer av naturlige årsaker, som naturlig høye konsentrasjoner av disse i berggrunnen. En oppgave i 2010 viste for eksempel at det var høye konsentrasjoner av blant annet aluminium og jern i akvifersediment i Leismer, se avsnitt 2.1.1. Det kan også komme av forurensning, da det har vært utvinning av bitumen i området i tiår (OilSandsDiscoveryCenter). Det er spesielt kadmium, nikkel og vanadium som er metallforurensninger knyttet til oljeindustri, men også arsen, krom, og andre. Dette varierer etter kilden til oljen (NIVA, 2000, Mikkelsen, 2012, Gosselin et al., 2010).

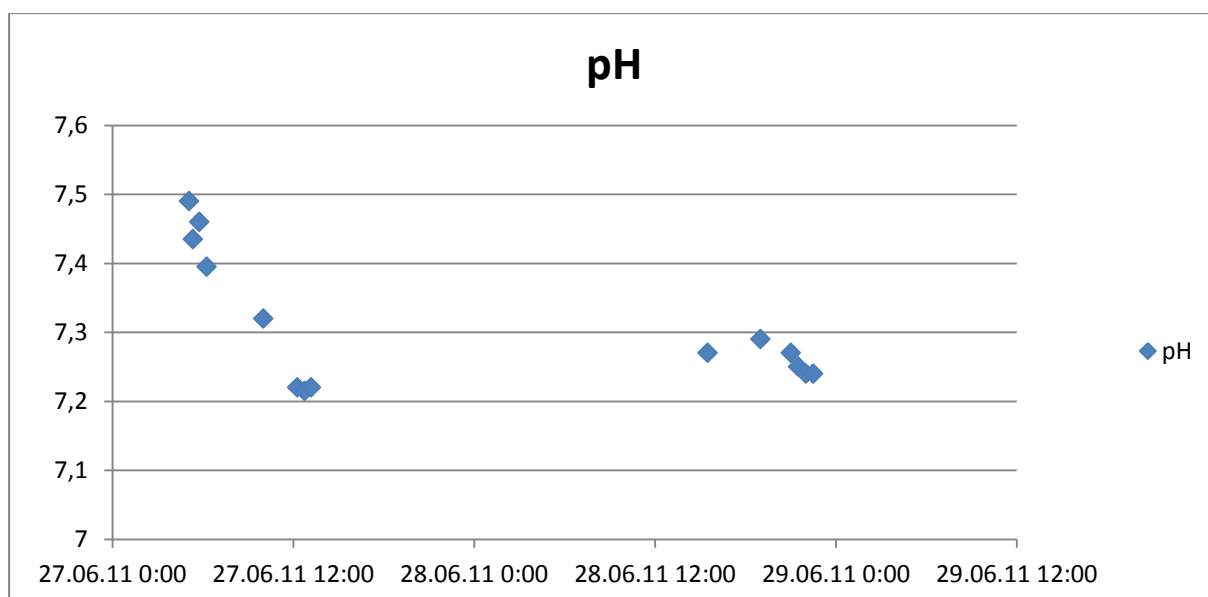
4.2.1 Historiske data

For historiske data har det blitt brukt rapporter fra miljøundersøkelser utført i området rundt Leismer, og området rundt Fort McMurray og Fort McKay (CenovusFCCLtd., 2010, EnCanaFCCLtd., 2009, GolderAssociatesLtd., 2001). Rapportene som har blitt brukt til sammenligning har en prøvetakingsmetode basert på to kanadiske standarder. Prøvene er tatt som stikkprøver, tatt ved et gitt sted på et gitt tidspunkt. For oppløst prøve er de filtrert i felt ved bruk av et 0,45 µm polykarbonat eller cellulose acetat filter og deretter konserverert med syre (HNO₃). Det er ikke oppgitt hvordan total prøve blir analysert ved laboratorie, men det antas at det skjer ved en dekomponering av ufiltrert prøve. I denne oppgaven vil ufiltrert prøve bli sammenlignet med total prøve fra rapportene og total konsentrasjon i veiledningene for grenseverdier, men det vil også bli beregnet total konsentrasjon av prøvene ut fra prøvene i 2010 og dette vil gi en antydning på hvor nivået til total konsentrasjon ligger i 2011.

4.2.2 pH

Alle prøvene av overflatevann har pH-verdier som ligger innenfor grenseverdiene på 6,5-8,5 gitt av Alberta Environment (AENV, 1999), unntatt punkt 36 og 37. Forklaringen på den lave verdien for punkt 36 kan være at det er et lite myrområde og mange myrer har lav pH. Dette kan også være grunnen til at punkt 37, en liten bekk, hadde lav pH da den renner gjennom myraktig terreng (Moen et al.). Den ene grunnvannsprøven (nummer 24, pH=8,58) har noe høyere pH. Fra kl 17.00 27.juni ble det feil med multimeteret, tidspunktene 17:00, 19:30 og 23:00 er derfor utelatt. Figur 4.9 viser variasjon av pH over tid i Christina River.

Resultater og diskusjon



Figur 4.6. Tidsvariasjon av pH i Christina River

Det er færre målinger enn i 2010, men trenden tyder på at pH varierer lignende. I 2010 var minimum rundt kl 06, og maksimum rundt kl 18 (Bechmann, 2011). I 2011 var det for få prøver til å gi et godt bilde på hvordan trenden er, men man kan se over hvor stort område pH varierer. Høyeste verdi var 05:05 og laveste 12:45 for dag en, og maksimum var kl 19 dag to og minimum var rundt kl. 22. På grunn av oppholdet på ettermiddagen dag en er det ikke mulig å si om det kan ha vært et maksimum i pH rundt kl 18. Det kan være variasjoner fra dag til dag, slik at det er vanskelig å sammenligne forskjellige tidspunkt på to forskjellige dager. For å kunne se dagsvariasjonen for pH burde målingen skje i løpet av en dag. Gjennomsnitts pH i 2010 var 8,0, mens den i 2011 var på 7,3. Maksimum variasjon i pH i 2011 var 0,28 pH-enhet i 2010 er det en variasjon på 0,4.

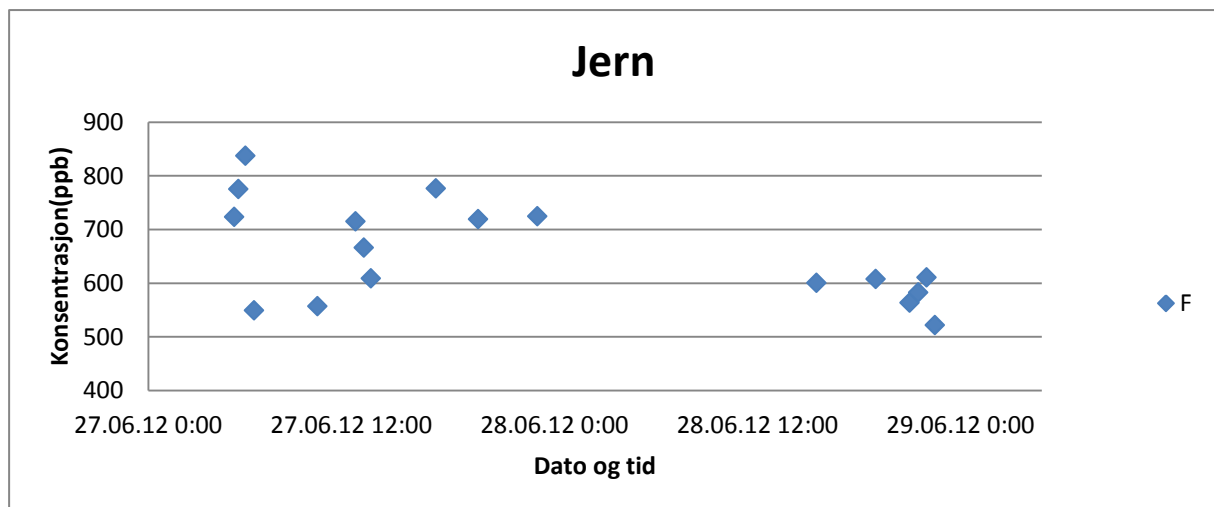
Oversikt over pH for historiske prøver er gitt i vedlegg 7, tabell 5-8. pH i Athabasca River, McDonald Park, var litt lavere enn pH i 2000 og høyere enn den historiske median. Dette viser at det er stor variasjon av pH i elven. For pH i Athabasca River, Fort McKay er pH omtrent lik som både pH i 2000 og historisk median (Golder Associates Ltd., 2001). For Jackfish river er pH omtrent lik som pH i alle historiske prøvepunkt (Cenovus FCCL Ltd., 2010). pH i Christina River ved Waddle Road er omtrent lik historisk minimum. Den er litt høyere enn pH i et av prøvepunktene fra 2006, men omtrent lik pH for alle andre prøvepunkt fra 2002-2006 (Cenovus FCCL Ltd., 2010).

Resultater og diskusjon

Det ble sett på om det var noen korrelasjon mellom metall og pH i Christina River. De som viser korrelasjon viser en positiv korrelasjon, noe som ikke stemmer med teorien. Grunnen til dette kan være usikkerhet i resultatene.

4.2.3 Christina river hovedprøvepunkt

For å se etter døgnvariasjon ble konsentrasjonene av sink, kadmium, kvikksølv, bly, krom, nikkel, kobber, arsen, aluminium, jern og mangan plottet som funksjon av klokkeslett og dato. Det ble plottet etter dato også da det på grunn av problemer med multimeter ble gjort over to dager. I 2011 ble det ikke funnet noen tydelige trender for døgnvariasjon for metallene, men det kan fortsatt være store variasjoner i konsentrasjonene av grunnstoffene. For eksempel jern i 2011 hadde stort variasjon som førte til stort standardavvik mellom individuelle prøver tatt på ulike tidspunkt, og negativ korrelasjon med DOC, for korrelasjon med DOC se avsnitt 4.3.1. Eksempel på døgnvariasjon er vist for filtrerte prøver for jern i figur 4.9. Også i 2010 var standardavviket mellom individuelle prøver tatt på ulike tidspunkt stort for de manuelle prøvene (Bechmann, 2011).



Figur 4.7. Døgnvariasjon for filtrerte prøver av jern.

Først blir resultatene diskutert generelt mot grenseverdier for beskyttelse av akvatisk liv, undersøkelsen av Bechmann i 2011, og oppstrøms mot nedstrøms. Deretter diskutere grunnstoff for grunnstoff mer inngående. For all diskusjon i avsnitt 4.2.1 henvises det til tabell 4.1., tabell 4.2. og tabell 4.3.

Resultater og diskusjon

Tabell 4.1. Konsentrasjoner målt i Christina river i 2011, og grenselinjer for beskyttelse av akvatisk liv.

Metall	Filtrert (ppb)	Ufiltrert (ppb)	Beregnet dekomponert(ppb)	Akutt (ppb)	Kronisk (ppb)
Ag	-	-		1 ^{b,d,g}	-
Al	32,49	264,38	1926,24	750 ^{b,c,h}	5-100 ^{a,c,f}
As	0,598	1,50	1,73	340 ^b	5 ^{a,c}
B	12,81	12,97	23,76	-	29000 ^{a,c}
Ba	32,88	54,31	155,58	-	-
Cd	0,0040	0,022	0,042	2 ^{b,d,g}	0,018 ^{a,c,*}
Cr(III)	0,16	0,55	2,16	320 ^{b,d,g}	8,9 ^{a,c}
Cr(IV)	-	-	-	16 ^{b,d}	1 ^{a,c}
Cu	0,080	0,78	1,50	30 ^{b,d,g}	2 ^{a,c,*}
Fe	665,14	3687,64	4574,25	-	300 ^{a,c}
Hg	0,00	0,0038	0,0088	-	0,026 ^{a,c}
Mn	144,92	262,22	295,81	-	-
Mo	0,22	0,19	0,25	-	73 ^{a,c}
Ni	0,64	1,30	1,63	260 ^{b,d,g}	56,44 ^{a,c,*}
Pb	0,032	0,41	0,60	30 ^{b,d,g}	1 ^{a,c,*}
Sb	0,020	0,030	0,049	-	-
Se	0,040	0,040	0,24	-	1 ^{a,c}
Tl	0,0020	0,009	0,021	-	0,8 ^{a,c}
U	0,030	0,070	0,080	-	15 ^{a,c}
Zn	1,53	7,44	8,68	65 ^{b,d,g}	30 ^{a,c}

a: CCME

b: Alberta Environment

c: total konsentrasjon

d: oppløst konsentrasjon

e: = 5 ug/L if pH < 6.5, = 100 ug/L if pH ≥ 6.5

f: varierer med hardhet, for utregning er det brukt hardhet på 50 mg/L CaCO³. Hardere vann har høyere grenseverdi.

g: pH 6,5-9,0

For krom er grenseverdiene oppgitt for både Cr(III) og Cr(IV), mens konsentrasjonene i denne oppgavne er sum for alle kromspecier. Når man sammenligner nivåene mot grenseverdien må man derfor ta hensyn til den strengeste, det vil si Cr(IV). Dette viser hvor viktig det er med metoder som muliggjør spesieringsstudier, da man kan bruke grenselinjer som skiller på spesiering.

For Christina River var det kun Al, Cd og Fe som var over grenseverdiene for beskyttelse av akvatisk liv for ufiltrert prøve, dette gjelder for kronisk toksisitet. For beregnet dekomponert prøve var aluminium, kadmium krom(Cr(IV)) og jern over kronisk toksisitet. Aluminium var også over grenselinjen for den akutte toksisiteten for beregnet dekomponert verdi. Det er her viktig å huske på at den beregnede verdien er regnet ut fra forholdet mellom ufiltrert og

Resultater og diskusjon

dekomponert prøve i 2010. Denne verdien vil derfor være forskjellig fra den faktiske verdien målt fra en dekomponert prøve. Den beregnede verdien skal kun ses på som en indikasjon på hvor den målte verdien ville vært.

Sammenligning mellom resultater i 2011 mot 2010

Tabell 4.2. viser en oversikt over konsentrasjonen av metaller i filtrerte og ufiltrerte prøver for 2011 og 2010. Den viser også prosentforskjell mellom filtrerte prøver i 2010 og 2011, og prosentforskjell mellom ufiltrerte prøver i 2010 og 2011. De metallene med negativ prosentavvik i tabell 4.2. har høyest verdi for 2010, mens de med positivt prosentavvik har høyest verdi for 2011.

For det meste var det en større andel metall i ufiltrert prøve i 2011 enn i 2010, grunnen til dette er at det var mye mer turbiditet i elven i 2011. I 2010 var vannet i elven helt klart og man kunne se bunnen. I 2011 var elvevannet brunfarget og ugjennomsiktig.

Tabell 4.2. Prøver 2010(Bechmann, 2011) og 2011, filtrert(F) og ufiltrert(UF).

Metall(ppb)	2011(F)	2011(UF)	2010(F)	2010(UF)	Forskjell(%) F	Forskjell(%) UF
Ag	-	-	0,01	0,01	-	-
Al	32,49	264,38	13,66	31,16	137,78	748,55
As	0,60	1,50	0,77	1,11	-22,09	34,99
B	12,81	12,97	17,89	13,23	-28,41	-1,99
Ba	32,88	54,31	52,81	61,98	-37,75	-12,37
Cd	0,0039	0,020	0,0036	0,010	8,67	171,52
Cr	0,16	0,55	0,080	0,10	96,20	452,44
Cu	0,080	0,78	0,060	0,22	35,14	248,89
Fe	665,14	3687,64	1387,15	2707,70	-52,05	36,19
Hg	0,00	0,0038	0,0034	0,0026	-100,00	47,13
Mn	144,92	262,22	51,54	107,59	181,18	143,73
Mo	0,22	0,19	0,51	0,44	-56,03	-55,71
Ni	0,64	1,30	0,62	0,71	4,51	82,90
Pb	0,03	0,41	0,010	0,070	231,12	472,21
Sb	0,020	0,030	0,010	0,020	59,10	91,91
Se	0,040	0,040	0,080	0,080	-42,22	-46,67
Si	2576,02	3209,69	3651,99	3444,61	-29,46	-6,82
Tl	0,0017	0,0095	0,0020	0,0024	-11,13	297,00
U	0,030	0,070	0,12	0,12	-77,53	-43,22
V	0,20	1,039	0,20	0,34	-0,68	206,37
Zn	1,53	7,44	0,92	3,20	66,88	132,15

Som nevnt innledningsvis er det spesielt kadmium, nikkel og vanadium som knyttes opp mot utvinning av olje. For kadmium er det en liten økning på 8,67 % fra 2010 til 2011 i filtrert

Resultater og diskusjon

prøve, mens det var en økning på 171,52 % for ufiltrert prøve. For nikkel var det en liten økning på 4,51 % i filtrert prøve fra 2010 til 2011, og en økning på 82,9 % fra 2010 til 2011 for ufiltrert prøve. Vanadium hadde en liten nedgang fra 2010 til 2011 på -0,68 % for filtrert prøve, men dette er svært lite. Det var en økning på 206,37 % fra 2010 til 2011 for ufiltrert prøve. Det var også noe forskjell mellom oppstrøms og nedstrøms for kadmium, nikkel og vanadium, der nedstrøms hadde høyere konsentrasjoner enn oppstrøms. Dette kan tyde på at det er noe forurensning fra CPF som kommer ut i vannet. Det er også en forskjell i hvor mye som er i oppløst form og hvor mye som er festet til partikler, i 2011 er det en høyere andel av metallene som er festet til partikler enn i 2010. Dette betyr at om forholdene i 2010 og 2011 hadde vært like, kunne det ha vært enda større forskjell mellom de to årene (for eksempel: med mindre turbiditet og lavere vannføring kunne konsentrasjonene i 2011 vært større).

De tre nærmeste værstasjonene er Fort McMurray (111.25 km nord), Peace River (391.44 km vest) og Slave Lake (239.65 km sørvest) (GlobeFeed, 2009). Selv om det ikke ble funnet noe nedbørsdata ved Leismer gir de tre værstasjonene en indikasjon på forholdene i området. Tabeller for værddata er oppført i vedlegg 4. Figur 3-14. Fort McMurray har kun data for total nedbør og ikke egne data for total regn. I Fort McMurray var det i mai 2010 oppgitt å være 30,5 mm nedbør, mens det i mai 2011 var oppgitt 23,5 mm, for juni 2010 var det oppgitt 49,5 mm, mens det i juni 2011 var oppgitt 51,0 mm nedbør. For Peace River er det oppgitt total nedbør fra regn. I Peace river var det mai 2010 oppgitt å være 29,8 mm regn, mens det var oppgitt å være 42,0 mm i 2011. I juni 2010 var det oppgitt 38,4 mm regn, mens det i juni 2011 var oppgitt 123,4 mm regn. For Slave Lake er det kun oppgitt total nedbør. I mai 2010 var det oppgitt å være 84,5 mm nedbør, mens det i mai 2011 var oppgitt 8,0 mm nedbør. I juni 2010 var det oppgitt 52,0 mm nedbør, mens det i juni 2011 var oppgitt å være 199,5 mm nedbør. Alle verdiene for Slave Lake untatt juni 2010 er basert på ufullstendig datagrunnlag. For alle oppgitte nedbørsdata er det mer nedbør i 2011 enn i 2010 bortsett fra for Fort McMurray mai 2010 da det var mer nedbør enn i mai 2011, og for Slave lake hvor verdien for mai var høyere i 2010 i forhold til 2011. Verdien i 2011 er svært lav og basert på ufullstendig datagrunnlag, det antas derfor at den egentlige nedbørsmengden var høyere.

Sammenligning av konsentrasjoner oppstrøms og nedstrøms

Prøven i prøvepunkt 44, Christina River oppstrøms, ble tatt på ettermiddagen 28.juni. For sammenligning ble det derfor tatt et gjennomsnitt av Christina River dag 2 nedstrøms, dette fordi det var flere prøve i samme tidsrom. Det ble tatt et gjennomsnitt av prøvene mellom kl.

Resultater og diskusjon

15:29 og kl 21:30. En oversikt over metallkonsentrasjoner oppstrøms og nedstrøms er gitt i tabell 4.2.

Generelt er det ikke stor forskjell mellom oppstrøms og nedstrøms med unntak av antimon og bor, dette tyder på at det har vært lite forurensning fra anlegget, og veiene rundt, ut i Christina River.

Som vist i tabell 4.3. var det stor variasjon i verdiene for antimon nedstrøms. Det var to høye verdier for filtrert og to lave verdier for filtrert. De to lave verdiene var på samme nivå som for de ufiltrerte prøvene. Tidspunktene for de ufiltrerte tilsvarte en av de lave filtrerte og en av de høye filtrerte. For bor var konsentrasjonen i den ufiltrerte prøven oppstrøms mye høyere enn de ufiltrerte prøvene nedstrøms. Bortsett fra prøvene fra grunnvann og prossessvann, samt en filtrert prøve i Christina River nedstrøms 22:30 samme dag, er denne prøven mye høyere enn de andre både filtrert og ufiltrert.

Resultater og diskusjon

Tabell 4.3. Christina river oppstrøms og nedstrøms, filtrert og ufiltrert.

Parameter	Oppstrøms	Nedstrøms	Høyeste verdi nedstrøms	Laveste verdi nedstrøms
Filtrert prøve(ppb)				
Al	52,13	43,00	52,43	38,83
As	0,63	0,58	0,60	0,56
B	11,94	12,75	14,21	11,66
Ba	30,08	31,19	32,07	30,59
Cd	0,0029	0,0037	0,0049	0,0029
Cr	0,17	0,17	0,20	0,14
Cu	0,46	0,42	0,71	0,23
Fe	634,29	588,76	608,09	563,59
Hg	0,0018	0,0028	0,0060	0,0010
Mn	157,88	152,81	155,92	150,76
Mo	0,19	0,20	0,22	0,18
Ni	0,63	0,65	0,72	0,59
Pb	0,020	0,030	0,050	0,030
Sb	0,022	0,24	0,563	0,021
Se	0,03	0,060	0,10	0,030
Si	2445,69	2421,19	2434,69	2399,69
Tl	0,0021	0,0021	0,0024	0,0020
V	0,18	0,21	0,24	0,20
U	0,020	0,030	0,030	0,020
Zn	3,72	3,21	4,13	2,12
Ufiltrert prøve(ppb)				
Al	109,33	199,68	212,23	187,13
As	1,070	1,32	1,38	1,25
B	264,49	12,63	12,96	12,30
Ba	40,40	46,010	46,52	45,50
Cd	0,010	0,020	0,020	0,020
Cr	0,33	0,40	0,42	0,38
Cu	1,060	0,60	0,69	0,52
Fe	2538,99	2954,34	2957,09	2951,59
Hg	0,0058	0,00078	-	-
Mn	154,26	221,24	225,48	217,00
Mo	0,21	0,19	0,20	0,17
Ni	0,88	1,010	1,010	1,010
Pb	0,33	0,29	0,29	0,29
Sb	0,018	0,023	0,030	0,020
Se	0,070	0,060	0,080	0,040
Si	3332,69	2746,19	2877,69	2614,69
Tl	0,0045	0,010	0,010	0,010
V	0,57	0,78	0,82	0,75
U	0,040	0,050	0,050	0,050
Zn	7,32	5,53	5,93	5,13

Aluminium

Aluminium er mest problematisk ved forsurening, for eksempel fra sur nedbør. Aluminium vil da frigjøres og kan komme ut i overflatvann i nærheten. Aluminium er et metall som er viktig

Resultater og diskusjon

i miljøsammenheng og det er ekstremt giftig for fisk(SFT, 2000). Aluminium var under verdiene for akutt toksisitet både for filtrert og ufiltrert prøve. Ufiltrert prøve var over grenseverdi for kronisk toksisitet, men lavere enn verdi for akutt toksisitet. Den beregnede dekomponerte verdien for aluminium var langt over både akutt og kronisk toksisitet. Konsentrasjonen av aluminium var mye høyere for filtrert prøve i 2011 i forhold til i 2010, mens ufiltrert prøve var svært mye høyere i 2011 i forhold til 2010, med en forskjell på ca 750 %. Dette gir også en indikasjon på at total konsentrasjon kan nærme seg grenselinjen for akutt toksisitet. I 2011 var det mye mer nedbør enn i 2010. Dette kan ha ført til at aluminium har blitt vasket ut og transportert ut i elven. Aluminium har lavere konsentrasjon nedstrøms i forhold til oppstrøms.

Arsen

For arsen var både filtrert og ufiltrert prøve lavere enn grenseverdiene for beskyttelse av akvatisk liv, for kronisk og akutt toksisitet. Verdien for beregnet dekomponert prøve var også under grenseverdi. Konsentrasjonen av arsen i filtrert prøve var lavere i 2011 enn i 2010. Den ufiltrerte prøven i 2011 hadde høyere konsentrasjon av arsen enn prøven i 2010. Grunnen til dette kan være at det var høyere turbiditet i elven i 2011 og at det da var høyere nivå av arsen. Det vil si at en høyere andel arsen kan ha vært bundet til partikler i 2011 enn i 2010. Som nevnt var vannet i elven helt klart i 2010 og man kunne se bunnen. I 2011 var det mye mer partikulært materiale i elven og elvevannet var brunfarget og ugjennomsiktig. Arsen hadde lavere konsentrasjon nedstrøms i forhold til oppstrøms.

Bor

For bor var det kun oppgitt grenseverdi for kronisk toksisitet, denne verdien var langt høyere enn konsentrasjonene for filtrert og ufiltrert prøve, og også for den beregnede dekomponerte verdien. Det var en nedgang i konsentrasjon fra 2011 til 2010. Konsentrasjonen av bor var høyere nedstrøms i forhold til oppstrøms for filtrert prøve. Men for ufiltrert prøve var konsentrasjonen mye høyere oppstrøms enn nedstrøms, og som nevnt tidligere høyere enn for de fleste andre prøvepunktene. Grunnen til dette kan være en lokal kilde til bor oppstrøms hvor konsentrasjonen blir fortynnet nedover elven.

Barium

Barium hadde lavere verdier i 2011 enn i 2010. Det er høye konsentrasjoner av barium i Christina river, en grunn til dette kan være at Christina river renner gjennom områder med berggrunn av marint opphav se avsnitt 2.1.1. Barium er noe høyere nedstrøms i forhold til oppstrøms for både filtrert og ufiltrert prøve, men det er ikke en stor forskjell i konsentrasjon.

Resultater og diskusjon

Kadmium

Både filtrert og ufiltrert prøve var langt under grenseverdi for akutt toksisitet, mens ufiltrert prøve var noe høyere enn grenseverdi for kronisk toksisitet. Den beregnede dekomponerte verdien var noe høyere enn ufiltrert prøve og også over den kroniske toksisiteten.

Det var større konsentrasjon av kadmium i 2011 enn i 2010 både for filtrert og ufiltrert prøve. Forskjellen var spesielt stor for ufiltrert prøve, noe som tyder på at mer kadmium har blitt mobilisert, det vil si materiale er blitt vasket ut av nedbør, i 2011 enn i 2010, og at en større andel er bundet til partikler. Konsentrasjonen av både filtrert og ufiltrert prøve er noe høyere nedstrøms i forhold til oppstrøms.

Krom

For krom var det oppgitt grenseverdi for både Cr(III) og Cr(IV) i tabell 4.1. Konsentrasjonen for akutt toksisitet var oppgitt for oppløst konsentrasjon for begge. Konsentrasjonen av krom i filtrert prøve var under grenseverdi både for Cr(III) og Cr(IV). Både for Cr(III) og Cr(IV) var grenseverdien for kronisk toksisitet en del høyere enn for målt konsentrasjon i ufiltrert prøve, men ikke veldig mye høyere. For beregnet dekomponert prøve var konsentrasjonen over grenseverdi for akutt toksisitet for om krom foreligger som Cr(IV).

Både filtrert og ufiltrert prøve hadde høyere konsentrasjon av krom i 2011 i forhold til 2010. For filtrert prøve var konsentrasjonen lik for oppstrøms og nedstrøms, mens ufiltrert prøve var litt høyere.

Kobber

Filtrert prøve var langt under grenseverdi for akutt toksisitet, mens ufiltrert prøve var omtrent halvparten av grenseverdien for kronisk toksisitet. Total konsentrasjon vil derimot være enda høyere enn ufiltrert prøve og konsentrasjonen kan da nærme seg grenseverdien, den beregnede dekomponerte prøven var litt under grenseverdien. Det var en liten økning i konsentrasjon i filtrert prøve og en stor økning i ufiltrert prøve fra 2010 til 2011. Grunnen til at det var en stor økning av kobber i ufiltrert prøve kan være at det var høyere turbiditet i elven i 2011. Ifølge teorien har kobber en markant tendens til å danne uorganiske kompleks, se avsnitt 2.11. Mer partikler kan føre til at mer kobber binder seg til partiklene, men partiklene i seg selv kan også inneholde kobber og slik føre til høyere konsentrasjon i prøven.

Jern

For jern er det bare oppgitt grenseverdi for kronisk toksisitet, for total konsentrasjon. Både filtrert, ufiltrert prøve og beregnet dekomponert verdi var langt over denne grenseverdien. Denne grenseverdien er oppgitt for estetikk og ikke menneskelig helse. Filtrert prøve er

Resultater og diskusjon

høyere i 2010 enn i 2011, mens ufiltrert prøve er høyest i 2011. En større andel er bundet til partikler i 2011, grunnen til dette er nok at det var mye mer partikulært materiale i elven i 2011. Det var noe høyere konsentrasjon oppstrøms i forhold til nedstrøms for filtrert prøve, mens det var noe høyere konsentrasjon nedstrøms i forhold til oppstrøms for ufiltrert prøve.

Mangan

Konsentrasjonen av mangan i Christina River er høy, fra 2010 til 2011 økte den med nesten 200 % for både filtrert og ufiltrert prøve. En studie i Frankrike har vist at ved økt turbiditet kan metall i sediment resuspenderes og føre til økte konsentrasjoner i vannet (Lourino-Cabana et al., 2011). Studier har vist at løselig mangan i jord lett kan vaskes ut av regn, og transporteres til grunnvann eller elver og slik forurenses vann eller sediment (Wang et al., 2010, Manahan, 2005). I juni 2011 var det mye nedbør over en periode og dette kan ha ført til at mangan har blitt vasket ut i elven. I 2010 var det sol og lite nedbør og dette kan være grunnen til at det var lavere konsentrasjon av mangan i Christina River i 2010. Konsentrasjonen av mangan i filtrert prøve er litt høyere oppstrøms i forhold til nedstrøms, mens den er noe høyere nedstrøms i forhold til oppstrøms for ufiltrert prøve.

Molybden

Det er kun oppgitt grenseverdi for kronisk toksisitet for molybden, og filtrert, ufiltrert prøve og beregnet dekomponert verdi var langt under dette. Det var en nedgang i konsentrasjon for molybden fra 2010 til 2011. Det var omtrent lik konsentrasjon oppstrøms og nedstrøms for molybden.

Nikkel

Det er oppgitt grenseverdi for både akutt (oppløst del) og kronisk (total del) toksisitet for nikkel. Prøvene er langt under begge grenseverdiene, både filtrert og ufiltrert prøve. Fra 2010 til 2011 er det en liten økning i konsentrasjon av nikkel. Nikkel er ofte en av de metallene som knyttes til utvinning av olje, se innledning avsnitt 4.2. og økningen kan komme av dette, selv om økningen ikke var stor og det kan være forskjell i vannføring som har ført til endring i konsentrasjon. Konsentrasjonen av nikkel i ufiltrert prøve er ikke så stor i forhold til konsentrasjonen i filtrert prøve. Grunnen til dette er at nikkel har liten tendens til å danne komplekser og i stor grad finnes i fri form, se avsnitt 2.11. Det er ikke en stor forskjell i konsentrasjon mellom oppstrøms og nedstrøms, men konsentrasjonene er litt høyere nedstrøms i forhold til oppstrøms.

Resultater og diskusjon

Bly

Bly var langt under grenseverdi for akutt toksisitet som var målt for oppløst del. Kronisk toksisitet var målt på total del og derfor sammenlignes den med ufiltrert prøve. Konsentrasjonen av bly i ufiltrert prøve var omtrent halvparten av grenseverdien. Men selv om den var under grenseverdi for beskyttelse av akvatisk liv er den fortsatt ganske høy, og beregnet dekomponert er litt under denne grenseverdien. Også her kan det ha noe å si om pH endres og mer bly blir biotilgjengelig. At oppløst konsentrasjon er lav og konsentrasjon i ufiltrert prøve er høy stemmer godt med teorien, se avsnitt 2.11. Filtrert prøve var nesten 2,5 ganger så høy i 2011 i forhold til i 2010, og ufiltrert prøve var nesten 5 ganger så høy i 2011. Det var ikke en stor forskjell mellom oppstrøms og nedstrøms for bly.

Antimon

Det er ikke oppgitt noen grenseverdier for antimon. Fra 2010 til 2011 er det en liten økning i konsentrasjon, og forholdet mellom filtrert og ufiltrert prøve er det samme begge årene. Det er ingen stor forskjell i konsentrasjon mellom oppstrøms og nedstrøms for ufiltrert prøve. Det er høyere konsentrasjon nedstrøms i forhold til oppstrøms, men som man kan se i tabell 4.3. er det stor variasjon for prøvene nedstrøms. Laveste verdi nedstrøms er omtrent lik verdien for oppstrøms.

Selen

For selen er det kun oppgitt grenseverdi for kronisk toksisitet. Både filtrert og ufiltrert prøve er langt under denne grenseverdien. Fra 2010 til 2011 er konsentrasjonene til både filtrert og ufiltrert omtrent halvert. Konsentrasjonene nedstrøms og oppstrøms er omtrent lik, men noe høyere nedstrøms for filtrert prøve og omvendt for ufiltrert prøve.

Silisium

Silisium er høyere i 2010 enn i 2011, forskjellen er noe større for ufiltrert prøve. Det er noe høyere konsentrasjon av silisium oppstrøms i forhold til nedstrøms, størst forskjell er det for ufiltrert prøve.

Tallium

Tallium er mer giftig for mennesker en metall som kvikksølv, kadmium, bly, kobber og sink, og har vært årsaken for mange forgiftninger både utilsiktet, tilsiktet, yrkesmessig og terapeutisk. Tallium finnes i to oksidasjonstrinn Tl^+ og Tl^{3+} , hvor Tl^+ er den dominante formen i naturlig miljø (Peter and Viraraghavan, 2005). Det er kun oppgitt grenseverdi for kronisk toksisitet for tallium, både filtrert og ufiltrert prøve er langt under denne.

Resultater og diskusjon

Konsentrasjonen i filtrert prøve er lavere i 2011 i forhold til 2010, mens ufiltrert prøve har mye høyere konsentrasjon i 2011 enn i 2010. Dette kan antyde at konsentrasjonen av tallium påvirkes i stor grad av turbiditet, mens et studie har vist at tallium har lav affinitet for suspenderte partikler i forhold til andre metall og at fritt ion er hovedspecien av tallium i de fleste naturlige vann (Law and Turner, 2011).

Uran

For uran er det bare oppgitt grenseverdi for kronisk toksisitet, konsentrasjonen i ufiltrert prøve er mye lavere enn denne. Konsentrasjonen av uran i filtrert og ufiltrert prøve er endel høyere i 2010 i forhold til 2011. Dette kan antyde at det ikke har blitt mobilisert mer uran, og at konsentrasjonen av uran har blitt lavere grunnet den mye høyere vannføringen i elven. Det er ingen stor forskjell mellom oppstrøms og nedstrøms for både filtrert og ufiltrert prøve. Forskjellen kan komme av naturlig variasjon.

Vanadium

Konsentrasjonen av vanadium i filtrert prøve er lik i 2010 og 2011, mens konsentrasjonen i ufiltrert prøve er 1,5 ganger så stor i 2011 i forhold til i 2010, økningen er ikke veldig stor og kan skyldes at vanadium har blitt mobilisert grunnet høyere vannføring, heller enn forurensning fra CPF. Det er heller ikke stor forskjell mellom oppstrøms og nedstrøms, dette viser også at økningen i vanadium mest sannsynlig ikke skyldes forurensning fra anlegget.

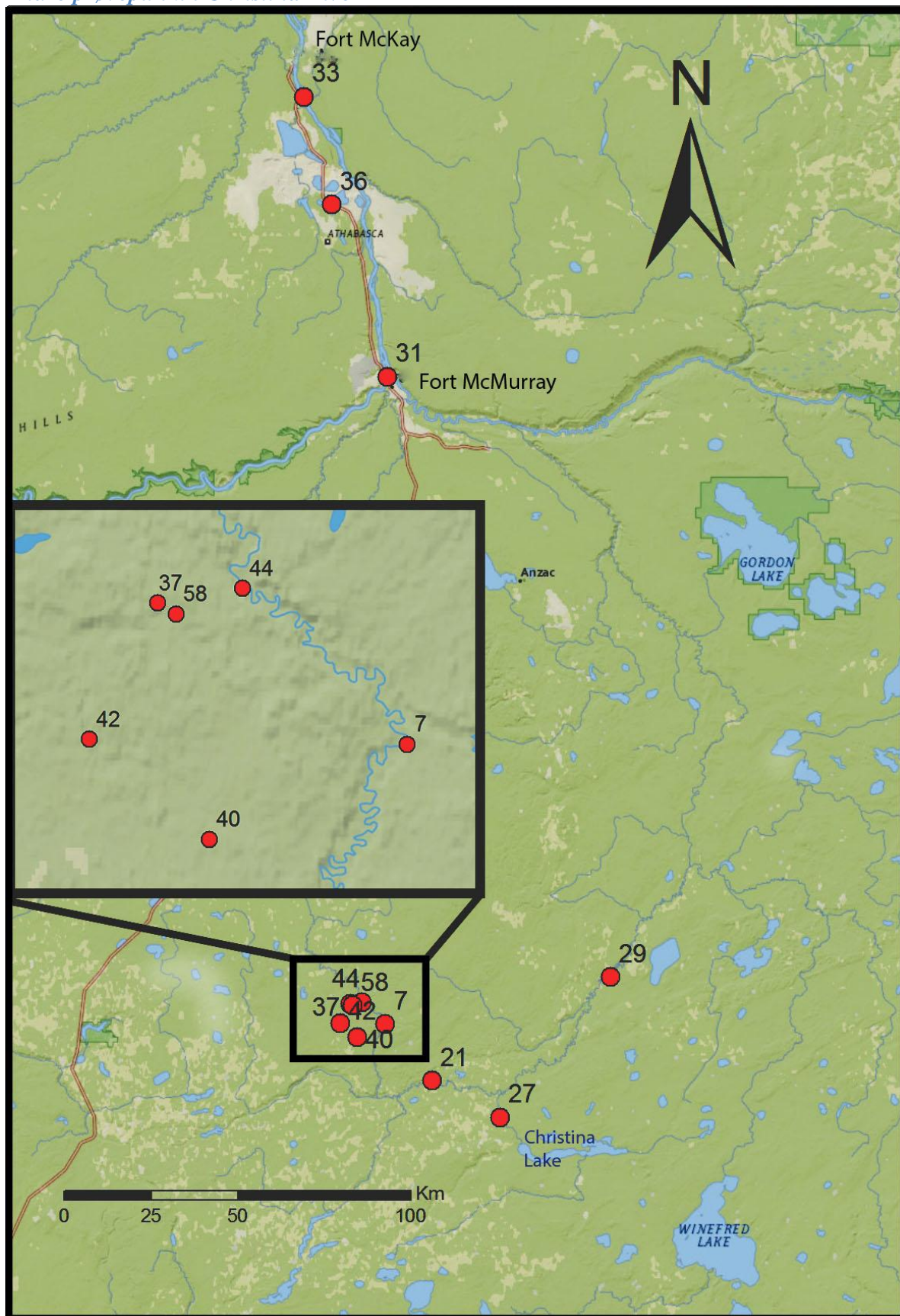
Sink

Både filtrert og ufiltrert prøve er langt under grenseverdiene for akutt og kronisk toksisitet. Det er en økning i konsentrasjon fra 2010 til 2011, og en litt større andel sitter på partikler, noe som støttes av teorien da det er vist at ved en økning i partikler vil man få en nedgang i oppløst sink, se avsnitt 2.11. For filtrert prøve er konsentrasjonen mellom oppstrøms og nedstrøms omtrent lik, mens det er en liten forskjell for ufiltrert prøve der det er høyere konsentrasjon oppstrøms.

Trender

Det er vanskelig å se klare trender for metallene, en grunn til dette kan være at det ikke ble tatt nok prøver. En kontinuerlig overvåkning ville gitt et bedre bilde på hvordan konsentrasjonene varierer over tid. Da vil man kunne se hvordan konsentrasjonene varierer gjennom døgnet.

Andre prøvepunkt i Christina River



Figur 4.8. Oversikt over prøvepunkt.

Resultater og diskusjon

Prøvepunkt 21, der Waddel Road krysser Christina River, ligger ca. 40 km nedstrøms for hovedprøvepunktet i Christina River. I 2010 ble prøven tatt 14:30, mens den i 2011 ble tatt 21:40, det kan derfor være noe døgnvariasjoner som fører til endringer i resultat. Prøvene ble tatt på samme tid i juni, 23. juni 2010 og 24. juni 2011. For ufiltrert prøve er Cd og Fe over grenseverdi for kronisk toksisitet, mens Al er rett under. For beregnet dekomponert prøve er Cd, Al, Fe og Cu over grenseverdi for kronisk toksisitet, mens Cr er rett under. Ingen av de filtrerte prøvene er over grenseverdi for akutt toksisitet. De grunnstoffene som er høyere i 2011 enn i 2010 er Zn, Cd, Pb, Cr, Ni, Sb, Co. Al, V og Cu er høyere for ufiltrert prøve, og Mo er høyere for filtrert prøve. At nikkell, vanadium og kadmium er høyere i 2011 i forhold til 2010 kan være en indikasjon på forurensning fra CPF.

Prøvepunkt 29, Christina River ved 881, ligger nesten 100 km nedstrøms for prøvepunkt 21. Dette prøvepunktet er i nærheten av prøvepunkt for flere andre undersøkelser. Det var ikke verdi for kvikksølv i dette punktet. Alle de filtrerte konsentrasjonene var under grenseverdi, unntatt for jern der den var over. Ingen av grunnstoffene var over grenseverdi for akutt toksisitet. Jern, kadmium, kobber, bly, aluminium og krom(Cr(IV)) hadde konsentrasjon i ufiltrert prøve over grenseverdi for kronisk toksisitet. De fleste grunnstoffene hadde høyere konsentrasjon i 2011 enn i 2010. De med høyest konsentrasjon i 2010 i forhold til i 2011, var kadmium, molybden, barium og magnesium. Konsentrasjonen av total aluminium var over grenseverdi for kronisk toksisitet i prøvene fra 2002-2005 (EnCanaFCCLLtd., 2009), mens den var lavere enn grenseverdien i 2006 (CenovusFCCLLtd., 2010). Oppløst prøve i 2011 lå på omtrent samme nivå som de oppløste prøvene i de andre undersøkelsene. Den ufiltrerte prøven i 2011 lå en del høyere enn de totale konsentrasjonene i 2002-2005. Den ufiltrerte prøven er litt under grenseverdi for akutt toksisitet som er oppgitt for total konsentrasjon. Den er mye høyere enn alle de andre prøvene, med unntak av prøven for Athabasca River ved Fort McKay. Historiske data(1978) har verdier for total konsentrasjon for krom(VI), kvikksølv, vanadium, og arsen, bor og selen for oppløst konsentrasjon(GolderAssociatesLtd., 2005a). Dette punktet er oppstrøms for der Christina River renner ut i Clearwater River, nært Fort McMurray, og det er derfor for langt unna til at det kan gjøres en sammenligning.

4.2.4 Andre prøvepunkt

Oversikt over oppløst, syreoppløst og beregnet dekomponerte konsentrasjoner for prøvepunktene er vist i vedlegg 9, tabell 12.

Prøvepunkt 31 ble tatt i en park på spissen nord i Fort McMurray, som stikker ut i Athabasca River. Prøve for ufiltrert konsentrasjone ble ikke analysert og det er derfor ingen verdier for dette. Dette prøvepunktet ligger oppstrøms for et prøvepunkt fra en undersøkelse i 2000, punktet fra 2000 ligger en del lengre unna byen og kan ses mer som et referansepunkt, som brukes til å sammenligne med for å se hvordan forurensningskilder fra byen påvirker konsentrasjonene av grunnstoff i vannet. Prøvene fra 2000 er tatt om høsten, og det er prøvetatt på begge sider og i midten av elven. Aluminium, kobber, jern, selen og sink var over kronisk grenseverdi for beskyttelse av akvatisk liv for minst en av prøvene. Kadmium og kvikksølv var også over grenseverdi for beskyttelse av akvatisk liv, men der var konsentrasjonene oppgitt som $<0,2$ (GolderAssociatesLtd., 2001). I 2011 var konsentrasjonene i prøvepunktet lik eller lavere enn de i 2000. Unntakene er nikkel og magnesium som er en del høyere i 2011. I 2011 er kadmium, bly, aluminium, krom(VI), jern og kobber over kronisk grenseverdi for beskyttelse av akvatisk liv.

Prøvepunkt 33, Athabasca River ved Fort McKay, ligger i nedstrøms for et prøvepunkt i undersøkelsen i 2000. pH var lik som pH både i 2000 og historisk median. I 2000 er aluminium og jern over grenseverdi for beskyttelse av akvatisk liv, det er også krom om den finnes som CR(IV)(GolderAssociatesLtd., 2001). For beregnet dekomponert prøve er konsentrasjonen av bly, aluminium, krom, mangan, jern, nikkel, kobber, barium og arsen høyere enn verdiene for 2000. Det var spesielt jern og aluminium som skiller seg ut, jern er nesten fire ganger større enn høyeste verdi i 2000 og to ganger større enn historiske median. Aluminium er 3,27 ganger større enn høyeste verdi. Arsen var lavere enn den historiske median. For sammenligning av 2000 med ufiltrert prøve ble det samme resultat, med unntak av krom som ble lavere enn alle verdiene, og kobber som ble lavere enn historisk median. De filtrerte prøvene var stort sett omtrent like store, eller lavere enn verdiene i 2000, med unntak av mangan, kobber og barium. Mangan hadde konsentrasjon lik historisk konsentrasjon og kobber hadde konsentrasjon lavere enn historisk konsentrasjon. I 2011 er alle verdiene for ufiltrerte prøve, med unntak av molybden, høyere enn i 2010. For de filtrerte prøvene var verdiene for molybden, uran, aluminium, arsen og strontsium høyere i 2010 enn i 2011. I 2011 var det mye høyere vannstand enn i 2010, og prøvepunktet 100 meter lengre inn i 2011.

Resultater og diskusjon

Det var en liten bukt ved prøvepunktet. I 2011 var aluminium i ufiltrert prøve mye høyere enn grenseverdi for både akutt og kronisk grenseverdi, grenseverdiene for aluminium er oppgitt for total konsentrasjon. Kadmium, krom(Cr(IV)), kobber, jern, bly er over grenseverdi for kronisk toksisitet. For beregnet dekomponert prøve er kadmium, bly, aluminium, krom (Cr(IV)), jern og kobber over grenseverdi for kronisk toksisitet. Aluminium er også over grenseverdi for akutt toksisitet.

Beregnet dekomponert konsentrasjon for aluminium, jern og mangan var langt over prøvene fra 2000 og den historiske median. Konsentrasjonen av krom, kobber, nikkel og barium i 2011 var høyere enn konsentrasjonene i 2000 og den historiske median. Konsentrasjonen av arsen er litt over verdiene fra 2000 men omtrent lik den historiske median. Kadmium, kvikksølv, selen og sink er omtrent lik konsentrasjonene fra både 2000 og den historiske median.

Prøvepunkt 36 er en liten myr ved Ruth Lake, det ble kun tatt filtrert prøve her. Ingen av grunnstoffene hadde konsentrasjoner over grenseverdi for beskyttelse av akvatisk liv. Det ble ikke tatt ufiltrert prøve der slik at det blir da vanskelig å sammenligne med grenseverdier. Dette prøvepunktet ble tatt for å se om det var høyere konsentrasjoner i dette området da det blir drevet åpen gruvedrift på bitumen der. De som hadde økt i konsentrasjon fra 2010 til 2011 var bor, molybden, tallium og uran. Det var også noen som hadde høyere konsentrasjon i 2010 enn i 2011; sink, kadmium, antimon, barium, arsen og kobolt.

Prøvepunkt 27, der vei 881 krysser Jackfish River, er i nærheten av tre prøvepunkt i Jackfish River fra tidligere undersøkelser. To fra 2006 og ett fra 2008. For filtrert prøve er konsentrasjonene i 2011 lik eller lavere enn de i 2006 og 2008. Dette er den samme trenden som ble funnet for prøven tatt i juni 2010. De ufiltrerte prøvene varierer litt mer, de fleste ligger på samme nivå eller lavere enn i 2006 og 2008, men noen er høyere. Aluminium hadde høyere konsentrasjon i 2011 enn 2006 og 2008. Bly og mangan var høyere i 2011 enn i 2006, men lå på omtrent samme nivå som i 2008. Prøven i 2011 hadde høyere konsentrasjon av kobolt enn i 2006, men lavere enn den i 2008. Jern lå i omtrent samme konsentrasjonsområde i 2011 som i 2006, men var litt høyere enn prøven i 2008. I 2006 var total konsentrasjon av jern og krom høyere enn grenseverdi for kronisk toksisitet. I 2011 var begge disse lavere enn grenseverdiene, og det var ingen grunnstoff som var over grenseverdier for beskyttelse av akvatisk liv (Bechmann, 2011, CenovusFCCLLtd., 2010).

Resultater og diskusjon

Prøvepunkt 37, er en liten bekk som rant under veien som gikk til pumpe 1F1/160907910W4M, det ble tatt en filtrert prøve fra denne. Denne ble prøvetatt også i 2010. For det meste var oppløst konsentrasjon omtrent lik i 2011 og 2010. Metallene med høyere konsentrasjon i 2010 var bor, mangan, jern, nikkel, antimon, arsen og kobolt. Sink var høyere i 2011 enn i 2010. Prøven i 2011 var filtrert og derfor oppløst konsentrasjon. Alle grunnstoffene var under grenseverdi for beskyttelse av akvatiks liv, men det er kun akutt toksisitet som er oppgitt i oppløst konsentrasjon. Da prøvene i 2011 og 2010 lå nærme i konsentrasjon kan det være nærliggende å tro at de i total konsentrasjon som var over grenseverdi i 2010 også kan være det i 2011. I området rundt bekken lå det mye flis fra opphugde trær, trær kan som tidligere nevnt i avsnitt 2.3.1 akkumulere metall. Dette kan føre til at bekken har høyere konsentrasjoner av metaller enn om det ikke var flis.

Prøvepunkt 58, er en liten innsjø ved 16-09, den ligger et lite stykke før pumpe 1F1/160907910W4M, og bekken hvor prøvepunkt 2 ble tatt renner mest sannsynlig ut i denne innsjøen. Det er tatt både filtrert og ufiltrert prøve i denne innsjøen. Ingen av grunnstoffene i filtrert prøve er over grenseverdi for beskyttelse av akvatisk liv. For aluminium er ufiltrert prøve på 17ppb, grenseverdi for total konsentrasjon er 5-100ppb (5, <6,5). For kopper er konsentrasjonen i prøven høyere enn grenseverdi for kronisk toksisitet. De fleste prøvene var omtrent lik i 2010 og 2011. Men for noen grunnstoff var det en økning i konsentrasjon i filtrert prøve fra 2010 til 2011. Det var høyere konsentrasjon av bor, sink, jern, antimon, bly, aluminium og mangan i 2011 i forhold til i 2010. Krom var høyere i 2010 enn i 2011. For jern er filtrert prøve er over grenseverdi for kronisk toksisitet.

«Rømmegrøt River»

Den filtrerte prøven var under grenseverdi for akutt toksisitet, det var også alle grunnstoffene i den ufiltrerte prøven med unntak av jern som var over grenseverdi for kronisk toksisitet. I 2010 ble det kun prøvetatt i september for «Rømmegrøt River» punkt 2. For filtrert prøve var det en økning fra 2010 til 2011 i konsentrasjon for sink, kadmium, kvikksølv, tallium, bly, aluminium, krom og kobber. Det var en nedgang i konsentrasjon fra 2010 til 2011 for selen, kalsium, molybden, magnesium, silisium, vanadium, kobolt, strontium, antimon og arsen. Uran, bor, mangan, jern, nikkel og barium var omtrent like.

Den filtrerte prøven i Rømmegrøt 1 var under grenseverdi, det var også den ufiltrerte prøven med unntak av kobber som var over grenseverdi for kronisk toksisitet. Ut fra forholdet

Resultater og diskusjon

mellom ufiltrert og dekomponert prøve i 2010 ble det beregnet konsentrasjon av dekomponert prøve for «Rømmegrøt River» punkt 1. For beregnet dekomponert prøve er kadmium, aluminium, krom, jern og kobber over grenseverdi for kronisk toksisitet. For krom gjelder dette om krom er på formen Cr^{+5} . Dette er det samme resultatet som i 2010 bortsett fra at krom da ikke var over grenseverdi. Det er viktig å huske at beregnet dekomponert prøve bare er et estimat ut fra verdiene i 2010, og at den egentlige verdien er annerledes.

For filtrert prøve er det en økning i konsentrasjon fra 2010 til 2011 for sink, kadmium, bly, bor, aluminium, krom, kobber og antimon. Det var en nedgang fra 2010 til 2011 for kalsium, molybden, kvikksølv, tallium, uran, mangan, jern, strontium, barium og arsen. Mens selen, magnesium, silisium, vanadium, kobolt og nikkel var omtrent lik.

Trenden for filtrert prøve var at selen, molybden, kvikksølv, tallium, uran, mangan, jern, barium og arsen hadde høyest konsentrasjon oppstrøms i elven. Sink, kadmium, bly, aluminium, silisium, vanadium, kobolt, nikkel, kobber og antimon hadde høyest konsentrasjon nedstrøms. Kalsium, bor, magnesium, krom og strontium hadde omtrent lik konsentrasjon oppstrøms og nedstrøms. Dette er noe annerledes enn trenden i 2010. Prøven oppstrøms var kun tatt i september og trenden gjalt derfor i september mens i 2011 gjelder den for juni.

Generelt var det flere prøver av den filtrerte som var høyere i område rundt Fort McMurray og Fort McKay (prøvested 31, 34 og 36). Se avsnitt 3.4.1, figur 3.1 for kart over prøvepunktene og vedlegg 9, tabell 12 for oversikt over prøvene med konsentrasjoner. Det var dessverre ikke tatt noen ufiltrert prøve for 36, mens den ufiltrerte prøven for 31 ikke kunne analyseres. For de ufiltrerte prøvene var prøvepunkt 34 flest høye verdier, punktet hadde en del flere med høye enn for nummer to, som var prøvepunkt 29, i Christina River ved 881. Konsentrasjonene av kadmium, kobber, molybden, nikkel, bly, antimon, selen, tallium, vanadium og uran for prøvepunkt 31 var blant de høyeste for disse grunnstoffene for filtrerte prøver. Konsentrasjonene av bor, barium, kadmium, kobber, nikkel, selen, vanadium, og uran for prøvepunkt 34 var blant de høyeste for disse grunnstoffene for filtrerte prøver. Mens konsentrasjonene av alle grunnstoff untatt kvikksølv og molybden var blant de høyeste i prøvepunkt 34 for ufiltrerte prøver. Konsentrasjonene av arsen, bor, barium, krom, kvikksølv, mangan, nikkel, silisium og vanadium for prøvepunkt 36 var blant de høyeste for filtrerte prøver. Christina river ved 881, prøvepunkt 29, hadde nest mest grunnstoff blant de høyeste konsentrasjonene for ufiltrert prøve. Konsentrasjonene i prøvepunkt 29 for aluminium, arsen,

Resultater og diskusjon

bor, barium, kadmium, jern, mangan, nikkel, bly, silisium, tallium, vanadium, uran og sink var blant de høyeste verdiene for ufiltrerte prøver.

4.2.5 Grunnvann

Det ble tatt tre grunnvannsprøver; en fra akviferen på Leismer Lodge og to fra en akvifer som brukes til prosessanlegget. Det var ikke de samme brønnene som ble prøvetatt i 2010 men det var fra samme akvifer.

Når det gjelder grunnvannet ved Leismer Lodge brukes dette til drikkevann og det blir derfor sammenlignet med grenseverdiene for drikkevann, se avsnitt 2.4.1, tabell 2.2.

Konsentrasjonene av grunnstoff i de tre grunnvannsprøvene er gitt i Vedlegg 10, excel ark 1.

Av alle grunnstoffene er det bare arsen som er over grenseverdiene oppgitt for drikkevann, den har en verdi på 40,67 ppb som er lik verdien oppgitt for råvann i 2010 (Bechmann, 2011). Jern og mangan er også over grenseverdiene, men disse grenseverdiene er gitt i forhold til estetikk og ikke helseeffekt. I sedimentprøver fra 2010 ble det vist at det var høye verdier av aluminium, jern kalsium, silisium, magnesium og kalium i akviferen ved Leismer Lodge, se avsnitt 2.1.1. Dette stemmer med konsentrasjonene i grunnvannsprøven fra Leismer Lodge. Jern hadde en konsentrasjon på over 3000 ppb, noe som er like høyt som de ufiltrerte prøvene fra alle andre prøvepunkt og mye høyere enn alle de filtrerte. Verdiene for magnesium, kalsium og silisium var også høyere enn for de andre prøvepunktene.

Grunnvannsprøvene fra brønnene har en annen sammensetning av grunnstoff enn prøven fra Leismer Lodge. Dette viser hvordan sammensetningen i berggrunnen påvirker sammensetningen i vannet. Blant annet var konsentrasjonene av kalsium og magnesium blant de laveste for alle prøvepunkt. Konsentrasjonen av bor i prøvene er de høyeste for alle prøvepunkt med unntak av prosessvannsprøvene. Barium, molybden, kvikksølv, uran vanadium, krom og strontium var også blant de høyeste i forhold til andre prøvepunkt.

4.2.6 Prosessvann

De to prosessvannsprøvene var tatt for to forskjellige stadier i vannrensing. Boiler Feed Water (BFW) er vann som er rensert nok til at det kan brukes om igjen i anlegget, mens Disposal Water (DW) er det vannet som det ikke er mulig å rense mer og som er rent avfall.

Resultater og diskusjon

BFW var brunt men gjennomsiktig vann, mens DW så nesten svart ut. Det er særlig DW som er interessant da det er dette som prosessanlegget må kvitte seg med, og kan være en mulig forurensningskilde og det er derfor den som blir fokusert på her.

Det var høye konsentrasjoner av alle grunnstoff unntatt uran, mangan, jern, magnesium, kalsium, strontium. Disse grunnstoffene var blant de laveste for alle prøvene. Metall slik som arsen, kvikksølv og aluminium var høye. Som nevnt i avsnitt 2.4.1.1., 2.4.1.5 og 4.2.1 er disse grunnstoffene toksiske og kan være en potensiell forurensning.

4.3 Korrelasjoner

Man ser på korrelasjon mellom metall og DOC og metall og metall av flere grunner. Korrelasjon med DOC kan si noe om mobiliteten og toksisiteten til metallene, se avsnitt 2.10.3. Korrelasjonene er gjort for Christina River hovedprøvepunkt, det er også laget grafer for kumulativ frekvensfordeling. Grafene er vist i figur 4.9 – 4.19

4.3.1 Metaller og DOC

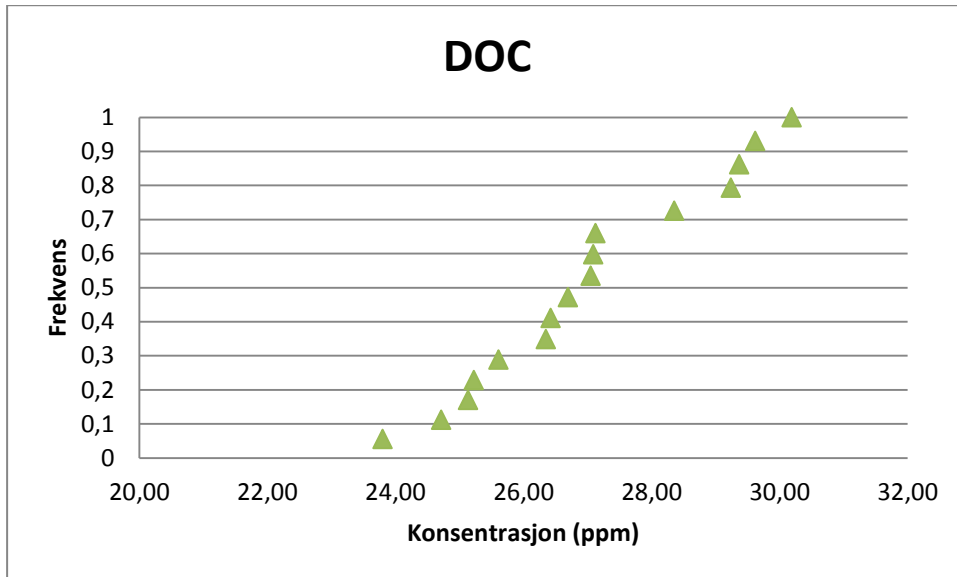
De metallene som viser signifikant korrelasjon med oppløst organisk karbon (DOC) er sink, kadmium, kobber, aluminium og jern. De andre metallene; bly, krom, nikkel og arsen viser ingen signifikant korrelasjon. Det er et så pass stort spenn i verdiene for DOC at om det var korrelasjon mellom et metall og DOC så ville man ha sett det.

Etter å ha korrigert for blank ble det for de fleste metallene små endringer i R^2 -verdi, for det meste til en litt høyere verdi. Et unntak var Hg som fikk en mye lavere R^2 -verdi. Den gikk fra 0,22 til 0,08, grunnen til dette er at mange av konsentrasjonene fikk negativ verdi når blankverdien ble trukket fra. Det ble derfor få punkter å lage grafen ut fra. Kadmium fikk en betraktelig økning den gikk fra en R^2 -verdi på 0,13 til en R^2 -verdi på 0,27.

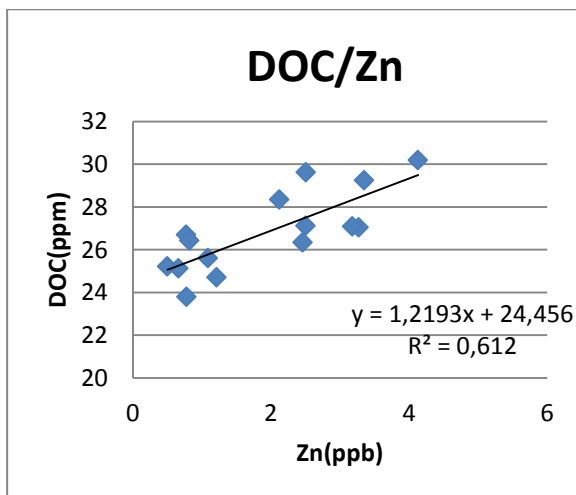
At bly ikke viser noen signifikant korrelasjon til DOC stemmer godt med teorien, som angir at bly har lav tendens til å danne organiske kompleks, se avsnitt 2.11. En studie har vist at kobber og bly normalt binder seg sterkere til DOC enn sink, kadmium og nikkel (Christensen et al., 1999) dette stemmer i forhold til at Cu viser bedre korrelasjon med DOC enn Kadmium og Ni, og Zn selv om den da er bare litt bedre. For Pb stemmer ikke dette da Pb ikke viser noen signifikant korrelasjon med DOC. Grunnen til dette kan være at det var veldig høy turbiditet i elven i 2011, og da den binder så sterkt til partikler kan mesteparten av Pb ha vært på partikler og ikke tilgjengelig til å binde seg til DOC.

Resultater og diskusjon

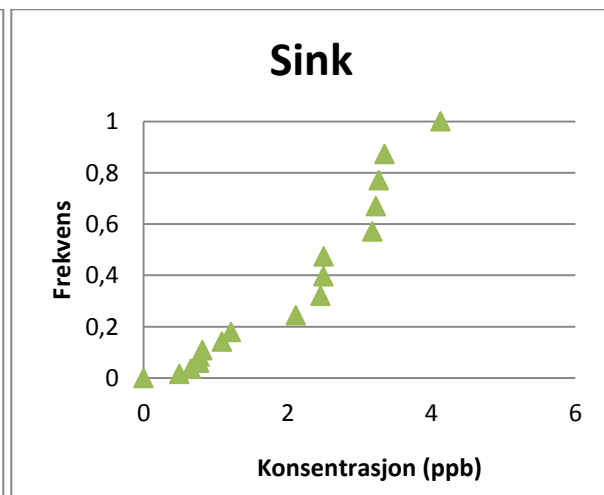
Som nevnt i teorien(avsnitt 2.5.) vil krom for det meste være tilstede i partikulær form(Cr(III)) eller i oppløst form(CR(IV)). Dette stemmer med at det ikke ble vist noen korrelasjon mellom DOC og krom.



Figur 4.9. Kumulativ frekvensfordelig for DOC

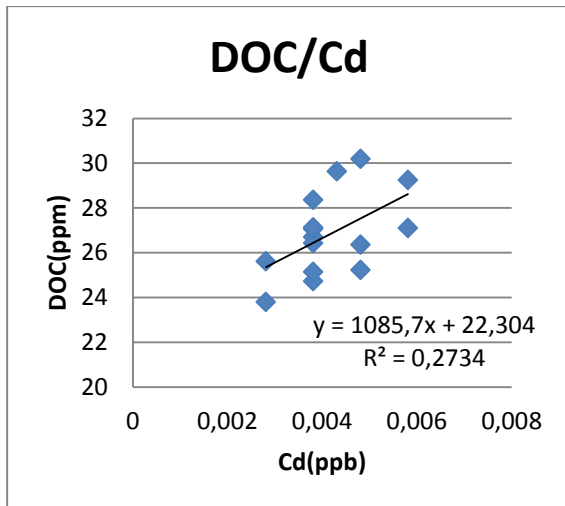


Figur 4.10. Korrelasjon DOC og sink

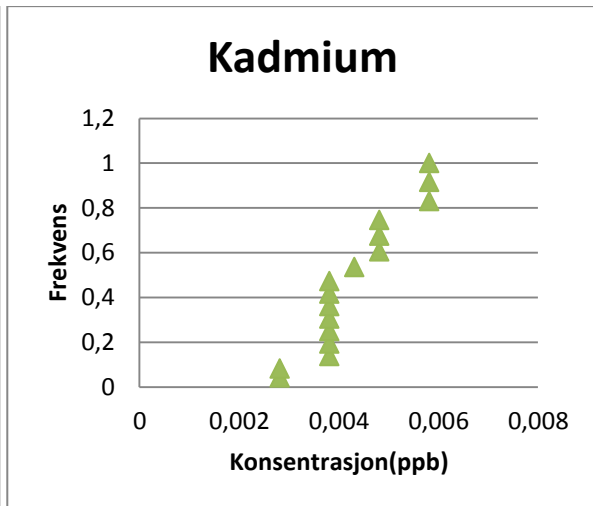


Figur 4.11. Kumulativ frekvensfordelig for sink

Sink viser en god korrelasjon til DOC, dette stemmer ikke helt med det som er funnet i litteraturen. Men elver vil variere mye i forhold til hverandre grunnet forskjellige egenskaper.

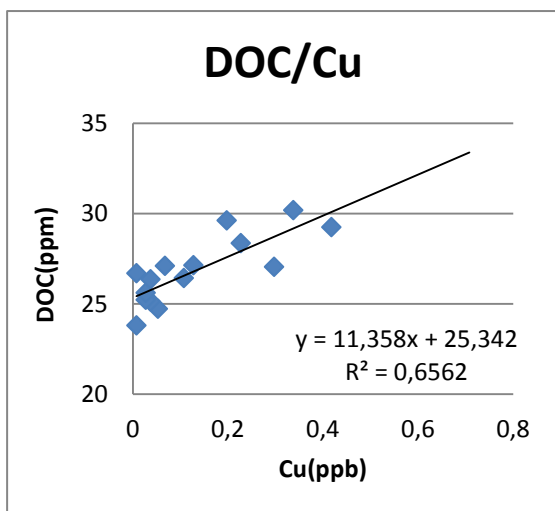


Figur 4.12. Korrelasjon DOC og kadmium

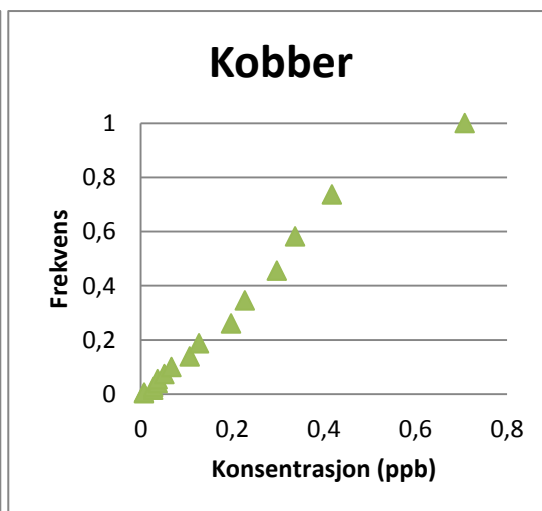


Figur 4.13. Kumulativ frekvensfordeling for kadmium

Ifølge Wood et.al.2011 binder kadmium seg svakere til DOC enn foreksempel kobber og bly, dette stemmer i forhold til kobber. Kobber viser en bedre korrelasjon med DOC enn kadmium. I forhold til bly stemmer ikke dette like godt da bly ikke viser noen signifikant korrelasjon med DOC.



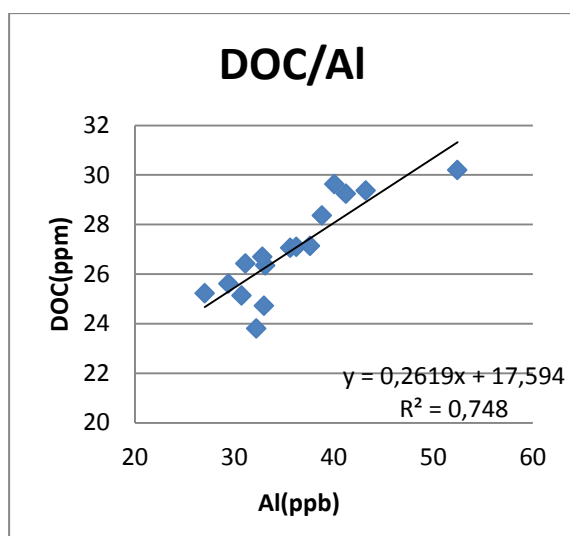
Figur 4.14. Korrelasjon DOC og kobber



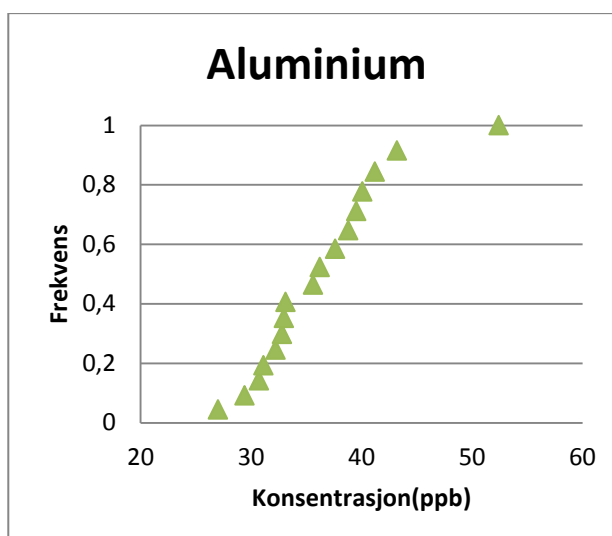
Figur 4.15. Kumulativ frekvensfordeling for kobber

Kobber viser god korrelasjon med DOC, se figur 4.14. Dette stemmer godt med litteraturen, se avsnitt 2.5. I følge litteraturen skal kobber ha bedre korrelasjon til DOC enn bly og spesielt kadmium og dette stemmer godt med resultatene.

Resultater og diskusjon

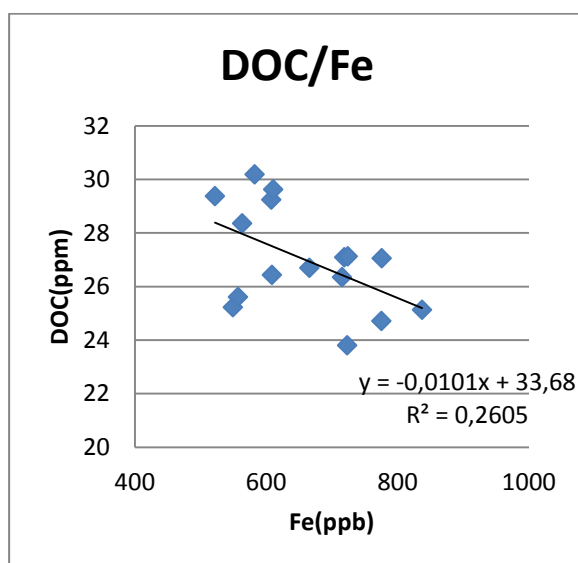


Figur 4.16. Korrelasjon DOC og aluminium

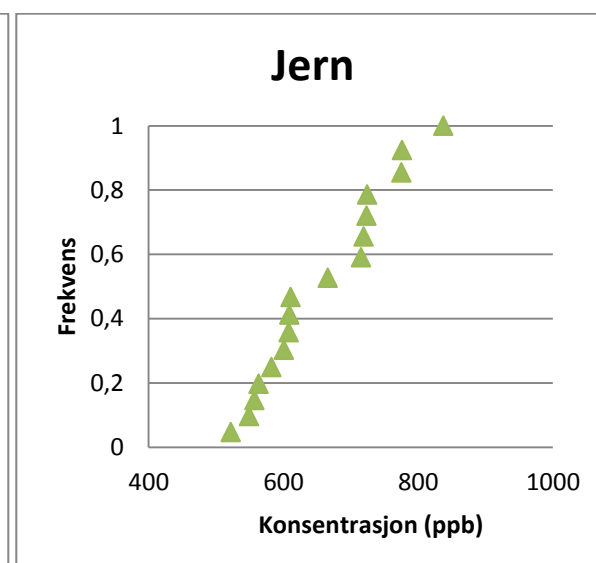


Figur 4.17. Kumulativ frekvensfordeling for aluminium

Studier viser at biotilgjengeligheten til aluminium blir sterkt redusert når aluminium i løsningsform danner organiske komplekser. Dette viser at aluminium har god korrelasjon med DOC noe også resultatene i denne oppgaven viser.



Figur 4.18. Korrelasjon DOC og jern



Figur 4.19. Kumulativ frekvensfordeling for jern

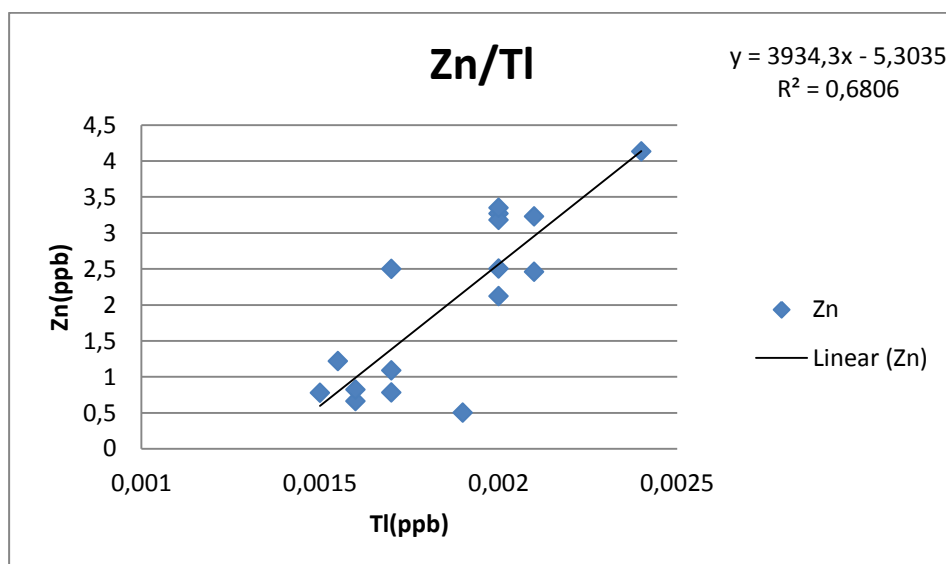
Jern har negativ korrelasjon med DOC, dette er motsatt enn for alle de andre metallene. Grunnen til dette kan være at jern konkurrerer med andre metaller. Det er store variasjoner i konsentrasjonen av jern når man ser på døgnvariasjonen, se figur 4.7. Dette kan ha ført til den negative korrelasjonen med DOC, som avviker fra de andre korrelasjonene som var positive.

Resultater og diskusjon

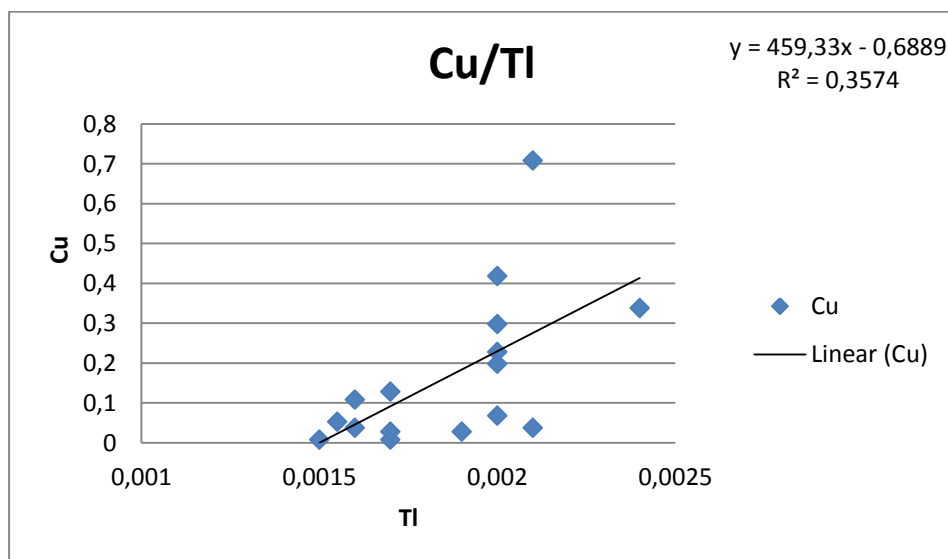
Som en kan se ut fra figuren fluktuierer jern mye, selv på en halvtime er det stor forskjell fra 5.05 til 5.45 er det en forskjell på 159,8 ppb i jernkonsentrasjon.

4.3.2 Korrelasjon mellom metall

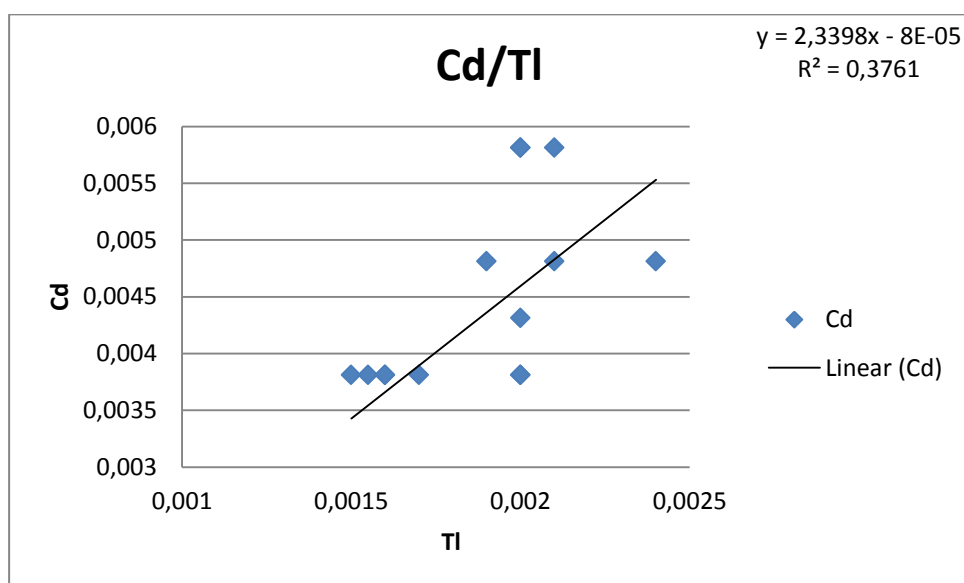
Tallium er et spormetall som knyttes til kobber, gull, sink og kadmium(US.EPA). Tallium er ofte til stede i svovelmaterialer fra gruver som er bearbeidet for utvinning av gull, kobber, bly, sink og uran(Peter and Viraraghavan, 2005, Ikramuddin et al., 1986). Som vist på figur 4.20 er det god korrelasjon med R^2 -verdi på 0,68 mellom tallium og sink. Korrelasjonen er ikke like tydelig med kobber og kadmium, men det er fortsatt en signifikant korrelasjon se figur 4.21 og figur 4.22; for kobber er $R^2 = 0,36$, for kadmium er $R^2 = 0,38$.



Figur 4.20. Korrelasjon mellom sink og tallium



Figur 4.21. Korrelasjon mellom kobber og tallium



Figur 4.22. Korrelasjon mellom kadmium og tallium

4.4 Metrox

Det har ikke blitt utført noen statistisk behandling av data da hensikten i utgangspunktet var å se om Metrox gav en lineær respons. Som blank ble det brukt destillert vann og syre i samme forhold som i prøvene. Det burde ha vært en blank med natriumnitrat i for å se etter forurensninger fra denne. Ut i fra tabell 4.4 ser man at toelektrode systemet som ble brukt i denne oppgaven ikke var stabilt nok til å få gode lineære standardkurver. Dette er fordi man ikke har kontroll på katode- og anodepotensialet og det kan føre til hydrogengassdannelse ved katoden, noe som vil hindre reaksjoner med metallet. Det må derfor gjøres om til et treelektrodesystem som vil være mer stabilt, se avsnitt 2.6.5. Fra tabell 4.4 kan det observeres at det fortsatt var kobber igjen under kjøringen for bly. Dette tyder på at det trenges lengre tid i syre etter deponering.

Tabell 4.4. Test av Metrox løsninger av kobber, og av bly, for forskjellige konsentrasjoner.

Standard (ppb)	Konsentrasjon (ppb) første kjøring, kobber.	Konsentrasjon (ppb) andre kjøring, kobber.	Konsentrasjon (ppb) kjøring, bly.	Konsentrasjon (ppb) bly-kjøring, kobber.
125	94,46	834,31	2,060	174,66
250	133,63	0,00	2,83	71,080
500	42,62	91,00	0,010	0,00

Resultater og diskusjon

Det at kobber viser jevnt synkende konsentrasjon under eksperimentet med bly viser at en time er for kort tid for å løse opp metallet som er deponert på elektroden. Dette kan skyldes at det har vært litt vann igjen fra prøveløsningen eller når elektroden ble skylt som lå over elektroden og hindre frigjøring av metall. Det er derfor mulig at med lengre tid i syre etter deponering vil Metrox kunne fungere med et toelektrodesystem også.

5 Konklusjon og videre arbeid

Hovedhensikten med oppgaven var å følge opp miljøundersøkelsen til masteroppgaven i 2010, og kartlegge grunnstoff i overflatevann rundt Statoils oljesandområde i Alberta, Canada. Vannkvaliteten i Christina River er generelt god og det er derfor viktig å følge med på vannkvaliteten i området etterhvert som produksjonen pågår og utvides. Jeg vil anbefale og fortsatt bruke Christina River for prøvetaking og det er spesielt viktig at det fortsatt blir tatt prøver oppstrøms for CPF. Ved fremtidig prøvetaking bør det tas prøver for filtrert, ufiltrert og dekomponering. Det bør også måles turbiditet da dette sier mye om vannkvaliteten og nivået av metallkonsentrasjoner. Videre bør det ses på resultatene fra denne masteroppgaven og masteroppgaven til Pernille Bechmann i 2010 og gjøre statistiske beregninger på dette. Dette fordi parameter som pH, turbiditet og andre kan variere mye fra sesong til sesong noe som oppgaven i 2010 antydte da prøvene der ble tatt i juni og i september. Dette vil gi et bedre bilde av vannkvaliteten i Christina River.

Metrox gav ustabile resultater ved uttesting på lab. Det kan være flere grunner til dette; toelektrode systemet er mer ustabil enn treelektrodesystem, det kan bli drift i systemet utover i forsøk. En annen grunn kan være for kort tid i syre etter deponering. Resultatene viste at det fortsatt var kobber igjen på elektroden under forsøk med bly. Videre arbeid for Metrox er å teste Metrox på lab når den er gjort om til treelektrode system, samt å teste den i felt. Det kan være lurt å utføre tester med lengre tid i syre, for eksempel følge prosedyrer for DGT og la det stå over natten.

Litteraturliste

- AENV, ALBERTA ENVIRONMENT 1999. *Surface Water Quality Guidelines for use in Alberta*. Alberta Environment: Environmental Assurance Division, Science and Standards Branch.
- AHAMED, M. & SIDDIQUI, M. K. J. 2007. Environmental lead toxicity and nutritional factors. *Clinical Nutrition*, 26, 400-408.
- AINES, R. D., UDELL, K. S., BRUTON, C. J. & CARRIGAN, C. R. 1999. Chemical tailoring of steam to remediate underground mixed waste contaminants. 08/931,425.
- ALBERTA-ENERGY, G. O. 2012. What is oilsands [Online]. Available: <http://www.energy.alberta.ca/OilSands/793.asp> [Accessed 30.april 2012].
- ALBERTANOILSANDSINC. 2011. Why use solvent [Online]. Available: <http://www.aboilsands.ca/Operations/Understanding-The-Oilsands/Why-Use-Solvent/index.php> [Accessed 1.mai 2012].
- ALI, I. & ABOUL-ENEIN, H. Y. 2006. *Instrumental methods of metal ion speciation*, Baco Raton, Fla., Taylor & Francis.
- ANDERSEN, J. R. 1997. *Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann*.
- BECHMANN, P. 2011. *Kartlegging og overvåking av tungmetaller i oljesandområder*. Master, NTNU.
- BHATTACHARYA, P., WELCH, A. H., STOLLENWERK, K. G., MCLAUGHLIN, M. J., BUNDSCHUH, J. & PANAULLAH, G. 2007. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of The Total Environment*, 379, 109-120.
- BJERKNESSENERET 2009. Naturens opptak av CO₂ og avskoging. In: BJERKNESSENERET (ed.). <http://www.bjerknes.uib.no/>: Bjerknessenteret.
- BUTLER, R. 1998. SAGD Comes of AGE! *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 37.
- BUZIER, R., TUSSEAU-VUILLEMIN, M.-H. & MOUCHEL, J.-M. 2006. Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater. *Science of The Total Environment*, 358, 277-285.
- CANADA, H. 2006. Arsenic in Drinking Water [Online]. Available: http://www.hc-sc.gc.ca/hl-vs/alt_formats/pacrb-dgapcr/pdf/iyh-vsv/environ/arsenic-eng.pdf 20.12.2011].
- CCME, CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT *Canadian Environmental Quality Guidelines Summary Table*.
- CCME, CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT 1999. *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*.
- CCME, CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT 2007. *A Protocol for the Derivation of Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life 2007*. *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/>.
- CENOVUSFCLLTD. 2010. *Water Quality Baseline Report, Appendix 4-VI. Narrow Lake Project*.
- CHRISTENSEN, J. B., BOTMA, J. J. & CHRISTENSEN, T. H. 1999. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). *Water Research*, 33, 3231-3238.
- CITAC/EURACHEM 2002. *Guide to Quality in Analytical Chemistry-an aid to Accreditation*.

Litteraturliste

- CLEMENS, S., PALMGREN, M. G. & KRÄMER, U. 2002. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science*, 7, 309-315.
- CROW, D. R. 1994. *Principles and applications of electrochemistry*, London, Blackie Academic & Professional.
- DAVISON, W. & ZHANG, H. 1994. In-situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546-548.
- DENNEY, S., SHERWOOD, J. & LEYDEN, J. 1999. In situ measurements of labile Cu, Cd and Mn in river waters using DGT. *Science of The Total Environment*, 239, 71-80.
- DUBE, A., ZBYTNIIEWSKI, R., KOWALKOWSKI, T., CUKROWSKA, E. & BUSZEWSKI, B. 2001. Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10, 10.
- DUKER, A. A., CARRANZA, E. J. M. & HALE, M. 2005. Arsenic geochemistry and health. *Environment International*, 31, 631-641.
- ECKLEY, C. S. & BRANFIREUN, B. 2009. Simulated rain events on an urban roadway to understand the dynamics of mercury mobilization in stormwater runoff. *Water Research*, 43, 3635-3646.
- ECONOMOU, A. & VOULGAROPOULOS, A. 2010. Stripping Voltammetry of Trace Metals at Bismuth-Film Electrodes by Batch-Injection Analysis. *Electroanalysis*, 22, 7.
- ENCANAFCCLLTD. 2009. Appendix 4-VI, Water Quality Baseline Report. Christina Lake Thermal Expansion Project, Phases 1E, 1F og 1G. cenevous.com.
- ENVIRONMENTCANADA. Climate Daily Online [Online]. National Climate Data and Information Archive: Environment Canada. Available: http://www.climate.weatheroffice.gc.ca/climateData/dailydata_e.html?timeframe=2&Prov=XX&StationID=2770&Year=2010&Month=5&Day=21 [Accessed 27.mai 2012].
- ESKELAND, M. 2011. A study of elements and their possible mobilization in Athabasca SAGD crude oil and sediments from an aquifer used as drinking water supply in northeastern Alberta, Canada. Master, NTNU.
- EXPLOWHOME. Alberta Oilsands [Online]. http://explow.com/Alberta_oil_sands. [Accessed juni 2012 2012].
- FREEMAN, J. T., RAYNER, S., FRYAR, A. E. & WARD, J. W. 2009. Literature Review of Arsenic Occurrence and Behavior in Groundwater with Application to the Northeastern Alberta Oilsands. Calgary, Alberta: Matrix Solutions Inc., University of Kentucky, WR HydroSolutions LLC.
- GE, Y. & HENDERSHOT, W. 2005. Modeling Sorption of Cd, Hg and Pb in Soils by the NICA-Donnan Model. *Soil & Sediment Contamination*, 17.
- GELLEIN, K., LIERHAGEN, S., BREVIK, P., TEIGEN, M., KAUR, P., SINGH, T., FLATEN, T. & SYVERSEN, T. 2008. Trace Element Profiles in Single Strands of Human Hair Determined by HR-ICP-MS. *Biological Trace Element Research*, 123, 250-260.
- GIMPEL, J., ZHANG, H., HUTCHINSON, W. & DAVISON, W. 2001. 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*, 448, 93-103.
- GLOBEFEEED. 2009. Distance Calculator [Online]. http://distancecalculator.globefeed.com/Canada_Distance_Calculator.asp?state=01 [Accessed 27.mai 2012].
- GOLDERASSOCIATESLTD. 2001. Chemical and Biological Monitoring. Oil Sands Regional Aquatics Monitoring Program(RAMP) 2000. <http://www.ramp-alberta.org/ramp.aspx>: RAMP.
- GOLDERASSOCIATESLTD. 2005a. Water Quality - Environmental Settings Report. Christina Lake Regional Project.

Litteraturliste

- GOLDERASSOCIATESLTD. 2005b. *Water Quality Environmental Setting Report*. Christina Lake Regional Project. MEG Energy Corp.
- GOSSELIN, P., HRUDEY, S. E., NAETH, A. M., PLOURDE, A., THERRIEN, R., VAN DER KRAAK, G. & XU, Z. 2010. *Environmental and Health Impacts of Canada's Oil Sands Industry*. The Royal Society of Canada Expert Panel.
- GREEN, R. 1972. *Geological map of Alberta* [Online]. Alberta Geological Survey. Available: http://www.ags.gov.ab.ca/publications/abstracts/DIG_2004_0033.html [Accessed 29.mai 2012].
- HEALTHCANADA. *Canadian Drinking Water Guidelines* [Online]. Available: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/2010-sum_guide-res_recom/index-eng.php [Accessed 15.mai 2012].
- HEALTHCANADA. 1976. *Guidelines For Canadian Drinking Water Quality - Supporting Documents - Hardness* [Online]. Health Canada. Available: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/hardness-durete/index-eng.php> [Accessed 15.mai 2012].
- HERBERT E, A. 1993. *The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards*. *Science of The Total Environment*, 134, Supplement 1, 23-45.
- HOD, H.-O. O.-. 2001. *Forskrift om vannforsyning og drikkevann (Drikkevannsforskriften)*. In: OMSORGSDEPARTEMENTET), H. H.-O. (ed.). Lovdata.
- IKRAMUDDIN, M., BESSE, L. & NORDSTROM, P. M. 1986. *Thallium in the Carlin-type gold deposits*. *Applied Geochemistry*, 1, 493-502.
- JANOWSKI, C. L., P.; STAMNES, R.L. 1998. *In Situ Thermal Treatment and Thermal Enhancement Technologies: Notes on an Enigieering Forum Roundtable Discussion*. U.S. Environmental Protection Agency web.page: U.S. Environmental Protection Agency: Technical Support Project.
- KALBITZ, K. & WENNRICH, R. 1998. *Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter*. *Science of The Total Environment*, 209, 27-39.
- KLIF, K.-O. F. 2012. *Mistanke om sparepærer med ulovlig mye kvikksølv* [Online]. www.klif.no: Klif. Available: <http://www.klif.no/Aktuelt/Nyheter/2012/Mars-2012/Mistanke-om-spareparer-med-ulovlig-mye-kvikksolv/> [Accessed 31.mai 2012].
- KORFALL, S. I. & DAVIES, B. E. 2004. *Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers*. *Advances in Environmental Research*, 8, 599-612.
- LAW, S. & TURNER, A. 2011. *Thallium in the hydrosphere of south west England*. *Environmental Pollution*, 159, 3484-3489.
- LIERHAGEN, S. 10.mai 2012. RE: Personlig kommunikasjon.
- LOURINO-CABANA, B., BILLON, G., MAGNIER, A., PRYGIEL, E., BAEYENS, W., PRYGIEL, J., MIKKELSEN, O. & OUDDANE, B. 2011. *Evidence of highly dynamic geochemical behaviour of zinc in the Deûle river(northern France)*. *Journal of Environmental Monitoring*, 10.
- MANAHAN, S. E. 2005. *Environmental chemistry*, Boca Raton, Fla., CRC Press.
- MANAHAN, S. E. 2011. *Water chemistry: green science and technology of nature's most renewable resource*, Boca Raton, Fla., CRC Press.
- MARCOVECCHIO, J. E., BOTTÉ, S., E. & FREIJE, R., H. 2007. *Heavy Metlas, Major Metals, Trace Elements*. In: NOLLET, L. M. L. (ed.) *Handbook of Water Analysis*.
- MATRIXSOLUTIONSINC. 2005. *Hydrology - Environmental Setting Report*. Christina Lake Regional Project. MEG Energy Corp.

Litteraturliste

- MEYER, P. A., BROWN, M. J. & FALK, H. 2008. *Global approach to reducing lead exposure and poisoning. Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 659, 166-175.
- MIKKELSEN, O. 2010. *Kort om oppbygning og virkemåte for Metrox.*
- MIKKELSEN, O. 31.mai 2012. RE: Personlig kommunikasjon.
- MIKKELSEN, O. & SCHRODER, K. H. 2000. *Alloy electrodes with high hydrogen overvoltage for analytical use in voltammetry. Some preliminary results. Analyst*, 123.
- MIKKELSEN, O. & SCHRODER, K. H. 2002a. *Amalgam Electrodes for Electroanalysis. Electroanalysis*, 15, 9.
- MIKKELSEN, O. & SCHRODER, K. H. 2002b. *Voltammetry using a dental amalgam electrode for heavy metal monitoring of wines and spirits. Analytica Chimica Acta*, 458, 249-256.
- MIKKELSEN, O., SKOGVOLD, S., SCHRODER, K. H., GJERDE, M. I. & AARHAUG, T. A. 2003a. *Evaluations of solid electrodes for use in voltammetric monitoring of heavy metals in samples from metallurgical nickel industry. Anal. Bioanal. Chem*, 377.
- MIKKELSEN, Ø., SKOGVOLD, S. M., SCHRØDER, K. H., GJERDE, M. I. & AARHAUG, T. A. 2003b. *Evaluation of solid electrodes for use in voltammetric monitoring of heavy metals in samples from metallurgical nickel industry. Anal. Bioanal. Chem*, 5.
- MILLER, J. C. & MILLER, J. N. 1988. *Statistics for analytical chemistry*, Chichester, Ellis Horwood.
- MOEN, A., DOLMEN, D., HASSEL, K. & ØDEGAARD, F. Myr, kilde og flommark. In: *NTNU VITENSKAPSMUSEET, N. I. F. N. (ed.). artsdatabanken.no.*
- NATURALRESOURCECANADA. *Boreal forest* [Online]. Available: <http://cfs.nrcan.gc.ca/pages/151> [Accessed 17.02 2012].
- NIVA, N. I. F. V. 2000. *Miljøgiftundersøkelse i havner på Agder 1997-1998 PAH, PCB, tungmetaller og TBT i sedimenter og organismer.* www.fylkesmannen.no.
- NORSKINDUSTRI *Polyakrylamid – ny fareklassifisering, HMS-informasjon.* <http://www.norskindustri.no/miljoe-hms-veiledninger/groenn-serie-hms-info-article3234-258.html>.
- NPS, N. P. S., U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR. *Mississippi River Facts* [Online]. Available: <http://www.nps.gov/miss/riverfacts.htm> [Accessed 24.mai 2012].
- OILSANDSDISCOVERYCENTER. *Facts about Alberta's oil sands and its industry* [Online]. Available: <http://history.alberta.ca/oilsands/resources/resources.aspx> [Accessed 1.mai 2012].
- PETER, A. L. J. & VIRARAGHAVAN, T. 2005. *Thallium: a review of public health and environmental concerns. Environment International*, 31, 493-501.
- PEURAVOUORI, J. & PIHLAJA, K. 2007. *Characterization of Freshwater Humic Matter.* In: *NOLLET, L. M. L. (ed.) Handbook of water analysis. Boca Raton, Fla.: CRC Press.*
- PULFORD, I. D. & WATSON, C. 2003. *Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—a review. Environment International*, 29, 529-540.
- RAYNER-CANHAM, G. & OVERTON, T. 2006. *Descriptive inorganic chemistry*, New York, Freeman.
- SCHEPLYAGINA, L. A. 2005. *Impact of the mother's zinc deficiency on the woman's and newborn's health status. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19, 29-35.
- SFT, S. F. 2000. *Et gløtt av sol bak sure skyer: Svovelutslippene ned med 58 prosent.* [Online]. klif.no: Klif. Available: <http://www.klif.no/publikasjoner/luft/1735/ta1735.html> [Accessed 9.juni 2012].
- SFT, S. F. 2006. *Vurdering av konsekvenser av et generelt forbud mot kvikksølv i produkter.* http://www.klif.no/nyheter/dokumenter/0612konsekvensutredning_kvikksoelv.pdf: SFT.

Litteraturliste

- SHILLER, A. M. & BOYLE, E. A. 1987. Variability of dissolved trace metals in the mississippi river. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 3273-3277.
- SKOGVOLD, S. M., MIKKELSEN, O., BILLON, G., GARNIER, C., LESVEN, L. & BARTHE, J. F. 2006. Electrochemical properties of silver-copper alloy microelectrodes for use in voltammetric field apparatus. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, 1567-1577.
- SKOGVOLD, S. M., MIKKELSEN, Ø. & SCHRØDER, K. H. 2005. Electrochemical Properties and Application of Mixed Silver-Bismuth Electrodes. *Electroanalysis*, 17, 7.
- SKOOG, D. A. 2004. *Fundamentals of analytical chemistry*, Belmont, Calif., Thomson Brooks/Cole.
- STATOIL. 2009. StatoilHydro-prosjekt for lavere CO₂-utslipp [Online]. Statoil.com: Statoil. Available: <http://www.statoil.com/no/NewsAndMedia/News/2009/Pages/ProjectTargetsFewerCarbonEmissions.aspx> [Accessed 19.mai 2012].
- STATOIL. 2011. Oljesand [Online]. Statoil.com: Statoil. Available: <http://www.statoil.com/no/About/Worldwide/NorthAmerica/canada/OilSands/Pages/OilSands.aspx> [Accessed 19.mai 2012].
- STRASUNSKÉ, K. 2010. Automatic monitoring systems for trace metals in natural and waste water. PhD.
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. 1996. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, New York, Wiley.
- SULTAN, K. 2007. Distribution of Metals and Arsenic in Soils of Central Victoria (Creswick-Ballarat), Australia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 52, 339-346.
- SWENSON, P., TANCHUK, B., BASTIDA, E., AN, W. & KUZNICKI, S. M. 2012. Water desalination and de-oiling with natural zeolite membranes — Potential application for purification of SAGD process water. *Desalination*, 286, 442-446.
- TAVERNIERS, I., DE LOOSE, M. & VAN BOCKSTAELE, E. 2004. Trends in quality in the analytical laboratory. I. Traceability and measurement uncertainty of analytical results. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23, 480-490.
- TEMPLETON, D. M. E. A. 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000). *Pure Appl. Chem.*, 72, 18.
- TRENFIELD, M. A., MARKICH, S. J., NG, J. C., NOLLER, B. & VAN DAMY, R. A. 2012. Dissolved organic carbon reduces the toxicity of aluminum to three tropical freshwater organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, 427-436.
- UNTERBRUNNER, R., PUSCHENREITER, M., SOMMER, P., WIESHAMMER, G., TLUSTOŠ, P., ZUPAN, M. & WENZEL, W. W. 2007. Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe. *Environmental Pollution*, 148, 107-114.
- US.EPA. Cadmium [Online]. <http://www.epa.gov/osw/hazard/wastemin/minimize/factshts/cadmium.pdf>: UnitedStatesEnvironmentalProtectionAgency. [Accessed 14.juni 2012].
- US.EPA. Technical Factsheet on: Thallium [Online]. Available: UnitedStatesEnvironmentalProtectionAgency. <http://www.epa.gov/ogwdw000/pdfs/factsheets/ioc/tech/thallium.pdf>.
- WACHTMEISTER, C. A. & SUNDRÔM, G. 1979. Miljøgifter och miljøföreningar-en översikt med exempel från yttre miljö och arbetsmiljö, Universitetsforlaget.

- WALKER, C. H., HOPKIN, S. P., SIBLY, R. M. & PEAKALL, D. B. 2006. *Principles of ecotoxicology*, Boca Raton, Fla., CRC Taylor & Francis.
- WANG, J. 1985. *Stripping analysis: principles, instrumentation, and applications*, Deerfield Beach, Fla., VCH.
- WANG, J. 2006. *Analytical electrochemistry*, Hoboken, N.J., Wiley-VCH.
- WANG, J., LI, A., WANG, Q., ZHOU, Y., FU, L. & LI, Y. 2010. Assessment of the manganese content of the drinking water source in Yancheng, China. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 259-265.
- WANG, N., MEBANE, C. A., KUNZ, J. L., INGERSOLL, C. G., BRUMBAUGH, W. G., SANTORE, R. C., GORSUCH, J. W. & ARNOLD, W. R. 2011. Influence of dissolved organic carbon on toxicity of copper to a unionid mussel (*Villosa iris*) and a cladoceran (*Ceriodaphnia dubia*) in acute and chronic water exposures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30, 2115-2125.
- WANG, S. & MULLIGAN, C. N. 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of The Total Environment*, 366, 701-721.
- WEISHAAR, J. L., AIKEN, G. R., BERGAMASCHI, B. A., FRAM, M. S., FUJII, R. & MOPPER, K. 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology*, 37, 4702-4708.
- WHO 2011. *Guidelines for drinking-water quality, fourth edition*. http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwg_guidelines/en/index.html: World Health Organization.
- WHO. 2012. *Water* [Online]. World Health Organization. Available: <http://www.who.int/topics/water/en/> [Accessed 5.jan. 2012].
- WOOD, C. M., AL-REASI, H. A. & SMITH, D. S. 2011. The two faces of DOC. *Aquatic Toxicology*, 105, 3-8.
- ZAHIR, F., RIZWI, S. J., HAQ, S. K. & KHAN, R. H. 2005. Low dose mercury toxicity and human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 20, 351-360.
- ZATTA, P. & FRANK, A. 2007. Copper deficiency and neurological disorders in man and animals. *Brain Research Reviews*, 54, 19-33.
- ZHANG, H. DGT - for measurements in waters, soils and sediments [Online]. Available: <http://dgtresearch.com/WebProducts.aspx?CATID=TEC> [Accessed 12.02 2012].
- ZHANG, H. 2004. In-situ speciation of Ni and Zn in freshwaters: Comparison between DGT measurements and speciation models. *Environmental Science & Technology*, 38, 1421-1427.
- ZHANG, H. & DAVISON, W. 1995. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*, 67, 3391-3400.
- ZHANG, J. & HUANG, W. W. 1993. Dissolved trace metals in the Huanghe: The most turbid large river in the world. *Water Research*, 27, 1-8.

Vedlegg

Vedlegg 1: Nøkkelparametere ICP-MS, Element 2(Lierhagen, 2012)

Vedlegg 2: Prøveoversikt

Vedlegg 3: Historiske data fra Christina river

Vedlegg 4: Værdata for området, Fort McMurray og Peace River, 2010 og 2011

Vedlegg 5: Kart over geologi i området rundt Leismer, Fort McMurray og Fort McKay.

Vedlegg 6: Historiske data

Vedlegg 7: Parametertabeller

Vedlegg 8: Konsentrasjoner av andre prøvepunkt for filtrert og ufiltrert prøve
og beregnet dekomponer konsentrasjon

Vedlegg 9: Excel-regneark på CD, oversikt over alle konsentrasjoner for alle prøver,
karakteriseringsberegninger Christina River og beregninger av SUVA, hardhet, t-test.

Vedlegg 1

Determination of elements with - Element 2

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

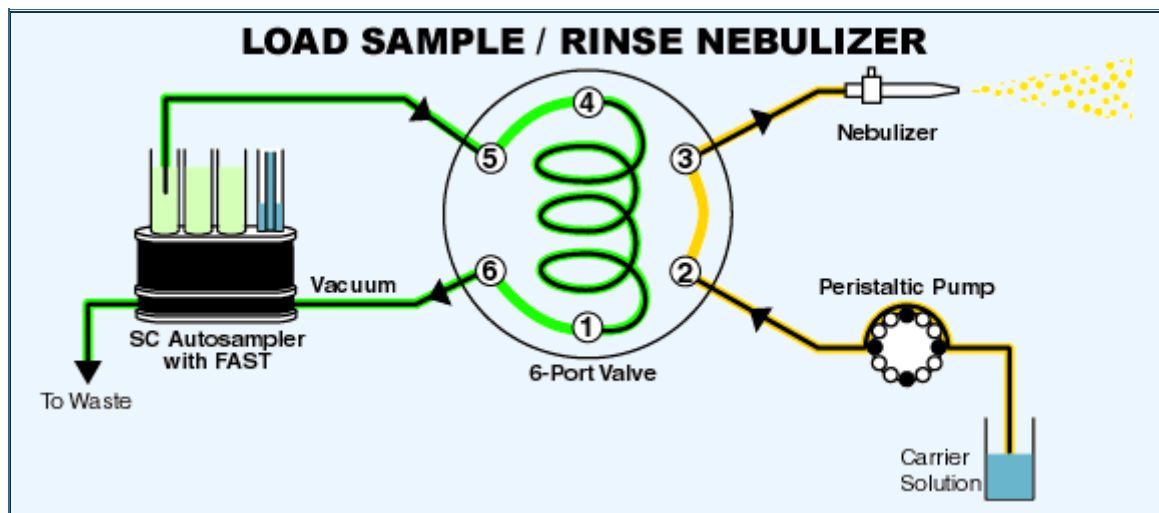


Function of the sample introduction system:

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

orange/yellow tube

Sample flow/pumping speed (µl)

approx. 250.

Sample-loop (µl)

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 no going through the loop and brings the sample into the plasma. To stabilizing 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 –	Quarts, 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. concentrations of trace elements and problematic samples with low 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 CH₄ 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

Vedlegg 2

Tabell 1. Prøveoversikt

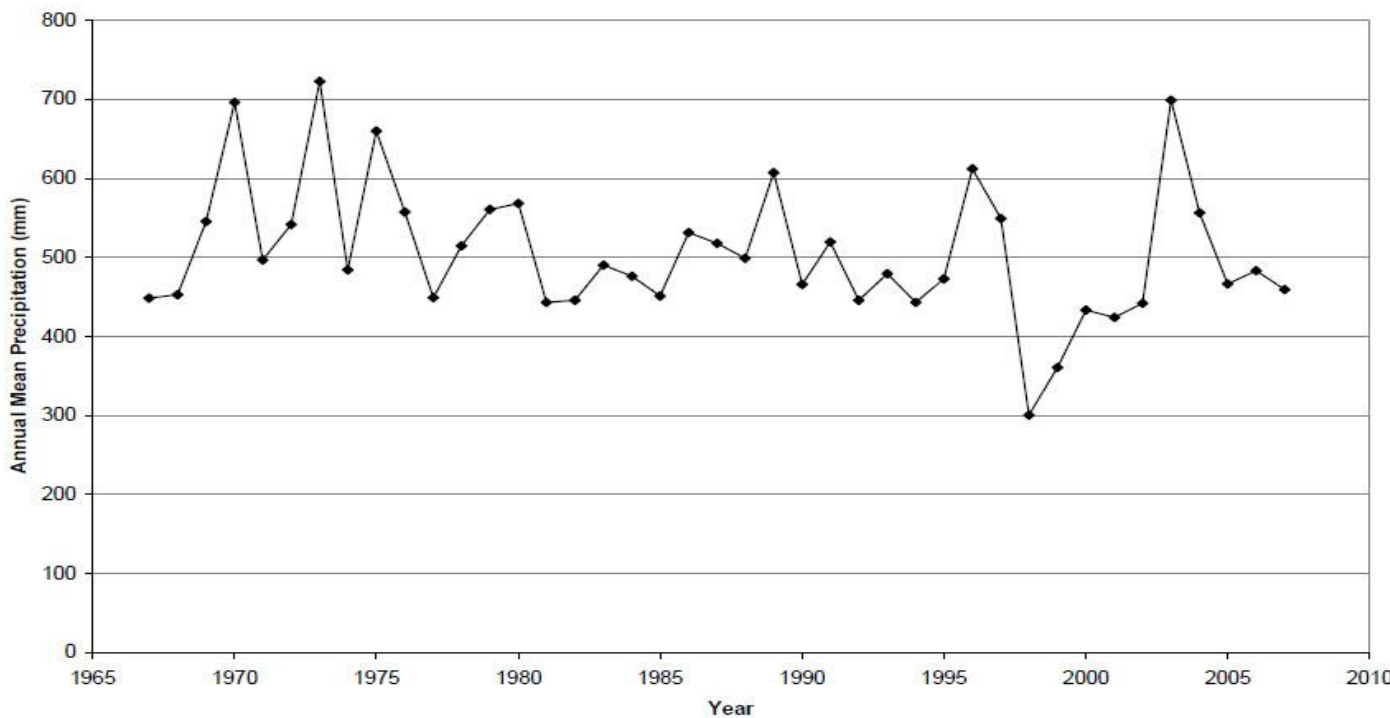
Prøve nr	DOC nr	Prøvepunkt	Prøvetype	Dato	Tidspunkt
1		Christina River under vei til CPF	Filtrert	27.juni	
2		Christina River under vei til CPF	Filtrert	27.juni	
3		Christina River under vei til CPF	Filtrert parallell	27.juni	
4		Christina River under vei til CPF	Ufiltrert	27.juni	
5		Christina River under vei til CPF	Filtrert	27.juni	
6		Christina River under vei til CPF	Filtrert	27.juni	
7		Christina River under vei til CPF	Filtrert	27.juni	
8		Christina River under vei til CPF	Ufiltrert	27.juni	
9		Christina River under vei til CPF	Filtrert	27.juni	
10		Christina River under vei til CPF	Filtrert	27.juni	
11		Christina River under vei til CPF	Filtrert parallell	27.juni	
12		Christina River under vei til CPF	Ufiltrert	27.juni	
13		Christina River under vei til CPF	Filtrert	27.juni	
14		Christina River under vei til CPF	Filtrert	27.juni	
15		Christina River under vei til CPF	Ufiltrert	27.juni	
16		Christina River under vei til CPF	Filtrert	27.juni	
17		Christina River under vei til CPF	Ufiltrert	27.juni	
18		Christina River under vei til CPF	Filtrert	27.juni	
19		Christina River under vei til CPF	Ufiltrert	27.juni	
20		Grunnvann Leismer Lodge	Filtrert	24.juni	
21		Christina river ved Waddle road	Filtrert	24.juni	
22		Christina river ved Waddle road	Ufiltrert	24.juni	
23		Brønn 1	Filtrert	25.juni	
24		Brønn 2	Filtrert	25.juni	
25		Prosessvann (Boiler Feed Water)	Filtrert	25.juni	
26		Prosessvann (Disposal Water)	Filtrert	25.juni	
27		Jackfish river ved 881	Filtrert	26.juni	
28		Jackfish river ved 881	Ufiltrert	26.juni	
29		Christina river ved 881	Filtrert	26.juni	
30		Christina river ved 881	Ufiltrert	26.juni	
31		Atabasca McDonald Park	Filtrert	26.juni	
32		Atabasca McDonald Park	Ufiltrert	26.juni	
33		Atabasca McKay	Filtrert	26.juni	
34		Atabasca McKay	Filtrert parallell	26.juni	
35		Atabasca McKay	Ufiltrert	26.juni	
36		Myr ved Ruth Lake	Filtrert	26.juni	
37		Bekk ved 16-09	Filtrert	26.juni	
40		Rømmegrøt 1	Filtrert	28.juni	
41		Rømmegrøt 1	Ufiltrert	28.juni	
42		Rømmegrøt 2	Filtrert	28.juni	
43		Rømmegrøt 2	Ufiltrert	28.juni	
44		Christina river oppstrøms	Filtrert	28.juni	
45		Christina river oppstrøms	Ufiltrert	28.juni	
46		Christina River under vei til CPF	Filtrert	28.juni	
47		Christina River under vei til CPF	Filtrert	28.juni	
48		Christina River under vei til CPF	Ufiltrert	28.juni	
49		Christina River under vei til CPF	Filtrert	28.juni	
50		Christina River under vei til CPF	Filtrert	28.juni	
51		Christina River under vei til CPF	Ufiltrert	28.juni	
52		Christina River under vei til CPF	Filtrert	28.juni	

Vedlegg

53		Christina River under vei til CPF	Filtrert parallell	28.juni	
54		Christina River under vei til CPF	Filtrert	28.juni	
57		Myr ved inngang CPF	Filtrert	27.juni	
58		Tjern forbi CPF	Filtrert	27.juni	
59		Tjern forbi CPF	Ufiltrert	27.juni	

Vedlegg

Vedlegg 3



Figur 1. Årlig nedbør fra 1967-2007.

Tabell 2. Regional Strømføring og vannivå overvåkningsstasjoner operert nær vannundersøkelsen til Canada.

Station Name	Station Number	Location		Period of Record Used			Drainage Area [km ²]		Mean Seasonal (March to October) Flow [m ³ /s]	Mean Seasonal Runoff ^(a) (March to October) [mm]	Status
		Latitude	Longitude	Start Year	End Year	Number of Years	Gross	Effective			
Christina River near Chard	07CE002	55°50'20" N	110°52'0" W	1982	2007	26	4,880	4,830	19.4	85.0 [71.7]	active
Pony Creek near Chard	07CE003	55°52'11" N	110°56'0" W	1982	2007	26	278	278	1.15	87.8 [89.2]	active (March to October)
Jackfish River below Christina Lake	07CE005	55°40'25" N	111°8'0" W	1982	1995	14	1,290	1,270	2.9	49.0 [49.9]	discontinued
Birch Creek near Conklin	07CE008	55°37'7" N	111°5'9" W	1984	1995	12	232	232	0.7	60.9 [60.9]	discontinued
Christina Lake near Conklin (Water Level) ^(b)	07CE903	55°37'30" N	110°46'21" W	1986	2001	16	1,270	1,270	n/a	n/a	discontinued
Christina Lake near Winefred Lake (Water Level) ^(b)	07CE906	55°37'30" N	110°46'21" W	2001	2006	6	1,270	1,270	n/a	n/a	active

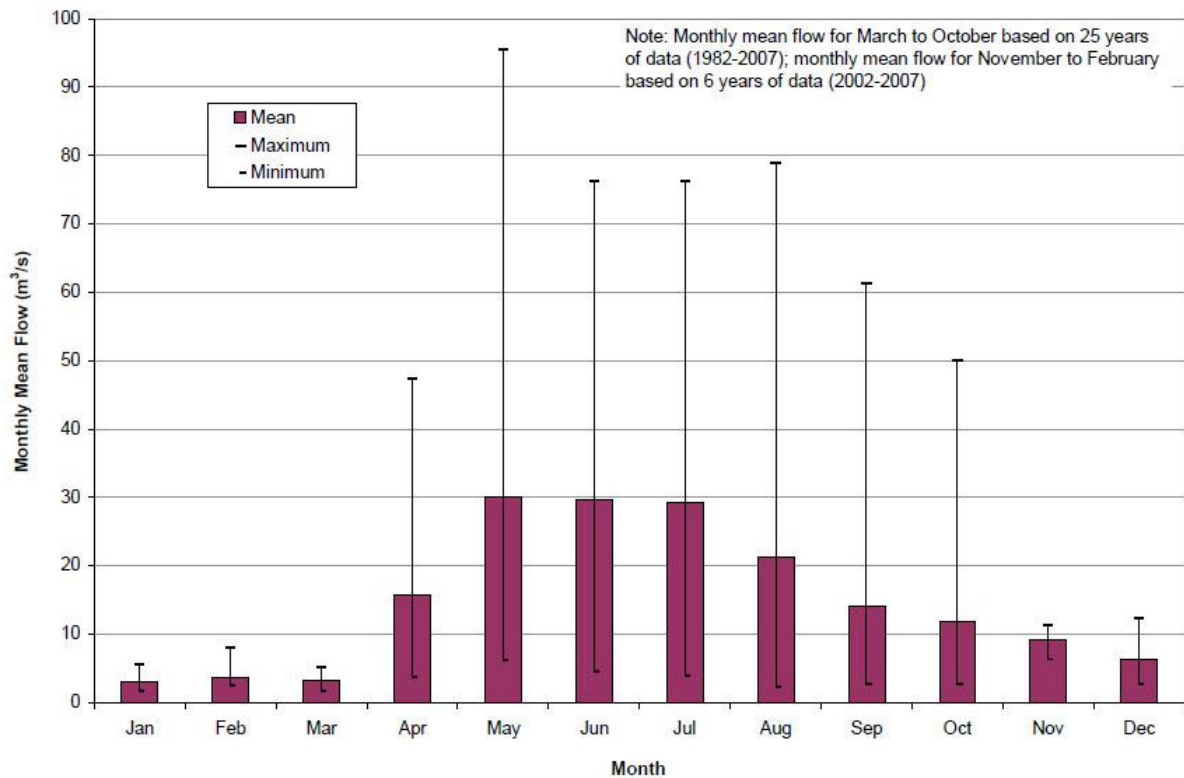
^(a) Seasonal runoff is based on 245 days (i.e., March to October) and effective drainage area.

[] Seasonal runoff is based on concurrent period from 1984 to 1995 and the same 245 days (i.e., March to October) and effective drainage area.

^(b) Drainage area includes the Lake surface area.

n/a = Not applicable.

Vedlegg



Figur 2. Månedlig gjennomsnittlig strøm i Christina river.

Tabell 3. Månedlig oppsummering av strøm i Christina river nær Chard(1982-2007)

Month	Minimum Monthly Mean Flow [m³/s]	Mean Monthly Flow [m³/s]	Maximum Monthly Mean Flow [m³/s]
January	1.7	3.1	5.5
February	2.5	3.7	8.1
March	1.7	3.1	5.1
April	3.8	15.8	47.3
May	6.2	30.1	95.6
June	4.6	29.7	76.2
July	3.9	29.2	76.2
August	2.2	21.4	78.8
September	2.8	14.2	61.2
October	2.7	11.8	50.0
November	6.3	9.1	11.3
December	2.8	6.3	12.3

Note: Based on stream flow data at WSC 07CE002 from March to October for the period of 1982 to 2007 and stream flow data at RAMP Station S29 from November to February for the period of 2002 to 2007.

Tabell 4. Strømførings karakteristikk Christina river nær Chard målestasjon(1982-2007).

Recurrence Interval	Daily Maximum Flow [m ³ /s]	Low Flow [m ³ /s]	Wet Year Seasonal Runoff ^(a) (Water Yield)		Dry Year Seasonal Runoff (Water Yield) ^(a)	
			[mm]	[Mm ³]	[mm]	[Mm ³]
Mean Annual	19.4	–	85.0	411	–	–
10-year	139	1.36	144	697	36.9	178
20-year	160	1.07	178	858	29.7	143
50-year	182	0.72	227	1,095	23.0	111
100-year	195	0.50	269	1,298	19.2	92.7

^(a) Seasonal runoff calculations are based on 245 days (i.e., March to October) and an effective basin area of 4,830 km².

– = Not available.

Note: Mm³ = million cubic metres (i.e., x 1,000,000 m³).

Vedlegg

Vedlegg 4

Værdata hentet fra: (EnvironmentCanada)

D a y	Max Temp °C	Min Temp °C	Mean Temp °C	Heat Deg Days	Cool Deg Days	Total Rain mm	Total Snow cm	Total Precip mm	Snow on Grnd cm	Dir of Max Gust 10s deg	Spd of Max Gust km/h
01†	16.3	1.5	8.9	9.1	0.0	M	M	0.5		<31	
02†	16.5	-0.3	8.1	9.9	0.0	M	M	0.5		28	35
03†	16.3	3.1	9.7	8.3	0.0	M	M	1.0		13	35
04†	8.6	-1.4	3.6	14.4	0.0	M	M	0.0		36	46
05†	4.0	-2.8	0.6	17.4	0.0	M	M	0.0		<31	
06†	10.5	-5.8	2.4	15.6	0.0	M	M	0.5		30	39
07†	10.2	-3.9	3.2	14.8	0.0	M	M	0.5		<31	
08†	12.8	-0.2	6.3	11.7	0.0	M	M	0.5		<31	
09†	15.0	-2.5	6.3	11.7	0.0	M	M	0.5		22	57
10†	15.8	-0.3	7.8	10.2	0.0	M	M	1.0		27	46
11†	18.0	-1.7	8.2	9.8	0.0	M	M	0.5		27	46
12†	23.5	1.3	12.4	5.6	0.0	M	M	0.5		25	52
13†	19.8	2.2	11.0	7.0	0.0	M	M	3.0		5	37
14†	20.7	3.2	12.0	6.0	0.0	M	M	0.5		<31	
15†	21.0	3.2	12.1	5.9	0.0	M	M	0.5		31	37
16†	25.7	7.5	16.6	1.4	0.0	M	M	0.5		28	76
17†	25.1	11.9	18.5	0.0	0.5	M	M	0.5		<31	
18†	24.5	8.3	16.4	1.6	0.0	M	M	0.0		7	48
19†	25.6	9.1	17.4	0.6	0.0	M	M	2.5		10	46
20†	13.4	9.2	11.3	6.7	0.0	M	M	4.5		12	33
21†	13.4	6.2	9.8	8.2	0.0	M	M	9.0		32	32
22†	10.7	3.9	7.3	10.7	0.0	M	M	0.0		32	32
23†	4.7	1.9	3.3	14.7	0.0	M	M	1.0		32	44
24†	13.0	2.4	7.7	10.3	0.0	M	M	0.5		<31	
25†	15.1	4.2	9.7	8.3	0.0	M	M	0.0		8	32
26†	17.6	2.8	10.2	7.8	0.0	M	M	0.0		32	37
27†	18.1	2.9	10.5	7.5	0.0	M	M	0.0		9	54
28†	18.3	0.3	9.3	8.7	0.0	M	M	0.0		8	39
29†	16.1	2.8	9.5	8.5	0.0	M	M	0.0		<31	
30†	10.1	5.8	8.0	10.0	0.0	M	M	1.5		4	44
31†	20.3	2.9	11.6	6.4	0.0	M	M	0.5		<31	
Sum				268.8	0.5	0.0*	0.0*	30.5			
Avg	16.2	2.5	9.4								
Xtrm	25.7	-5.8								28	76

Summary, average and extreme values are based on the data above.

Figur 3. Fort McMurray, mai 2010

D a y	Max Temp °C	Min Temp °C	Mean Temp °C	Heat Deg Days	Cool Deg Days	Total Rain mm	Total Snow cm	Total Precip mm	Snow on Grnd cm	Dir of Max Gust 10s deg	Spd of Max Gust km/h
01†	24.2	3.5	13.9	4.1	0.0	M	M	0.0			<31
02†	24.4	4.1	14.3	3.7	0.0	M	M	0.5		14	39
03†	23.6	10.1	16.9	1.1	0.0	M	M	0.0		12	50
04†	21.7	12.0	16.9	1.1	0.0	M	M	0.0		12	48
05†	17.4	11.3	14.4	3.6	0.0	M	M	6.0			<31
06†	24.0	9.0	16.5	1.5	0.0	M	M	0.5		27	48
07†	17.8	6.1	12.0	6.0	0.0	M	M	0.0		32	39
08†	14.2	4.4	9.3	8.7	0.0	M	M	0.0			<31
09†	17.9	0.9	9.4	8.6	0.0	M	M	0.5		13	33
10†	20.4E	0.7E	10.6E	7.4E		M	M	0.5E			M
11†	22.7	2.9	12.8	5.2	0.0	M	M	0.5		30E	32E
12†	27.6	13.4	20.5	0.0	2.5	M	M	0.5		25	48
13†	30.0	10.6	20.3	0.0	2.3	M	M	0.5		26	50
14†	21.4	10.0	15.7	2.3	0.0	M	M	8.0		27	50
15†	22.8	6.2	14.5	3.5	0.0	M	M	0.5		25	41
16†	20.8	3.4	12.1	5.9	0.0	M	M	0.0		28	44
17†	25.5	2.4	14.0	4.0	0.0	M	M	0.5			<31
18†	27.3	7.7	17.5	0.5	0.0	M	M	0.0		29	37
19†	24.0	10.3	17.2	0.8	0.0	M	M	0.0			<31
20†	25.8	10.0	17.9	0.1	0.0	M	M	0.5			<31
21†	24.0	9.0	16.5	1.5	0.0	M	M	0.5		32	32
22†	19.7	6.7	13.2	4.8	0.0	M	M	0.0			<31
23†	24.9	1.9	13.4	4.6	0.0	M	M	0.0			<31
24†	20.1	12.5	16.3	1.7	0.0	M	M	3.5			<31
25†	23.6	13.1	18.4	0.0	0.4	M	M	14.5		12	59
26†	23.6	13.5	18.6	0.0	0.6	M	M	1.0		25	33
27†	24.2	13.0	18.6	0.0	0.6	M	M	1.0			<31
28†	23.5	14.1	18.8	0.0	0.8	M	M	0.5			<31
29†	20.3	12.2	16.3	1.7	0.0	M	M	3.0		12	33
30†	22.3	11.4	16.9	1.1	0.0	M	M	6.5		24	56
Sum				83.5	7.2	0.0*	0.0*	49.5			
Avg	22.7	8.2	15.5								
Xtrm	30.0	0.7								12*	59*

Summary, average and extreme values are based on the data above.

Figur 4. Fort McMurray, juni 2010

D a y	Max Temp °C	Min Temp °C	Mean Temp °C	Heat Deg Days	Cool Deg Days	Total Rain mm	Total Snow cm	Total Precip mm	Snow on Grnd cm	Dir of Max Gust 10s deg	Spd of Max Gust km/h
01†	16.8	-4.9	6.0	12.0	0.0	M	M	0.5		31	50
02†	14.4	2.5	8.5	9.5	0.0	M	M	0.5		1	41
03†	10.0	4.9	7.5	10.5	0.0	M	M	3.5		10	35
04†	17.2	2.1	9.7	8.3	0.0	M	M	1.5		27	56
05†	14.6	1.0	7.8	10.2	0.0	M	M	M		31E	32E
06†	11.2	0.6	5.9	12.1	0.0	M	M	7.0		<31	
07†	9.6	-0.5	4.6	13.4	0.0	M	M	0.5		12	32
08†	14.5	-0.5	7.0	11.0	0.0	M	M	0.0			<31
09†	20.4	1.3	10.9	7.1	0.0	M	M	0.5			<31
10†	19.2	4.8	12.0	6.0	0.0	M	M	0.5		18	44
11†	22.5	6.2	14.4	3.6	0.0	M	M	0.0		12	56
12†	20.5	5.9	13.2	4.8	0.0	M	M	2.5		12	61
13†	19.1	5.5	12.3	5.7	0.0	M	M	0.5		13	50
14†	24.1	4.1	14.1	3.9	0.0	M	M	0.0		14	46
15†	23.9	4.8	14.4	3.6	0.0	M	M	0.0		14	61
16†	26.0	11.2	18.6	0.0	0.6	M	M	0.0		16	52
17†	25.8	10.6	18.2	0.0	0.2	M	M	0.5		17	39
18†	21.9	10.3	16.1	1.9	0.0	M	M	0.5		<31	
19†	25.1	3.9	14.5	3.5	0.0	M	M	0.5		8	44
20†	26.9	6.2	16.6	1.4	0.0	M	M	2.0		10	39
21†	26.6	8.2	17.4	0.6	0.0	M	M	0.0		10	44
22†	16.9	4.8	10.9	7.1	0.0	M	M	0.0		8	46
23†	16.2	-1.8	7.2	10.8	0.0	M	M	0.0		11	32
24†	18.7	-3.9	7.4	10.6	0.0	M	M	0.0		34	44
25†	19.1	-3.5	7.8	10.2	0.0	M	M	0.5		<31	
26†	22.0	-0.7	10.7	7.3	0.0	M	M	0.0		<31	
27†	21.4	-0.7	10.4	7.6	0.0	M	M	0.5		35	50
28†	16.2	2.8	9.5	8.5	0.0	M	M	0.0		35	41
29†	18.1	-4.0	7.1	10.9	0.0	M	M	0.5		<31	
30†	21.5	-3.4	9.1	8.9	0.0	M	M	0.5		<31	
31†	22.8	-0.3	11.3	6.7	0.0	M	M	0.5		<31	
Sum				217.7	0.8	0.0*	0.0*	23.5*			
Avg	19.5	2.5	11.0								
Xtrm											

Summary, average and extreme values are based on the data above.

Figur 5. Fort McMurray, mai 2011

D a y	Max Temp °C	Min Temp °C	Mean Temp °C	Heat Deg Days	Cool Deg Days	Total Rain mm	Total Snow cm	Total Precip mm	Snow on Grnd cm	Dir of Max Gust 10s deg	Spd of Max Gust km/h
01†	24.9	1.4	13.2	4.8	0.0	M	M	0.5		20	46
02†	24.8	9.4	17.1	0.9	0.0	M	M	0.0		34	52
03†	9.7	0.2	5.0	13.0	0.0	M	M	0.0		34	52
04†	12.5	-3.6	4.5	13.5	0.0	M	M	0.5		28	32
05†	17.4	1.1	9.3	8.7	0.0	M	M	0.0		32	39
06†	22.4	2.4	12.4	5.6	0.0	M	M	0.5		31	32
07†	17.7	5.2	11.5	6.5	0.0	M	M	0.0		30	39
08†	20.8	-2.4	9.2	8.8	0.0	M	M	0.5		26	32
09†	25.7	3.9	14.8	3.2	0.0	M	M	0.0		22	37
10†	27.8	9.6	18.7	0.0	0.7	M	M	0.0		3	41
11†	23.8	10.4	17.1	0.9	0.0	M	M	0.0		30	46
12†	23.8	2.5	13.2	4.8	0.0	M	M	0.0			<31
13†	26.5	4.4	15.5	2.5	0.0	M	M	0.0			<31
14†	25.3	7.1	16.2	1.8	0.0	M	M	0.0		17	46
15†	21.7	10.4	16.1	1.9	0.0	M	M	0.5		13	39
16†	16.6	12.7	14.7	3.3	0.0	M	M	5.5		8	39
17†	16.0	11.8	13.9	4.1	0.0	M	M	0.0		8	33
18†	18.5	13.4	16.0	2.0	0.0	M	M	8.0		7	44
19†	23.5	13.8	18.7	0.0	0.7	M	M	0.5		8	39
20†	20.2	14.7	17.5	0.5	0.0	M	M	3.0		12	39
21†	22.1	13.3	17.7	0.3	0.0	M	M	0.0		18	39
22†	27.6	9.0	18.3	0.0	0.3	M	M	0.5		23	32
23†	29.3	8.0	18.7	0.0	0.7	M	M	0.0		1	32
24†	21.0	14.6	17.8	0.2	0.0	M	M	12.5		9	44
25†	16.3	11.6	14.0	4.0	0.0	M	M	7.5		8	

Vedlegg

D a y	Max Temp °C	Min Temp °C	Mean Temp °C	Heat Deg Days	Cool Deg Days	Total Rain mm	Total Snow cm	Total Precip mm	Snow on Grnd cm	Dir of Max Gust 10s deg	Spd of Max Gust km/h
01†	15.8	-1.5	7.2	10.8	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
02†	14.2	-1.8	6.2	11.8	0.0	T	0.0	T	24	46	<31
03†	11.6	-4.7	3.5	14.5	0.0	T	0.0	T	36	44	<31
04†	5.7	-1.8	2.0	16.0	0.0	0.0	T	T	34	41	<31
05†	5.7	-4.4	0.7	17.3	0.0	0.0	T	T			<31
06†	9.1	-2.2	3.5	14.5	0.0	0.0	T	T			<31
07†	10.2	-2.1	4.1	13.9	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
08†	12.8	-5.9	3.5	14.5	0.0	0.0	0.0	0.0	19	39	<31
09†	13.3	1.9	7.6	10.4	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
10†	15.5	-3.6	6.0	12.0	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
11†	19.8	-2.5	8.7	9.3	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
12†	21.7	-0.5	10.6	7.4	0.0	0.0	0.0	0.0	25	46	<31
13†	17.5	6.3	11.9	6.1	0.0	0.0	0.0	0.0	27	37	<31
14†	19.5	1.5	10.5	7.5	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
15†	23.5	0.4	12.0	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
16†	23.5	12.0	17.8	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
17†	23.9	6.7	15.3	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
18†	19.2	11.0	15.1	2.9	0.0	12.0	0.0	12.0	3	48	<31
19†	19.8	9.5	14.7	3.3	0.0	4.0	0.0	4.0			<31
20†	11.3	6.9	9.1	8.9	0.0	0.2	0.0	0.2			<31
21†	7.1	0.1	3.6	14.4	0.0	12.6	3.6	16.2	T	35E	61E
22†	3.0	-0.2	1.4	16.6	0.0	0.0	1.4	1.4	T	36	32
23†	8.5	0.6	4.6	13.4	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
24†	15.2	0.8	8.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
25†	19.9	3.1	11.5	6.5	0.0	0.0	0.0	0.0	8E	32E	<31
26†	19.7	4.4	12.1	5.9	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
27†	20.0	7.4	13.7	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	7	37	<31
28†	17.6	7.0	12.3	5.7	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
29†	16.8	0.8	8.8	9.2	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
30†	13.3	5.9	9.6	8.4	0.0	1.0	0.0	1.0			<31
31†	18.8	1.9	10.4	7.6	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
Sum				292.0	0.0	29.8	5.0	34.8			
Avg	15.3	1.8	8.6								
Xtrm	23.9	-5.9							35	61	

Summary, average and extreme values are based on the data above.

Figur 7. Peace River, mai 2010

Figur 8. Peace River, juni 2010

D a y	Max Temp °C	Min Temp °C	Mean Temp °C	Heat Deg Days	Cool Deg Days	Total Rain mm	Total Snow cm	Total Precip mm	Snow on Grnd cm	Dir of Max Gust 10s deg	Spd of Max Gust km/h
01†	14.6	-0.9	6.9	11.1	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
02†	15.1	4.8	10.0	8.0	0.0	0.6	0.0	0.6			<31
03†	13.3	4.4	8.9	9.1	0.0	0.8	0.0	0.8	27	41	<31
04†	15.3	1.7	8.5	9.5	0.0	0.0	0.0	0.0	24	44	<31
05†	14.8	2.4	8.6	9.4	0.0	0.2	0.0	0.2			<31
06†	14.7	0.1	7.4	10.6	0.0	T	0.0	T			<31
07†	15.0	2.5	8.8	9.2	0.0	0.2	0.0	0.2			<31
08†	16.2	0.2	8.2	9.8	0.0	2.2	0.0	2.2			<31
09†	19.6	0.2	9.9	8.1	0.0	3.6	0.0	3.6	29	46	<31
10†	18.2	2.8	10.5	7.5	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
11†	23.1	7.6	15.4	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
12†	18.9	5.2	12.1	5.9	0.0	24.2	0.0	24.2	13	50	<31
13†	16.1	3.8	10.0	8.0	0.0	0.6	0.0	0.6	5	33	<31
14†	23.6	10.5	17.1	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	14	56	<31
15†	21.7	11.2	16.5	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	14	56	<31
16†	24.6	5.1	14.9	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
17†	22.5	12.4	17.5	0.5	0.0	T	0.0	T	5	41	<31
18†	20.1	4.7	12.4	5.6	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
19†	19.6	7.9	13.8	4.2	0.0	3.4	0.0	3.4	1	37	<31
20†	22.7	11.0	16.9	1.1	0.0	0.4	0.0	0.4			<31
21†	21.2	11.4	16.3	1.7	0.0	4.2	0.0	4.2	11	37	<31
22†	20.8	8.9	14.9	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	4	46	<31
23†	15.7	4.5	10.1	7.9	0.0	0.0	0.0	0.0	1	37	<31
24†	18.3	0.5	9.4	8.6	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
25†	19.2	5.8	12.5	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0	14	37	<31
26†	16.9	6.8	11.9	6.1	0.0	1.6	0.0	1.6			<31
27†	21.7	5.8	13.8	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
28†	19.4	6.4	12.9	5.1	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
29†	18.8	0.5	9.7	8.3	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
30†	19.8	3.7	11.8	6.2	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
31†	21.2	2.3	11.8	6.2	0.0	0.0	0.0	0.0			<31
Sum				188.6	0.0	42.0	0.0	42.0			
Avg	18.8	5.0	11.9								
Xtrm											

Summary, average and extreme values are based on the data above.

Figur 9. Peace River mai 2011

Figur 10. Peace River juni 2011

Vedlegg

D a y	Max Temp °C	Min Temp °C	Mean Temp °C	Heat Deg Days	Cool Deg Days	Total Rain mm	Total Snow cm	Total Precip mm	Snow on Grnd cm	Dir of Max Gust 10s deg	Spd of Max Gust km/h
01†	12.8	-2.6	5.1	12.9	0.0	M	M	0.0			<31
02†	13.3	1.2	7.3	10.7	0.0	M	M	0.0			30 33
03†	9.6	-4.0	2.8	15.2	0.0	M	M	0.0			11 33
04†	6.5	-0.9	2.8	15.2	0.0	M	M	0.0			31 52
05†	5.1	-2.0	1.6	16.4	0.0	M	M	0.0			29 32
06†	6.9	-0.1	3.4	14.6	0.0	M	M	M			<31
07†	10.2	-1.2	4.5	13.5	0.0	M	M	0.0			<31
08†	12.3	-4.9	3.7	14.3	0.0	M	M	0.5			<31
09†	12.1	-1.9	5.1	12.9	0.0	M	M	4.5			31 33
10†	14.6	-2.5	6.1	11.9	0.0	M	M	0.5			<31
11†	17.9	-2.2	7.9	10.1	0.0	M	M	0.5			27 35
12†	18.0	-0.3	8.9	9.1	0.0	M	M	0.5			33 33
13†	16.7	7.2	12.0	6.0	0.0	M	M	0.5			28 52
14†	18.6	2.4	10.5	7.5	0.0	M	M	0.0			<31
15†	22.9	1.4	12.2	5.8	0.0	M	M	0.0			<31
16†	26.2	7.5	16.9	1.1	0.0	M	M	0.0			25 52
17†	21.9	9.6	15.8	2.2	0.0	M	M	0.0			<31
18†	28.0	11.8	19.9	0.0	1.9	M	M	7.0			13 48
19†	14.3	10.0	12.2	5.8	0.0	M	M	4.5			<31
20†	11.5	8.5	10.0	8.0	0.0	M	M	0.0			<31
21†	9.3	5.5	7.4	10.6	0.0	M	M	36.5			<31
22†	6.2	0.6	3.4	14.6	0.0	M	M	4.5			30 41
23†	8.3	2.6	5.5	12.5	0.0	M	M	0.0			30 37
24†	15.8	-0.2	7.8	10.2	0.0	M	M	0.5			<31
25†	19.3	1.9	10.6	7.4	0.0	M	M	0.5			<31
26†	18.2	3.7	11.0	7.0	0.0	M	M	0.5			<31
27†	19.1	3.6	11.4	6.6	0.0	M	M	0.0			13 33
28†	14.5	1.3	7.9	10.1	0.0	M	M	0.0			<31
29†	10.9	4.8	7.9	10.1	0.0	M	M	2.5			<31
30†	6.8	3.2	5.0	13.0	0.0	M	M	20.5			<31
31†	14.5	3.1	8.8	9.2	0.0	M	M	0.5			<31
Sum				304.5	1.9	0.0*	0.0*	84.5*			
Avg	14.3	2.2	8.2								
Xtrm											

Summary, average and extreme values are based on the data above.

Figur 11. Slave Lake, mai 2010

D a y	Max Temp °C	Min Temp °C	Mean Temp °C	Heat Deg Days	Cool Deg Days	Total Rain mm	Total Snow cm	Total Precip mm	Snow on Grnd cm	Dir of Max Gust 10s deg	Spd of Max Gust km/h
01†	19.5	3.7	11.6	6.4	0.0	M	M	0.0			17 46
02†	21.9	5.1	13.5	4.5	0.0	M	M	1.0			12 44
03†	13.1	9.7	11.4	6.6	0.0	M	M	6.0			27 44
04†	15.5	8.9	12.2	5.8	0.0	M	M	0.5			27 44
05†	19.2	7.6	13.4	4.6	0.0	M	M	0.0			30 44
06†	20.8	5.7	13.3	4.7	0.0	M	M	0.5			23 32
07†	15.9	5.1	10.5	7.5	0.0	M	M	0.0			30 37
08†	14.5	5.6	10.1	7.9	0.0	M	M	0.0			<31
09†	17.0	2.1	9.6	8.4	0.0	M	M	0.0			<31
10†	17.7E	1.9E	9.8E	8.2E		M	M				M M
11†	21.7	2.0	11.9	6.1	0.0	M	M	0.0			<31
12†	22.2	8.3	15.3	2.7	0.0	M	M	0.0			<31
13†	20.6	10.0	15.3	2.7	0.0	M	M	0.0			3 41
14†	16.8	9.5	13.2	4.8	0.0	M	M	0.0			28 41
15†	18.4	2.8	10.6	7.4	0.0	M	M	0.0			<31
16†	18.5	4.2	11.4	6.6	0.0	M	M	0.0			<31
17†	21.1	3.3	12.2	5.8	0.0	M	M	0.0			<31
18†	23.0	8.7	15.9	2.1	0.0	M	M	0.0			<31
19†	23.8	9.5	16.7	1.3	0.0	M	M	0.0			<31
20†	24.4	9.4	16.9	1.1	0.0	M	M	0.0			<31
21†	23.6	8.2	15.9	2.1	0.0	M	M	0.0			<31
22†	20.0	11.6	15.8	2.2	0.0	M	M	2.0			<31
23†	24.0	9.9	17.0	1.0	0.0	M	M	0.5			<31
24†	21.9	11.6	16.8	1.2	0.0	M	M	2.0			<31
25†	20.5	12.2	16.4	1.6	0.0	M	M	5.0			32 35
26†	21.7	11.2	16.5	1.5	0.0	M	M	0.5			28 39
27†	21.4	8.6	15.0	3.0	0.0	M	M	0.0			<31
28†	20.6	10.9	15.8	2.2	0.0	M	M	4.5			<31
29†	23.2	11.7	17.5	0.5	0.0	M	M	12.5			<31
30†	16.5	8.9	12.7	5.3	0.0	M	M	17.0			27 54
Sum	20.0	7.6	13.8	125.8	0.0	0.0*	0.0*	52.0			
Avg	20.0	7.6	13.8								
Xtrm	24.4	1.9									27* 54*

Summary, average and extreme values are based on the data above.

Figur 12. Slave Lake, juni 2010

D a y	Max Temp °C	Min Temp °C	Mean Temp °C	Heat Deg Days	Cool Deg Days	Total Rain mm	Total Snow cm	Total Precip mm	Snow on Grnd cm	Dir of Max Gust 10s deg	Spd of Max Gust km/h
01†	12.5	-0.2	6.2	11.8	0.0	M	M	0.0			<31
02†	18.5	0.3	9.4	8.6	0.0	M	M	0.0			<31
03†	12.9	3.6	8.3	9.7	0.0	M	M	1.0			29 52
04†	11.2	1.7	6.5	11.5	0.0	M	M	0.0			28 50
05†	12.3	1.1	6.7	11.3	0.0	M	M	0.5			29 39
06†	11.3	0.6	6.0	12.0	0.0	M	M	0.0			<31
07†	15.1	-1.3	6.9	11.1	0.0	M	M	1.0			<31
08†	15.7	3.4	9.6	8.4	0.0	M	M	0.0			<31
09†	18.9	0.4	9.7	8.3	0.0	M	M	0.0			14 33
10†	21.3	4.8	13.1	4.9	0.0	M	M	0.5			<31
11†	23.7	6.6	15.2	2.8	0.0	M	M	M			<31
12†	24.4	7.2	15.8	2.2	0.0	M	M	0.0			15 65
13†	18.4	3.5	11.0	7.0	0.0	M	M	1.0			27 37
14†	22.5	9.9	16.2	1.8	0.0	M	M	0.5			14 67
15†	21.3	8.4	14.9	3.1	0.0	M	M	0.0			13 89
16†	23.9	9.8	16.9	1.1	0.0	M	M	0.0			13 44
17†	22.0	10.0	16.0	2.0	0.0	M	M	0.0			12 57
18†	15.7	7.4	11.6	6.4	0.0	M	M	0.0			<31
19†	19.3	6.6	13.0	5.0	0.0	M	M	0.5			<31
20†	21.9	7.2	14.6	3.4	0.0	M	M	0.0			8 33
21†	26.1	7.9	17.0	1.0	0.0	M	M	1.5			<31
22†	22.2	10.8	16.5	1.5	0.0	M	M	0.0			7 33
23†	13.0	4.6	8.8	9.2	0.0	M	M	0.0			<31
24†	17.1	1.1	9.1	8.9	0.0	M	M	0.5			<31
25†	17.3	6.0	11.7	6.3	0.0	M	M	0.0			15 32
26†	18.0	6.8	12.4	5.6	0.0	M	M	0.5			6 33
27†	20.4	4.4	12.4	5.6	0.0	M	M	0.5			8 32
28†	16.6	0.3	8.5	9.5	0.0	M	M	0.0			<31
29†	19.3	-1.3	9.0	9.0	0.0	M	M	0.0			7 33
30†	19.9	3.9	11.9	6.1	0.0	M	M	0.0			<31
31†	19.0	4.5	11.8	6.2	0.0	M	M	0.0			<31
Sum				201.3	0.0	0.0*	0.0*	8.0*			
Avg	18.4	4.5	11.5								
Xtrm	26.1	-1.3									13 89

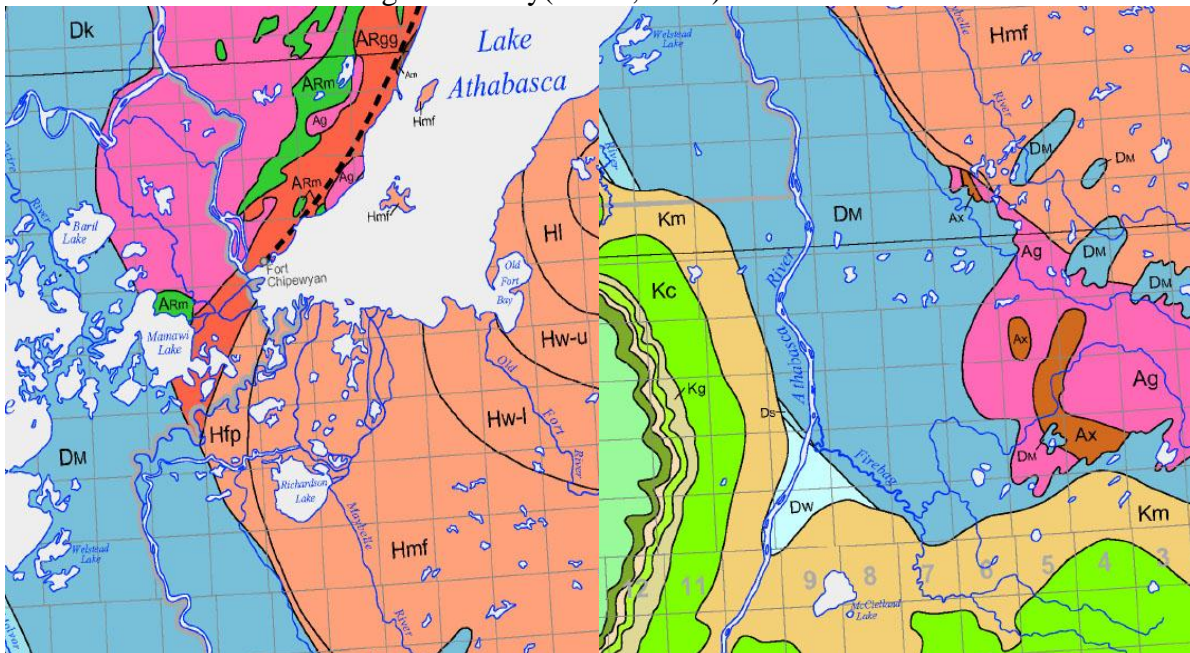
Summary, average and extreme values are based on the data above.

Figur 13. Slave Lake, mai 2011

D a y	Max Temp °C	Min Temp °C	Mean Temp °C	Heat Deg Days	Cool Deg Days	Total Rain mm	Total Snow cm	Total Precip mm	Snow on Grnd cm	Dir of Max Gust 10s deg	Spd of Max Gust km/h
01†	23.5	7.7	15.6	2.4	0.0	M	M	0.0			13 41
02†	20.6	6.0	13.3	4.7	0.0	M	M	0.0			3 37
03†	16.6	2.1	9.4	8.6	0.0	M	M	2.0			30 46
04†	13.2	1.3	7.3	10.7	0.0	M	M	0.0			<31
05†	14.3	5.1	9.7	8.3	0.0	M	M	3.0			<31
06†	19.5	1.8	10.7	7.3	0.0	M	M	0.5			<31
07†	19.7	3.2	11.5	6.5	0.0	M	M	0.5			<31
08†	17.5	8.3	12.9	5.1	0.0	M	M	0.0			<31
09†	23.8	6.2	15.0	3.0	0.0	M	M	0.5			<31
10†	19.9	10.1	15.0	3.0	0.0	M	M	8.5			27 46
11†	18.0	8.8	13.4	4.6	0.0	M	M	1.0			<31
12†	20.2	6.3	13.3	4.7	0.0	M	M	0.5			<31
13†	22.7	4.9	13.8	4.2	0.0	M	M	3.0			14 33
14†	14.5	12.0	13.3	4.7	0.0	M	M	17.5			28 35
15†	14.2	10.3	12.3	5.7	0.0	M	M	30.0			29 35
16†	16.2	12.5	14.4	3.6	0.0	M	M	7.5			<31
17†	19.4	11.2	15.3	2.7	0.0	M	M	2.0			<31
18†	15.3	11.1	13.2	4.8	0.0	M	M	9.5			<31
19†	18.5	10.4	14.5	3.5	0.0	M	M	1.0			<31
20†	18.9	12.9	15.9	2.1	0.0	M	M	5.5			<31
21†	20.4	11.5	16.0	2.0	0.0	M	M	1.5			<31
22†	22.6	7.7	15.2	2.8	0.0	M	M	8.0			12 39
23†	27.1	10.1	18.6	0.0	0.6	M	M	17.0			29 50
24†	14.8	10.3	12.6	5.4	0.0	M	M	54.5			<31
25†	14.3	5.8	10.1	7.9	0.0	M	M	20.5			30 52
26†	18.8	11.1	15.0	3.0	0.0	M	M	0.0			

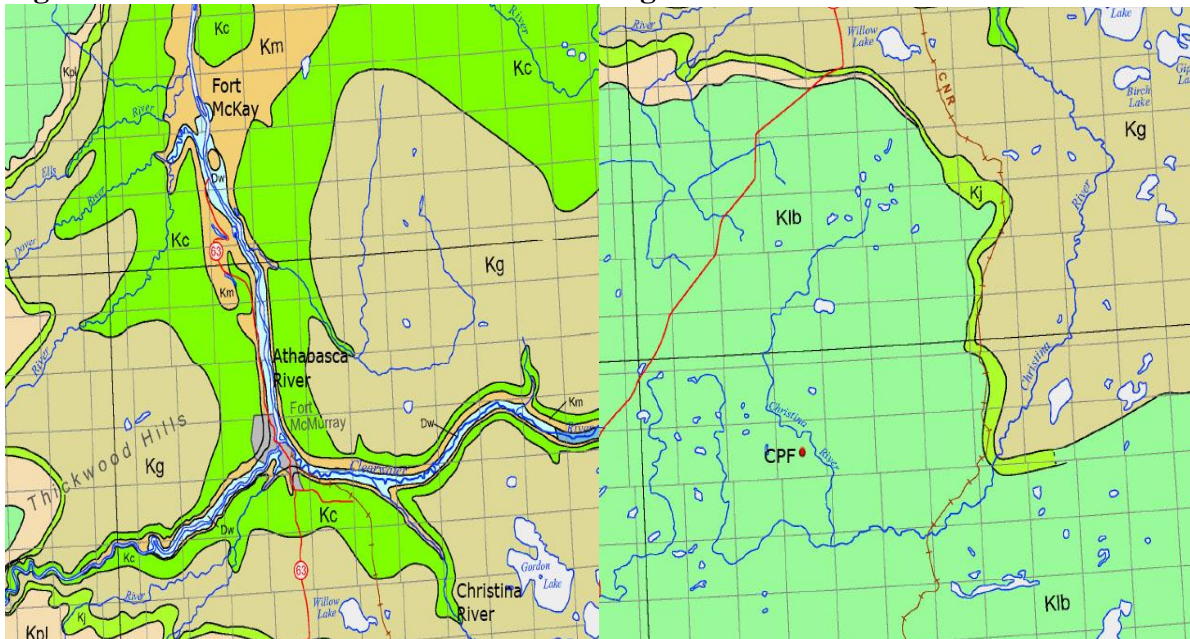
Vedlegg 5

Kart hentet fra Alberta Geological Survey(Green, 1972)



Figur 15. Athabasca River øvre del.

Figur 16. Athabasca River midre del.



Figur 17. Fort McMurray og Athabasca river nedre del

Figur 18. Christina River og område rundt CPF

Rundt Leismer:

- Upper and lower cretaceous: I hovedsak Klb: LABICHE formation: dark grey shale and silty shale; ironstone partings and concretions; silty fish-scale bearing beds in lower part; marine.
- Lower cretaceous: Kg; Grand rapids formation; fine grained quartzose and feldspathic sandstone, laminated siltstone and silty shale; thin coal beds; shoreline complex.

Rundt Fort McMurray:

Vedlegg

- Lower cretaceous: Kc; Clearwater formation: dark grey, fossiliferous, silty shale; laminated siltstone and fine-grained cherty sandstone; glauconitic sandstone(Wabiskaw Member) near base; marine.
- Lower cretaceous: Kg; Grand rapids formation; fine grained quartzose and feldspathic sandstone, laminated siltstone and silty shale; thin coal beds; shoreline complex.
- Lower cretaceous: Km; McMurray formation; thick-bedded quartzone sandstone and siltstone; oil-impregnated; grey silty shale interbeds in upper part; nonmarine to deltaic

Atabasca renner gjennom:

- Lower cretaceous: Km; McMurray formation; thick-bedded quartzone sandstone and siltstone; oil-impregnated; grey silty shale interbeds in upper part; nonmarine to deltaic
- Middle Devonian: DM; (undivided); arkosic sandstone(La Loche Formation); grey-green silty and sandy shale, reddish shale; dolomite; minor anhydrite(McLean River Formation); brown and buss, massive, porous dolomite; brown to grey thin-bedded dolomite; dolomitic limestone(Methy Formation); gypsum; andhydrite; grey-green silty and dolomitic shale; minor dolomite (leached Prairie Evaporite Formation); marine to evaporitic. Note McLean River, Methy and Prairie Evaporite Formaitons are equivalents of Chinchaga, Keg River and Muskeg Formations respectively, the Prairie Evaporite including a thick succession of salt beds in subsurface.
- Helikian: Athabascha group: Hfp; Fair point Formation; coarse-grained, pebbly, clay-rich sandstone; conglomeratic at base; nonmarine.

Vedlegg

Vedlegg 6

Tabell 5. Historiske verdier 2000 og Historisk median(GolderAssociatesLtd., 2001)

Parameter	Atabasca river, oppstrøms for Donald Creek(høst)								Athabasca River, oppstrøms for Muskeg River							
	2000							Historisk median ^{(a)(b)}	2000							Historisk median ^(b)
	Vest		Midten		Øst		Vest		Midten		Øst					
	Total	Oppløst	Total	Oppløst	Total	Oppløst	Total	Oppløst	Total	Oppløst	Total	Oppløst	Total	Oppløst	Total	Oppløst
Al	540	10	30	60	680	130	700	44	250	10	980	10	140	10	335	73
Sb	>5,0	<0,8	<5,0	<0,8	<5,0	<0,8	<0,8	<0,8	<0,5	<0,8	<5,0	<0,8	<5,0	<0,8	0,5	0,6
As	<1,0	12,4	<1,0	10,9	<1,0	10,6	1,3	<0,5	<1,0	<0,4	<0,1	<0,4	<1,0	<0,4	1,5	0,6
Ba	57	51	22	48	28	52	53	50	50	46	50	43	47	42	63	40
Cd	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	<0,6	<0,1	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	<0,2	0,1
Cr	<1	<0,4	<1	<0,4	<1	<0,4	2	<0,3	2	<0,4	3	<0,4	2	<0,4	3	<3,0
Cu	1	2,6	2	1,6	21	0,8	2	1,9	1	0,6	2	0,7	1	0,6	6	4,2
Fe	540	<10	410	<10	1170	260	705	100	860	120	1360	110	840	140	2600	<10
Pb	0,3	0,4	0,3	0,3	0,6	0,2	1,0	0,2	0,4	<0,1	0,7	<0,1	0,5	<0,1	1,7	1,5
Mn	27	14	13	4	42	19	32	5	26	7	34	7	27	7	79	10
Hg	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	<0,1	<0,2
Mo	0,7	0,8	0,4	1,0	0,4	0,7	1,1	1,0	1,6	1,5	0,6	0,6	0,6	0,6	2,0	0,8
Ni	0,8	0,7	0,2	0,6	1,8	0,7	5,1	2,6	2,3	1,5	2,9	1,4	2,2	1,2	5,3	2,3
Se	<0,8	<0,4	1,3	<0,4	<0,8	<0,4	<0,5	<0,4	<0,8	<0,4	<0,8	<0,4	<0,8	<0,4	<0,4	<0,2
Ag	<0,4	0,4	<0,4	0,3	<0,4	0,2	<0,4	<0,2	<0,4	<0,2	<0,4	<0,2	<0,4	<0,2	<0,1	<0,2
Zn	15	9	17	6	41	6	17	5	19	7,0	45	7,0	27	7,0	34	23
pH	7,9		8,0		8,2		6,5				8,0				8,0	
Spesifikk konduktivitet (µS/cm)	225		229		271		320		256		247		248		169	
Temperatur(°C)	4,3		5,4		4,7		11,0		3,2		3,0		2,9		7,0	
Oppløst oksygen(mg/L)	12,9		-		13,2		10,5		-		-		-		10,9	
DOC	6		6		6		10		7		8		8		14	

(a): Basert på informasjon fra Golder (1996, 1998, 1999b, 2000c) og AENV WDS stasjoner AB07DA0020/0050/0090

(b): Det kan være forskjell i total og oppløst metallkonsentrasjoner, på grunn av varierende prøvestørrelse(f.eks. fire total metall målinger sammenlignet med bare to metallverdier for oppløst

Vedlegg

(c): Basert på informasjon fra Golder (1997a) og AENV WDS stasjon AB07DA0400

For ap4-VI, valgt Vår(mai 19-20 2008) til sammenligning

Tabell 6. Christina River Historiske data(1978)(CenovusFCCLLtd., 2010)

Metal(ppb)	Christina River(sommer 1978)		
	Median	Minimum	Maximum
Total			
Cr VI	4 ^(b)	<3 ^{(b)(c)}	5 ^(b)
Hg	<0,1 ^{(a)(b)(c)}	<0,1 ^{(a)(b)(c)}	0,3 ^{(a)(b)}
V	<1	<0,1	1
Oppløst			
As	0,9	0,2	1,1
B	100	80	120
Se	<0,2	<0,2	0,3
Andre parametere			
pH	8,0	7,8	8,2
Konduktivitet (µS/cm)	190	175	444
Hardhet	90	80	101
DOC	24	20	33

Fet skrift for metallkonsentrasjoner indikerer verdier som er høyere enn vannkvalitets retningslinjer og/eller deteksjonsgrenser som er høyere enn retningslinjer, gjelder for alle tabeller i Vedlegg XXX.

(d): Konsentrasjoner høyere enn den relevante retningslinjen for akutt toksisitet for akvatisk liv eller over anbefalt pH eller DO konsentrasjonsområde

(e): Konsentrasjoner høyere enn den relevante retningslinjen for kronisk toksisitet for akvatisk liv eller over anbefalt pH eller DO konsentrasjonsområde.

(f): Analytisk deteksjonsgrense høyere enn den relevante retningslinjen for vannkvalitet.

(g): Konsentrasjon høyere enn den relevante retningslinjen for menneskelig helse eller over den anbefalte pH eller DO konsentrasjonen.

- Hentet av Cenovus fra AENV i 2008

Tabell 7. Christina river 2006 og 2002-2005 i forskjellige prøvepunkt(CenovusFCCLLtd., 2010)

Parameter	Christina River CR-1 (sommer 2006)		Christina River CR-2 (sommer 2006)		Christina River CR-3 (sommer 2006)		Christina River oppstrøms for Janvier(sommer 2002 til 2005)								
	Total	Oppløst	Total	Oppløst	Total	Oppløst	Total			Oppløst					
							Median	Minimum	Maximum	Median	Minimum	Maximum			

Vedlegg

Al	30	20	40	10	30	20	340^(e)	150^(e)	449^{(d)(e)}	12,1	<10	30
Sb	0,1	0,2	0,1	0,03	0,04	0,05	0,1	0,02	<5,0	0,02	0,02	<0,8
As	1,0	1,0	1,1	0,9	0,8	0,9	1,2	<1,0	1,4	0,9	0,5	1,0
Ba	31	27	33	27	27	27	37	35	45	31	26	35
Be	0,08	0,07	0,04	0,05	0,02	0,05	0,1	0,02	<1,0	<0,04	0,004	<1,0
B	30	20	30	30	30	30	40	30	60	40	30	60
Cd	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,04	0,01	<0,01	0,3^(e)	0,02	0,004	<0,1
Cr	2^(e)	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,8	0,3	3,5^(e)	0,4	0,03	0,5
Co	0,09	0,1	0,1	0,09	0,08	0,1	0,3	0,3	0,6	0,1	0,1	0,2
Cu	<0,71	<0,71	1,3	0,9	<0,71	<0,71	1,0	0,5	3,2^(e)	0,6	0,4	2,6
Fe	1550^(e, f)	1010^{(e),(f)}	1510^{(e)(f)}	840	930^{(e)(f)}	670	1830^(e)	680^(e)	2080^(e)	680	120	980
Pb	0,09	0,1	0,14	0,1	0,07	0,1	0,3	0,3	1,0	0,1	0,05	0,6
Li	5,8	5,8	8,2	5,6	5,9	5,9	8,0	6,0	12	8,0	6,0	15
Mn	11	3,0	9,0	3,0	5,5	4,0	91	84	145	20	11	42
Hg	0,025 ^{(d),(e),(f)}	<0,025 ^{(d),(e),(f)}	<0,025 ^{(d)(e)(f)}	<0,025	0,026 ^{(d)(e)}	<0,025	0,0006	<0,0006	0,0033	<0,04	<0,01	<0,1
Mo	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	0,9
Ni	0,7	0,5	0,6	0,8	0,4	0,8	1,2	0,6	79^(e)	0,6	<0,1	75,5
Se	<0,52	0,5	<0,52	<0,52	<0,52	<0,52	<0,4	<0,1	<0,8	<0,4	<0,1	<0,5
Ag	0,02	0,04	0,01	<0,009	<0,009	<0,009	0,005	0,002	0,01	<0,008	<0,001	<0,2
Sr	90	80	90	80	80	80	110	90	170	110	80	170
Tl	0,011	0,024	0,012	0,003	0,005	0,007	0,03	0,01	<0,1	0,03	0,003	<0,05
Ti	1,0	0,6	<0,2	0,6	<0,2	0,5	6,6	<5,0	10,1	1,4	0,7	1,6
U	0,07	0,07	0,07	0,05	0,06	0,05	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,2
V	0,6	0,6	0,7	0,5	0,5	0,4	1,0	0,7	1,2	0,2	<0,1	0,4
Zn	4,0	3,0	20	4,0	2,0	6,0	5,0	4,0	22	2,0	2,0	11
pH	7,6		7,8		7,1		7,8		7,7		7,9	
Spesifikk konduktivitet(µ/cm)	134		141		152		200		192		246	
Temperatur(°C)	17,2		18,3		18,2		19,7		14		21,6	
Oppløst oksygen(mg/L)	9,7		9,0		8,9		7,8		7,1		8,3	

Vedlegg

Tabell 8. Jackfish river 2006 i tre prøvepunkt(CenovusFCCLtd., 2010)

Parameter	Jackfish river JF-1		Jackfish river JF-2		Jackfish river JR-1	
	Total(ppb)	Oppløst(ppb)	Total(ppb)	Oppløst(ppb)	Total(ppb)	Oppløst(ppb)
Al	30	4	30	26	<20	<10
Sb	0,08	0,1	0,04	0,07	1,1	<0,4
As	0,6	0,7	0,8	0,4	0,7	0,7
Ba	24	25	29	28	30 ^(g)	29
Be	0,04	0,053	0,03	0,2	<1	<0,5
B	20	40	30	20	20	20
Cd	<0,03	<0,03	0,06	0,3	<0,2	<0,1
Cr	<1	4	1	3	<0,8	<0,4
Co	0,1	0,08	0,1	0,2	<0,2	0,6
Cu	<0,71	<0,71	0,8	0,8	<1	<0,6
Fe	210	170	300^{(e)(g)}	710	180	110
Pb	0,05	0,1	0,12	0,2	0,1	<0,1
Li	4,5	5,9	5,1	5,6	<6	4
Mn	15	8	27	28	21	19
Hg	<0,025 ^{(d)(e)(f)}	<0,025	<0,025 ^{(d)(e)(f)}	<0,025	<0,0006	<0,0006
Mo	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	1,2
Ni	<0,34	0,4	1,4	1,6	1	<0,4
Se	<0,52	0,7	<0,52	<0,52	<0,4	-
Ag	<0,009	0,03	0,03	0,03	0,014	0,0009
Sr	60	70	70	70	80	-
Tl	0,013	0,003	<0,002	0,013	<0,1	<0,05
Ti	3	0,9	2	3,3	<5	<0,3
U	0,02	0,02	0,04	0,05	<0,1	<0,1
V	0,9	1,2	<0,11	2,5	1	<0,1
Zn	<0,14	10	5	8	16	12
pH	7,9		7,9		7,4	
Spesifikk konduktivitet(µS/cm)	197		194		173,0	
Temperatur(°C)	9,6		13,9		7,7	
Oppløst oksygen(mg/L)	12,1		10,8		11,1	

(h): Det var en potensiell forurensning for total barium, som må tas hensyn til når det gjelder verdien for 2008

Vedlegg 7

Tabell 9. Parametere Christina River hovedprøvepunkt.

Prøvenummer	pH	O ₂ (%)	Ledningsevne (CE) (μS/cm)	Temperatur (°C)	ORP* ** (mV)	Hardhet
1	7,49	82,5	86,20	12,1	227	17,85
2	7,44	86,0	85,90	12,1	209	17,66
3	7,44	86,0	85,90	12,1	209	17,61
4	7,44	86,0	85,90	12,1	209	19,14
5	7,46	90,75	85,60	12,1	179	17,34
6	7,40	95,0	85,10	12,0	169,5	16,54
7	7,32	81	83,70	11,5	200	16,40
8	7,32	81	83,70	11,5	200	17,84
9	7,22	77,75	83,30	11,5	166	16,43
10	7,22	79	82,60	11,5	160	16,70
11	7,22	79	82,60	11,5	160	16,34
12	7,22	79	82,60	11,5	160	17,94
13	7,22	80,2	82,40	11,4	135	16,39
14	4,38	OFL	79,0	11,9	193	16,26
15	4,38	OFL	79,0	11,9	193	17,09
16	5,86	OFL	77,0	11,4	209	15,54
17	5,86	OFL	77,0	11,4	209	16,10
18	7,18	OFL	78,5	11,3	176	18,30
19	7,18	OFL	78,5	11,3	176	18,93
46	7,13(7,27)**	10,66* (92,14)	67,3(0,057)**	12,9(12,9)**	175	13,38
47	7,16(7,29)	10,31 (89,12)	66,5(0,051)	13,3(13,23)	160	13,38
48	7,16(7,29)	10,31(89,12)	66,5(0,051)	13,3(13,23)	160	13,72
49	7,09(7,27)	10,26(88,69)	64,8(0,057)	13,3(13,14)	165	13,32
50	7,09(7,25)	10,2(88,17)	64,6(0,057)	13,2(13,11)	164	13,45
51	7,09(7,25)	10,2(88,17)	64,6(0,057)	13,2(13,11)	164	13,85
52	7,07(7,24)	10,07(87,05)	64,4(0,056)	13,2(13,06)	121	13,45

Vedlegg

53	7,07(7,24)	10,07(87,05)	64,4(0,056)	13,2(13,06)	121	13,12
54	7,07(7,24)	10,13(87,56)	64,4(0,055)	13,1(13,02)	134	13,40

*Alle målinger for O₂ i prøve 46-54 er målt med lånt multimeter og oppgitt ved DOmg/L, i parentes er % DO beregnet med at 1% = 0.115686275 mg/L

**Verdiene i parentes er fra lånt multimeter, ledningsevne er oppgitt i mS/cm i parentes

***Oksidasjons-reduksjons potensiale

Tabell 10. Parametere for andre prøvepunkt.

Prøvenummer	Prøvested	pH	O ₂ (%)	Ledningsevne (CE) (µS/cm)	Temperatur (°C)	ORP*** (mV)	Hardhet (mg/L CaCO ₃)
20	Leismer Lodge	7,34		86,50	8,40		97,44
21	Waddle Road	7,72	87,70	137,40	16,40	258,00	26,40
23	Brønn 1	8,44	0,4 mg/L	1,78 mS/cm	9,12	-30mV	2,74
24	Brønn 2	8,58	0,12mg/L	2,07mS/cm	9,14	-60mV	2,57
25	Prosessvann 1	9,85		3,00			0,30
26	Prosessvann 2	11,57		34,00			0,45
27	Jackfish River	7,90	82,10	189,80	15,90	227,00	32,76
29	Christina River v/881	7,45	78,80	151,40	13,80	216,00	25,13
31	Athabasca McDonald Park	7,88	89,40	212,00	15,30	213,00	36,36
33	Athabasca Fort McKay	8,06	73,20	297,00	17,90	183,00	53,67
36	Myr ved Ruth Lake	4,93	11,5	1260	14,80		137,21
37	Bekk v/16-09	5,00	64,50	33,70	3,60	235,5	7,49
40	Rømmegrøt 1	7,03	9.71(DO mg/L)	0.086(mS/cm)	8,93	138,90	19,73
42	Rømmegrøt 2	7,28	10,55	0,084	10,47	85,10	19,92
44	Christina River oppstrøms	7,12	10,3 DO mg/L	0,05mS/cm	12,90	69,90	11,41
58	Tjern forbi CPF	6,71	31,00	107,10	13,60	220,00	21,19

Vedlegg

Tabell 11. DOC, UV og SUVA₂₅₄

Prøvenummer	Tidspunkt	Prøvested	DOC (ppmC)	UV-absorbans (254nm)	SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)
1	05:05	Christina River dag 1	23,80	0,846	3,55
2	05:20	Christina River dag 1	24,72	0,833	3,37
3	05:45	Christina River dag 1	25,11	0,824	3,28
4	05:45	Christina River dag 1	25,16	0,833	3,31
5	06:15	Christina River dag 1	25,22	0,852	3,38
6	10:00	Christina River dag 1	25,61	0,856	3,34
7	12:15	Christina River dag 1	26,35	0,891	3,38
8	12:45	Christina River dag 1	26,52	0,883	3,33
9	12:45	Christina River dag 1	26,87	0,911	3,39
10	13:10	Christina River dag 1	26,43	0,898	3,40
11	17:00	Christina River dag 1	27,05	0,917	3,39
12	19:30	Christina River dag 1	27,09	0,922	3,40
13	23:00	Christina River dag 1	27,10	0,925	3,41
14	23:00	Christina River dag 1	27,15	0,926	3,41
15	21:40	Christina River ved Waddle road	22,67	0,667	2,94
16	11:06	Jackfish River ved 881	17,21	0,418	2,43
17	11:57	Christina River ved 881	24,58	0,764	3,11
18	13:40	Athabasca River, McDonald Park	18,45	0,548	2,97
19	15:24	Atabasca River, McKay	21,91	0,595	2,72
20	10:30	«Rømmegrøt» 1	19,89	0,54	2,71
21	10:55	«Rømmegrøt» 2	20,57	0,57	2,77
22	18:35	Christina River oppstrøms	36,87	1,082	2,93
23	-	Boiler-Feed water	16,15	0,57	3,53
24	-	Disposal water	14,35	0,462	3,22
25	19:00	Christina River dag 2	29,24	0,945	3,23

Vedlegg

26	21:00	Christina River dag 2	28,36	0,96	3,39
27	21:30	Christina River dag 2	30,19	0,997	3,30
28	22:00	Christina River dag 2	29,12	0,941	3,23
29	22:00	Christina River dag 2	30,13	0,949	3,15
30	22:30	Christina River dag 2	29,37	0,983	3,35

Vedlegg

Vedlegg 8

Tabell 12. Metallkonsentrasjoner i filtrert, ufiltrert og beregnet dekomponert prøve for andre prøvepunkt.

Metall	Waddle road (21)	Jackfish ved 881(27)	Christina river ved 881(29)	Atabasca McDonald Park(31)	Atabasca Fort McKay(34)	Myr ved Ruth lake(36)	Bekk ved 16-09(37)	Rømmegrøt1 (40)	Rømmegrøt2 (42)	Christina river oppstrøms (44)	Tjern forbi CPF (58)
Filtrert prøve(ppb)											
Al	12,43	4,83	10,03	13,43	3,53	4,43	157,33	6,73	4,53	52,13	12,13
As	0,75	0,48	0,72	0,65	0,48	0,76	0,33	0,34	0,56	0,63	0,65
B	25,39	19,13	30,50	20,12	34,92	30,84	5,56	12,95	13,41	11,94	15,48
Ba	29,30	25,20	25,98	54,27	53,55	51,84	9,74	16,28	21,82	30,08	25,030
Cd	0,0019	0,0009	0,0029	0,010	0,010	0,0008 (cd111)	0,020	0,0050	0,03 (cd11)	0,0030	0,0020
Co	0,10	0,03	0,24	0,11	0,12	0,23	0,16	0,060	0,05	0,24	0,080
Cr	0,10	0,05	0,10	0,06	0,080	0,14	0,20	0,070	0,08	0,17	0,050
Cu	0,06	0,04	0,20	2,41	0,96	-	0,080	3,020	0,35	0,46	-
Fe	702,59	56,29	580,89	117,09	126,84	154,79	371,89	143,59	242,19	634,29	542,79
Hg	-	-	-	-	-	0,0070	0,010	0,0008	0,0028	0,0018	0,0028
Mn	36,25	6,69	113,76	4,54	11,88	188,51	26,31	12,29	20,56	157,88	43,46
Mo	0,85	0,23	0,32	0,96	0,45	0,40	0,11	0,12	0,17	0,19	0,080
Ni	0,68	0,45	1,31	2,91	1,49	1,42	0,72	0,41	0,23	0,63	0,31
Pb	0,034	0,008	0,11	0,10	0,060	0,020	0,090	0,030	0,010	0,020	0,016
Sb	0,03	0,02	0,03	0,17	0,080	0,050	0,010	0,030	0,010	0,020	0,010
Se	0,05	0,05	0,08	0,28	0,13	0,080	0,050	0,010	0,020	0,030	0,060
Si	2800,69	3026,69	3105,69	2547,69	2607,69	4486,69	1579,69	2796,69	2247,69	2445,69	1711,69
Sr	72,85	68,10	79,08	147,45	139,66	305,66	11,52	42,97	46,83	29,49	47,73
Tl	0,0013	0,0009	0,0023	0,01	0,005	0,002	0,0045	0,0006	0,0009	0,0021	0,00080
V	0,22	0,14	0,38	0,47	0,33	0,57	0,70	0,09	0,07	0,18	0,090
U	0,04	0,04	0,09	0,53	0,22	0,04	0,01	0,007	0,01	0,02	0,006
Zn	1,03	1,87	0,43	0,43	1,29	1,06	6,80	5,70	1,55	3,72	3,44
Ufiltrert prøve(ppb)											
Al	90,23	50,63	659,73	-	1676,63	-	-	21,33	15,33	109,33	16,83
As	1,09	0,55	1,79	-	1,42	-	-	0,35	0,59	1,07	0,67

Vedlegg

B	22,95	19,93	32,22	-	36,64	-	-	12,63	13,65	264,49	15,21
Ba	36,36	27,32	52,26	-	114,19	-	-	17,16	22,76	40,40	28,69
Cd	0,03	0,0029	0,05	-	0,08	-	-	0,006	0,0010	0,01	0,0029
Co	0,25	0,09	1,38	-	2,22	-	-	0,06	0,070	0,31	0,11
Cr	0,22	0,17	1,17	-	2,74	-	-	0,12	0,080	0,33	0,10
Cu	0,42	0,27	2,40	-	4,91	-	-	2,93	-	1,06	2,44
Fe	1630,19	221,49	3355,09	-	3506,29	-	-	250,99	368,39	2538,99	774,99
Hg	-	-	-	-	0,0038	-	-	0,0030	0,00080	0,0060	0,0028
Mn	108,28	20,96	254,28	-	180,27	-	-	13,62	23,18	154,26	48,75
Mo	0,45	0,20	0,25	-	0,24	-	-	0,13	0,18	0,21	0,11
Ni	0,94	0,56	3,39	-	6,31	-	-	0,46	0,27	0,88	0,84
Pb	0,21	0,11	1,65	-	3,10	-	-	0,08	0,030	0,33	0,13
Sb	0,03	0,02	0,05	-	0,10	-	-	0,03	0,010	0,020	0,020
Se	0,04	0,05	0,08	-	0,11	-	-	0,03	0,030	0,070	0,030
Si	3045,69	3059,69	4617,69	-	6046,69	-	-	2750,69	2321,69	3332,69	1743,69
Sr	80,56	67,90	84,55	-	170,25	-	-	43,26	47,14	32,50	47,96
Tl	0,0041	0,0026	0,03	-	0,05	-	-	0,0005	0,0006	0,0045	0,0014
V	0,52	0,28	2,47	-	6,00	-	-	0,13	0,11	0,57	0,12
U	0,05	0,05	0,23	-	0,48	-	-	0,01	0,010	0,040	0,010
Zn	7,07	2,73	10,96	-	14,38	-	-	3,78	1,82	7,32	12,72
Beregnet dekomponert prøve(ppb)*											
Al	741,71	-	-	-	19782,95	-	-	259,94	-	-	-
As	1,17	-	-	-	1,84	-	-	0,35	-	-	-
B	25,15	-	-	-	64,17	-	-	39,33	-	-	-
Ba	39,82	-	-	-	161,10	-	-	21,08	-	-	-
Cd	0,059	-	-	-	0,08	-	-	0,072	-	-	-
Co	0,38	-	-	-	3,46	-	-	0,15	-	-	-
Cr	0,99	-	-	-	22,02	-	-	1,04	-	-	-
Cu	4,15	-	-	-	10,42	-	-	15,64	-	-	-
Fe	1613,78	-	-	-	7327,89	-	-	310,48	-	-	-
Hg	-	-	-	-	0,006	-	-	0,0070	-	-	-
Mn	102,42	-	-	-	174,31	-	-	14,80	-	-	-
Mo	0,52	-	-	-	0,39	-	-	0,16	-	-	-
Ni	1,039	-	-	-	10,85	-	-	0,68	-	-	-

Vedlegg

Pb	0,29	-	-	-	3,97	-	-	0,18	-	-	-
Sb	0,047	-	-	-	0,15	-	-	0,046	-	-	-
Se	0,24	-	-	-	0,66	-	-	0,18	-	-	-
Si	3763,26	-	-	-	17711,33	-	-	3820,040	-	-	-
Sr	78,17	-	-	-	189,48	-	-	47,07	-	-	-
Tl	0,0082	-	-	-	0,15	-	-	0,0040	-	-	-
V	1,28	-	-	-	34,05	-	-	0,48	-	-	-
U	0,057	-	-	-	0,54	-	-	0,013	-	-	-
Zn	13,46	-	-	-	30,81	-	-	15,05	-	-	-

*Verdier for beregnet dekomponert prøve er beregnet ut fra verdier fra undersøkelsen i 2011 og fra undersøkelsen i 2010(Bechmann, 2011). Disse verdiene er kun et estimat og gir kun en indikasjon på hvor nivået kan ha vært i 2011.