

# Undersøkelse av egnetheten til pXRF- metoder i geokjemisk kartlegging

**Magnus Eikeland Hougen**

Industriell kjemi og bioteknologi

Innlevert: juni 2018

Hovedveileder: Trond Peder Flaten, IKJ

Medveileder: Tor Erik Finne, NGU

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Institutt for kjemi



# Forord

Denne masteroppgaven er skrevet som den avsluttende delen av sivilingeniørprogrammet Industriell kjemi og bioteknologi, med fordypning i analytisk kjemi. Arbeidet ble utført ved Institutt for kjemi ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet i perioden januar 2018 til juni 2018.

Jeg vil først takke min hovedveileder Trond Peder Flaten, som alltid har satt av tid til meg når jeg har hatt behov for å rådføre meg. Dine raske tilbakemeldinger har vært til stor hjelp, og vissheten om at kontordøren din alltid står åpen har vært en svært beroligende faktor i løpet av dette mastersemesteret. Til medveileder Tor Erik Finne fra Norges geologiske undersøkelse sier jeg tusen takk for den faglige støtten, ditt faglige engasjementet, og for de trivelige turene til Løkken Verk i forbindelse med feltarbeidet høsten 2017. Takk til Syverin Lierhagen ved Institutt for kjemi for utførelse av ICP-MS-analysene av jordprøvene mine.

Ferdigstillingen av masteroppgaven markerer slutten på min femårige tilværelse som student ved NTNU Gløshaugen, og jeg ønsker i den forbindelse å rette en stor takk til alle de flotte menneskene jeg har hatt gleden av å dele studietiden min med. Til alle mine venner og studiekamerater, samt alle jeg har bodd sammen med på Singsaker studentehjem:

Takk for fem fine år.



# Sammendrag

Håndholdt røntgenfluorescens (pXRF) er en rask, hendig og relativt billig analysemetode for bestemmelse av totalinnholdet til en rekke elementer i faste prøvemedier. I denne masteroppgaven ble tre ulike fremgangsmåter for analyse med pXRF testet og sammenlignet med høyoppløselig induktiv koblet plasma massespektrometri (HR-ICP-MS), med den hensikt å vurdere analysemetodenes egnethet i geokjemisk kartleggingsarbeid. pXRF-apparatet som ble benyttet var Niton XL3t 900He fra Thermo Scientific.

Datagrunnlaget for denne masteroppgaven er basert på analyser av 137 jordprøver tatt i den historiske gruvebygden Løkken Verk, Trøndelag. Området er preget av over tre hundre års gruvedrift, gjennom blant annet avrenning av gruvevann og deponering av veltmaterialer med forhøyede innhold av blant annet svovelkis, kobber og sink.

De testede pXRF-metodene ble kalt FELT, WET og DRY. FELT besto av én analyse per prøve direkte i felten, mens WET innebar fem kortere analyser av hver prøve. DRY-metoden besto av tørking, sikting, og tre analyser per prøve med pXRF. Det ble besluttet å fokusere på elementene arsen, bly, jern, kobber, mangan, nikkel, sink og strontium.

Ved sammenligning av elementforekomstene fra ICP-MS og pXRF ble det funnet svært god korrelasjon mellom ICP-MS og DRY for arsen, bly, jern, kobber og sink. WET og ICP-MS korrelerte godt for bly, kobber og sink, mens FELT viste god sammenheng med ICP-MS for kun bly og kobber.

For å tallfeste metodenes evne til å avgrense områder med elementforekomster over valgte grenseverdier ("forurensede areal") ble Jaccards likhetskoeffisient (JI) beregnet mellom det forurensede arealet bestemt med ICP-MS og det tilsvarende arealet funnet med de ulike pXRF-metodene. De beregnede JI-verdiene viste at FELT- og WET-metodene overlappet godt med ICP-MS for As og Cu, underestimerte omfanget av de forurensede arealene for Pb og Fe, og overestimerte arealene for Mn, Ni og Zn. DRY-metoden ga gode JI-verdier for As, Cu, Pb og Zn, og overestimerte de forurensede arealene til Fe, Mn, Ni og Sr.

Resultatene fra undersøkelsen antyder at pXRF-metoden DRY kan ha potensial i geokjemisk kartlegging som prescreening i forkant av eventuelle komplette miljøanalyser med ICP-MS.



# Abstract

In this master thesis, three different pXRF-methods were compared to high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), with the goal of evaluating the potential applicability of pXRF in geochemical exploration. The pXRF-analyzer utilized was Niton XL3t 900He from Thermo Scientific.

A total of 137 soil samples were collected during fieldwork in and around the historical mining community of Løkken Verk, Trøndelag. Though now closed and inactive, the extensive mines in the area were operated for over 300 years, spreading large amounts of wastewater and tailings throughout the area. Dumps from these mining operations have earlier been shown to contain high concentrations of pyrite, copper and zinc.

The tested pXRF-methods were named FELT ("field"), WET and DRY. The FELT-method consisted of a single on-site analysis per sample, while the WET-method entailed five shorter analyses performed in a laboratory. The DRY-method consisted of drying, sieving, and three pXRF-analyses of each sample. All pXRF-analyses were conducted with the same pXRF-instrument. The study focused on the elements arsenic, copper, iron, lead, manganese, nickel, strontium and zinc.

In the comparison of elemental concentrations determined by ICP-MS- and pXRF-analyses, the study showed good correlation between ICP-MS and the DRY-method for As, Cu, Fe, Pb and Zn. The WET-method correlated well with ICP-MS for Cu, Pb and Zn, while FELT showed good correlation with ICP-MS for Cu and Pb.

Jaccard indices (JI) were computed between maps generated from the data from pXRF and ICP-MS to quantify the pXRF-methods' ability to determine the size and position of contaminated areas (areas in which an elemental concentration exceed an element-specific threshold). The JI-values computed in the study showed that the FELT- and WET-methods overlapped well with ICP-MS for As and Cu, underestimated the size of the contaminated areas for Pb and Fe, and overestimated the contaminated areas for Mn, Ni and Zn. The DRY-method had high JI-values for As, Cu, Pb and Zn, and overestimated the size of the contaminated areas for Fe, Mn, Ni and Sr.

The results from the study suggest that the pXRF DRY-method could have potential in being used as a prescreening method in geochemical assessments.





# Innhold

<b>Forord</b>	<b>i</b>
<b>Sammendrag</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Forkortelser og definisjoner</b>	<b>ix</b>
<b>1 Innledning</b>	<b>1</b>
1.1 Bakgrunn . . . . .	1
1.2 Mål for oppgaven . . . . .	2
<b>2 Teori</b>	<b>5</b>
2.1 Geokjemisk kartlegging . . . . .	5
2.2 Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn . . . . .	5
2.3 Røntgenfluorescens (XRF) . . . . .	7
2.4 ICP-MS . . . . .	10
<b>3 Eksperimentelt</b>	<b>15</b>
3.1 XRF-Instrumentet . . . . .	15
3.2 Feltprosedyre . . . . .	16
3.3 pXRF-metodene . . . . .	20
3.3.1 FELT . . . . .	20
3.3.2 WET . . . . .	20
3.3.3 DRY . . . . .	20
3.4 Dekomponering og analyse med ICP-MS . . . . .	21
3.4.1 ICP-MS spesifikasjoner . . . . .	22
3.4.2 Kalibrering . . . . .	22
3.5 Kvalitetssikring av ICP-MS . . . . .	23
3.5.1 Analyse av referansematerialer . . . . .	23
3.5.2 Testing av repeterbarhet . . . . .	24
3.6 Databehandling og interpolering . . . . .	25
3.6.1 Kartfremstilling . . . . .	25
3.6.2 Beregning av Jaccard index . . . . .	26

---

<b>4</b>	<b>Resultater og diskusjon</b>	<b>31</b>
4.1	Utvalgte elementer . . . . .	31
4.1.1	Arsen (As) . . . . .	33
4.1.2	Bly (Pb) . . . . .	38
4.1.3	Jern (Fe) . . . . .	43
4.1.4	Kobber (Cu) . . . . .	48
4.1.5	Mangan (Mn) . . . . .	53
4.1.6	Nikkel (Ni) . . . . .	58
4.1.7	Sink (Zn) . . . . .	63
4.1.8	Strontium (Sr) . . . . .	68
4.2	Diskusjon av feilkilder i pXRF . . . . .	73
4.2.1	Sammenligning av presisjon i WET og DRY . . . . .	73
4.2.2	Feilkilder i lokalisering . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Konklusjon</b>	<b>79</b>
<b>A</b>	<b>Feltnotater</b>	<b>85</b>
<b>B</b>	<b>Ytterligere elementer</b>	<b>89</b>
B.1	Kartfremstillinger av Cd111, Cr, Hg og Th . . . . .	89

---

---

# Forkortelser og definisjoner

ICP-MS	=	Induktivt koblet plasma massespektrometer
IDW	=	Inverse distance weighted interpolasjon
IKJ	=	Institutt for kjemi
JI	=	Jaccard index, Jaccards likhetskoeffisient
LOD	=	limit of detection, nedre deteksjonsgrense
NGU	=	Norges geologiske undersøkelse
NTNU	=	Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
ppm	=	parts per million, brukes istedenfor mg/kg
XRF	=	X-ray fluorescence, røntgenfluorescens (pXRF = portable X-ray fluorescence)



# Kapittel 1

## Innledning

### 1.1 Bakgrunn

Løkken Verk er et tettsted i Meldal kommune kjent for sin historiske gruvedrift og den største forekomsten av kobberholdig svovelkis i Norge [1] (figur 1.1.1). Gruvearbeidet på Løkken Verk startet allerede i 1654, og ble driftet helt frem til 1987. I løpet av de over tre hundre driftsårene ble det drevet ut flere titalls millioner tonn med kis og malm [2]. Gruveanlegget produserte store mengder kobber og sink, samt sideprodukter som sølv, gull og elementært svovel. Løkkenmalms sammensetning er gjengitt i tabell 1.1.1.



**Figur 1.1.1:** Kartutsnittet viser den geografiske posisjonen til Løkken Verk, ca. 50 km sørvest for Trondheim i luftlinje.

**Tabell 1.1.1:** Løkkenmalmens sammensetning [3].

41,4 % svovel	0,02 % bly
37,5 % jern	0,01 % kadmium
2,1 % kobber	0,005 % selen
1,9 % sink	0,008 % nikkel
0,07 % kobolt	19 g sølv pr tonn
0,07 % mangan	0,2 g gull pr tonn
0,04 % arsen	13,7 % SiO <sub>2</sub>

I løpet av gruven driftsår ble det foretatt store forflytninger av gruve- og avgangsmasser fra utvinning og foredling. Da gruvearbeidet startet for over tre hundre år siden var ikke miljøvern et tema, og det har siden 1970-tallet blitt satt igang flere tiltak for å prøve å minimere de negative miljøaspektene etter deponering av masser fra gruve-driften [1]. Avrenninger fra Løkkengruvene har lav pH, korrosive egenskaper, og forhøyede verdier av svovel, jern, aluminium, samt tungmetaller som kobber, sink og kadmium.

Veltematerialer med forhøyede innhold av blant annet svovelkis, kobber og sink er blitt benyttet i opparbeiding av veinett på Løkken Verk og deponert rundt omkring i tettstedet og ved de nærliggende innsjøene Bjørnlivatnet og Fagerlivatnet.

I bunnen av Løkkendalen renner Raubekken, som munner ut i den nasjonale lakseelva Orkla ved Svorkmo. Fra gruve-driftens oppstart frem til 1927 rant gruvevannet stort sett direkte ut i denne bekken uten tilstrekkelig rensing [3]. Overvåkning av Raubekken har vist at metallkonsentrasjonene i bekken har avtatt siden nedleggelsen av gruven [1].

## 1.2 Mål for oppgaven

Når det skal iverksettes eventuelle tiltak for rensing eller opprydning av forurensede masser på områder som Løkken Verk, er man avhengig av å ha god kjennskap til miljøtilstanden i området. Resultater fra miljøundersøkelser danner kunnskapsbasen for slike beslutninger.

En typisk metode for miljøundersøkelser i potensielt forurensede jordsmonn er ved elementanalyse med ICP-MS. ICP-MS er en svært nøyaktig, men heller kostbar og tidkrevende analysemetode. I denne masteroppgaven er det testet tre ulike fremgangsmåter for en alternativ analysemetode, *portable X-ray fluorescence* (pXRF). Denne analysemetoden er betydelig raskere og billigere enn ICP-MS, og muliggjør et stort antall analyser direkte i felten over kort tid.

Formålet med denne masteroppgaven er å undersøke om de testede pXRF-metodene er egnede til bruk i forbindelse med miljøundersøkelser i jordsmonn. I den sammenheng er pXRF-metodene FELT, DRY, og WET (avsnitt 3.3) testet i geokjemisk kartleggingsarbeid for de åtte grunnstoffene arsen, bly, jern, kobber, mangan, nikkel, sink og strontium, basert på 137 prøver tatt på Løkken Verk høsten 2017. De tre pXRF-metodene sammenlignes med resultater fra ICP-MS-analyse for å forsøke å si noe om metodenes nøyaktig-

het og evne til å avgrense områdene der elementforekomstene overskrider sine respektive normverdier. Ut ifra resultatene fra sammenligningene vil det bli forsøkt å vurdere hvorvidt noen av de testede pXRF-metodene kan lanseres som et reelt alternativ til ICP-MS, eller om metodene eventuelt kan sies å ha potensial som (pre)screening metoder i forkant av komplette undersøkelser med ICP-MS.





# Kapittel 2

## Teori

### 2.1 Geokjemisk kartlegging

Geokjemiske undersøkelser går ut på å analysere den kjemiske sammensetningen til berggrunnen eller jordsmonnet i et område, og utføres for eksempel i forbindelse med miljøundersøkelser eller ressursleting [4]. Basert på data fra analysene fremstilles resultatene typisk i geokjemiske kart.

Hvordan selve kartleggingen utføres varierer noe med tanke på formål, størrelse på området, analysemetode, samt prøvetakingstetthet og -medium. Europas geologiske undersøkelser (*The Geological Surveys of Europe*, EGS) har utarbeidet universelle retningslinjer for geokjemisk kartlegging av urbane områder, der viktige valg angående prøvetakingsdybde, -tetthet og -utstyr blir diskutert og begrunnet [5].

En geokjemisk kartlegging består av tre elementer; prøvetaking, kjemisk analyse, og kartfremstilling. For å få reproduerbare kart kreves store mengder data, fra mellom 300 og 1000 prøver [6]. For å komme fram til reproduerbare verdier for median og gjennomsnitt kreves henholdsvis ca. 20-30 og 40-50 prøver.

### 2.2 Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn

For å kunne kategorisere grad av forurensning har Miljødirektoratet (tidligere Statens forurensningstilsyn) utarbeidet en klasseinndeling basert på konsentrasjonen av miljøgifter i jordprøver. Tilstandsklassene deles inn i fem trinn etter økende grad av alvorlighet, der øvre grense for klasse 1 og 5 styres av henholdsvis norm- eller bakgrunnsnivå og nedre grense for nivået som anses som farlig avfall [7]. Klassene 2, 3 og 4 defineres av helsebaserte akseptkriterier, som avhenger av omfanget av eksponering til mennesker. Disse tilstandsklassene er nyttige i risikovurderinger i forbindelse med arealbruk, da ulik bruk vil kreve ulik standard til jordsmonnets renhet. Det kreves for eksempel mye strengere akseptkriterier for miljøgifter i barnehager eller matjord enn til jorden inne på et industriområde.

Akseptnivåene for tilstandsklassene er videre begrunnet i det forurensende stoffets karakter. Det geokjemiske lokalmiljøet påvirker menneskers helse på forskjellige vis avhengig av hvordan jordsmonnet er sammensatt geokjemisk, og på hvilke måter mennesket eksponeres. De potensielle toksiske effektene til for eksempel kadmium gjør at det skal betydelig mindre forurensningsmengder til for å kategorisere den kadmiumholdige prøven som "Dårlig" enn for sink. En oversikt over tilstandsklassene for et utvalg av uorganiske forurensninger er gjengitt i tabell 2.2.1.

**Tabell 2.2.1:** Tilstandsklasser for forurenset grunn definert for et utvalg av uorganiske forurensninger, gjengitt fra Miljødirektoratets veileder TA-2553 [7]. Konsentrasjonene er oppgitt i ppm.

Klasse	1	2	3	4	5
Stoff	Meget god	God	Moderat	Dårlig	Svært dårlig
Arsen	< 8	8 - 20	>20 - 50	>50 - 600	>600 - 1000
Bly	< 60	60 - 100	>100 - 300	>300 - 700	>700 - 2500
Kadmium	<1,5	1,5 - 10	>10 - 15	>15 - 30	>30 - 1000
Kobber	<100	100 - 200	>200 - 1000	>1000 - 8500	>8500 - 25000
Krom(total)	<50	50 - 200	>200 - 500	>500 - 2800	>2800 - 25000
Krom(VI)	<2	2 - 5	>5 - 20	>20 - 80	>80 - 1000
Kvikksølv	<1	1 - 2	>2 - 4	>4 - 10	>10 - 1000
Nikkel	<60	60 - 135	>135 - 200	>200 - 1200	>1200 - 2500
Sink	<200	200 - 500	>500 - 1000	>1000 - 5000	>5000 - 25000

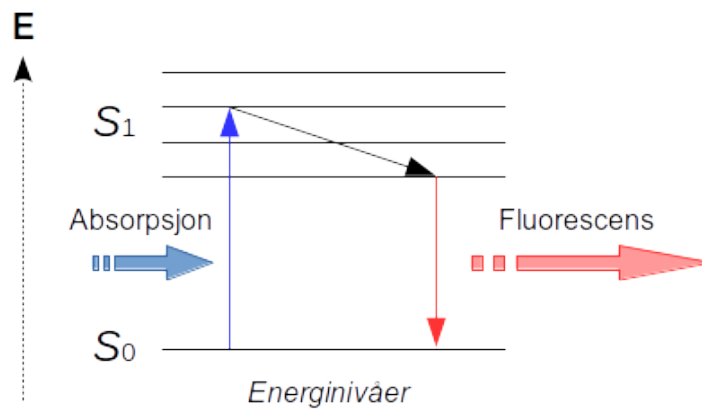
Miljødirektoratets veileder TA-2553 er utarbeidet for å vurdere behovet for tiltak i forurensede områder [8], og inkluderer instruksjoner for prøvetaking av potensielt forurenset grunn for å bestemme tilstandsklasser. Eventuelle tiltak vil variere med alvorlighetsgrad av forurensning og planlagt arealbruk. Det oppfordres til å fremstille analysedata av forurenset grunn som geokjemiske kart basert på tilstandsklassene.

Tilstandsklasse 1 går opp til øvre grense for et gitt grunnstoff sin normverdi, som er en konsentrasjonsverdi som forteller om den analyserte jordprøven kan utgjøre en forurensningsrisiko eller ikke. Ved bestemmelse av normverdiene til arsen, sink og krom er det også tatt høyde for de naturlige bakgrunnskonsentrasjonene i norsk jord. Verdiene i tabell 2.2.1 er basert på analyser av syreløselig del av jordsmonnet, da det kan antas at totalinnhold utover dette har mindre påvirkning på human helse.

I avsnitt 3.6.2 og utover brukes disse normverdiene som grenseverdier for å avgjøre om analyserte prøver utgjør en forurensningsrisiko eller ikke, men da refereres områdene til som henholdsvis "forurenset" eller "ikke-forurenset" avhengig om verdiene er over eller under norm- eller bakgrunnsnivå. Med dette menes det å forenkle språket og påpeke potensiell forurensningsrisiko, ikke å direkte antyde en eksisterende risiko for helse eller miljø.

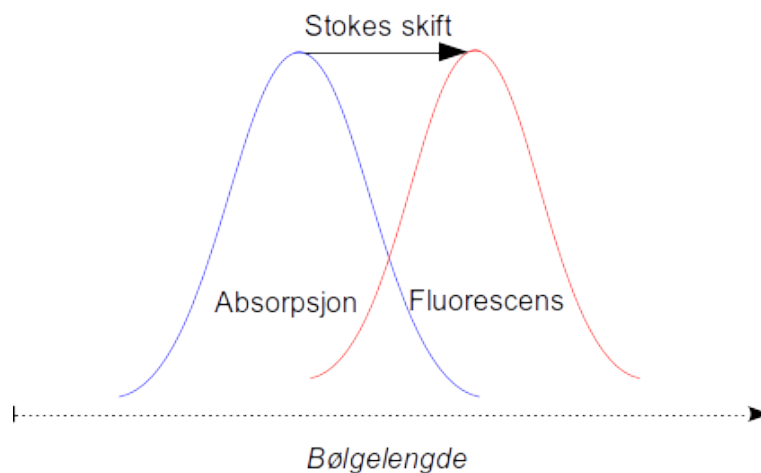
## 2.3 Røntgenfluorescens (XRF)

Fluorescens er et fenomen som forekommer når et system (et atom eller molekyl) eksiteres ved absorpsjon av elektromagnetisk stråling med bølglengde spesifikk til systemet. Den absorberte energimengden promoterer et elektron fra singlett grunntilstand til eksitert tilstand, for så å returnere til grunntilstand ved å sende ut et nytt foton med lavere energimengde enn det som ble absorbert (figur 2.3.1). Den emitterte strålingen kalles fluorescens etter mineralet *fluor-spar* (flusspat), der fenomenet først ble beskrevet av Sir George Gabriel Stokes i 1852 [9].



**Figur 2.3.1:** Fluorescens forklart med et forenklet energidiagram. Et atom eller molekyl absorberer elektromagnetisk stråling og blir eksitert fra grunntilstand (merket  $S_0$ ) til en elektronisk eksitert energitilstand ( $S_1$ ). Systemet returnerer til  $S_0$  ved en serie ikke-radiative energinedganger (svart pil) etterfulgt av emittert fluorescens.

Reduksjonen i energinivå fra eksitert tilstand kan foregå på flere ulike vis. Systemet kan for eksempel avgi den tilførte energien som varme, sende ut elektromagnetisk stråling (som ved fluorescens eller fosforescens), eller returnere gjennom *vibrational relaxation* [10]. Når deler av energinedgangen er av ikke-radiativ karakter følger det at utstrålt fluorescens ikke vil kunne tilsvare den tidligere absorberte energimengden i omfang. Dette er i figur 2.3.1 illustrert ved at den blå pilen (initiell eksitasjon) tilsvarer energimengden til den svarte (ikke-radiativ transisjon) og den røde (fluorescens) til sammen. Energidifferansen mellom absorbert og emittert stråling fører til et skift mot lengre bølglengder; dette fenomenet kalles *Stokes skift* [11] og er illustrert i figur 2.3.2.

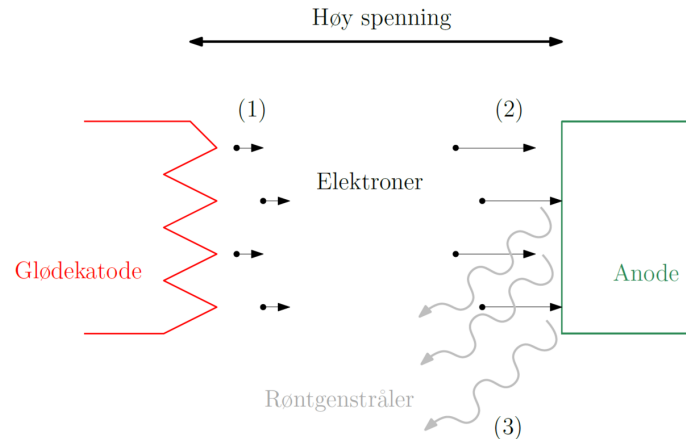


**Figur 2.3.2:** Et system eksiteres av et absorbert foton som vist i figur 2.3.1, og sender ut fluorescens med lengre bølgelengder. Energidifferansen defineres som Stokes skift.

Hvilke bølgelengder som vil absorberes og eksitere et gitt system er avhengig av det gitte systemet. Dette gjør det mulig å anvende fluorescens i en analytisk kontekst, ved å sveipe over et større bølgelengdeområde og måle mengden fluorescens som oppstår ved ulike strålingsenergier. En viktig forutsetning for dette er at fluorescensen inntreffer nærmest umiddelbart etter eksitasjonen, etter kun  $10^{-9}$  -  $10^{-7}$  sekund (til sammenligning tar fosforescens fra  $10^{-3}$  opp til 100 sekunder) [12].

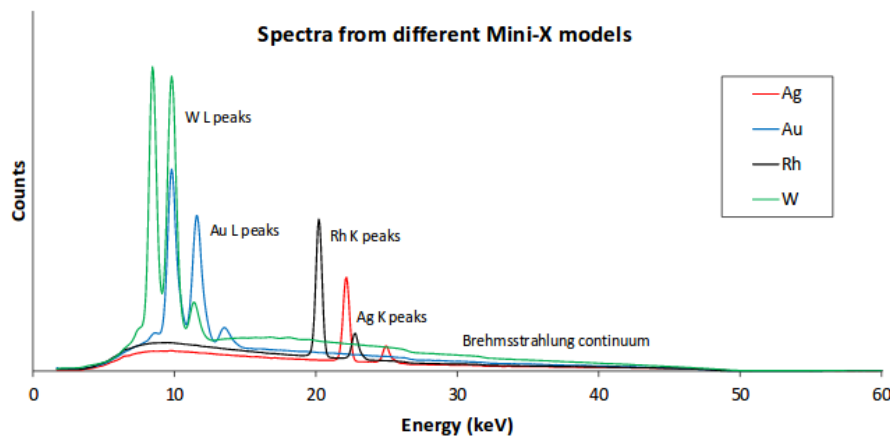
*X-Ray Fluorescence* (**XRF**), eller røntgenfluorescens, er en ikke-destruktiv analysemetode som kvalitativt og kvantitativt bestemmer et prøvemateriales kjemiske sammensetning ved å måle tilstedeværelsen av og energimengden til fluorescens generert etter å ha blitt utsatt for røntgenstråling.

Røntgenstråling utgjør sjiktet i det elektromagnetiske spekteret med bølgelengder mellom 0,01 og 10 nm [13]. Når et atom blir beskutt med røntgenstråling eksiteres et elektron i et indre skall i så stor grad at det støtes ut av systemet. Tomrommet etterlatt av dette elektronet blir deretter fylt av et elektron fra en høyere energiorbital, og i nedgangen forekommer fluorescens ved at det emitteres et foton med energi lik differansen mellom de to energinivåene. Energien til et elektron i et orbitalskall er direkte koblet til avstanden til kjernen, som er karakteristisk for hvert enkelt element. Ergo vil energitapet til elektronet som går ned i den lavere orbitalen indikere hva slags element atomet er. XRF-analyse kan dermed brukes til å identifisere det bestrålte atomet ved å måle fluorescensen som produseres.



**Figur 2.3.3:** Glødekatoden i et røntgenrør har tilstrekkelig høy temperatur til å emittere elektroner (1), som så sendes til anoden under påvirkningen av høy påtrykket spenning (2). Røntgenstråling produseres når elektronene treffer anoden (3). *Figur av Jacob Linder, [14].*

Instrumentet som anvendes består i hovedsak av en røntgenkilde og en detektor. Røntgenrør blir benyttet som røntgenkilde (figur 2.3.3), og fungerer ved at en glødekatode i et vakuumrør sender elektroner til en anode som produserer røntgenstråling. Elektronoverføringen fremtvinges av en påsatt spenning, som definerer størrelsen på elektronets kinetiske energi og dermed også energimengden til fotonet produsert ved anoden. Produsert røntgenstråling er også avhengig av anodematerialet, som gir det emitterte strålingspekteret karakteristiske linjer [15] slik vist i figur 2.3.4.



**Figur 2.3.4:** Eksempler på røntgenspektra produsert fra AMPTEK Mini-X røntgenrør med ulike anodematerialer. Hvert spekter består av anodematerialets karakteristiske linjer, samt et bremsenstråling-kontinuum. Figur hentet fra [15].

Ved høyere energinivåer viser figur 2.3.4 at strålingen kun er et produkt av *bremsenstråling*-kontinuumet (fra tysk: "bremsstrahlung"). Dette fenomenet forklares som elektromagnetisk radiasjon produsert ved en ladd partikkels (i dette tilfellet et elektrons) deselerasjon idet det kolliderer med eller blir deflektert av et annet ladd partikkel [16].

Intensiteten til strålingskontinuumet som oppstår øker med økning i atomnummeret til anodematerialet der bremsestrålingen produseres [15]. Et røntgenrør med anode bestående av gull eller wolfram er dermed mer egnet til å teste for analytter ved høyere energinivåer enn sølv og rhodium.

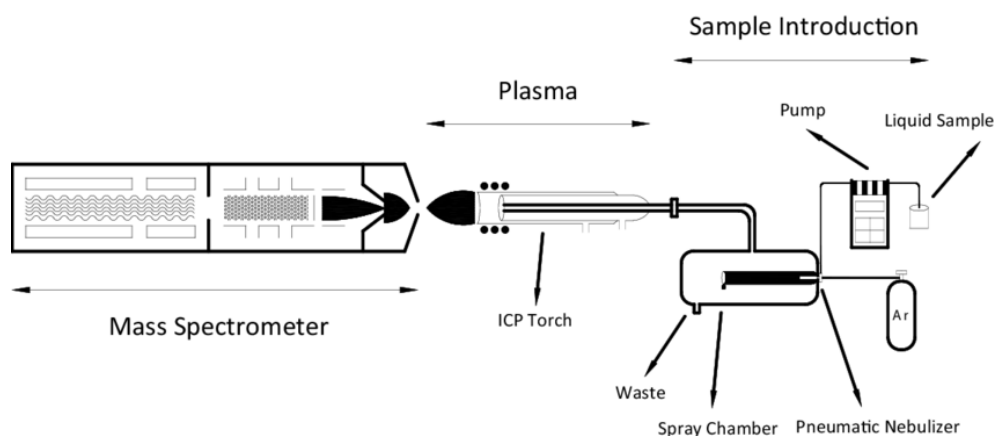
For å kunne bestemme sekundærstrålingen som emitteres fra analytten er XRF-apparatet avhengig av å være utstyrt med en egnet detektor, for eksempel *semiconductive detektorer*. I korte trekk fungerer disse detektorene ved å kvantifisere antall ladninger som frigjøres i det halvledende detektormaterialet under påvirkning av ioniserende stråling [17].

Når halvlederen absorberer røntgenstrålingen dannes det mobile elektroner og elektronhull, som ledes mot elektrodene i deteksjonskammeret av et påtrykket elektrisk felt. Intensiteten til den innkommende røntgenstrålingen kan så bestemmes ved å måle strømmen som induseres i kretsen.

Teknologiske fremskritt innen instrumentell analyse har muliggjort utviklingen av små, bærbare XRF-instrumenter [13]. Korte analysetider, brukervennlighet og generell hendighet har bidratt til å popularisere håndholdt XRF som analyseredskap, og kan for eksempel benyttes til å undersøke sammensetningen til legeringer, maling og andre materialer, samt i screening i forbindelse med malmleting.

## 2.4 ICP-MS

Induktivt koblet plasma massespektrometri er en instrumentell analysemetode som går ut på å separere ioniserte analytter basert på forholdet mellom ionenes masse og ladning [18]. Instrumentet som benyttes består av tre hoveddeler, henholdsvis et kammer der prøven introduseres, en induktivt koblet plasma-fakkkel, og et massespektrometer (figur 2.4.1).



**Figur 2.4.1:** Forenklet skjematisk fremstilling av hovedkomponentene i et ICP-MS-instrument. Figur hentet fra [19].

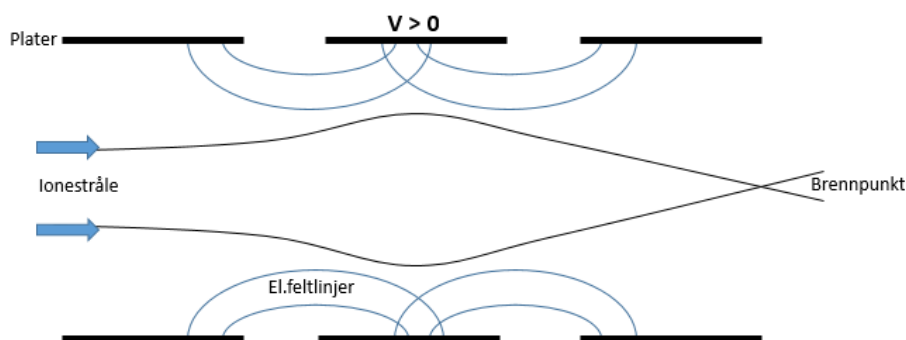
Analytt på væskeform pumpes inn i en forstøver der den blir omgjort til aerosol, ved at prøveløsningen brytes ned til mindre dråper og dispergeres i argongass. Dette foregår ved at en gasstrøm med argon under trykk blir ført gjennom en dyse til spraykammeret (figur 2.4.1) der trykkfallet fører til at det dannes et dragsug ved dysen som fanger opp

og dispergerer analytten. Prøver på fastform må først løses i væske eller dekomponeres før analyse, mens gassanalytter kan injiseres direkte.

Aerosolen føres videre til ICP-fakkelen der analyttene ioniseres. ICP-fakkelen består av konsentriske, argon-førende kvartsrør med en induksjonsspole på enden. Når radiofrequent potensial sendes gjennom spolen dannes et oscillerende elektromagnetisk felt i fakkelen som fører til delvis ionisering av argongassen. Det induktivt koblede argonplasmaet som dannes på enden av kvartsfakkelen holder temperaturer på opp mot 10000 K [20]. Analytten føres gjennom fakkelen som aerosol og eksiteres eller ioniseres av den høye temperaturen i plasmaet. Temperaturen forhindrer også dannelsen av polyatomiske specier.

For å overføre analyttionene fra ICP-delen av instrumentet til massespektrometret medfører en viss utfordring knyttet til trykk, da massespektrometri er avhengig av vakuum mens ICP-fakkelen opererer ved atmosfærisk trykk [18]. Systemet er dermed avhengig av en interfaceregion mellom de to komponentene som tar høyde for denne trykkforskjellen og sikrer en stabil og pålitelig overføring av analyttioner. Interface består typisk av to metalliske kjegler, henholdsvis en sampler og en skimmer. Analyttionene stråles mot masseanalysatoren gjennom en liten åpning ( $\approx 1$  mm) i hver kjegle.

Trykkforskjellen mellom masseanalysator og atmosfære løses ved hjelp av en vakuumpumpe, ved at interface typisk typisk påføres så lave trykkverdier som  $10^{-5}$  torr [20]. Dette reduserer antall tilfeller av at analyttkationer reagerer med specier fra omgivelsene og vedlikeholder en stabil ionestråle fra kjeglene inn til masseanalysatoren. Ionene fokuseres og akselereres ved bruk av elektriske linser. Et eksempel på en fokuserende linse er Einzellinsen (figur 2.4.2), som samler analyttkationene i en smal stråle. Linsen består av tre parallelle platepar plassert ovenfor hverandre. Disse platene påføres elektriske potensialer som påvirker kationenes baner og dreier de mot et brennpunkt der strålen samles. Typisk benyttes en akseleringslinse, en fokuseringslinse og en linse som reduserer signalstøy ved å fjerne fotoner og nøytrale partikler [20].



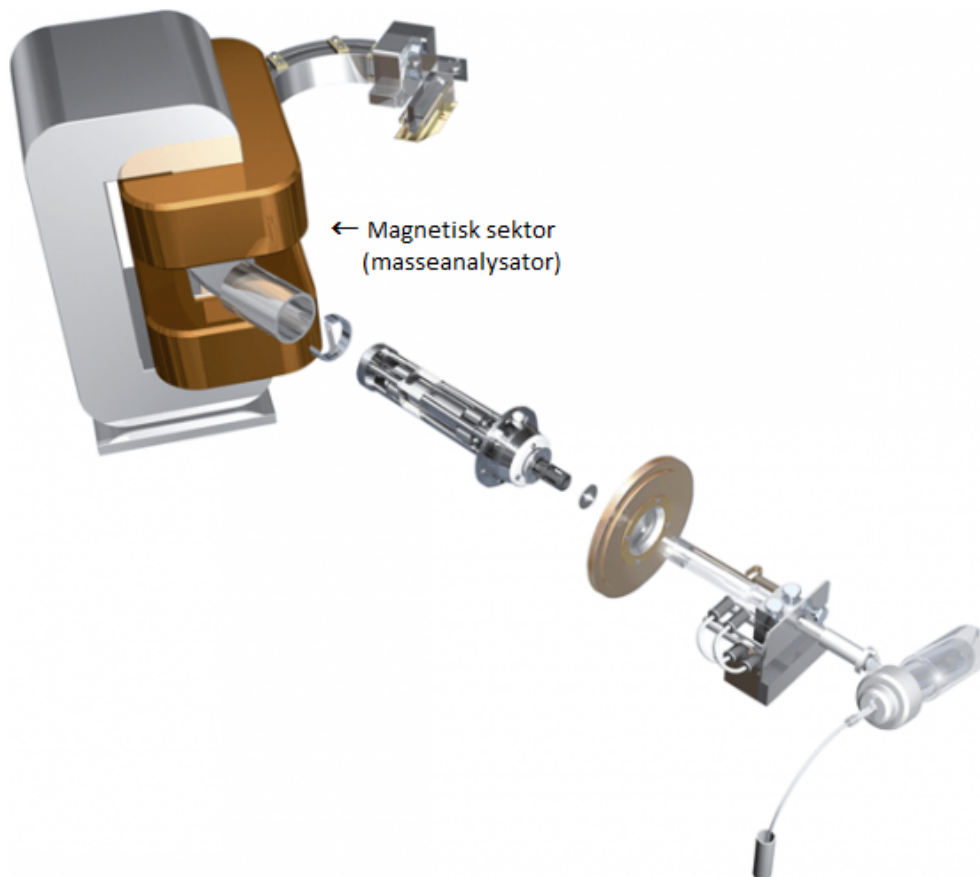
**Figur 2.4.2:** Diagram over Einzellinsen. Linsen fokuserer strålen med ioniske partikler.

Flere ulike varianter av masseanalysatorer kan benyttes i et ICP-MS system. Eksempler på slike er kvadropole massefiltre, magnetisk sektor, og time-of-flight analysatorer. De ulike analysatorene varierer i oppløsning og analysetid. Oppløsningen defineres som følger:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.4.1)$$

der  $R$  er oppløsning,  $m$  er nominell masse, og  $\Delta m$  er detekterbar massedifferanse.

ICP-MS-instrumentet som ble benyttet i forbindelse med denne masteroppgaven var *Thermo Scientific Element 2 High Resolution ICP-MS*, et høyoppløselig ICP-MS-instrument av typen *double focusing sector field ICP-MS*. En skjematisk fremstilling av Element 2 er gjengitt i figur 2.4.3. Element 2 er utstyrt med masseanalysator av typen magnetisk sektor.



**Figur 2.4.3:** Skjematisk fremstilling av Thermo Scientific Element 2 High Resolution ICP-MS, gjengitt med endring fra [21].

Magnetisk sektor er en form for massefilter, som baserer seg på å separere ioner ut ifra ionebanenes avbøyning under påvirkning av et magnetisk felt [18]. Ionene akselereres først av en elektrisk spenning påsatt mellom to plater, før de ledes til et kammer med et påsatt magnetisk felt. Avbøyningene avhenger av  $m/z$ -forholdet til det enkelte ion, og å justere styrken på det magnetiske feltet gjør det mulig å lede ioner med varierende  $m/z$ -forhold til en detektor.

Sammenhengen mellom  $m/z$ -forhold og graden av avbøyning kan uttrykkes som følger:



$$m/z = \frac{B^2 r^2 e}{2V} \quad (2.4.2)$$

der  $B$  er styrken på det magnetiske feltet,  $r$  er radius i ionebanens avbøyning,  $e$  er elektronladningen, og  $V$  er den påsatte akseleratorspenningen.



# Kapittel 3

## Eksperimentelt

Det ble utarbeidet tre metoder for testing av pXRF i geokjemisk kartlegging. Analyser med høyoppløselig ICP-MS utgjorde sammenligningsgrunnlaget for de testede pXRF-metodene. Metodikken som ble benyttet i opparbeiding og behandling av oppgavens datagrunnlag, samt prosedyren for prøvetaking i felten oppsummeres i dette kapitlet.

### 3.1 XRF-Instrumentet

XRF-analysene beskrevet i denne oppgaven ble utført med et Niton XL3t 900He-apparat fra Thermo Scientific (figur 3.1.1), lånt fra IKJ ved NTNU. Apparatet er utstyrt med et røntgenrør med Au-anode (50kV, 200 $\mu$ A) og detektor av typen *high-performance semiconductor*.



**Figur 3.1.1:** Til venstre: NTNUs Niton XL3t 900He, pXRF-analysator. Instrumentet ble benyttet ved analyse av jord både i felten og i laboratoriet i arbeid med prøvene fra Løkken Verk. Bildet til høyre demonstrerer bruk ved analyse av prøve i boks.

I løpet av arbeidet ble instrumentet utelukkende benyttet i *Soil*-modus, da denne var best egnet prøvemediet. Denne modusen åpnet for analyse med tre ulike strålingsprogram, henholdsvis MAIN, HIGH, og LOW.

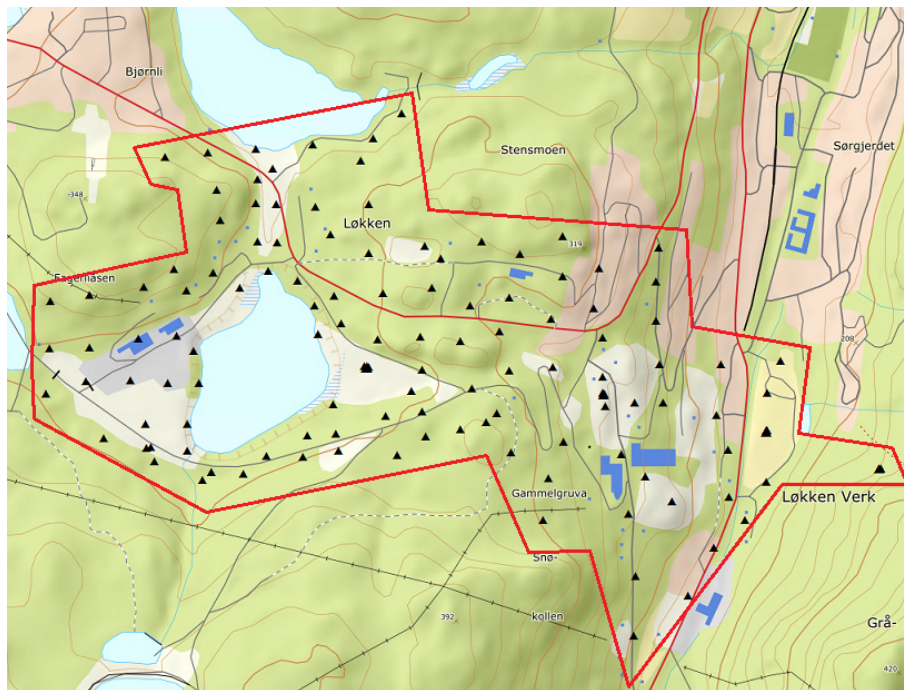
Bruken av de ulike strålingsprogrammene i *Soil*-modusen varierte i utarbeidingen av de ulike datasettene beskrevet i avsnitt 3.3. Elementlisten for fullstendig analyse med *Soil*-modusen består av 33 elementer (Ag, As, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Th, Ti, U, V, W, Zn, og Zr). Ved bruk av kun MAIN-programmet måler instrumentet et noe mindre utvalg bestående av de 18 elementene As, Au, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Th, U, W, Zn, og Zr.

## 3.2 Feltprosedyre

I samarbeid med veileder Tor Erik Finne fra NGU ble det gjennomført et feltarbeid over fem dagsturer i perioden september-oktober 2017.

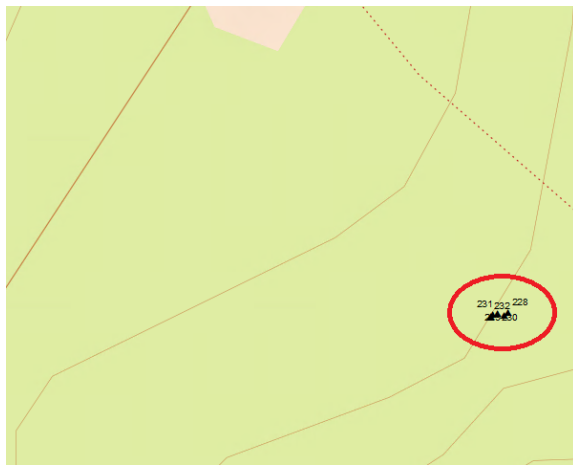
Det valgte området på Løkken Verk inkluderte bebygde områder, delvis bebygde områder,

industrialiserte områder, og områder som på forhånd var antatt å være uberørt natur. I forkant av arbeidet ble det bestemt at et areal på ca. 2 km<sup>2</sup> skulle kartlegges med i utgangspunktet én prøvetaking per 100x100 meters område. Et kart over området med prøvelokasjoner er gitt i figur 3.2.1. Løkken sentrum er lokalisert øst i figur 3.2.1. De to innsjøene vest i figur 3.2.1 er henholdsvis Bjørnlivatnet og Fagerlivatnet.

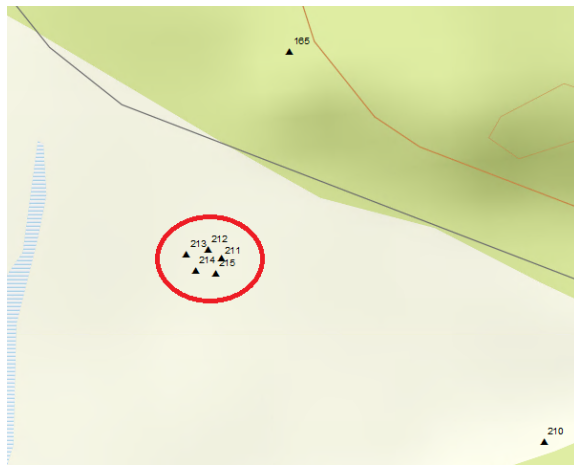


**Figur 3.2.1:** Oversikt over det prøvetatte området ved Løkken Verk. Prøvetakingspunkt markert med svarte trekkanter. Skala 1:8631

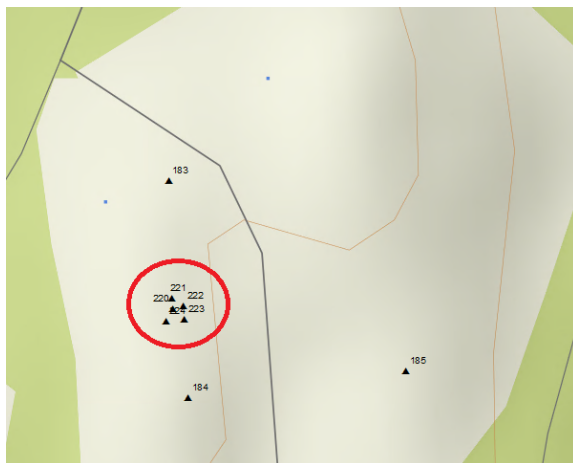
Det ble til sammen tatt 137 prøver i forbindelse med feltarbeidet på Løkken Verk (figur 3.2.1). Prøvene ble nummerert i kronologisk rekkefølge fra 101 til 237, og navngitt MEH101-237. Alle prøvelokasjonene ble dokumentert i henhold til NGUs prosedyrer.



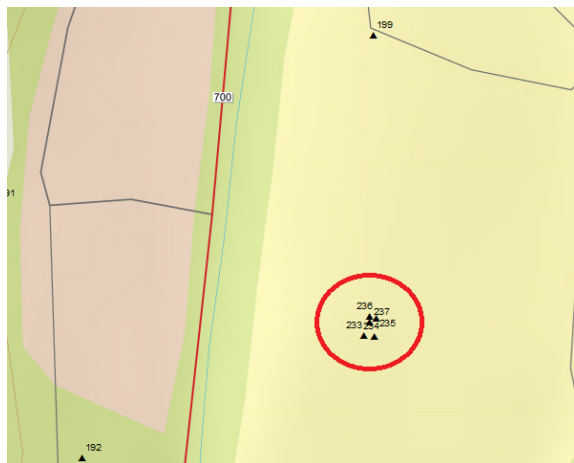
(a) Skogsjord: MEH228-232



(b) Grus/blandingsjord: MEH211-215



(c) Tipp: MEH220-224



(d) Slamdamm: MEH233-237



(e) Lokasjonene til de fire prøveseriene (a)-(d) vist i et større utklipp av feltkartet.

**Figur 3.2.2:** Kartoppsett for *fempunktsseriene*: Fire serier med fem prøver tatt innenfor små områder med det som ble antatt å være fire signifikant ulike geokjemiske miljøer. Skala delfigur (a)-(d) 1:1200, (e) 1:8631

For å kunne si noe om instrumentets evne til å skille mellom bakgrunnsverdier, noe forurensede, og sterkt forurensede områder, ble det utført ytterligere serier med ekstra prøvetaking innenfor svært små avstander til enkelte punkt. Nærheten skulle også åpne for muligheten til å vurdere homogeniteten i og ved prøvelokasjonen. Disse punktene ble valgt basert på initielle feltanalyser, i fire ulike miljøer: skogsjord (figur 3.2.2a), grus ved en racingbane (figur 3.2.2b), avgangsmasser fra separasjonsanlegg i tippet (figur 3.2.2c), og overflatejord ved tildekket slamdam (figur 3.2.2d). I hvert av disse tilfellene ble det tatt fem prøver. Disse fire prøvegrupperingene refereres til som *fempunktsserier* senere i denne masteroppgaven.



**Figur 3.2.3:** Demonstrasjon av prøvetaking. Prøve MEH105 blir samlet i merket prøveboks.

Prøvetakingen ble foretatt i toppjord, i hovedsak i overflate og ned til 5 cm dyp, men med enkelte unntak så dypt som 18 cm ved tykke humuslag. Et eksempel på prøvetakingslokasjon er avbildet i figur 3.2.3. Type jord, skog og dominerende vegetasjon ved hver prøvelokasjon ble kommentert i feltnotatene, vedlagt i appendix kapittel A. GPS-koordinatene til hvert prøvetakingspunkt (MEH101-237) ble registrert.

Ved hvert av punktene markert i figur 3.2.1 ble en gjennomsiktig, lufttett prøveboks av polyetylen fylt med en mengde jord gravd opp med spade (se figur 3.2.3). Prøvemengden varierte med opplevd vekt av materialet, men ble alltid tilsatt til signifikant overskudd (> 100 g) med tanke på videre analyse.

## 3.3 pXRF-metodene

Det ble generert tre sett med pXRF-data, hver bestående av analyser av de 137 prøvene. De tre ulike datasettene refereres til i oppgaven som henholdsvis FELT, WET, og DRY, og varierer i pXRF-innstillinger, prøvebehandling og antall analyser.

### 3.3.1 FELT

Hver prøve ble analysert med pXRF-apparatet i forbindelse med prøvetakingen under feltarbeidet. Denne analysen ble foretatt over 40 sekunder med instrumentets *Soil*-modus, med bruk av alle tre programmene i modusen. Analysatoren undersøkte for 33 ulike elementer, med fokus på analyselisten til MAIN-programmet. I løpet av de 40 sekundene brukt per analyse ble 20 sekunder benyttet i MAIN-programmet, 10 sekunder i LOW og 10 sekunder i HIGH.

Elementene det ble testet for var Ag, As, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Th, Ti, U, V, W, Zn, Zr.

### 3.3.2 WET

Etter endt feltarbeid ble prøvene bragt inn til laboratoriet til NGU på Lade, Trondheim. Der ble hver av prøveboksene åpnet og veid i forkant av nye analyser med pXRF-apparatet. WET-datasettet ble generert ved utførelsen av fem analyser av hver av de 137 prøvene.

Av tidsbesparende årsaker ble det her besluttet å kun benytte seg av apparatets MAIN-program, med analysetid satt til 20 sek. Svært våte prøver ble analysert gjennom en tynn plastfilm ("Mylar ®") for å skåne instrumentet.

WET-settet består av analysedata for alle elementene i MAIN-programmets analyseliste, henholdsvis As, Au, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Th, U, W, Zn, og Zr.

### 3.3.3 DRY

Etter opparbeiding av WET-datasettet ved NGU ble prøvene satt til tørk i over en uke i NGUs tørkerom. Prøvene ble tørket i sine respektive prøvebokser uten lokk. Etter ferdig tørking ble prøvene siktet med 2 mm masker. Siktene besto av polyetylen med sikteduk i polyester. Sikteutstyret er avbildet i figur 3.3.1. Deretter ble hver prøve veid på nytt og DRY-datasettet dannet ved å analysere hver prøve tre ganger med pXRF. De siktede prøvene ble analysert med pXRF-apparatets MAIN-program med analysetid satt til 20 sekunder.

DRY-settet består dermed av analysedata for de samme 18 elementene som WET, henholdsvis As, Au, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Th, U, W, Zn, og Zr.



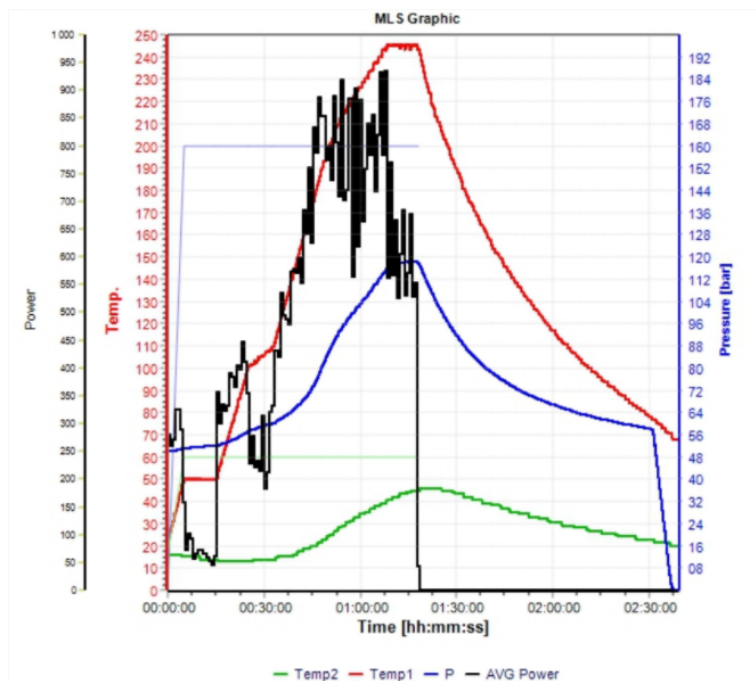


**Figur 3.3.1:** Det manuelle sikteutstyret benyttet ved NGU. 137 tørkede jordprøver ble siktet med 2mm masker.

### 3.4 Dekomponering og analyse med ICP-MS

Prøvene ble veid inn til 400 - 500 mg og tilsatt 9 mL 50% HNO<sub>3</sub> i 18 mL teflonrør. Det ble foretatt fem duplikate innveieringer av et utvalg prøver, henholdsvis MEH122, MEH131, MEH132, MEH197, MEH198 og MEH227. Det ble også foretatt analyser av blankprøver, innveieringer av flere ulike referansematerialer, og åtte prøver av et homogent kontrollmateriale fordelt jevnt i prøveserien (se avsnitt 3.5).

Disse ble så satt til dekomponering i *Milestone UltraCLAVE Microwave Digestion System* med temperaturprogram som illustrert i figur 3.4.1. Prøvene ble varmet opp til 245°C og så kjølt ned over en periode på til sammen 2,5 timer.



**Figur 3.4.1:** Temperatur- og trykkkurvene til dekomponeringsprogrammet brukt i Milestone UltraCLAVE.

De dekomponerte prøvene ble fortynnet til 107 - 111 mL med ultrarent vann fra *Merck Milli-Q* og overført til 15 mL polypropylen-sentrifugerør. Ferdigbehandlede prøver ble så sendt til analyse med *Thermo Scientific Element 2 High Resolution ICP-MS* ved Institutt for Kjemi, NTNU. Hver prøve ble analysert for 31 elementer, henholdvis Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sn, Sr, W, Zn, og Zr. Analysene ble utført av senioringeniør Syverin Lierhagen ved IKJ.

### 3.4.1 ICP-MS spesifikasjoner

Instrumentspesifikasjoner og innstillinger brukt ved analysene med NTNUs Thermo Scientific Element 2 HR-ICP-MS er gjengitt i tabell 3.4.1 og 3.4.2.

**Tabell 3.4.1:** Instrumentspesifikasjoner for Thermo Scientific Element 2 High Resolution ICP-MS.

Instrumentdel	
Autosampler	SC2 DX, med ULPA-filter
Prøveintroduksjon	PrepFAST
Forstøver	PFA-ST
Spraykammer	Quartz baffled micro cyclonic
Kjøling	PC <sup>3x</sup> - Peltier cooling
Fakkel	Kvarts med o-ringer
Injektor	Kvarts 2,5 mm, med o-ringer
Prøvekjegle	Aluminium type
Skimmer	Aluminium type X-skimmer kjegle
Radiofrekvent effekt	1350 W

**Tabell 3.4.2:** Innstillinger for gasstrømmer brukt i Thermo Scientific Element 2 High Resolution ICP-MS.

Gasstype	[L/min]
Kjølegass	15,5
Hjelpegass	1,1
Prøvegass 1 (Forstøver)	0,75
Prøvegass 2 (T-connection)	0,55
Tilleggsgass (10% metan)	0,0004

### 3.4.2 Kalibrering

I forkant av prøveanalysene ble HR-ICP-MS-instrumentet kalibrert og kvalitetstestet av instrumentansvarlig med to sett multielementløsninger, PS-ClBrI og PS-70. Disse ble levert av ESI fra to uavhengige produsenter. Løsningene fra den ene produsenten ble brukt som kalibreringsløsning og løsningene fra den andre produsenten ble brukt til kvalitets-testing.

PS-70 inneholder 70 ulike grunnstoffer, mens PC-CIBrI i tillegg inneholder de tre grunnstoffene klor, brom og jod. De til sammen 73 grunnstoffene fordeles på to ulike løsninger fordi matriksen til PS-70 (HCl) ikke tillater tilsats av Cl, Br og I. Kalibreringsløsningene ble forberedt i fire ulike konsentrasjoner for å dekke konsentrasjonsrområdet for prøvene, og matriks-matchet mot prøve på grunn av syrestyrke (0,6M HNO<sub>3</sub>) og hovedgrunnstoffene Na (160 mg/L) og K (115 mg/L). Natrium og kalium ble tilsatt fra 10000 ppm SpectraPure -standarder.

## 3.5 Kvalitetssikring av ICP-MS

For å kvalitetssikre analysen ble det analysert blankprøver, duplikater og referansematerialer sammen med prøvene fra Løkken Verk. Analysene med høyoppløselig ICP-MS ble foretatt for å danne et sammenligningsgrunnlag for de testede pXRF-metodene.

### 3.5.1 Analyse av referansematerialer

Jordreferansene OU-7 og WMG-1a ble levert av NGU, mens soil GBW-07408 ble valgt av analyseansvarlig ved NTNUs ICP-MS-laboratorium.

Hensikten med å analysere referansematerialer med kjent innhold er å sjekke nøyaktigheten i analysemetoden. Signifikante avvik ved analyse av referansematerialer kan indikere systematiske feil ved analysemetoden.

**Tabell 3.5.1:** ICP-MS-analyseresulater og referanseverdier for de tre ulike referansematerialene OU-7, WMG-1a og GBW-07408 analysert i forbindelse med oppgaven. OU-7 og WMG-1a ble levert av NGU. Analyseverdiene for GBW-07408 er basert på et gjennomsnitt av tre paralleller. Ved manglende referanseverdier er cellene i tabellen merket "nc" (not certified).

	ICP-MS analyse [ppm]			Referanseverdier [ppm]			Avvik [%]		
	OU-7	WMG-1a	GBW	OU-7*	WMG-1a	GBW	OU-7	WMG-1a	GBW
As	0.0686	4.23	10.7	nc	5.99	12.7		-29 %	-16 %
Cd	0.162	1.50	0.119	0.134	nc	0.13	21 %		-8 %
Cr	93.8	657	57.5	175.8	804	68	-47 %	-18 %	-15 %
Cu	88.3	7160	19.9	98	7120	24.3	-10 %	1 %	-18 %
Fe	42100	10300	27900	nc	127100	nc		-19 %	
Hg	-0.0004	0.151	0.00632	nc	nc	0.017			-63 %
Mn	528	757	631	nc	nc	650			-3 %
Ni	50.4	2800	28.2	63.6	2480	31.5	-21 %	13 %	-10 %
Pb	3.57	7.02	15.2	6.25	nc	21	-43 %		-27 %
Sr	119	28.7	167	367	39	236	-68 %	-26 %	-29 %
Th	1.40	0.840	9.61	1.817	1.07	11.8	-23 %	-21 %	-19 %
Zn	43.4	98.5	58.1	76.6	112	68	-43 %	-12 %	-15 %

\* referanseverdiene til OU-7 er basert på medianer fra ringtesting, da OU-7 ikke er et sertifisert materiale.

Resultatene fra referansematerialanalysen for 12 utvalgte elementer er gjengitt i tabell 3.5.1, som viser at ICP-MS i de fleste tilfeller underrapporterer forekomstene av de undersøkte elementene. Dette skyldes antagelig at referanseverdiene brukt i sammenligningen stort sett er basert på analyse av totalinnhold, mens den benyttede ICP-MS-metoden kun tar for seg syreekstrahert del av jordmaterialet. Ergo er ikke de matematiske avvikene prestentert i tabell 3.5.1 nødvendigvis indikative av signifikante, systematiske feil, men snarere et resultat av at de sammenlignede metodene analyserer ulike bestanddeler av et prøvemateriale.

Avvikene funnet i kvalitetssikringen var spesielt store ved analysen av OU-7, som ikke er et sertifisert materiale. Krom, bly, strontium og sink ble alle underrapportert med over 30 % sammenlignet med referanseverdiene basert på medianer fra ringtesting av OU-7.

For WMG-1a var avvikene mindre dramatiske, der de største avvikene var å finne i analysen av arsen og strontium på henholdsvis 29 % og 26 %. Tilsvarende små avvik var også å finne i analysen av GBW-07408, bortsett fra et større avvik på 63 % for kvikksølv. Det ble bemerket problemer i forbindelse med kvikksølvanalysen fra ingeniøren ansvarlig for analysen, da resultatene fra ICP-MS viste tegn til carryover, store variasjoner i konsentrasjon, og instrumentell analyseusikkerhet. Så mange som tretten av prøvene ble funnet til å ha kvikksølvkonsentrasjoner under instrumentets deteksjonsgrense.

At ICP-MS-metoden stort sett underrapporterer i forhold til totalinnholdanalyser må tas med i betraktningen når disse analysene benyttes i sammenligning med de testede pXRF-metodene senere i oppgaven. Standardene til miljødirektoratet introdusert i avsnitt 2.2 er basert på syreløselig del, så dersom en sammenlignet pXRF-analyse generelt sett overrapporterer i forhold vil det kunne føre til falske positive i bestemmelsen av forurensede areal.

### 3.5.2 Testing av repeterbarhet

For å oppdage forekomster av tilfeldige feil ble det også utført tester for presisjon og repeterbarhet. Dette ble gjort ved å analysere dupletter og et homogent kontrollmateriale, MINN-standard (NGU). Det homogene kontrollmaterialet ble analysert til sammen åtte ganger, med en innveing som hver tjuende prøve i analysesekvensen (tabell 3.5.2).

Seks av prøvene fra Løkken Verk ble valgt ut for duplettanalyse, henholdsvis MEH122, MEH131, MEH132, MEH197, MEH198 og MEH227. Hver av disse ukjente jordprøvene ble veid ut fem ganger og duplettene analysert direkte etter hverandre i analysesekvensen. Relative standardavvik ble beregnet for et utvalg elementer fra ICP-MS-analysen ved å dele standardavviket fra henholdsvis åtte eller fem analyseresultater på gjennomsnittet. Resultatet fra denne delen av kvalitetssikringen er presentert i tabell 3.5.2.

**Tabell 3.5.2:** Relative standardavvik for et utvalg elementer basert på analyser av åtte innveieringer av et homogent kontrollmateriale ("MINN-standard"), samt fem dupletter av seks ulike prøver.

	MINN	MEH122	MEH131	MEH132	MEH197	MEH198	MEH227
As75	14 %	7 %	21 %	3 %	7 %	5 %	3 %
Cd111	10 %	7 %	5 %	6 %	6 %	11 %	8 %
Cd114	9 %	8 %	5 %	6 %	6 %	9 %	14 %
Cu65	10 %	13 %	2 %	4 %	14 %	9 %	24 %
Cr53	12 %	7 %	6 %	16 %	9 %	5 %	8 %
Fe57	9 %	9 %	4 %	3 %	9 %	7 %	4 %
Hg202	110 %	15 %	9 %	4 %	9 %	10 %	13 %
Mn55	8 %	14 %	8 %	18 %	5 %	8 %	8 %
Ni62	10 %	6 %	6 %	27 %	6 %	8 %	8 %
Pb208	9 %	13 %	6 %	5 %	5 %	7 %	4 %
Sr88	14 %	12 %	5 %	8 %	21 %	6 %	5 %
Th232	11 %	1 %	6 %	4 %	8 %	10 %	4 %
Zn67	8 %	18 %	2 %	4 %	4 %	9 %	5 %

Tabell 3.5.2 viser at relative standardavvik mellom ulike innveieringer av samme materiale stort sett lå på 10 % eller lavere. Det største avviket var å finne i de åtte analysene av MINN-standard, der kvikksølvs relative standardavvik var 110%. Dette knyttes til de tidligere nevnte problemene i kvikksølvanalysene, da analyser av MINN-standardene sto for syv av de tretten Hg-resultatene under deteksjonsgrensen. Ellers har MEH131, MEH132, MEH197 og MEH227 relative standardavvik over 20 % for ett element hver, henholdsvis arsen for MEH131, nikkel for MEH132, strontium for MEH197, og kobber for MEH227.

Det ble også analysert blankprøver i forbindelse med arbeidet med ICP-MS. Disse blankprøvene besto av MilliQ-vann, og ble behandlet likt som resten av prøvene. Analyseresultatene fra ICP-MS brukt i denne oppgaven er korrigert for blankprøvene.

## 3.6 Databehandling og interpolering

Etter ferdigstilling av analysene ble det genererte datamaterialet samlet, bearbeidet og presentert ved bruk av programvarene *Rstudio*, *arcGIS* og *Microsoft Excel*.

Statistiske analyser og produksjon av plott og tabeller ble foretatt i programmeringsspråket *R*. Fremstilling av geokjemiske kart fra analysedata ble gjort i *arcGIS*, mens *Excel* ble benyttet i opprydding av data og ferdigstilling av tabellene.

### 3.6.1 Kartfremstilling

Det ble fremstilt geokjemiske kart basert på analyseresultatene fra de beskrevne metodene. Disse ble generert i programvaren *arcGIS*. Ved importering av de ulike datasettene

ble det først valgt å benytte medianer i hvert datapunkt med mer enn ett sett analyseverdier, altså for datasettene WET og DRY samt ved de seks tilfellene av duplikatanalyser i ICP-MS. Den geografiske fordelingen av dataene ble først representert som punktplott, før programvaren ble benyttet i beregningen av interpolasjonsoverflater.

Ved manglende verdier fra pXRF-analysatoren ble <LOD erstattet med halvparten av den laveste detekterte verdien for det gitte elementet. De laveste verdiene detektert med hver analysemetode for hvert av de undersøkte elementene er gjengitt i kapittel 4.

Programvaren arcGIS åpner for flere ulike interpolasjonssmetoder, deriblant *ordinær kriging*, *Empirical Bayes kriging*, *inverse distance weighting* (IDW), og *natural neighbour*. Ordinær kriging og IDW er blant de mest populære geostatistiske modellene til bruk i interpolering av de kjemiske egenskapene til jordprøver, og begge baserer seg på å estimere verdien til ukjente punkt basert på en vekting av et antall av punktets nærmeste kjente naboer [22]. De to modellene skiller seg ved at IDW er en deterministisk interpolasjonsmetode der vektningen av de ulike naboene til det estimerte punktet avtar med økende avstand, mens kriging-metodenes vekting baserer seg på romlige fordelingsparametere bestemt med variogram. Tidligere sammenligninger av ulike interpolasjonsmetoder for den romlige fordelingen av organisk karbon [23] og bly [24] i jordprøver viser at kriging generelt sett gir bedre estimeringsoverflater for geokjemiske data enn deterministiske modeller som IDW.

For datasettene utarbeidet i denne oppgaven var det av tidsmessige årsaker ikke hensiktsmessig å tilpasse variogram til bruk i kriging for hvert enkelt av elementene for de ulike metodene. IDW ble derfor valgt som interpolasjonsmetode da denne var betydelig raskere og enklere å gjennomføre på en måte som åpnet for sammenlignbarhet mellom analysene av de valgte elementene med de ulike metodene.

IDW-interpolasjonen ble foretatt i arcGIS med standardinnstilling for *power* og *sektor*. Dette ga en andregradsinterpolering med valgt sektorstørrelse på 200x200m. Interpolasjonsoverflaten ble basert på mellom 0 og 15 nærmeste naboer innenfor denne satte sektorstørrelsen. Datapunktene og interpolasjonsoverflatene ble fargekodet etter tilstandsklasser for elementene der dette var tilgjengelig.

### 3.6.2 Beregning av Jaccard index

*Jaccards likhetskoeffisient* eller Jaccard index (JI) ble valgt som et mål på likhet i sammenligningen av kartene generert for de ulike analysemetodene. JI er et forholdstall mellom snitt og union mellom prøvesett, og ble her brukt for å si noe om de ulike metodenes relative evne til å avgrense forurensede områder. Den generelle formelen for JI er gjengitt i likning (3.6.1)[25].

$$JI_{A,B} = \frac{|A \cap B|}{|A \cup B|} \quad (3.6.1)$$

For hvert av de kartlagte elementene ble det valgt en grenseverdi for forurensning basert på den nedre grensen til tilstandsklasse 2 eller bakgrunnsverdi basert på median fra

nasjonale flomsedimentanalyser [26]. I beregningen av og diskusjonen rundt Jaccard index blir altså begrepet "forurenset" ikke brukt for farlige nivåer, men for alle forekomster over de definerte grensene basert på normverdier. De valgte grenseverdiene er presentert i tabell 3.6.1.

**Tabell 3.6.1:** Grenseverdier til bruk i avgrensning av forurenkede områder. Verdiene er hentet fra tabell 2.2.1 for TK2 med unntak av elementene markert med (\*), der tallene er basert på nasjonale bakgrunnsverdi-medianer.

	As	Cu	Fe*	Mn*	Ni	Pb	Sr*	Zn
Grenseverdi [ppm]	8	100	70 000	1000	60	60	250	200

De interpolerte overflatene forklart i avsnitt 3.6.1 ble rasterisert i arcGIS og inndelt i 3358 piksler, hver tilsvarende 25x25m. Ved bruk av programvarens innebygde rasterkalkulator ble hver piksel deretter tilegnet en boolsk verdi for hvorvidt den interpolerte elementforekomsten i en gitt piksel overskred grenseverdien gitt i tabell 3.6.1 eller ikke. Det ble generert fire slike boolske pikselkart for hvert av de åtte elementene As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr og Zn, basert på analysedata fra henholdsvis ICP-MS, FELT XRF, WET XRF og DRY XRF.

De fire boolske pikselkartene for kobber er gjengitt som eksempel i figur 3.6.1, for å illustrere hvordan den geografiske avgrensningen av de forurenkede områdene varierer med analysemetode. Tilsvarende kart ble også produsert for de andre undersøkte elementene, men de er ikke gjengitt da informasjonen hentet fra disse er mer oversiktlig presentert i tabeller for hvert element i kapittel 4.



(a) ICP-MS: Cu over/under 100 ppm



(b) Felt XRF: Cu over/under 100 ppm



(c) Wet XRF: Cu over/under 100 ppm

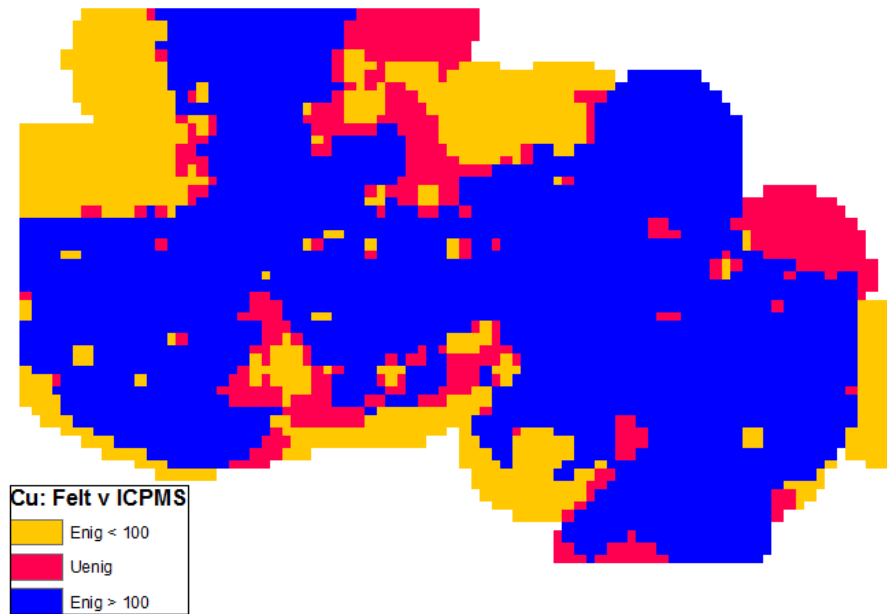


(d) Dry XRF: Cu over/under 100 ppm

**Figur 3.6.1:** Booleske pikselkart basert på de interpolerte overflatene for kobberdata. Hver piksel tilsvarer et areal på 25x25m, og er farget mørkt eller lyst blått ettersom den interpolerte kobberverdien i området er henholdsvis over eller under 100 ppm.



For å matematisk kvantifisere de ulike pXRF-metodenes evne til å skille mellom forurenset og ikke-forurensete prøver og områder ble hver av de tre boolske pXRF-pikselkartene i figur 3.6.1b, c og d sammenlignet med det tilsvarende kartet for ICP-MS, figur 3.6.1a. Dette ble gjort ved å kombinere pXRF-rasterene med ICP-MS-rasteret for hvert element i arcGIS' rasterkalkulator, slik eksemplifisert for kobber i figurene 3.6.2 til 3.6.4.

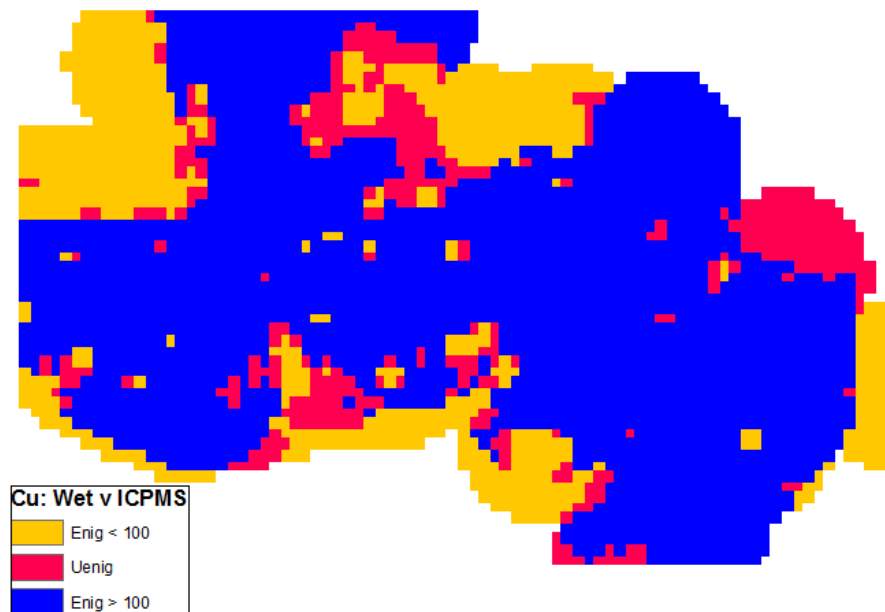


**Figur 3.6.2:** Interpolasjonsrasteret basert på felldata fra pXRF sammenlignes med ICP-MS for å visualisere grad av samsvar i bestemmelsen av geografiske områder med kobberverdier henholdsvis over og under grenseverdien 100 ppm.

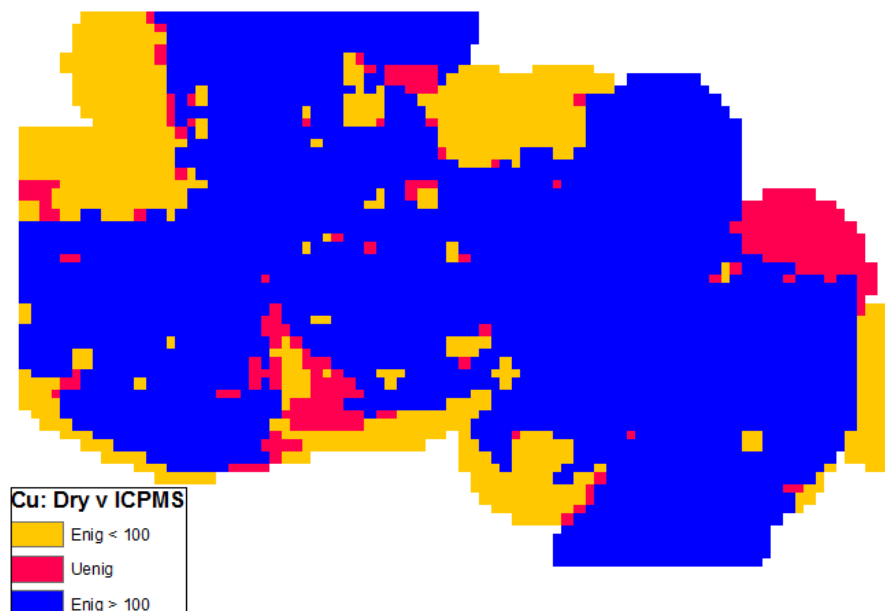
Jl ble så beregnet for det forurensete arealet i det boolske pikselkartet til ICP-MS i forhold til det tilsvarende området i de ulike pXRF-kartene. Dette ble gjort ved å eksportere informasjon om antall piksler i hver av de tre kategoriene "Enig<gv" (der 'gv' vil si grenseverdi, i eksempelet (figur 3.6.2) lik 100 ppm), "Uenig" og "Enig>gv" fra arcGIS til Excel for hver av de tre sammenligningskartene for hver av de analyserte elementene. Deretter ble Jl beregnet for antall piksler etter formelen spesifisert i likning (3.6.2). Omskriving av likning (3.6.1) gir følgende beregning for likhet i de boolske pikselkartenes forurensete areal:

$$Jl_{ICPMS, pXRF} = \frac{'Enig>gv'}{'pXRF>gv' + 'ICPMS>gv' - 'Enig>gv'} \quad (3.6.2)$$

der  $Jl$  er et forholdstall basert på antall piksler i de ulike kartkategoriene. Styrken til  $Jl$  ligger i at denne bruken av koeffisienten sier noe om geografiske sammenfall og overlapp mellom de ulike boolske pikselkartenes forurensete områder, og ikke bare størrelsene.



**Figur 3.6.3:** Interpolasjonsrasteret basert på pXRF-data fra WET-metoden sammenlignes med ICP-MS for å visualisere grad av samsvar i bestemmelsen av geografiske områder med kobberverdier henholdsvis over og under grenseverdien 100 ppm.



**Figur 3.6.4:** Interpolasjonsrasteret basert på pXRF-data fra DRY-metoden sammenlignes med ICP-MS for å visualisere grad av samsvar i bestemmelsen av geografiske områder med kobberverdier henholdsvis over og under grenseverdien 100 ppm.

# Kapittel 4

## Resultater og diskusjon

### 4.1 Utvalgte elementer

Resultatene fra ICP-MS og de tre pXRF-metodene FELT, WET og DRY er oppsummert i tabell 4.1.1.

Det ble besluttet å fokusere på et mindre utvalg av de undersøkte elementene. Disse var arsen, bly, jern, kobber, mangan, nikkel, sink og strontium. De åtte elementene presenteres individuelt senere i kapittel 4.

For å kunne gjøre hensiktsmessige sammenligninger mellom metodene var det nødvendig å velge elementer som var på analyselistene til samtlige pXRF-metoder og ICP-MS. Videre var det interessant å velge elementer som Miljødirektoratet har definert tilstandsklasser for, som As, Cu, Ni, Pb og Zn, dette for å kunne referere til en fastsatt grenseverdi for hva som defineres som normverdier i uforurensede områder. Fe, Mn og Sr ble valgt ut i tillegg på grunn av eksisterende datagrunnlag på tvers av datasettene, og av elementenes geokjemiske egenskaper. Jern og mangan er vanlige tungmetaller utbredt i jord og vann, mens strontium er en markør for kalsium, som blant annet inngår i pH-reguleringsmekanismer [27].

Kadmium, krom, og kvikksølv står også på listen til miljødirektoratet (tabell 2.2.1), men for disse var datagrunnlaget fra pXRF-analysene enten mangelfullt eller ikke-eksisterende. Thorium er ikke på listen, men etterspørres også ofte i miljøsammenheng. Kart over disse grunnstoffenes forekomster basert på analysedata fra ICP-MS er vedlagt i appendix kapittel B, men kommenteres ikke utover oppsummeringen av Hg og Th i tabell 4.1.1.

**Tabell 4.1.1:** Oppsummering av analysedata for ti elementer detektert med pXRF. Tabellen gir en oversikt over resultater fra pXRF-analyse i felt (pXRF-felt), i laboratorium før og etter tørking (pXRF-wet og pXRF-dry), og analyseresultater fra ICP-MS. Verdiene er oppgitt i ppm. Symbolforklaring: x = gjennomsnitt, md = median, sd = standardavvik, min = minimumsverdi, max = maksimumsverdi, N = antall analyser med metoden >LOD. Tabellen er basert på rådata, og oppgir alle verdier med to desimaler.

	pXRF-wet (ppm)	pXRF-dry (ppm)	pXRF-felt (ppm)	ICP-MS (ppm)	
<b>As</b>	x	81.72	99.20	91.67	43.95
	md	46.50	53.30	49.97	14.51
	sd	89.83	131.00	111.78	85.79
	min	9.36	10.59	6.22	0.08
	max	663.78	1027.98	709.77	835.41
N	367	258	69	137	
<b>Cu</b>	x	508.94	624.22	428.73	497.28
	md	232.01	315.45	235.07	157.77
	sd	1661.70	1453.63	912.93	1599.57
	min	30.09	37.86	29.43	0.78
	max	21651.17	16620.46	8388.47	17876.42
N	488	301	96	137	
<b>Fe</b>	x	71338.07	112146.11	74197.83	61687.39
	md	30692.92	44331.75	32261.97	35471.08
	sd	96219.92	183431.59	100385.50	64184.29
	min	2345.03	5415.30	2864.05	5414.45
	max	784389.50	1235627.13	460571.03	382326.03
N	685	412	137	137	
<b>Hg</b>	x	19.71	20.39	16.18	0.28
	md	20.37	19.84	16.18	0.08
	sd	3.20	3.34	-	0.56
	min	13.25	16.46	16.18	0.00
	max	24.36	25.67	16.18	3.33
N	10	6	1	137	
<b>Mn</b>	x	487.48	650.97	487.67	522.22
	md	404.47	561.09	422.34	501.49
	sd	318.71	356.04	294.30	220.87
	min	83.71	91.81	89.28	24.28
	max	2689.96	2029.47	1609.72	1247.33
N	615	394	125	137	
<b>Ni</b>	x	130.20	120.45	127.11	30.40
	md	115.61	110.01	103.11	29.50
	sd	50.29	42.97	78.08	16.95
	min	62.45	67.06	72.52	1.30
	max	287.27	245.90	358.71	97.83
N	121	90	12	137	
<b>Pb</b>	x	75.66	78.21	67.65	61.68
	md	38.66	32.01	36.18	18.07
	sd	88.01	107.68	75.05	91.23
	min	10.51	11.72	7.24	1.08
	max	532.75	698.18	338.56	392.59
N	400	330	83	137	
<b>Sr</b>	x	110.00	154.82	108.39	73.26
	md	105.42	163.85	109.67	74.26
	sd	50.60	49.56	45.90	23.78
	min	8.55	13.04	11.59	5.00
	max	463.25	455.06	382.85	133.90
N	675	406	135	137	
<b>Th</b>	x	12.18	11.91	17.37	2.80
	md	11.49	11.28	17.37	2.96
	sd	2.62	1.43	-	1.50
	min	9.51	10.64	17.37	0.17
	max	16.26	14.26	17.37	6.95
N	8	5	1	137	
<b>Zn</b>	x	167.41	199.49	161.31	161.32
	md	84.92	110.46	92.06	80.33
	sd	232.56	259.36	224.66	212.56
	min	16.06	18.12	8.93	6.12
	max	1677.82	1478.59	1366.36	1071.44
N	592	387	119	137	

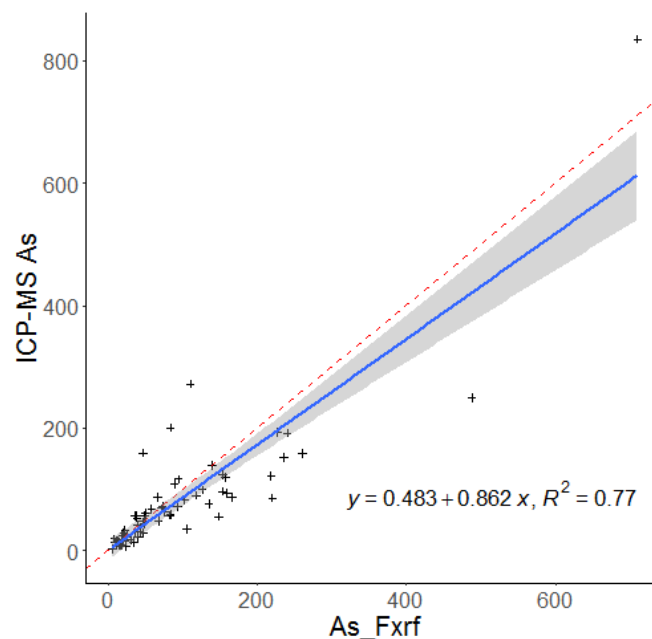
### 4.1.1 Arsen (As)

Mengden arsen i de 137 prøvene bestemt med de fire ulike metodene er gitt i tabell 4.1.2, som viser at medianverdiene for arsen funnet med pXRF varierer en del i forhold til ICP-MS, med nærmeste verdi funnet med pXRF-WET. Den laveste detekterte arsenmengden med pXRF var 6,2 ppm.

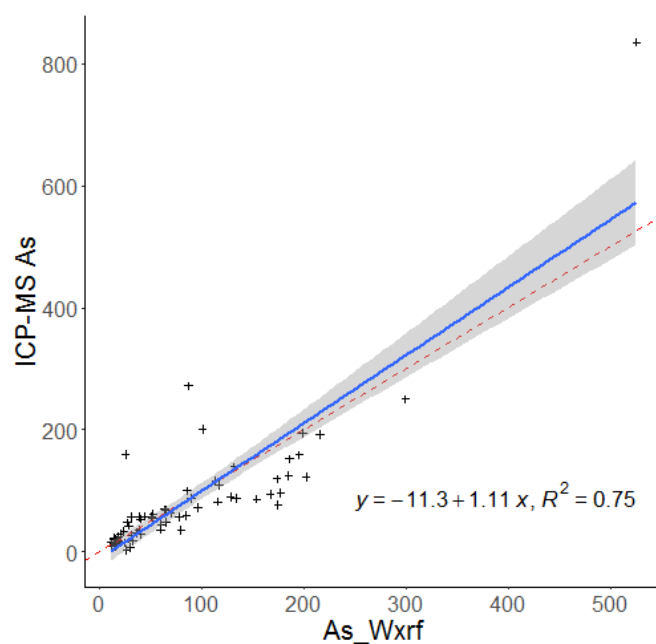
Forholdene mellom analyserte arsenmengder fra pXRF og ICP-MS er visualisert for de ulike pXRF-metodene i figurene 4.1.1 til 4.1.3.

**Tabell 4.1.2:** Oppsummerte Arsen-data basert på ICP-MS og de tre pXRF-metodene. Ved analyser <LOD for pXRF er det satt inn halvparten av minste detekterte mengde. Raden merket '<LOD' viser andelen av analysene som ble funnet til å være lavere enn den minste verdien detektert med pXRF.

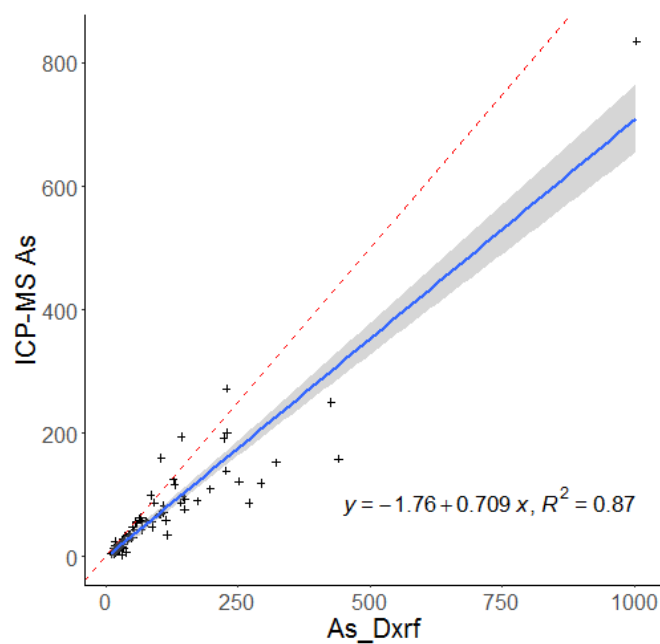
		FELT (ppm)	WET (ppm)	DRY (ppm)	ICP-MS (ppm)
As	md	6.2	13	20	15
	min	6.2	9.4	11	0.08
	max	710	664	1028	835
	<LOD	50 %	46 %	37 %	



**Figur 4.1.1:** Arsen-verdier (i ppm) fra pXRF-FELT plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier <LOD ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 0,483 + 0,862x$ ,  $R^2 = 0,77$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.2:** Arsen-verdier (i ppm) fra pXRF-WET plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier <LOD ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = -11,3 + 1,11x$ ,  $R^2 = 0,75$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.3:** Arsen-verdier (i ppm) fra pXRF-DRY plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier <LOD ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = -1,76 + 0,709x$ ,  $R^2 = 0,87$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.

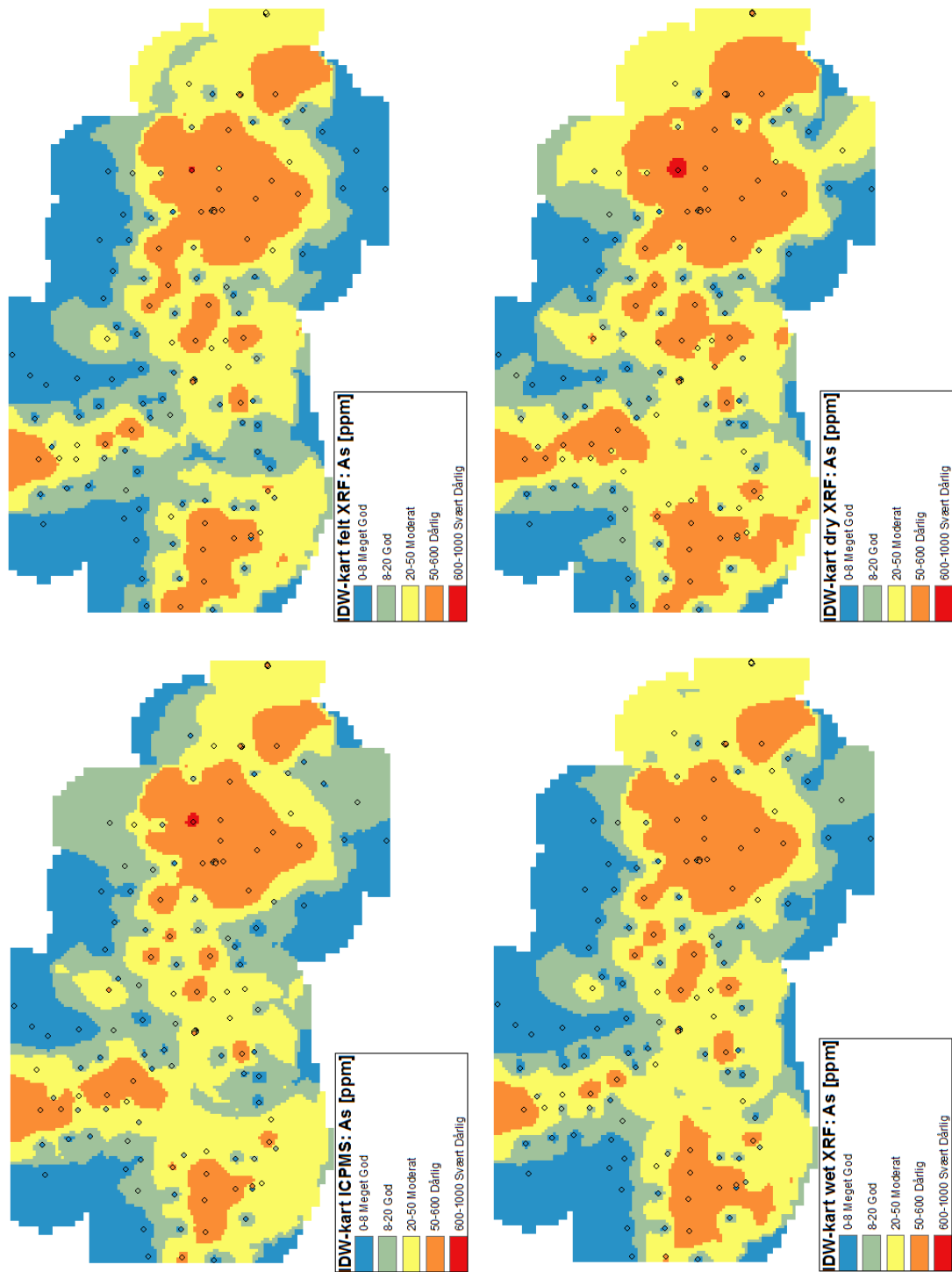
For å måle korrelasjonene mellom pXRF og ICP-MS ble Pearsons korrelasjonskoeffisienter beregnet i R for arsen-datasettene. Disse koeffisientene er presentert i tabell 4.1.3. Tabellen viser at den beste korrelasjonen mellom ICP-MS og pXRF kom etter tørking og sikting av jordprøvene. Videre viser tabellen at korrelasjonen avtok i alle tre modellene ved fjerning av mest signifikante outlier funnet i R, noe som tyder på at arsenmengden funnet i denne prøven var outlier i pXRF-settet men ikke i ICP-MS.

**Tabell 4.1.3:** Pearsons korrelasjonskoeffisienter mellom As-verdiene funnet med pXRF (henholdsvis fra datasettene FELT, WET og DRY) og ICP-MS.  $\rho$  er ordinær korrelasjonskoeffisient,  $\rho'$  er koeffisient beregnet etter fjerning av mest signifikante outlier.

As	FELT	WET	DRY
$\rho$	0,877	0,864	0,933
$\rho'$	0,774	0,788	0,848

Av de tre skiller plottet for pXRF-WET (figur 4.1.2) seg noe ut, da det var eneste tilfellet der resultatet fra regresjonen ga en linje som var brattere i favør ICP-MS-data i sammenligning med 1:1-forholdet illustrert med  $y = x$ . Tabell 4.1.3 viser at den relative nedgangen i korrelasjon ved fjerning av outlier var temmelig lik for de tre metodene, men noe mindre for WET (8,8%) enn i FELT (11,7%) og DRY (9,1%).

Det ble fremstilt IDW-interpolerte kartoverflater i arcGIS basert på arsenverdiene funnet i de 137 ulike prøvelokasjonene. Disse kartene er presentert i figur 4.1.4. Kartene er inndelt og fargekodet etter de helsebaserte tilstandsklassene definert av Miljødirektoratet (tabell 2.2.1). Punktverdiene for pXRF-WET og pXRF-DRY er basert på medianer av henholdsvis fem og tre analyser.



**Figur 4.1.4:** Kartfremstillinger av området på Løkken Verk, illustrert som interpolerte overflater for As-verdier i 137 prøver bestemt med henholdsvis ICP-MS, pXRF-FELT, pXRF-WET, og pXRF-DRY.



Øvre grense for normverdien for arsen er i følge TA-2553 definert som 8 ppm (tabell 2.2.1), og basert på denne verdien ble det generert rasteriserte, boolske pikselkart over forurensete områder etter metoden beskrevet i avsnitt 3.6.2. For å si noe om de ulike pXRF-metodenes evne til å avgrense forurensete areal relativt til ICP-MS ble Jaccards index beregnet for de boolske kartene basert på pXRF-data sammenlignet med ICP-MS-kartet. ”Forurenset areal” refererer i denne sammenhengen til områdene i de interpolerte overflatene der arsenmengden overskrider 8 ppm.

Resultatene fra sammenligningen av de boolske pikselkartene er gjengitt i tabell 4.1.4.

**Tabell 4.1.4:** JI beregnet for det forurensete området (der arsenmengden overskrider grenseverdien (gv) 8 ppm) bestemt med pXRF og ICP-MS. Tabellen viser hvor godt pXRF- og ICP-MS-kartene stemmer overens. Tallene er oppgitt i antall piksler (tilsvarende 25x25m), untatt Enighet i prosent og JI som forholdstall. Antall piksler i det boolske kartet for ICP-MS med [As]>gv var 2641.

As	XRF>gv	Enig<gv	Uenig	Enig>gv	Enighet [%]	JI
FELT	2411	618	428	2312	87,3 %	0,844
WET	2473	620	362	2376	89,2 %	0,868
DRY	2753	565	192	2601	94,3 %	0,931

Enighet presentert i tabell 4.1.4 er beregnet som andel av det totale kartarealet der de boolske interpolasjonsoverflatene til ICP-MS og den respektive pXRF-metoden stemmer overens. Jaccard index er kun beregnet ut ifra analysemetodenes relative evne til bestemme det forurensete arealet.

Fra tabell 4.1.4 fremgår det at Enighet og JI mellom ICP-MS og pXRF er høyest ved bruk av DRY-metoden og lavest med FELT. Dette antyder at tørking og sikting av prøvene øker nøyaktigheten i den geografiske avgrensingen av arsenforurensete områder med pXRF, i forhold til ICP-MS. Størrelsen på de områdene der arsenmengden overskrider grenseverdien funnet med de fire ulike metodene var relativt like for FELT og WET (henholdsvis 2411 og 2473 piksler). DRY er nærmest ICP-MS i areal bestemt for arsenforurenset område, med 2753 piksler. Den høye JI-verdien for DRY indikerer at metodens plasseringen av de forurensete områdene stemte veldig godt overens med det boolske pikselkartet til ICP-MS.

Tabell 4.1.2 viste innledningsvis at DRY-metoden hadde høyere medianverdi enn resten, og lavest andel av prøver under deteksjonsgrensen blant pXRF-metodene (37 % mot henholdsvis 47 % for WET og 50 % for FELT). I tilfellet for arsen lå den valgte grenseverdien (8 ppm) svært nærme den laveste pXRF-detekterte mengden på 6,2 ppm. Lavere andel av prøver bestemt til <LOD for arsen sammenfaller med høyere andel av forurenset areal i det boolske pikselkartet og høyere JI.

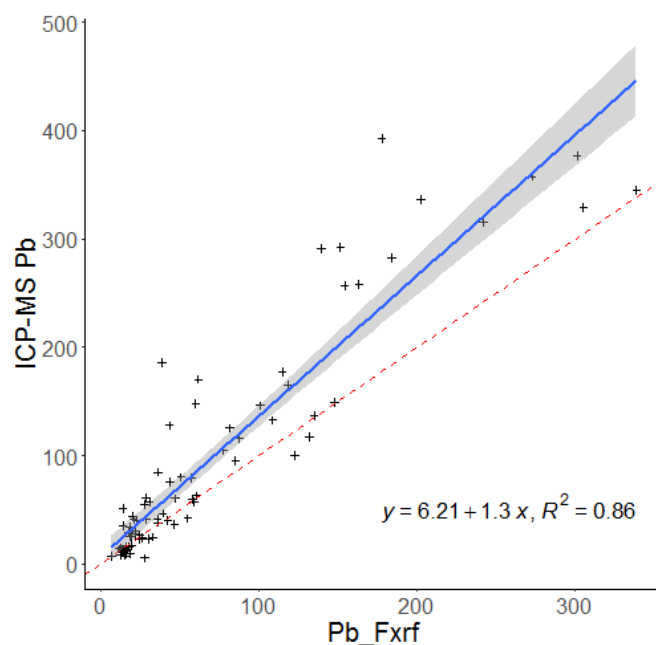
### 4.1.2 Bly (Pb)

Mengden bly i de 137 jordprøvene bestemt med de fire ulike metodene er gitt i tabell 4.1.5, som viser at medianverdiene for bly funnet med pXRF-WET og FELT er sammenlignbare med analyseresultatene fra ICP-MS. pXRF-WET er nærmest ICP-MS, mens pXRF-DRY er noe høyere. Laveste detekterte mengde med pXRF var 7,2 ppm.

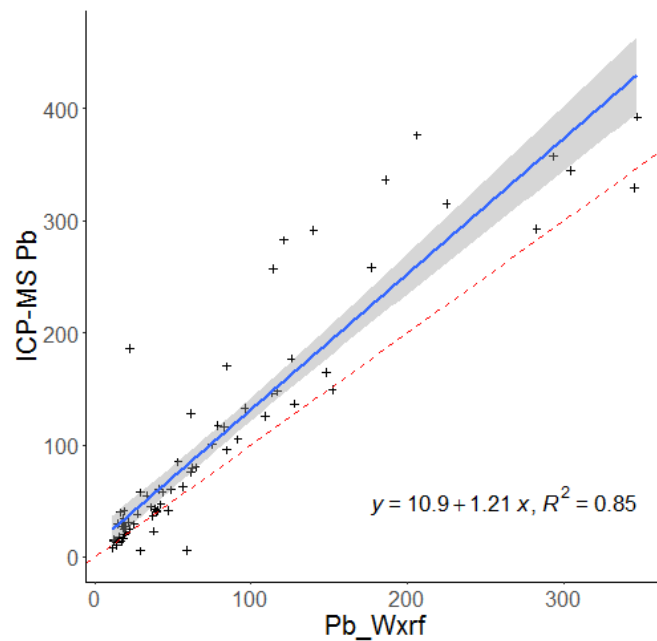
Forholdet mellom blyverdiene bestemt med pXRF og ICP-MS er visualisert for de ulike pXRF-metodene i figurene 4.1.5 til 4.1.7..

**Tabell 4.1.5:** Oppsummerte bly-data basert på ICP-MS og de tre pXRF-metodene. Ved analyser <LOD for pXRF er det satt inn halvparten av minste detekterte mengde. Raden merket '<LOD' viser andelen av analysene som ble funnet til å være lavere enn den minste verdien detektert med pXRF.

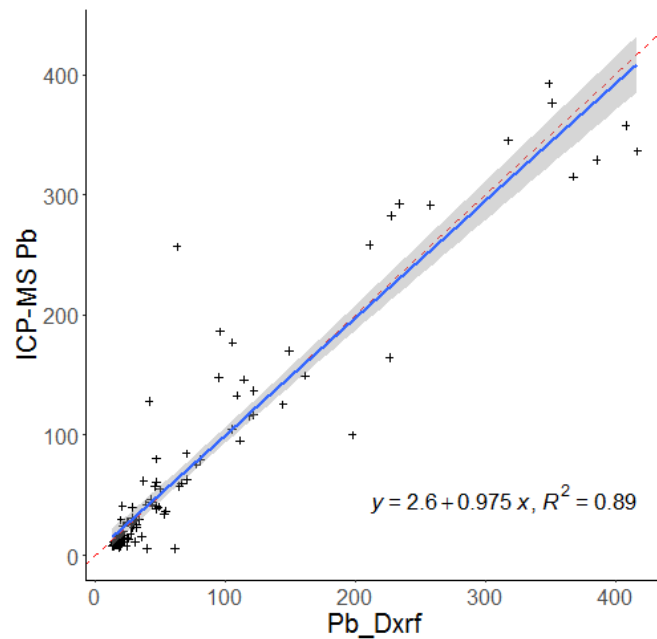
		<b>FELT (ppm)</b>	<b>WET (ppm)</b>	<b>DRY (ppm)</b>	<b>ICP-MS (ppm)</b>
<b>Pb</b>	<b>md</b>	15	16	23	18
	<b>min</b>	7.2	11	12	1.1
	<b>max</b>	339	533	698	393
	<b>&lt;LOD</b>	40 %	42 %	20 %	



**Figur 4.1.5:** Bly-verdier (i ppm) fra pXRF-FELT plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier <LOD ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 6,21 + 1,3x$ ,  $R^2 = 0,86$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.6:** Bly-verdier (i ppm) fra pXRF-WET plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier  $< \text{LOD}$  ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 10,9 + 1,21x$ ,  $R^2 = 0,85$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.7:** Bly-verdier (i ppm) fra pXRF-DRY plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier  $< \text{LOD}$  ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 2,6 + 0,975x$ ,  $R^2 = 0,89$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.

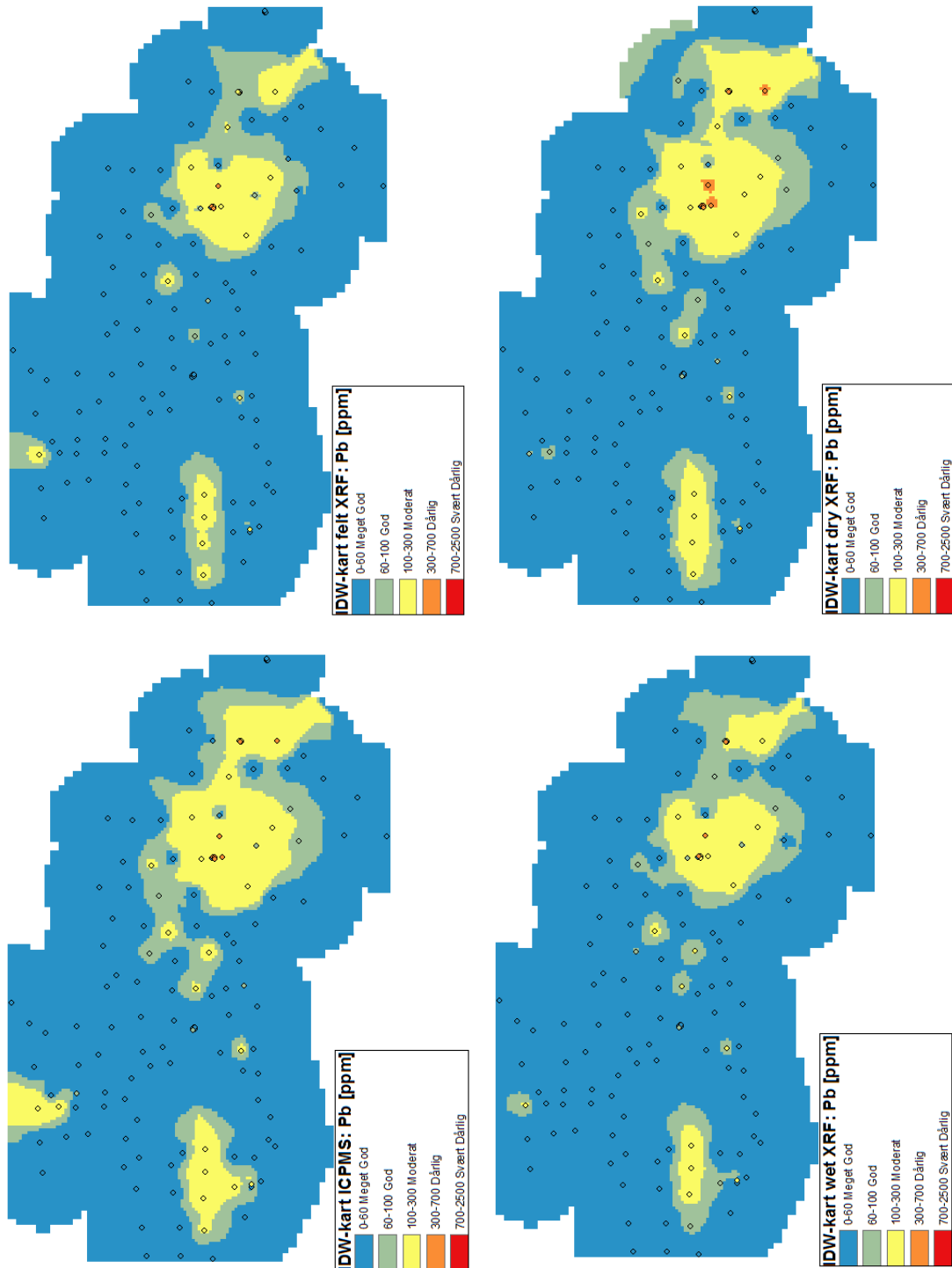
For å måle korrelasjonene mellom pXRF og ICP-MS ble Pearsons korrelasjonskoeffisienter beregnet i R for bly-datasettene. Disse koeffisientene er presentert i tabell 4.1.6. Tabellen viser at den beste korrelasjonen mellom ICP-MS og pXRF-data ble funnet i DRY-datasettet, mens WET korrelerte noe svakere med ICP-MS. Generelt var korrelasjonene mellom Pb-dataene svært god.

**Tabell 4.1.6:** Pearsons korrelasjonskoeffisienter mellom Pb-verdiene funnet med pXRF (henholdsvis fra datasettene FELT, WET og DRY) og ICP-MS.  $\rho$  er ordinær korrelasjonskoeffisient,  $\rho'$  er koeffisient beregnet etter fjerning av mest signifikante outlier.

Pb	FELT	WET	DRY
$\rho$	0,926	0,921	0,943
$\rho'$	0,935	0,913	0,936

I figurene 4.1.5 til 4.1.7 er det som påpekt i figurtekstene lagt inn en rød linje ( $y = x$ ) for å kunne visuelt sammenligne den lineære regresjonen med et perfekt 1:1-forhold. I fremstillingene av pXRF-metodenes lineæritet mot ICP-MS-data er overlappet mellom lineærregresjonen og  $y = x$  så godt for DRY at den sistnevnte nærmest ikke synes. Dette tilsier sterk lineær korrelasjon mellom pXRF og ICP-MS for bly, noe som også reflekteres i tabell 4.1.6.

Blyverdiene funnet i de 137 ulike prøvelokasjonene ble brukt i fremstillingen av IDW-interpolerte kartoverflater i arcGIS. Disse kartene ble inndelt og fargekodet etter de helsebaserte tilstandsklassene definert av Miljødirektoratet (tabell 2.2.1), og presenteres i figur 4.1.8. Punktverdiene for pXRF-WET og pXRF-DRY er basert på medianer av henholdsvis fem og tre analyser.



**Figur 4.1.8:** Kartfremstillinger av området på Løkken Verk, illustrert som interpolerte overflater for Pb-verdier i 137 prøver bestemt med henholdsvis ICP-MS, pXRF-FELT, pXRF-WET, og pXRF-DRY.

Den øvre grensen for normverdien for bly er i følge TA-2553 definert som 60 ppm (tabell 2.2.1), og basert på denne verdien ble det generert boolske pikselkart over forurensede områder etter metoden beskrevet i avsnitt 3.6.2. For å si noe om de ulike pXRF-metodenes evne til å avgrense blyforurensede områder relativt til ICP-MS ble Jaccards index beregnet for de boolske kartene basert på pXRF-data sammenlignet med ICP-MS-kartet. Begrepet ”blyforurenset” refererer her til områder der blyforekomsten overskred 60 ppm i de interpolerte overflatene.

Resultatene fra sammenligningen av de boolske pikselkartene er gjengitt i tabell 4.1.7.

**Tabell 4.1.7:** JI beregnet for det forurensede området (der blymengden overskrider grenseverdien (gv) 60 ppm) bestemt med pXRF og ICP-MS. Tabellen viser hvor godt XRF- og ICP-MS-kartene stemmer overens. Tallene er oppgitt i antall piksler (tilsvarende 25x25m), untatt Enighet i prosent og JI som forholdstall. Antall piksler i det boolske kartet for ICP-MS med  $[Pb]>gv$ : 814.

Pb	XRF>gv	Enig<gv	Uenig	Enig>gv	Enighet [%]	JI
FELT	524	2544	290	524	91,4 %	0,644
WET	567	2542	251	565	92,5 %	0,692
DRY	774	2472	184	702	94,5 %	0,792

Enighet presentert i tabell 4.1.7 er beregnet som andel av det totale kartarealet der de boolske interpolasjonsoverflatene til ICP-MS og den respektive pXRF-metoden stemmer overens. Jaccard index er kun beregnet ut ifra analysemetodenes relative evne til bestemme det forurensede arealet.

Resultatene fra JI-beregningene for bly (tabell 4.1.7) viser at både Enighet og JI mellom ICP-MS og pXRF øker mellom FELT, WET og DRY. Til tross for god Enighet mellom kartene fra pXRF og ICP-MS er JI-verdiene ikke spesielt høye for FELT og WET (henholdsvis 0,644 og 0,692). DRY-metoden fremstår til å være best egnet for å få sammenlignbar bestemmelse av blyforurensede områder mellom pXRF og ICP-MS.

Medianverdiene for bly (tabell 4.1.5) ligger under grenseverdien 60 ppm for alle fire metodene. Det er dermed naturlig at figur 4.1.8 viser store areal med tilstandsklasse 1 ”Meget God”, og tabell 4.1.7 oppgir over 90 % Enighet med ICP-MS for alle tre pXRF-metodene. Selv om DRY har høyere median-, min- og maksverdi enn ICP-MS er det forurensede arealet i de boolske pikselkartene større for ICP-MS enn for DRY. Dette gjenspeiles i JI, som viser lavere grad av sammenfall mellom DRY og ICP-MS enn Enighet-andelen.

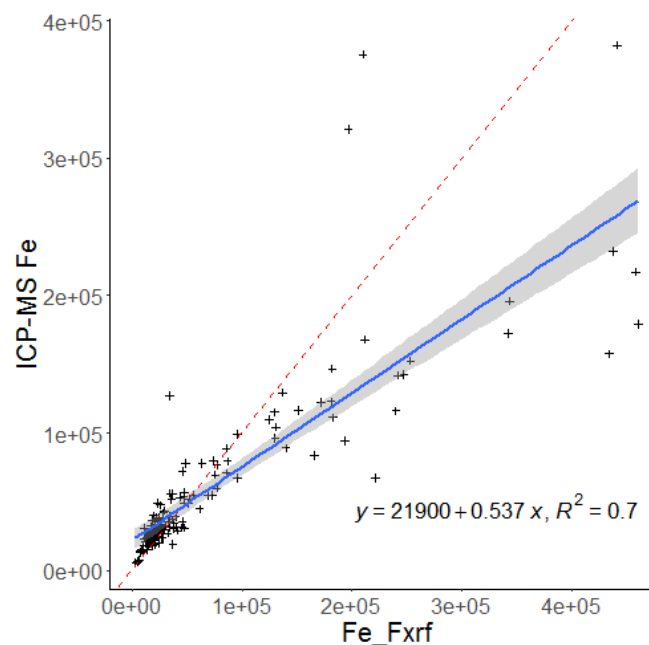
### 4.1.3 Jern (Fe)

Jernforekomstene i de 137 prøvene fra Løkken Verk bestemt med de fire ulike metodene er gitt i tabell 4.1.8, som viser at medianene til jernverdiene funnet med ICP-MS er relativt sammenlignbare med pXRF-WET og FELT, mens DRY er høyere. Den minste jernmengden detektert med pXRF var 2345 ppm. Ingen av analysene var under LOD.

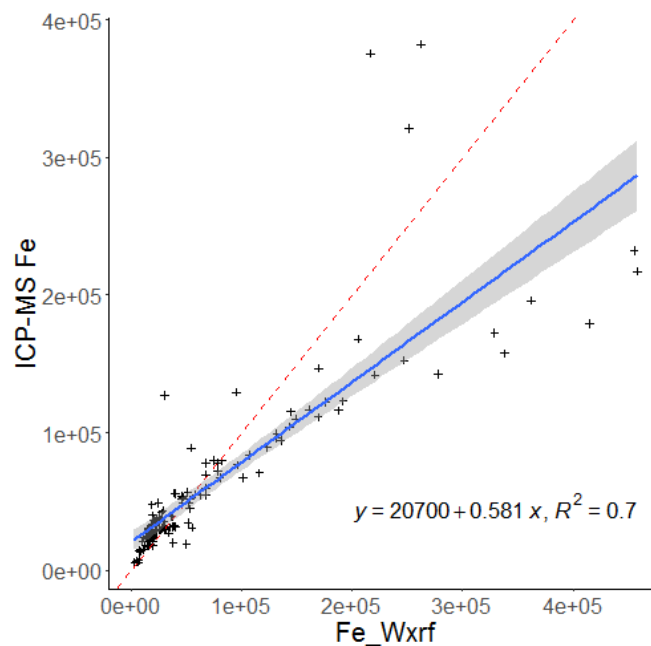
Forholdene mellom jernforekomstene i ICP-MS- og pXRF-datasettene er visualisert for de ulike pXRF-metodene i figurene 4.1.9 til 4.1.11.

**Tabell 4.1.8:** Oppsummerte jern-data basert på ICP-MS og de tre pXRF-metodene. Ved analyser <LOD for pXRF er det satt inn halvparten av minste detekterte mengde. Raden merket '<LOD' viser andelen av analysene som ble funnet til å være lavere enn den minste verdien detektert med pXRF.

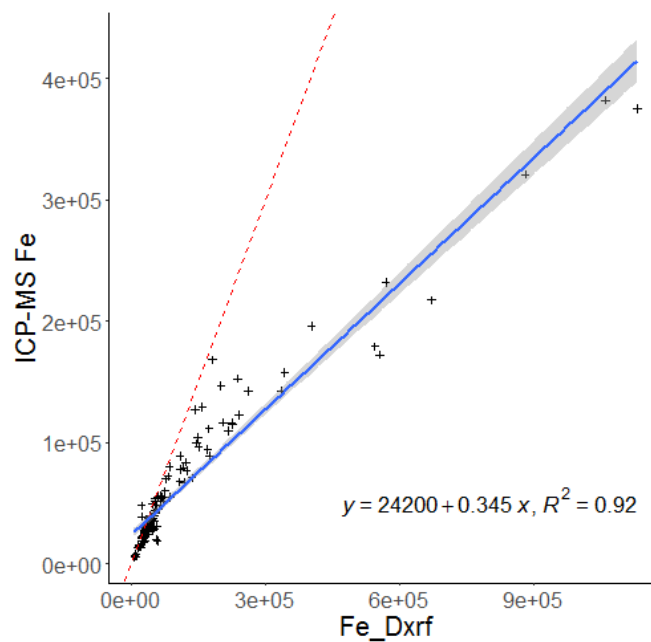
		FELT (ppm)	WET (ppm)	DRY (ppm)	ICP-MS (ppm)
Fe	md	32262	30693	44332	35471
	min	2864	2345	5415	5414
	max	460571	784390	1235627	382326
	<LOD	0 %	0 %	0 %	



**Figur 4.1.9:** Jern-verdier (i ppm) fra pXRF-FELT plottet mot data fra ICP-MS. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 21900 + 0,537x$ ,  $R^2 = 0,70$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.10:** Jern-verdier (i ppm) fra pXRF-WET plottet mot data fra ICP-MS. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 20700 + 0,581x$ ,  $R^2 = 0,70$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.11:** Jern-verdier (i ppm) fra pXRF-DRY plottet mot data fra ICP-MS. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 24200 + 0,345x$ ,  $R^2 = 0,92$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.

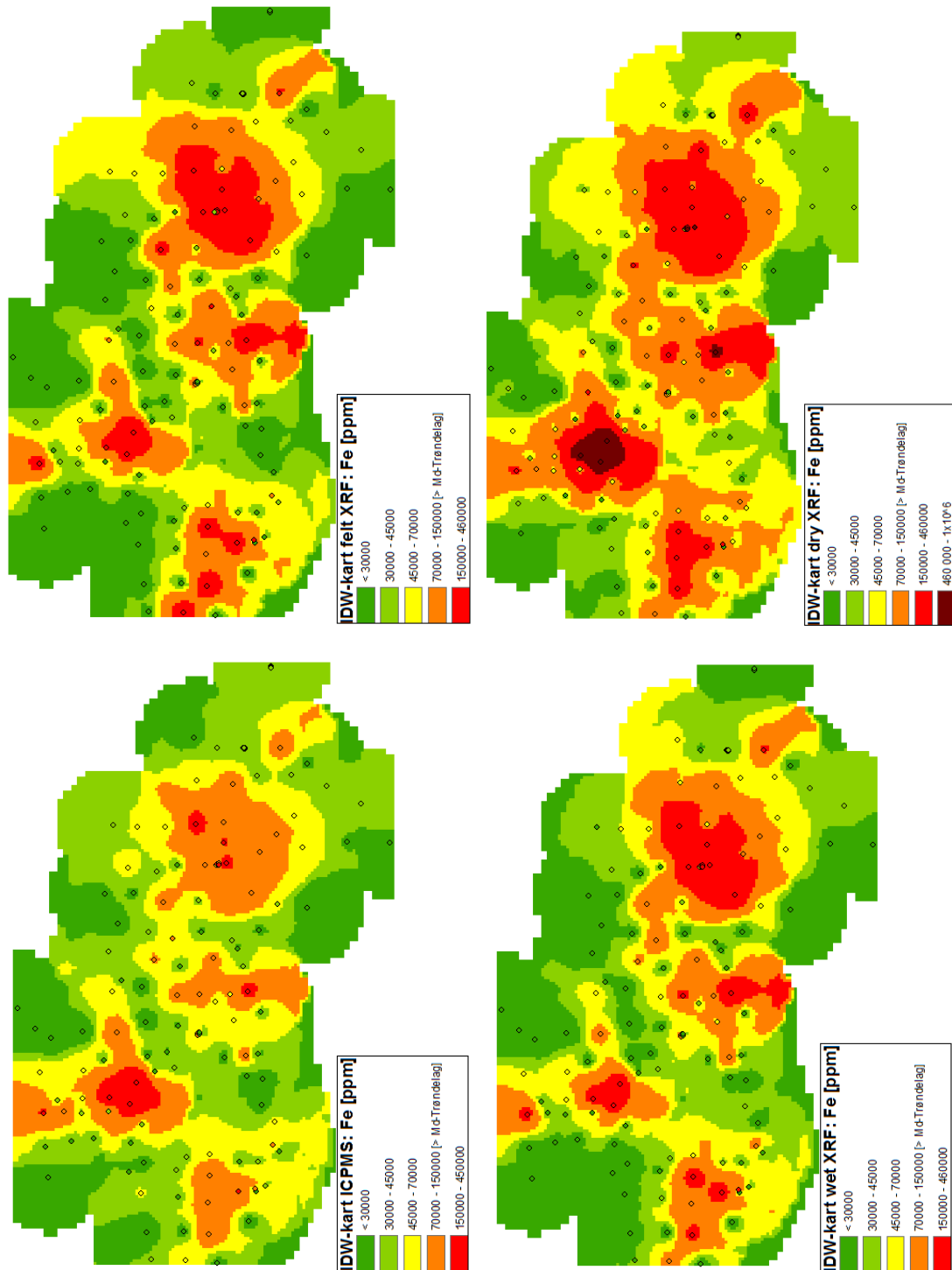


For å måle korrelasjonene mellom pXRF og ICP-MS for jern ble Pearsons korrelasjonskoeffisienter beregnet i R for datasettene. Disse koeffisientene er presentert i tabell 4.1.9. Tabellen viser at korrelasjonen mellom ICP-MS og DRY var sterkere enn ved de to andre pXRF-metodene, som var svært sammenlignbare. Det samme gjenspeiles i regresjonskoeffisientene fra figurene 4.1.9 til 4.1.11, der verdiene til de to førstnevnte også er identiske. Ved sammenligning med 1:1-forholdet illustrert med den røde linjen i disse plottene fremgår det samtidig at jern bestemt med pXRF generelt ga betydelig høyere verdier sammenlignet med ICP-MS, spesielt ved høyere konsentrasjoner.

**Tabell 4.1.9:** Pearsons korrelasjonskoeffisienter mellom Fe-verdiene funnet med pXRF (henholdsvis fra datasettene FELT, WET og DRY) og ICP-MS.  $\rho$  er ordinær korrelasjonskoeffisient,  $\rho'$  er koeffisient beregnet etter fjerning av mest signifikante outlier.

Fe	FELT	WET	DRY
$\rho$	0,839	0,839	0,960
$\rho'$	0,824	0,853	0,941

Det ble fremstilt IDW-interpolerte kartoverflater i arcGIS basert på jernverdiene i de 137 prøvelokasjonene. Disse kartene er presentert i figur 4.1.12. Punktverdiene for pXRF-WET og pXRF-DRY er basert på medianer av henholdsvis fem og tre analyser.



Figur 4.1.12: Kartfremstillinger av området på Løkken Verk, illustrert som interpolerte overflater for Fe-verdier i 137 prøver bestemt med henholdsvis ICP-MS, pXRF-FELT, pXRF-WET, og pXRF-DRY.

Som påpekt i avsnitt 3.6.2 har ikke miljødirektoratet definert tilstandsklasser for jern, og derfor ble det istedet benyttet en medianverdi for jernforekomster i flomsedimenter i Trøndelag som normverdi i bestemmelsen av ”forurensede”/”ikke-forurensede” områder. For jern ble denne regionale medianen funnet til å være 70000 ppm [26]. Med utgangspunkt i denne grenseverdien ble det generert boolske pikselkart over de jernforurensede områdene på Løkken Verk, slik beskrevet i avsnitt 3.6.2. Jaccards index ble beregnet ut ifra sammenligningen av disse ICP-MS- og pXRF-kartene. Resultatene fra disse sammenligningene er gjengitt i tabell 4.1.10.

Bruken av begrepet ”jernforurenset” refererer her til områder der jernforekomsten overskred regionmedianen i de interpolerte overflatene, og er ikke ment til å antyde farlige nivåer for jern.

**Tabell 4.1.10:** JI beregnet for det området der jernforekomsten overskrider grenseverdien (gv) 70000 ppm bestemt med pXRF og ICP-MS. Tabellen viser hvor godt XRF- og ICP-MS-kartene stemmer overens. Tallene er oppgitt i antall piksler (tilsvarende 25x25m), untatt Enighet i prosent og JI som forholdstall. Antall piksler i det boolske kartet for ICP-MS med  $[Fe]>gv$ : 616.

Fe	XRF>gv	Enig<gv	Uenig	Enig>gv	Enighet [%]	JI
FELT	833	2486	295	577	91,2 %	0,662
WET	770	2518	294	546	91,2 %	0,650
DRY	1247	2111	631	616	81,2 %	0,494

Enighet presentert i tabell 4.1.10 er beregnet som andel av det totale kartarealet der de boolske interpolasjonsoverflatene til ICP-MS og den respektive pXRF-metoden stemmer overens. Jaccard index er kun beregnet ut ifra analysemetodenes relative evne til bestemme det forurensede arealet.

Tabell 4.1.10 viser at Jaccards index var høyest for FELT-metoden, noe mindre for WET, og betydelig mindre ved DRY. Fra ’XRF>gv’-kolonnen fremgår det at samtlige pXRF-metoder overestimerte det geografiske omfanget av jernforekomster over 70000 ppm, noe som også gjenspeiles i Enighet og JI. Spesielt DRY-kartet hadde betydelige avvik på dette punktet, med over dobbelt så stort område med jernverdier over regionmedianen som med ICP-MS.

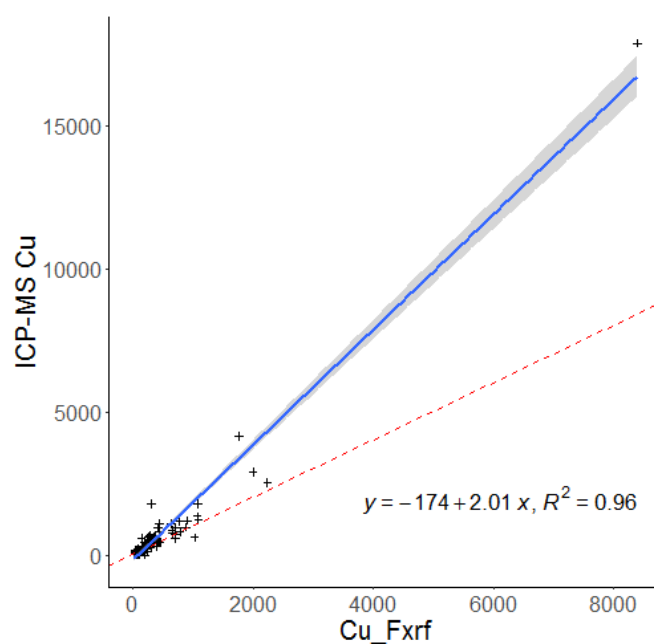
#### 4.1.4 Kobber (Cu)

Mengden kobber i de 137 prøvene bestemt med de fire ulike metoden er gitt i tabell 4.1.11, som viser en viss grad av sammenlignbarhet mellom ICP-MS og de ulike pXRF-metodene. Medianen fra pXRF-DRY er noe høyere enn fra ICP-MS, mens median fra WET og FELT var lavere men likere seg i mellom. Kobber var blant elementene med minst avvik i kvalitetssikringen tabell 3.5.1. Den laveste detekterte kobbermengden med pXRF var 29,4 ppm.

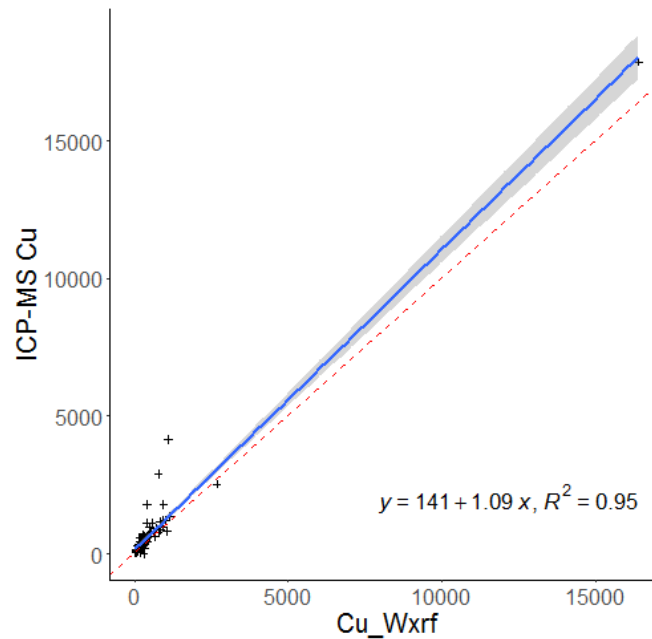
Forholdene mellom kobberforekomstene fra pXRF og ICP-MS er visualisert for de ulike pXRF-metodene i figurene 4.1.13 til 4.1.15.

**Tabell 4.1.11:** Oppsummerte kobber-data basert på ICP-MS og de tre pXRF-metodene. Ved analyser <LOD for pXRF er det satt inn halvparten av minste detekterte mengde. Raden merket '<LOD' viser andelen av analysene som ble funnet til å være lavere enn den minste verdien detektert med pXRF.

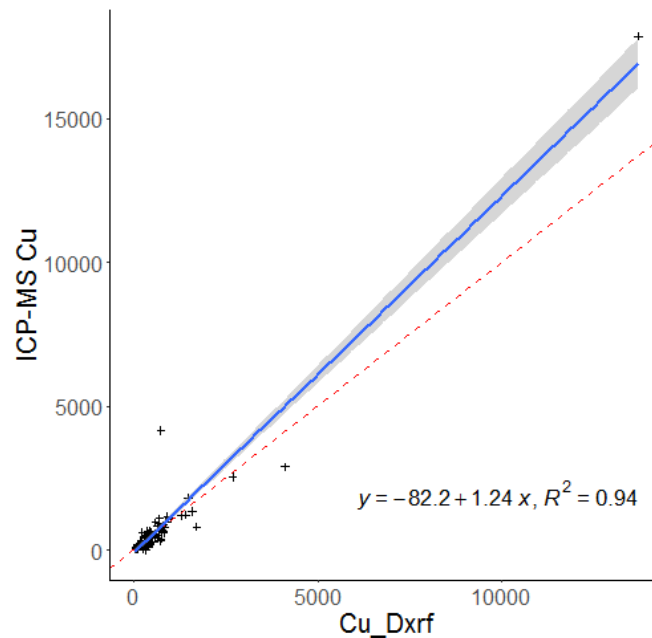
		FELT (ppm)	WET (ppm)	DRY (ppm)	ICP-MS (ppm)
Cu	md	98	114	173	158
	min	29	30	38	0.78
	max	8388	21651	16620	17876
	<LOD	30 %	29 %	27 %	



**Figur 4.1.13:** Cu-verdier (i ppm) fra pXRF-FELT plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier <LOD ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = -174 + 2,01x$ ,  $R^2 = 0,96$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.14:** Cu-verdier (i ppm) fra pXRF-WET plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier  $< \text{LOD}$  ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 141 + 1,09x$ ,  $R^2 = 0,95$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.15:** Cu-verdier (i ppm) fra pXRF-DRY plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier  $< \text{LOD}$  ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = -82,2 + 1,24x$ ,  $R^2 = 0,94$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.

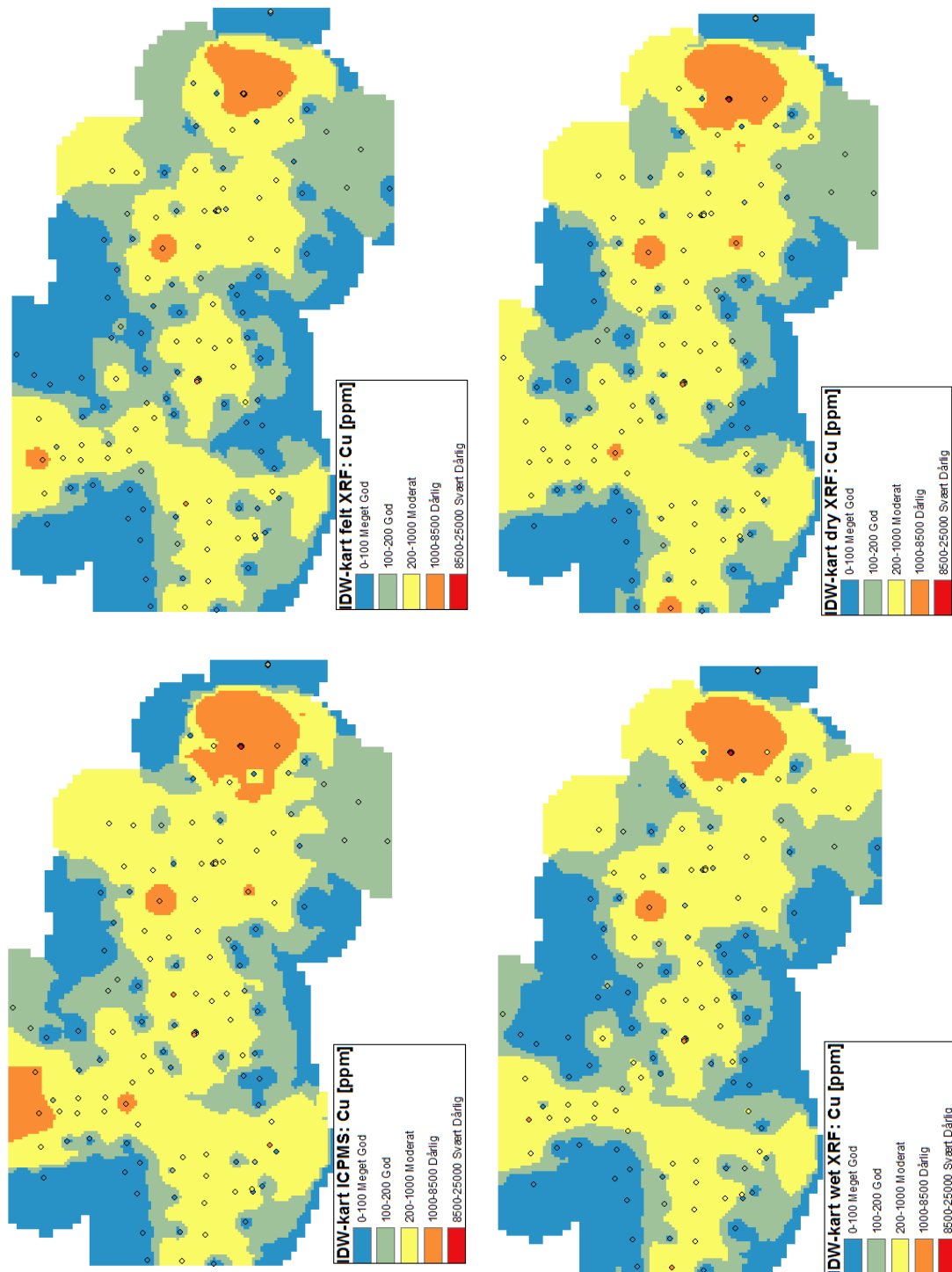
For å måle korrelasjonene mellom pXRF og ICP-MS ble Pearsons korrelasjonskoeffisienter beregnet i R. De beregnede koeffisientene er presentert i tabell 4.1.12. Tabellen viser sterk korrelasjon mellom ICP-MS og samtlige pXRF-sett.

**Tabell 4.1.12:** Pearsons korrelasjonskoeffisienter mellom Cu-verdiene funnet med pXRF (henholdsvis fra datasettene FELT, WET og DRY) og ICP-MS.  $\rho$  er ordinær korrelasjonskoeffisient,  $\rho'$  er koeffisient beregnet etter fjerning av mest signifikante outlier.

Cu	FELT	WET	DRY
$\rho$	0,978	0,976	0,968
$\rho'$	0,889	0,764	0,767

Av de tre plottene ligger figur 4.1.14 og figur 4.1.15 nærmest 1:1-forholdet illustrert av den røde linjen ( $y = x$ ). Det kan virke som om ekstremverdien i datasettene har påvirket lineærregresjonen i stor grad, og samtidig viser tabell 4.1.12 at fjerning av signifikant outlier gir lavere Pearsons korrelasjonskoeffisient. Korrelasjonskoeffisienten mellom FELT og ICP-MS er høyest blant pXRF-metodene, både med og uten mest signifikante outlier.

Det ble fremstilt IDW-interpolerte kartoverflater i arcGIS basert på kobberverdiene funnet i de 137 ulike prøvelokasjonene. Disse kartene er presentert i figur 4.1.16. Kartene er inndelt og fargekodet etter de helsebaserte tilstandsklassene definert av Miljødirektoratet (tabell 2.2.1). Punktverdiene for pXRF-WET og pXRF-DRY er basert på medianer av henholdsvis fem og tre analyser.



**Figur 4.1.16:** Kartfremstillinger av området på Løkken Verk, illustrert som interpolerte overflater for Cu-verdier i 137 prøver bestemt med henholdsvis ICP-MS, pXRF-FELT, pXRF-WET, og pXRF-DRY.

Øvre grense for normverdien for kobber er i følge TA-2553 definert som 100 ppm (tabell 2.2.1), og basert på denne verdien ble det generert rasteriserte, boolske kart over forurensede områder etter metoden beskrevet i avsnitt 3.6.2. For å si noe om de ulike pXRF-metodenes evne til å avgrense kobberforurensede areal relativt til ICP-MS ble Jaccards index beregnet for de boolske kartene basert på pXRF-data sammenlignet med ICP-MS-kartet. Begrepet "forurenset areal" refererer her til områder der kobberforekomsten overskred 100 ppm i de interpolerte overflatene.

Resultatene fra sammenligningen av de boolske pikselkartene er gjengitt i tabell 4.1.13.

**Tabell 4.1.13:** JI beregnet for det forurensede området (der kobbermengden overskrider grenseverdien (gv) 100 ppm) bestemt med pXRF og ICP-MS. Tabellen viser hvor godt XRF- og ICP-MS-kartene stemmer overens. Tallene er oppgitt i antall piksler (tilsvarende 25x25m), untatt Enighet i prosent og JI som forholdstall. Antall piksler i det boolske kartet for ICP-MS med  $[Cu] > gv$ : 2547.

Cu	XRF > gv	Enig < gv	Uenig	Enig > gv	Enighet [%]	JI
FELT	2282	725	437	2196	87,0 %	0,834
WET	2353	711	394	2253	88,3 %	0,851
DRY	2604	672	221	2465	93,4 %	0,918

Enighet presentert i tabell 4.1.13 er beregnet som andel av det totale kartarealet der de boolske interpolasjonsoverflatene til ICP-MS og den respektive pXRF-metoden stemmer overens. Jaccard index er kun beregnet ut ifra analysemetodenes relative evne til bestemme det forurensede arealet.

Tabell 4.1.13 viser at det generelt for pXRF-metodene er god overensstemmelse med ICP-MS-data for kobber. Størrelsen på områdene der kobberforekomstene overskrider 100 ppm er relativt like for samtlige av de fire metodene, der DRY er nærmest ICP-MS. Dette reflekteres også ved at det er i sammenligningen mellom ICP-MS og DRY at Enighet og beregnet JI er størst.

Som i delkapittelet om arsen (avsnitt 4.1.1) er beregnede JI-verdier over 0,8 for alle tre pXRF-metodene, og økende med høyere medianverdier og lavere andel av prøver < LOD (tabell 4.1.11). Etter tørking og sikting gir pXRF-analysene for kobber generelt høyere verdier, og dermed utgjør arealet i der kobberforekomsten overskrider 100 ppm en større andel av det boolske pikselkartet.



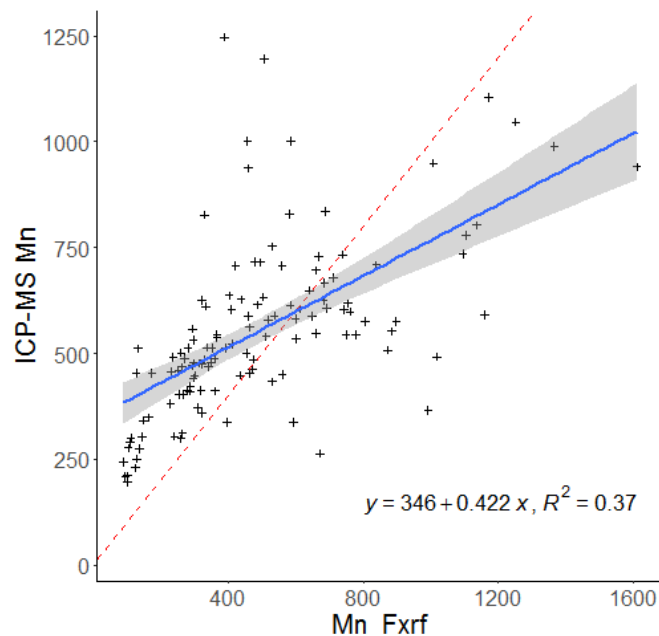
### 4.1.5 Mangan (Mn)

Mengden mangan i de 137 prøvene bestemt med de fire ulike metodene er gitt i tabell 4.1.14, som viser at medianverdiene for mangan er relativt sammenlignbare mellom ICP-MS og pXRF-DRY, men betydelig lavere for WET og FELT. Mangan var blant elementene med minst avvik i sammenligningen mellom kjente referanser og ICP-MS (kvalitetssirking, tabell 3.5.1). Den minste manganforekomsten detektert med pXRF var 83,7 ppm.

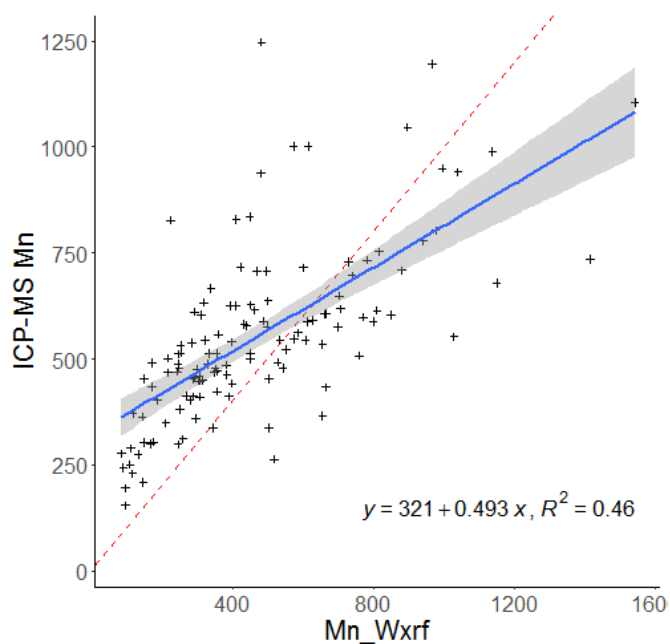
Forholdene mellom manganverdiene fra pXRF og ICP-MS er visualisert for de ulike pXRF-metodene i figurene 4.1.17 til 4.1.19.

**Tabell 4.1.14:** Oppsummerte mangan-data basert på ICP-MS og de tre pXRF-metodene. Ved analyser <LOD for pXRF er det satt inn halvparten av minste detekterte mengde. Raden merket '<LOD' viser andelen av analysene som ble funnet til å være lavere enn den minste verdien detektert med pXRF.

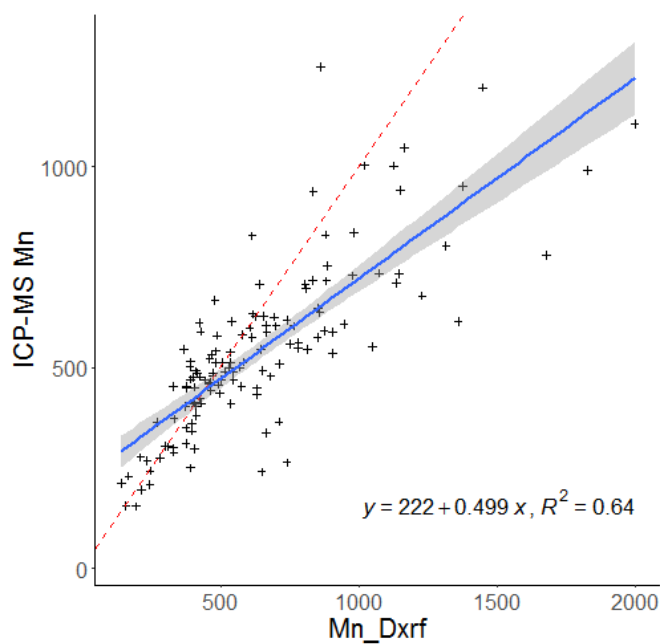
		FELT (ppm)	WET (ppm)	DRY (ppm)	ICP-MS (ppm)
Mn	md	390	378	538	501
	min	89	84	92	24
	max	1610	2690	2029	1247
	<LOD	8.8 %	10 %	4.4 %	



**Figur 4.1.17:** Mn-verdier (i ppm) fra pXRF-FELT plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier <LOD ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 346 + 0,422x$ ,  $R^2 = 0,37$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.18:** Mn-verdier (i ppm) fra pXRF-WET plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier  $< \text{LOD}$  ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 321 + 0,493x$ ,  $R^2 = 0,46$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.19:** Mn-verdier (i ppm) fra pXRF-DRY plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier  $< \text{LOD}$  ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 222 + 0,499x$ ,  $R^2 = 0,64$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.

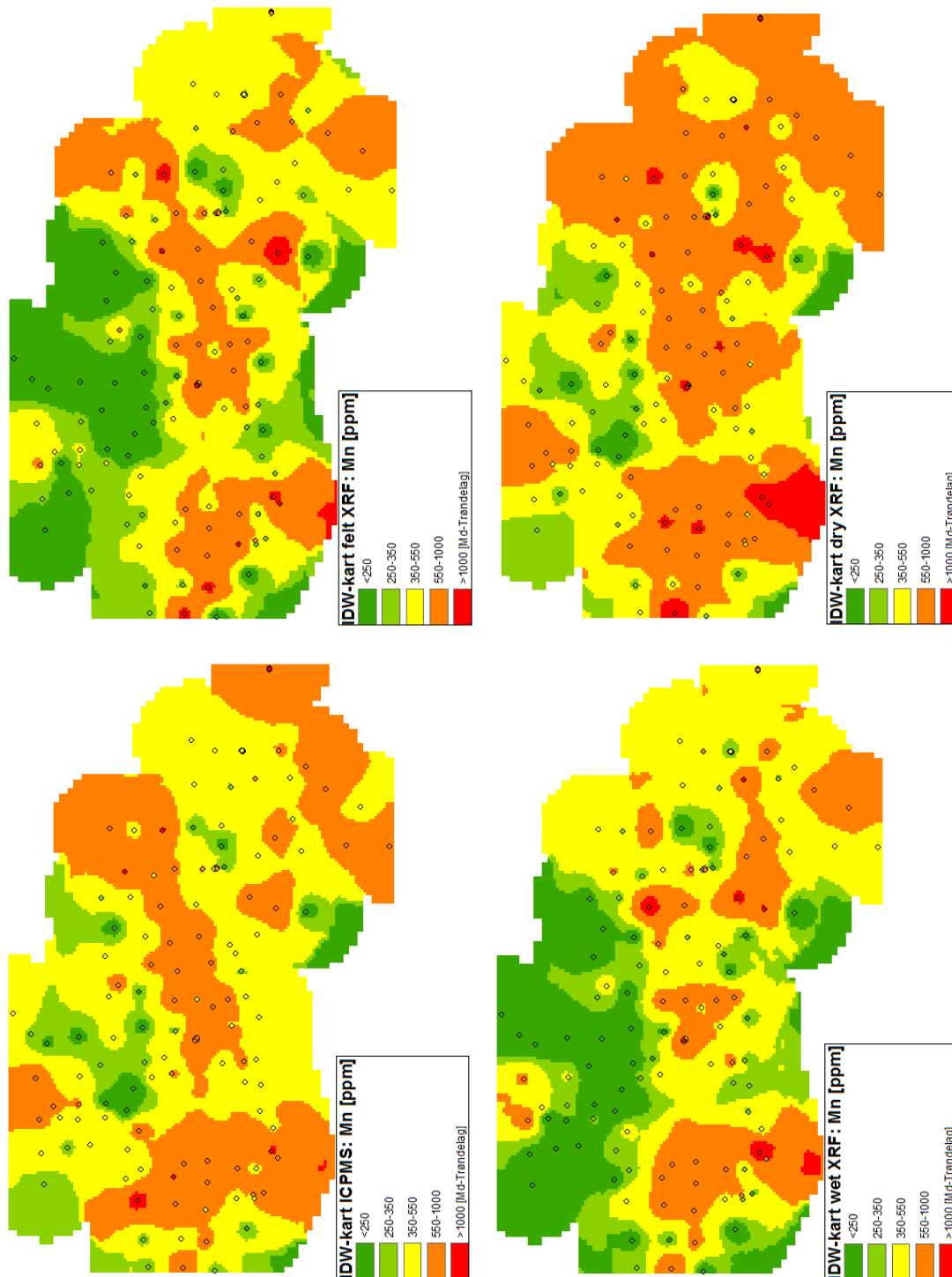
For å måle korrelasjonene mellom pXRF og ICP-MS for mangan ble Pearsons korrelasjonskoeffisienter beregnet i R. De beregnede koeffisientene er presentert i tabell 4.1.15.

**Tabell 4.1.15:** Pearsons korrelasjonskoeffisienter mellom Mn-verdiene funnet med pXRF (henholdsvis fra datasettene FELT, WET og DRY) og ICP-MS.  $\rho$  er ordinær korrelasjonskoeffisient,  $\rho'$  er koeffisient beregnet etter fjerning av mest signifikante outlier.

Mn	FELT	WET	DRY
$\rho$	0,609	0,677	0,798
$\rho'$	0,635	0,684	0,807

Tabellen viser generelt høyere korrelasjon ved utelatelse av mest signifikante outlier. DRY-datasettet korrelerer bedre med ICP-MS enn de to andre pXRF-metodene. Hver av plottene figurene 4.1.17 til 4.1.19 viser at trendlinjen fra regresjonen krysser  $y = x$  ved pXRF-verdier rundt 400 ppm, og at forholdene mellom pXRF-settene og ICP-MS i stor grad avviker fra 1:1.

Det ble fremstilt IDW-interpolerte kartoverflater i arcGIS basert på manganverdiene funnet i de 137 ulike prøvelokasjonene. Disse kartene er presentert i figur 4.1.20. Punktverdiene for pXRF-WET og pXRF-DRY er basert på medianer av henholdsvis fem og tre analyser.



**Figur 4.1.20:** Kartfremstillinger av området på Løkken Verk, illustrert som interpolerte overflater for Mn-verdier i 137 prøver bestemt med henholdsvis ICP-MS, pXRF-FELT, pXRF-WET, og pXRF-DRY.

Det ble i avsnitt 3.6.2 påpekt at miljødirektoratet ikke har definerte tilstandsklasser for mangan. I avgrensningen av "forurensede"/"ikke-forurensede" områder ble det istedet valgt en grenseverdi basert på medianverdien til mangan i flomsedimenter i Trøndelag. For mangan ble flomsedimentmedianen i regionen funnet til å være 1000 ppm [26].

Basert på denne grenseverdien ble det generert boolske pikselkart over de områdene der manganforekomsten overskred 1000 ppm på Løkken Verk, i henhold til metoden beskrevet i avsnitt 3.6.2. Jaccards index ble beregnet ut ifra sammenligningen av disse ICP-MS- og pXRF-kartene, og gjengitt i tabell 4.1.16.

**Tabell 4.1.16:** JI beregnet for det området der manganforekomsten overskrider grenseverdien (gv) 1000 ppm bestemt med pXRF og ICP-MS. Tabellen viser hvor godt XRF- og ICP-MS-kartene stemmer overens. Tallene er oppgitt i antall piksler (tilsvarende 25x25m), untatt Enighet i prosent og JI som forholdstall. Antall piksler i det boolske kartet for ICP-MS med  $[Mn]>gv$ : 11.

Mn	XRF>gv	Enig<gv	Uenig	Enig>gv	Enighet [%]	JI
FELT	41	3312	40	6	98,8 %	0,130
WET	20	3332	21	5	99,4 %	0,192
DRY	113	3240	112	6	96,7 %	0,051

Enighet presentert i tabell 4.1.16 er beregnet som andel av det totale kartarealet der de boolske interpolasjonsoverflatene til ICP-MS og den respektive pXRF-metoden stemmer overens. Jaccard index er kun beregnet ut ifra analysemetodenes relative evne til bestemme det forurensede arealet.

Tabell 4.1.16 viser at det generelt for pXRF-metodene er svært dårlig overensstemmelse med ICP-MS-data for mangan. De bestemte arealene der manganverdiene overskrider 1000 ppm varierer i stor grad mellom de fire metodene, spesielt pXRF-DRY som ga ti ganger større areal enn ICP-MS. Dette reflekteres i de lave JI-verdiene. At prosentandelen i 'Enighet'-kolonnen er såpass høye forklares ved at de forurensede områdene var svært små, som vist i figur 4.1.20, og at overensstemmelsen for områder under grenseverdien dermed er stor.

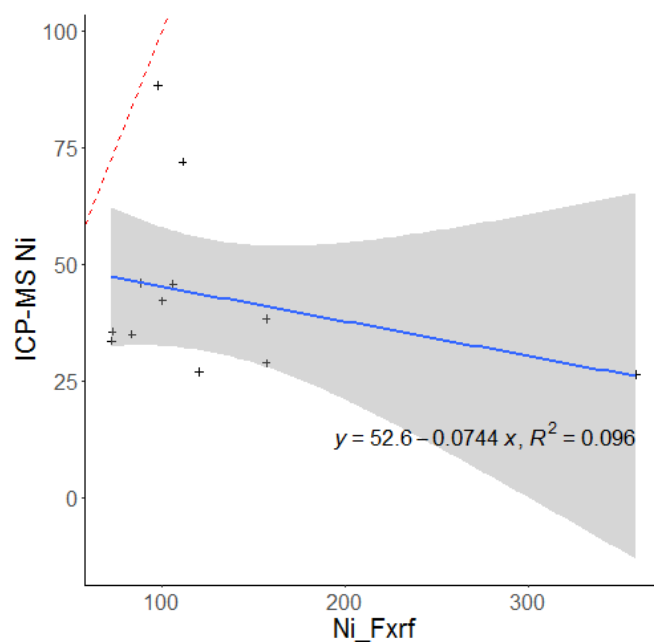
### 4.1.6 Nikkel (Ni)

Mengden nikkel i de 137 prøvene bestemt med de fire ulike metodene er gitt i tabell 4.1.17, som viser at sammenligningsgrunnlaget er svært mangelfullt da den svært store andelen av pXRF-analyserresultater under LOD har gitt medianverdier under LOD. Nikkel var blant elementene med mindre avvik i kvalitetssikringen (tabell 3.5.1), og at medianverdien fra ICP-MS er lavere enn detekterbar mengde fra pXRF virker som et svært rimelig resultat. Den laveste nikkelmengden detektert med pXRF var 62,5 ppm, som er dobbelt så mye som medianen funnet med ICP-MS.

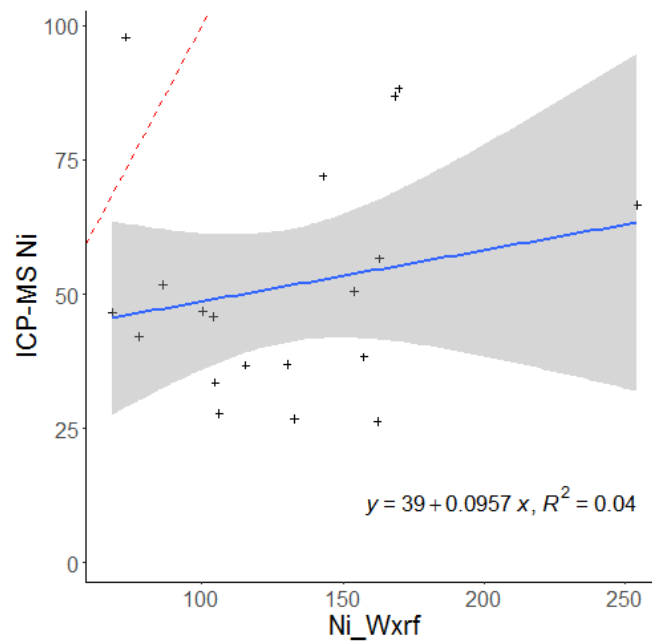
Forholdene mellom nikkelforekomstene fra pXRF og ICP-MS er visualisert for de ulike pXRF-metodene i figurene 4.1.21 til 4.1.23.

**Tabell 4.1.17:** Oppsummerte nikkel-data basert på ICP-MS og de tre pXRF-metodene. Ved analyser <LOD for pXRF er det satt inn halvparten av minste detekterte mengde. Raden merket '<LOD' viser andelen av analysene som ble funnet til å være lavere enn den minste verdien detektert med pXRF.

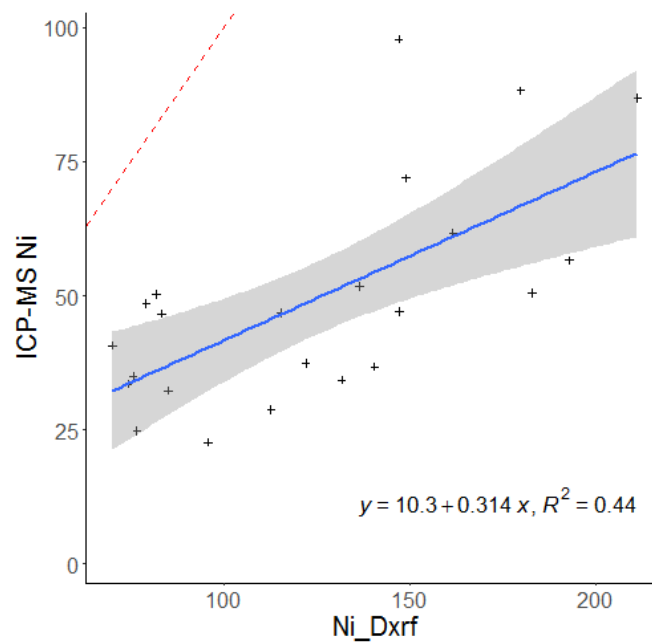
		FELT (ppm)	WET (ppm)	DRY (ppm)	ICP-MS (ppm)
Ni	md	< 62	< 62	< 62	30
	min	73	62	67	1.3
	max	359	287	246	98
	<LOD	91 %	82 %	78 %	



**Figur 4.1.21:** Ni-verdier (i ppm) fra pXRF-FELT plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier <LOD ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 52,6 - 0,0744x$ ,  $R^2 = 0,096$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.22:** Ni-verdier (i ppm) fra pXRF-WET plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier  $< \text{LOD}$  ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 39 + 0,0957x$ ,  $R^2 = 0,04$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.23:** Ni-verdier (i ppm) fra pXRF-DRY plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier  $< \text{LOD}$  ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 10,3 + 0,314x$ ,  $R^2 = 0,44$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.

For å måle korrelasjonene mellom pXRF og ICP-MS ble Pearsons korrelasjonskoeffisienter beregnet i R. De beregnede koeffisientene er presentert i tabell 4.1.18. Tabellen viser svært lav korrelasjon mellom ICP-MS og pXRF, med unntak av DRY.

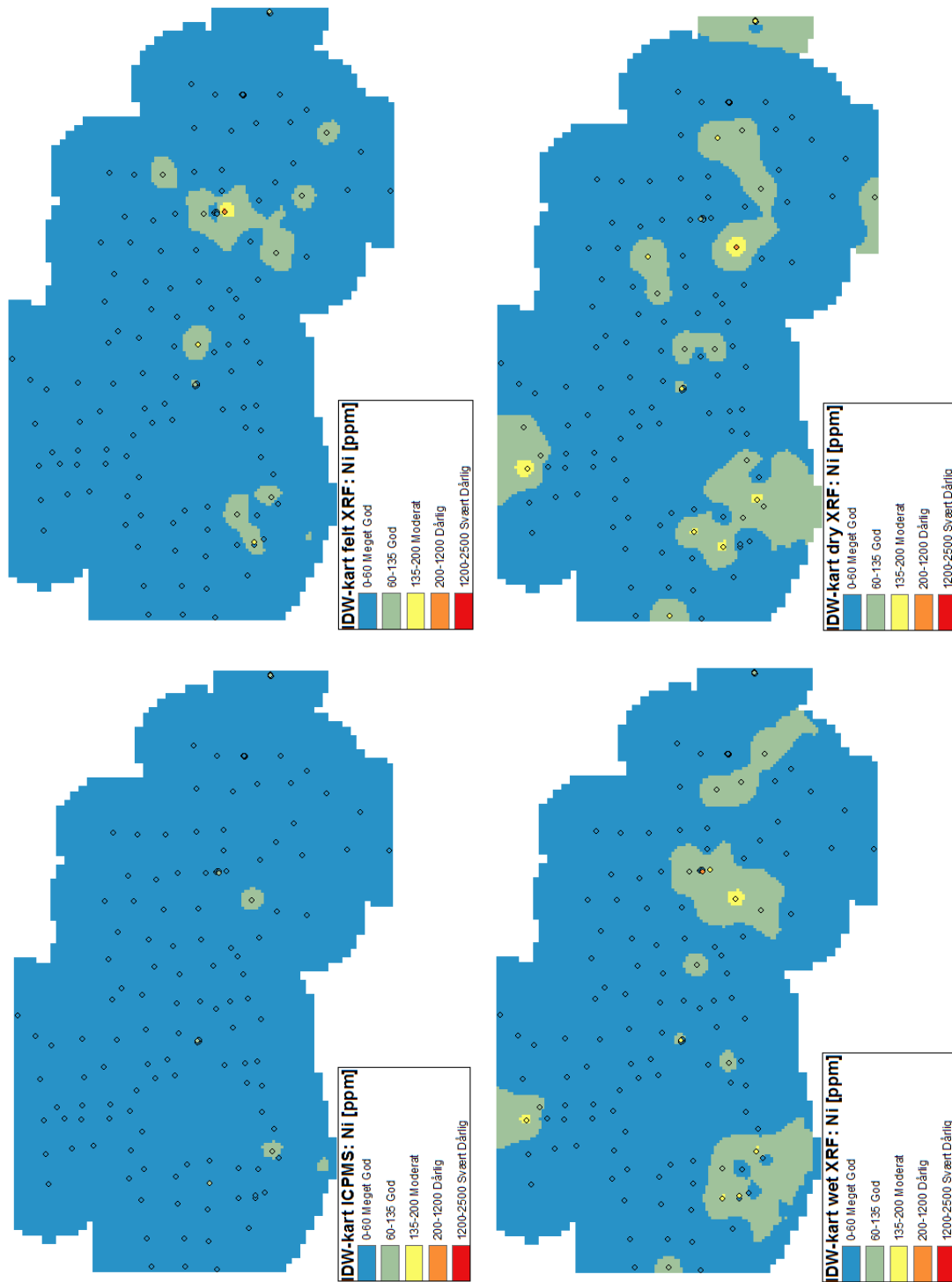
**Tabell 4.1.18:** Pearsons korrelasjonskoeffisienter mellom Ni-verdiene funnet med pXRF (henholdsvis fra datasettene FELT, WET og DRY) og ICP-MS.  $\rho$  er ordinær korrelasjonskoeffisient,  $\rho'$  er koeffisient beregnet etter fjerning av mest signifikante outlier.

Ni	FELT	WET	DRY
$\rho$	-0,309	0,201	0,663
$\rho'$	-0,132	0,400	0,636

Trendlinjene fra regresjonene i figurene 4.1.21 til 4.1.23 viser svært dårlig overensstemmelse med den røde linjen ( $y = x$ ). Til tross for dette har DRY-settet en relativt høy Pearsons korrelasjonskoeffisient mot ICP-MS-dataen for nikkel. Plottene illustrerer større avvik som følge av at relativt få pXRF-analyser har gitt plottbar data over LOD.

Det ble fremstilt IDW-interpolerte kartoverflater i arcGIS basert på nikkelforekomstene i de 137 ulike prøvelokasjonene. Disse kartene er presentert i figur 4.1.24. Kartene er inndelt og fargekodet etter de helsebaserte tilstandsklassene definert av Miljødirektoratet (tabell 2.2.1). Punktverdiene for pXRF-WET og pXRF-DRY er basert på medianer av henholdsvis fem og tre analyser.





**Figur 4.1.24:** Kartfremstillinger av området på Løkken Verk, illustrert som interpolerte overflater for Ni-verdier i 137 prøver bestemt med henholdsvis ICP-MS, pXRF-FELT, pXRF-WET, og pXRF-DRY.

Øvre grense for normverdien for nikkell er i følge TA-2553 satt til 60 ppm (tabell 2.2.1), og basert på denne verdien ble det generert boolske kart for "forurensede"/"ikke-forurensede" områder etter metoden beskrevet i avsnitt 3.6.2. For å si noe om de ulike pXRF-metodenes evne til å avgrense nikkelforurensede områder relativt til ICP-MS ble Jaccards index beregnet for de boolske kartene basert på pXRF-data sammenlignet med ICP-MS-kartet.

Resultatene fra sammenligningen av de boolske pikselkartene er gjengitt i tabell 4.1.19.

**Tabell 4.1.19:** JI beregnet for det forurensede området (der nikkelmengden overskrider grenseverdien (gv) 60 ppm) bestemt med pXRF og ICP-MS. Tabellen viser hvor godt XRF- og ICP-MS-kartene stemmer overens. Tallene er oppgitt i antall piksler (tilsvarende 25x25m), untatt Enighet i prosent og JI som forholdstall. Antall piksler i det boolske kartet for ICP-MS med  $[Ni]>gv$ : 17.

Ni	XRF>gv	Enig<gv	Uenig	Enig>gv	Enighet [%]	JI
FELT	168	3178	175	5	94,8 %	0,028
WET	430	2927	415	16	87,6 %	0,037
DRY	537	2821	520	17	84,5 %	0,032

Enighet presentert i tabell 4.1.19 er beregnet som andel av det totale kartarealet der de boolske interpolasjonsoverflatene til ICP-MS og den respektive pXRF-metoden stemmer overens. Jaccard index er kun beregnet ut ifra analysemetodenes relative evne til bestemme det forurensede arealet.

Verdiene for jaccards index i tabell 4.1.19 viser at det generelt for pXRF-metodene er svært dårlig overensstemmelse i avgrensningen av forurensede områder mellom pXRF og ICP-MS. Størrelsen på arealene der nikkell ble bestemt til å være over 60 ppm var for ICP-MS kun 17 piksler, mens for de ulike pXRF-metodene var det forurensede arealet funnet til å være fra 10 til 30 ganger større. Som i tilfellet med JI-verdiene for mangankartene er Enighet-andelen fortsatt stor på grunn av de store ikke-forurensede arealene.

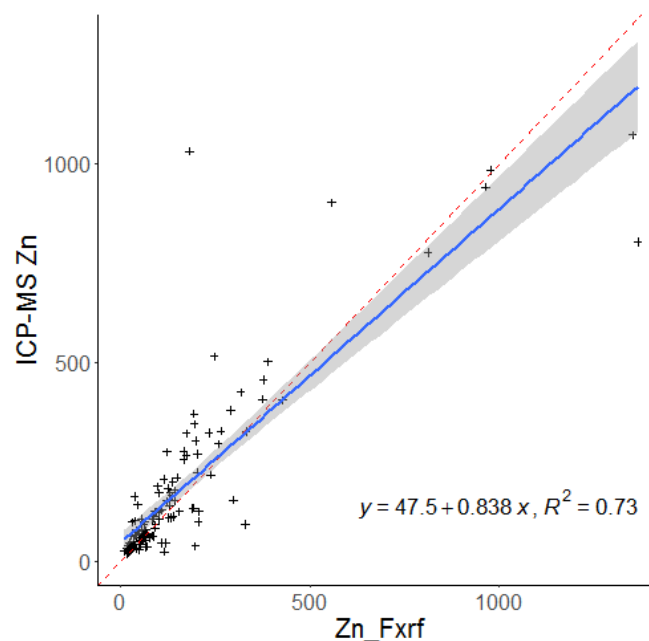
### 4.1.7 Sink (Zn)

Mengden sink i de 137 jordprøvene bestemt med de fire ulike metodene er gitt i tabell 4.1.20, som viser at det er godt samsvar mellom medianene til WET og FELT, mens ICP-MS og DRY er noe høyere. Den laveste detekterte sinkverdien med pXRF var 8,93 ppm.

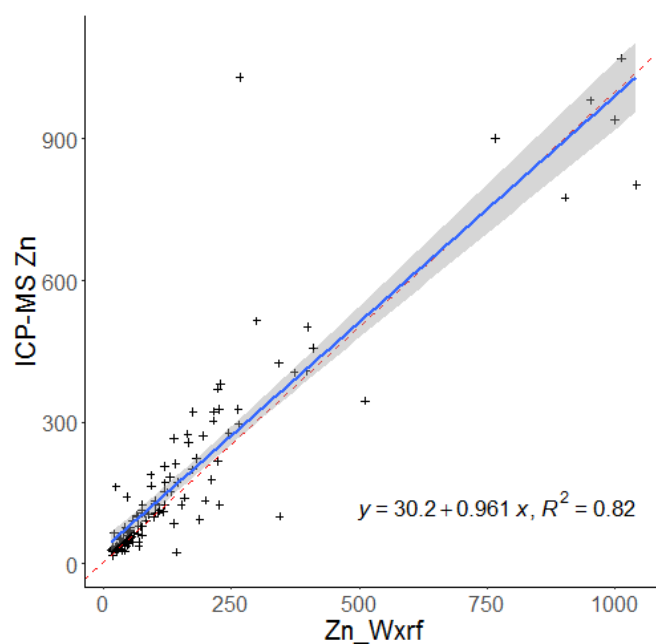
Forholdet mellom sink bestemt med pXRF og ICP-MS er visualisert for de ulike pXRF-metodene i figurene 4.1.25 til 4.1.27.

**Tabell 4.1.20:** Oppsummerte sink-data basert på ICP-MS og de tre pXRF-metodene. Ved analyser <LOD for pXRF er det satt inn halvparten av minste detekterte mengde. Raden merket '<LOD' viser andelen av analysene som ble funnet til å være lavere enn den minste verdien detektert med pXRF.

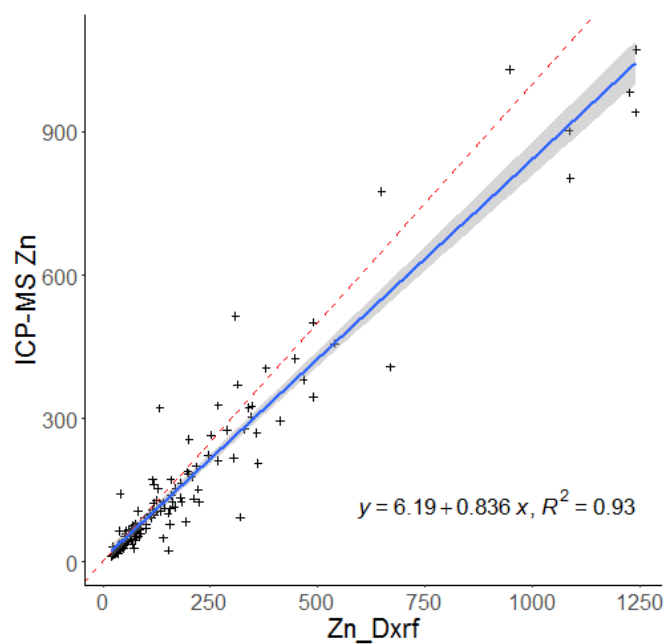
		FELT (ppm)	WET (ppm)	DRY (ppm)	ICP-MS (ppm)
Zn	md	71	70	98	80
	min	8.9	16	18	6.1
	max	1366	1678	1479	1071
	<LOD	13 %	14 %	6.1 %	



**Figur 4.1.25:** Zn-verdier (i ppm) fra pXRF-FELT plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier <LOD ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 47,5 + 0,838x$ ,  $R^2 = 0,73$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.26:** Zn-verdier (i ppm) fra pXRF-WET plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier <LOD ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 30,2 + 0,961x$ ,  $R^2 = 0,82$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



**Figur 4.1.27:** Zn-verdier (i ppm) fra pXRF-DRY plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier <LOD ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 6,19 + 0,836x$ ,  $R^2 = 0,93$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.

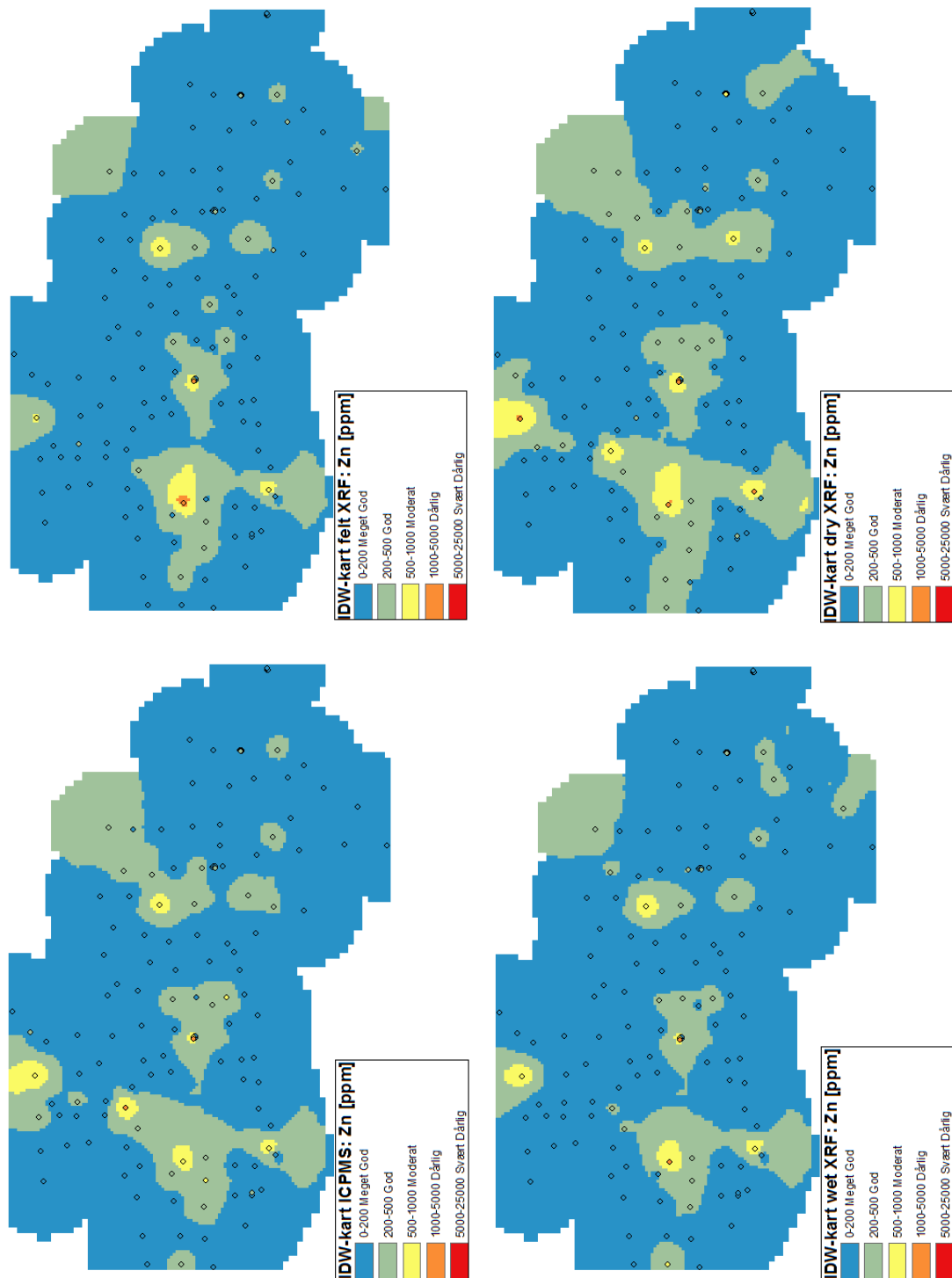
For å måle korrelasjonene mellom pXRF og ICP-MS ble Pearsons korrelasjonskoeffisienter beregnet i R for sink-datasettene. Disse koeffisientene er presentert i tabell 4.1.21. Tabellen viser at den beste korrelasjonen mellom ICP-MS og pXRF-data ble funnet med DRY-datasettet, mens WET og FELT korrelerte noe svakere med ICP-MS. Generelt var korrelasjonene mellom Zn-data fra pXRF og ICP-MS svært god.

**Tabell 4.1.21:** Pearsons korrelasjonskoeffisienter mellom Zn-verdiene funnet med pXRF (henholdsvis fra datasettene FELT, WET og DRY) og ICP-MS.  $\rho$  er ordinær korrelasjonskoeffisient,  $\rho'$  er koeffisient beregnet etter fjerning av mest signifikante outlier.

Zn	FELT	WET	DRY
$\rho$	0,855	0,906	0,962
$\rho'$	0,851	0,887	0,956

I figurene 4.1.25 til 4.1.27 er det som påpekt i figurtekstene lagt inn en rød linje ( $y = x$ ) for å kunne visuelt sammenligne den lineære regresjonen med et perfekt 1:1-forhold. I plottet for WET mot ICP-MS overlapper regresjonslinjen  $y = x$  svært godt, mens for FELT og DRY heller regresjonslinjene mot høyere pXRF-verdier.

Sinkverdiene funnet i de 137 ulike prøvelokasjonene ble brukt i fremstillingen av IDW-interpolerte kartoverflater i arcGIS. Disse kartene ble inndelt og fargekodet etter de helsebaserte tilstandsklassene definert av Miljødirektoratet (tabell 2.2.1), og presenteres i figur 4.1.28. Punktverdiene for pXRF-WET og pXRF-DRY er basert på medianer av henholdsvis fem og tre analyser.



**Figur 4.1.28:** Kartfremstillinger av området på Løkken Verk, illustrert som interpolerte overflater for Zn-verdier i 137 prøver bestemt med henholdsvis ICP-MS, pXRF-FELT, pXRF-WET, og pXRF-DRY.

Den øvre grensen for normverdien for sink er i følge TA-2553 definert som 200 ppm (tabell 2.2.1), og basert på denne verdien ble det generert boolske pikselkart over forurensede områder etter metoden beskrevet i avsnitt 3.6.2. For å si noe om de ulike pXRF-metodenes evne til å avgrense sinkforurensede områder relativt til ICP-MS ble Jaccards index beregnet for de boolske kartene basert på pXRF-data sammenlignet med ICP-MS-kartet. Begrepet "sinkforurenset" refererer til områder der sinkforekomsten overskrider grenseverdien.

Resultatene fra sammenligningen av de boolske pikselkartene er gjengitt i tabell 4.1.22.

**Tabell 4.1.22:** JI beregnet for det forurensede området (der sinkmengden overskrider grenseverdien (gv) 200 ppm) bestemt med pXRF og ICP-MS. Tabellen viser hvor godt XRF- og ICP-MS-kartene stemmer overens. Tallene er oppgitt i antall piksler (tilsvarende 25x25m), untatt Enighet i prosent og JI som forholdstall. Antall piksler i det boolske kartet for ICP-MS med  $[Zn] > gv$ : 747.

Zn	XRF > gv	Enig < gv	Uenig	Enig > gv	Enighet [%]	JI
FELT	565	2556	292	510	91,3 %	0,636
WET	599	2549	272	537	91,9 %	0,664
DRY	925	2410	224	724	93,3 %	0,764

Enighet presentert i tabell 4.1.22 er beregnet som andel av det totale kartarealet der de boolske interpolasjonsoverflatene til ICP-MS og den respektive pXRF-metoden stemmer overens. Jaccard index er kun beregnet ut ifra analysemetodenes relative evne til bestemme det forurensede arealet.

Resultatene fra JI-beregningene for områder med sinkverdier over 200 ppm viser at JI mellom ICP-MS og pXRF øker mellom FELT, WET og DRY. Til tross for god Enighet mellom kartene fra pXRF og ICP-MS er JI-verdiene ikke spesielt høye for FELT og WET (henholdsvis 0,636 og 0,664). Sammenlignet med ICP-MS (747 piksler) underestimerer FELT og WET størrelsen på det sinkforurensede arealet, mens DRY gir et høyere areal (925 piksler).

Basert på Jaccard index fremstår DRY-metoden som best egnet for å få sammenlignbar avgrensning av områder med forhøyede sinkverdier mellom pXRF og ICP-MS.

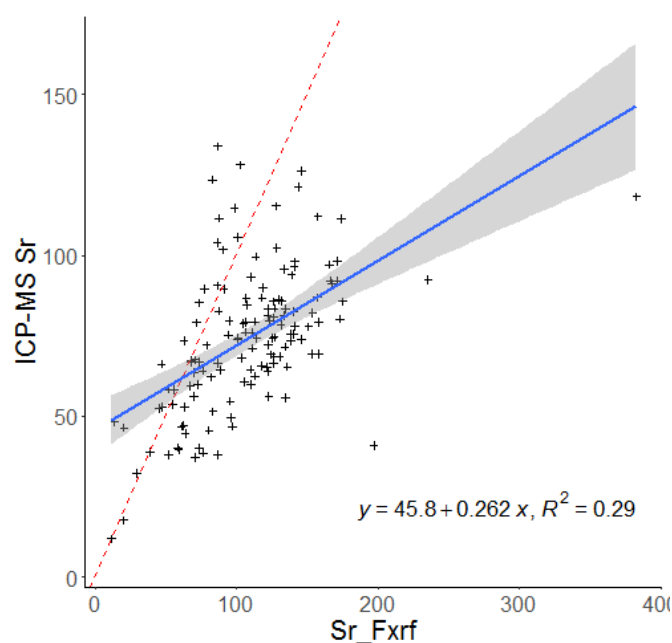
### 4.1.8 Strontium (Sr)

Strontiumforekomstene i de 137 jordprøvene fra Løkken Verk bestemt med de fire ulike metodene er samlet i tabell 4.1.23, som viser at medianene til strontium er svært like mellom WET og FELT, mens DRY ligger omtrent 50% over og ICP-MS omtrent 30% lavere. Kvalitetssikring for strontium viste avvik ved ICP-MS på -68%, -26% og -29%. Den minste strontiumverdien detektert med pXRF var 8,55 ppm.

Forholdene mellom strontiumforekomstene i ICP-MS- og pXRF-datasettene er visualisert for de ulike pXRF-metodene i figurene 4.1.29 til 4.1.31.

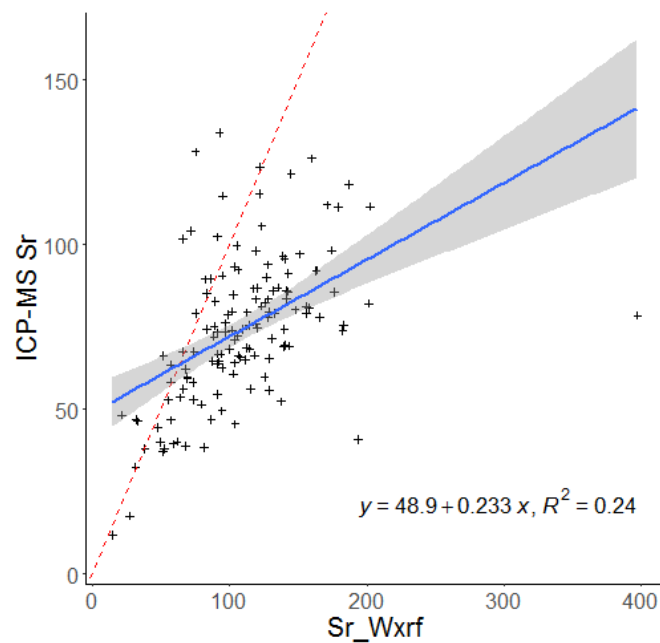
**Tabell 4.1.23:** Oppsummerte strontium-data basert på ICP-MS og de tre pXRF-metodene. Ved analyser <LOD for pXRF er det satt inn halvparten av minste detekterte mengde. Raden merket '<LOD' viser andelen av analysene som ble funnet til å være lavere enn den minste verdien detektert med pXRF.

		FELT (ppm)	WET (ppm)	DRY (ppm)	ICP-MS (ppm)
Sr	md	107	105	164	74
	min	12	8.6	13	5.0
	max	383	463	455	134
	<LOD	1.5 %	1.5 %	1.5 %	

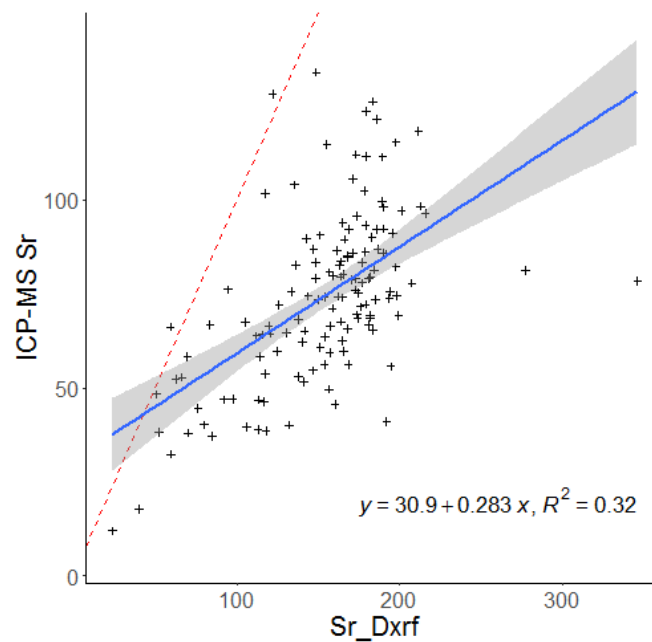


**Figur 4.1.29:** Sr-verdier (i ppm) fra pXRF-FELT plottet mot data fra ICP-MS for 135 prøver. Prøver med pXRF-verdier <LOD ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 45,8 + 0,262x$ ,  $R^2 = 0,29$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.





**Figur 4.1.30:** Sr-verdier (i ppm) fra pXRF-WET plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier  $< \text{LOD}$  ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 48,9 + 0,233x$ ,  $R^2 = 0,24$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.



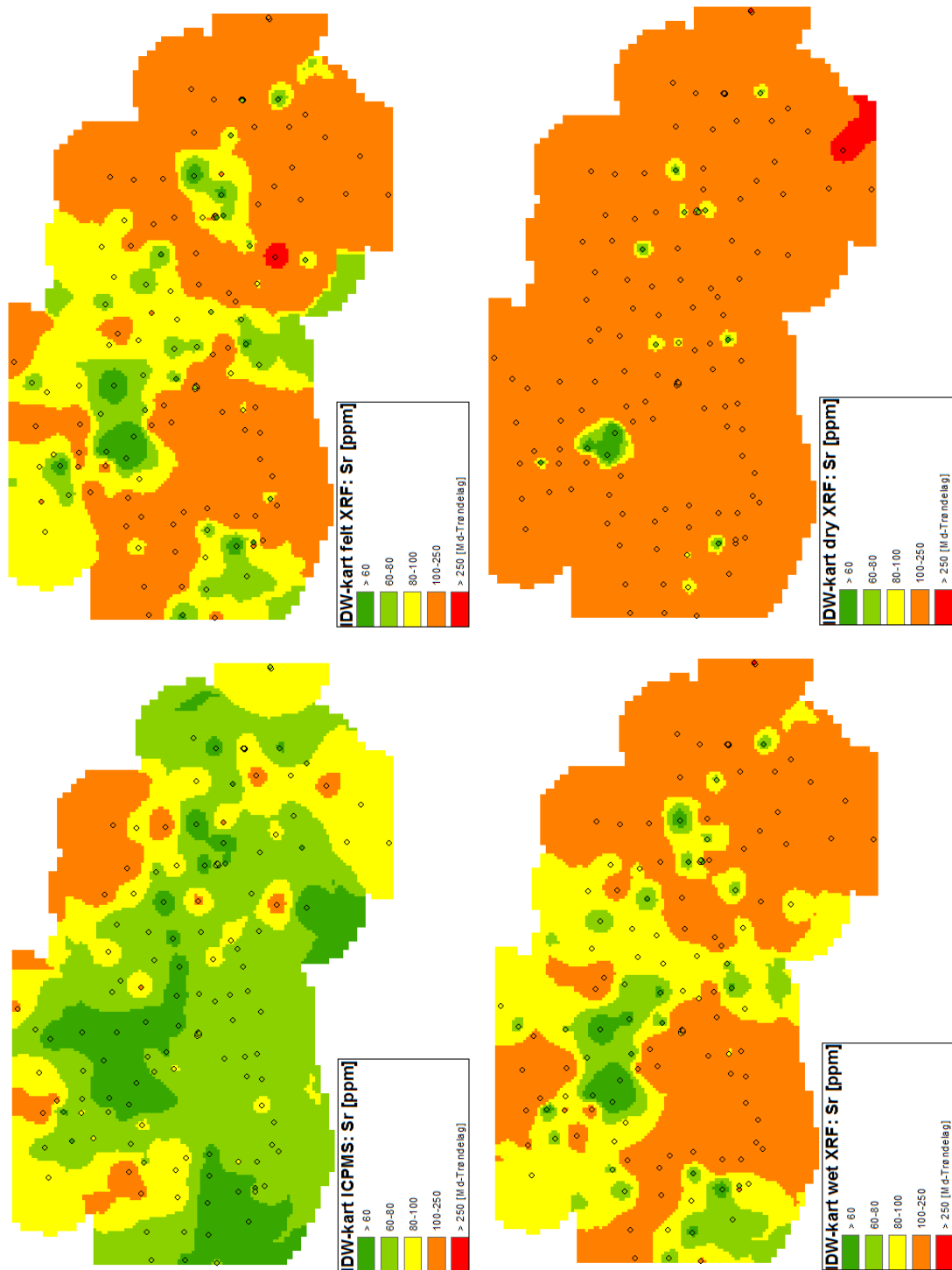
**Figur 4.1.31:** Sr-verdier (i ppm) fra pXRF-DRY plottet mot data fra ICP-MS. Prøver med pXRF-verdier  $< \text{LOD}$  ekskludert. Lineærregresjon i R (blå) ga ligningen  $y = 30,9 + 0,283x$ ,  $R^2 = 0,32$ . Rød linje ( $y = x$ ) til sammenligning.

For å måle korrelasjonene mellom pXRF og ICP-MS for strontium ble Pearsons korrelasjonskoeffisienter beregnet i R for datasettene. Disse koeffisientene er presentert i tabell 4.1.24. Tabellen viser at korrelasjonen mellom ICP-MS og DRY var sterkere enn ved de to andre pXRF-metodene. For både WET og DRY var korrelasjonen med ICP-MS sterkere ved fjerning av mest signifikante outlier. Ved sammenligning med 1:1-forholdet illustrert med den røde linjen i figurene 4.1.29 til 4.1.31 fremgår det at strontiumverdier bestemt med pXRF generelt gir høyere verdier sammenlignet med ICP-MS, spesielt ved høyere konsentrasjoner.

**Tabell 4.1.24:** Pearsons korrelasjonskoeffisienter mellom Sr-verdiene funnet med pXRF (henholdsvis fra datasettene FELT, WET og DRY) og ICP-MS.  $\rho$  er ordinær korrelasjonskoeffisient,  $\rho'$  er koeffisient beregnet etter fjerning av mest signifikante outlier.

Sr	FELT	WET	DRY
$\rho$	0,536	0,485	0,567
$\rho'$	0,531	0,563	0,604

Det ble fremstilt IDW-interpolerte kartoverflater i arcGIS basert på strontiumforekomstene i de 137 prøvelokasjonene. Disse kartene er presentert i figur 4.1.32. Punktverdiene for pXRF-WET og pXRF-DRY er basert på medianer av henholdsvis fem og tre analyser.



**Figur 4.1.32:** Kartfremstillinger av området på Løkken Verk, illustrert som interpolerte overflater for Sr-verdier i 137 prøver bestemt med henholdsvis ICP-MS, pXRF-FELT, pXRF-WET, og pXRF-DRY.

Som påpekt i avsnitt 3.6.2 har ikke miljødirektoratet definert tilstandsklasser for strontium, og i avgrensningen av ”forurensede”/”ikke-forurensede” områder ble det da istedet besluttet å benytte medianverdi basert på flomsedimenter i Trøndelag. For strontium ble denne regionale medianen funnet til å være 250 ppm [26]. Med utgangspunkt i denne grenseverdien ble det generert boolske pikselkart over områdene på Løkken Verk med forhøyede strontiumverdier, slik beskrevet i avsnitt 3.6.2. Jaccards index ble beregnet ut ifra sammenligningen av disse ICP-MS- og pXRF-kartene. Resultatene fra disse sammenligningene er gjengitt i tabell 4.1.25.

**Tabell 4.1.25:** JI beregnet for det området der strontiumforekomsten overskrider grenseverdien (gv) 250 ppm bestemt med pXRF og ICP-MS. Tabellen viser hvor godt XRF- og ICP-MS-kartene stemmer overens. Tallene er oppgitt i antall piksler (tilsvarende 25x25m), untatt Enighet i prosent og JI som forholdstall. Antall piksler i det boolske kartet for ICP-MS med  $[Sr] > gv$ : 0.

Sr	XRF>gv	Enig<gv	Uenig	Enig>gv	Enighet [%]	JI
FELT	9	3349	9	0	99,7 %	0
WET	0	3358	0	0	100 %	1
DRY	32	3326	32	0	99,0 %	0

Enighet presentert i tabell 4.1.25 er beregnet som andel av det totale kartarealet der de boolske interpolasjonsoverflatene til ICP-MS og den respektive pXRF-metoden stemmer overens. Jaccard index er kun beregnet ut ifra analysemetodenes relative evne til bestemme det forurensede arealet.

Tabell 4.1.25 viser et spesielt tilfelle der det boolske pikselkartet i fokus for sammenligning (ICP-MS) ikke har et eneste tilfelle av  $[Sr] > 250$  ppm. Dermed er JI-verdiene beregnet i sammenligning med ett ikke-eksisterende areal, noe som har resultert i verdien 1 for WET, og 0 for FELT og DRY. Det råder stor enighet mellom de ulike metodene om de ikke-forurensede områdene, men det er lite grunnlag for å si noe om pXRF-metodenes evne til å geografisk avgrense områder med forhøyede strontiumverdier.

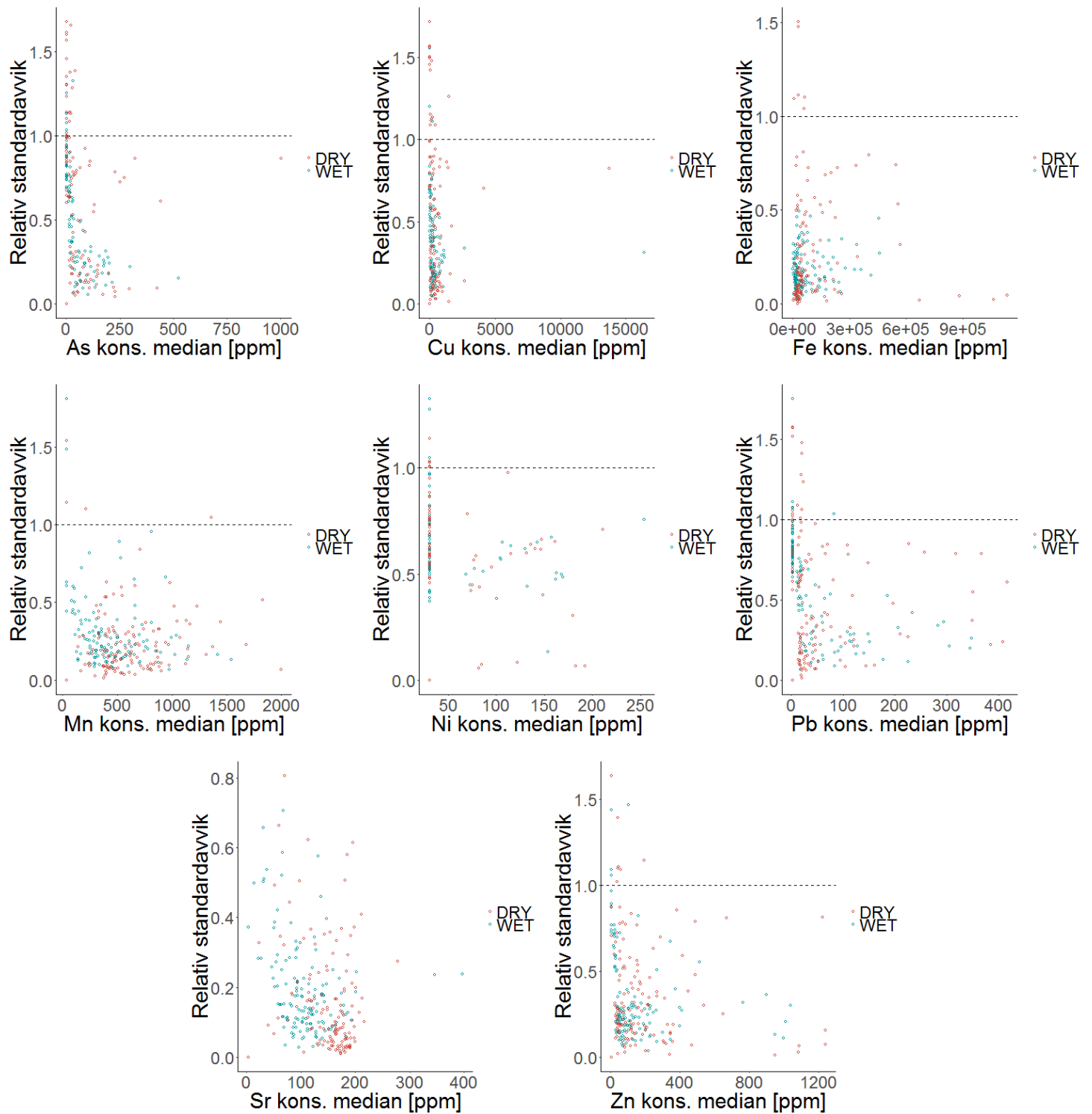
## 4.2 Diskusjon av feilkilder i pXRF

Det ble gjort to ulike undersøkelser for å se på presisjon og usikkerhet i pXRF-metodene. I den første ble relativt standardavvik sammenlignet for henholdsvis de fem og tre analysene i WET- og DRY-datasettene, mens den andre sammenlignet variasjon i fempunktsseriene med variasjonen innad i hver prøve.

Se avsnitt 3.5 for kommentarer til kvalitetssikringen av ICP-MS-metoden.

### 4.2.1 Sammenligning av presisjon i WET og DRY

Det relative standardavviket for hver av de åtte elementene plottet mot konsentrasjon er gitt i figur 4.2.1. Hver prøve er representert med to punkter i hvert plott, ett basert på relativt standardavvik fra fem analyser i WET-datasettet og ett basert på tre analyser i DRY-datasettet. Ved analyseresultater  $<LOD$  er det satt inn halvparten av den laveste detekterte mengden av det gitte elementet.



**Figur 4.2.1:** Relative standardavvik plottet mot mediankonsentrasjon basert på analysedata fra DRY (rød) og WET (blå) for As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr og Zn.

Generelt viser figur 4.2.1 at avvikene stort sett later til å være høyere i DRY-datasettet. Dette støttes videre av data presentert i tabell 4.2.1, som viser det gjennomsnittlige relative standardavviket for WET og DRY for hvert av elementene.

**Tabell 4.2.1:** Gjennomsnittsverdier for relativt standardavvik for hver av de undersøkte elementene i henholdsvis WET- og DRY-datasettene.

	As	Pb	Fe	Cu	Mn	Ni	Zn	Sr
WET	35 %	47 %	18 %	28 %	29 %	28 %	33 %	19 %
DRY	52 %	49 %	27 %	42 %	24 %	27 %	35 %	16 %

Tabell 4.2.1 viser at relative standardavvik i WET kun er høyere enn i DRY ved tre av elementene, henholdsvis Mn, Ni og Sr. I analysen av As, Fe, og Cu var forskjellen betydelig.

Forskjellene i relativt standardavvik som presenteres i tabell 4.2.1 antyder at prøvebehandlingen (tørkingen og siktingen i DRY) som skiller de to datasettene ikke har forbedret homogeniteten i analysen i betydelig stor grad. Generelt virker det som om økte antall analyser gir lavere avvik enn det prøvebehandlingen kan gjøre opp for.

## 4.2.2 Feilkilder i lokalisering

For å si noe om usikkerheter i lokalisering ble det sammenlignet relative standardavvik i de ulike fempunktsseriene. Hver av fempunktsseriene *Grus*, *Skog*, *Tipp* og *Slam* består av fem prøver tatt innenfor noen meters avstand, slik forklart i avsnitt 3.2. Feilene knyttet til eksakt valg av prøvelokalitet undersøkes ved å sammenligne usikkerhetene i fempunktsseriene med usikkerhetene innad i hver av de fem prøvene i seriene. Slik sammenlignes variasjoner i analyser tatt over mindre avstander (repeterte WET/DRY-analyser i samme prøveboks, avstander på centimeternivå) og avstander på flere meter mellom hvert punkt i fempunktsseriene.

Data for disse sammenligningene er presentert i tabell 4.2.2 og tabell 4.2.3, for henholdsvis WET og DRY.

**Tabell 4.2.2:** Relative standardavvik beregnet for medianene til prøvene i femprøveseriene Grus (MEH211-215), Skog (MEH228-232), Tipp (MEH220-224) og Slam (MEH233-238), basert på WET-data. Disse er presentert sammen med gjennomsnittsverdien for relative standardavvik innad i hver av de fem prøvene i hver serie.

pXRF-WET	As	Pb	Fe	Cu	Mn	Ni	Zn	Sr
Grus (medianer)	102 %	86 %	86 %	115 %	58 %	93 %	115 %	33 %
snitt MEH211-215	90 %	66 %	84 %	95 %	69 %	138 %	37 %	45 %
Skog (medianer)	311 %	532 %	355 %	80 %	29 %	186 %	30 %	29 %
snitt MEH228-232	86 %	60 %	86 %	50 %	85 %	32 %	82 %	70 %
Tipp (medianer)	48 %	0 %	7 %	9 %	39 %	35 %	2 %	99 %
snitt MEH220-224	44 %	93 %	60 %	161 %	28 %	141 %	35 %	34 %
Slam (medianer)	90 %	112 %	14 %	55 %	5 %	0 %	5 %	8 %
snitt MEH233-237	94 %	47 %	39 %	46 %	29 %	224 %	56 %	38 %

**Tabell 4.2.3:** Relative standardavvik beregnet for medianene til prøvene i femprøveseriene Grus (MEH211-215), Skog (MEH228-232), Tipp (MEH220-224) og Slam (MEH233-237), basert på DRY-data. Disse er presentert sammen med gjennomsnittsverdien for relative standardavvik innad i hver av de tre prøvene i hver serie.

pXRF-DRY	As	Pb	Fe	Cu	Mn	Ni	Zn	Sr
Grus (medianer)	100 %	64 %	84 %	106 %	65 %	74 %	113 %	21 %
snitt MEH211-215	72 %	30 %	48 %	76 %	65 %	93 %	65 %	58 %
Skog (medianer)	72 %	89 %	85 %	83 %	60 %	0 %	63 %	40 %
snitt MEH228-232	8 %	88 %	41 %	52 %	60 %	87 %	96 %	105 %
Tipp (medianer)	56 %	83 %	18 %	107 %	20 %	54 %	20 %	24 %
snitt MEH220-224	20 %	47 %	58 %	67 %	36 %	87 %	75 %	7 %
Slam (medianer)	55 %	77 %	26 %	161 %	16 %	49 %	45 %	10 %
snitt MEH233-237	33 %	60 %	19 %	39 %	63 %	90 %	27 %	129 %

I tilfellene av relative standardavvik på 0 % i tabell 4.2.2 og tabell 4.2.3 er samtlige av pXRF-analysene for det aktuelle elementet <LOD i det gitte settet.

Tabell 4.2.2 viser at det for fempunktsseriene Grus og Skog er generelt større usikkerhet mellom prøvene enn innad i prøvene, med unntak for Mn, Ni og Sr i Grus og Mn, Zn og Sr i Skog. For Tipp- og Slam-fempunktsseriene viser sammenligning basert på WET-data at det generelt er større usikkerhet innad i prøvene for fem av de åtte elementene.

Tabellen for DRY-data viser tilsvarende trend for Grus- og Skog-seriene, der usikkerheten innad i prøvene i snitt var høyere enn mellom prøvene kun for Ni, Zn og Sr. Resultatet for Tipp-serien i tabell 4.2.3 viser at usikkerheten her er større innad i prøvene enn mellom for Fe, Mn, Ni og Zn. Slam-fempunktsserien for DRY-data har høyere usikkerhet mellom prøver enn innad i prøvene for fem av åtte elementer.

Fempunktsseriene er tatt i kun fire utgaver, og hver av seriene er tatt i svært ulike miljøer. Basert på pXRF-dataene presentert i tabeller 4.2.2 og 4.2.3 varierer det i stor grad om de største relative avvikene er å finne mellom eller innad i de individuelle prøvene i seriene.



WET- og DRY-settene ser ut til å enes om at det var større usikkerhet i seriene enn innad i enkeltprøvene for flesteparten av elementene i Grus og Skog.

Til sammenligning ble det også beregnet relative standardavvik for fempunktsseriene basert på analyser fra ICP-MS. Disse er gitt i tabell 4.2.4. Sammenligninger med usikkerhetene innad i hver prøve fra tabeller 4.2.2 og 4.2.3 viser at usikkerhetene mellom prøvene funnet ved ICP-MS er større for flesteparten av de aktuelle elementene i Grus, Tipp og Slam for DRY, samt Tipp for WET.

**Tabell 4.2.4:** Relative standardavvik beregnet for analyseresultatene til prøvene i femprøveseriene Grus (MEH211-215), Skog (MEH228-232), Tipp (MEH220-224) og Slam (MEH233-237), basert på data fra ICP-MS.

ICP-MS	As	Pb	Fe	Cu	Mn	Ni	Zn	Sr
Grus	86 %	282 %	101 %	903 %	25 %	35 %	768 %	5 %
Skog	55 %	20 %	16 %	70 %	23 %	42 %	25 %	8 %
Tipp	219 %	1904 %	224 %	515 %	16 %	23 %	199 %	22 %
Slam	72 %	62 %	27 %	143 %	10 %	23 %	55 %	6 %

Til tross for at tabell 4.2.1 viste at DRY-settet for alle 137 prøvene ga høyere relative standardavvik i snitt for As, Pb, Fe, Cu og Zn, viser resultatene fra fempunktsseriene at DRY-metoden for avvik innad i fempunktsserieprøvene stort sett har lavere usikkerhet enn WET.

Sammenligning av relative standardavvik innad i de enkelte prøvene for pXRF-DRY med relative standardavvik mellom prøvene funnet med ICP-MS gir følgende elementvise observasjoner:

Data for As, Pb, Fe og Cu fra DRY viser lavere snittvise avvik innad i enkeltprøvene enn mellom prøvene i hver serie både med pXRF og ICP-MS, med unntak av Pb og Fe i Skog ICP-MS. Ni-data fra DRY viser høyere avvik innad i prøvene enn mellom prøvene i hver serie beregnet for ICP-MS-data. Serieusikkerhetene i Zn funnet med ICP-MS er høyere enn de relative standardavvikene innad i enkeltprøvene for seriene Grus, Tipp og Slam. Sr-data fra DRY viser høyere avvik innad i hver prøve enn mellom for tre av fire fempunktsserier.



## Konklusjon

Åtte elementer ble analysert med de tre pXRF-metodene (FELT, WET og DRY) og ICP-MS for å bedømme anvendbarheten til pXRF i geokjemisk kartlegging.

Ved sammenligning mellom ICP-MS og de ulike pXRF-metodene var det en gjennomgående trend at det var stort sett DRY-settet som ga best regresjonskoeffisient ved plotting mot ICP-MS. Arsen, bly og kobber hadde generelt høye regresjonskoeffisienter for alle tre plottene, og sink hadde høy regresjonskoeffisient for både WET og DRY. Kobber var det eneste elementet der  $R^2$  ikke var høyest i DRY-plottet. Arsen, bly, kobber, jern og sink hadde alle regresjonskoeffisienter over 0,8 i DRY-plottet. De høyeste regresjonskoeffisientene til mangan, nikkel og strontium var også å finne i elementenes respektive DRY-plott, men her var verdiene mye lavere, henholdsvis ca. 0,6, 0,4 og 0,3.

Korrelasjonen mellom pXRF og ICP-MS viste liknende trender. DRY-settet korrelerte svært godt med ICP-MS med en Pearsonscoeffisient på 0,9 eller høyere for arsen, bly, jern, kobber og sink. Igjen var det også tilsvarende sterk sammenheng mellom ICP-MS og WET for sink, samt for både FELT og WET for bly og kobber. Kobberdatasettene hadde høyest korrelasjon med ICP-MS blant elementene, og var marginalt høyest for FELT. Mangan, nikkel og strontium viste stor variasjon i sine datasetts korrelasjoner med ICP-MS, og selv om deres høyeste korrelasjonskoeffisienter også var for DRY-settet var disse generelt noe lavere enn for de andre elementene. Nikkels FELT-datasett var det eneste tilfellet av negativ korrelasjon mot ICP-MS.

Arsen og kobber hadde de høyeste verdiene for Jaccard index. JI var størst mellom DRY og ICP-MS for arsen, bly, kobber og sink, med koeffisientverdier på henholdsvis 0,93, 0,79, 0,92, og 0,76. Jern hadde lavest JI for DRY, og omtrent like verdier fra FELT og WET rundt 0,65. For mangan og nikkel var JI-verdiene svært lave, og det var lite samsvar mellom de boolske pikselkartene generert med pXRF og ICP-MS. Strontium var et spesielt tilfelle der mangelen på forekomster over grenseverdien i ICP-MS-kartet ga perfekt samsvar for WET og JI lik 0 for FELT og DRY.

DRY hadde generelt høyest medianverdi (unntatt nikkel, der alle pXRF-metodene hadde medianer  $<62,5$  ppm) blant de fire metodene, mens FELT og WET hadde stort sett ganske like medianer typisk noe lavere enn ICP-MS. Med unntak av Ni ga DRY-metoden

konsekvent størst forurenset areal, mens WET og FELT generelt ga betydelig mindre og relativt like arealer seg i mellom.

I avsnitt 4.2.2 fremgår det at DRY kommer bedre ut enn WET i sammenligning av relative standardavvik innad i prøver enn mellom i fempunktsseriene. I sammenligningen med ICP-MS-data for fempunktsseriene var de relative standardavvikene for pXRF-DRY generelt lavere innad i prøvene for elementene As, Pb, Fe og Cu. Dette var riktignok basert på sammenligninger av kun fire fempunktsserier.

Generelt viser funnene i kapittel 4 at pXRF-metoden DRY gir godt samsvar med ICP-MS for flesteparten av de undersøkte elementene arsen, bly, jern, kobber og sink. Korrelasjonen er veldig sterk for kobber mellom ICP-MS og samtlige av pXRF-metodene. Ut ifra resultatene fra beregning av JI kan det besluttes at pXRF-DRY er nærmest ICP-MS i å avgrense forurensete arealer i første omgang for arsen og kobber ( $JI > 0,9$ ), men også bly og sink (JI på henholdsvis 0,79 og 0,76). For Fe, Mn og Ni overestimerte DRY omfanget av det forurensete arealet i betydelig grad. WET og FELT underestimerte størrelsen av det forurensete arealet for As, Pb, Cu og Zn, men hadde allikevel gode JI for As og Cu ( $> 0,8$ ).

Oppgaven har vist at pXRF-DRY konsekvent hadde høyere medianverdier og bestemte større forurensete arealer enn ICP-MS for alle åtte elementene. Dette kan tyde på at metoden kan benyttes i prescreening i forkant av eventuelle komplette miljøanalyser med ICP-MS, da verdier under relevante grenseverdier for de åtte elementene funnet med DRY-metoden potensielt vil kunne avkrefte mistenkt forurensning i disse gitte prøvelokalitetene. Slik kan metoden potensielt brukes til å redusere antallet prøver som sendes til ICP-MS-analyse. Det er ikke funnet grunnlag i oppgaven til å foreslå å sidestille eller erstatte ICP-MS med en av de testede pXRF-metodene i geokjemisk kartlegging.

Av de tre pXRF-metodene var DRY den mest tids- og arbeidskrevende, og utnyttet ikke pXRF-apparatets hendighet i like stor grad som FELT og WET. Til videre arbeid kunne det vært aktuelt å undersøke hvordan DRY-metoden påvirkes av å fjerne siktesteget, eller om nøyaktigheten øker med flere enn tre analyser av hver prøve.

# Bibliografi

- [1] Direktoratet for mineralforvaltning (2017). *Løkken*. Sist endret 01.03.2018. Hentet fra <https://dirmin.no/lokken>, lastet ned 12.06.2018
- [2] A. Bjørlykke (2009). *Løkken gruve*. Store Norske Leksikon. Hentet fra [https://snl.no/Lokken\\_gruve](https://snl.no/Lokken_gruve), lastet ned 16.12.2017
- [3] Brøndbo, Knut; Tokle, Bjørn (2002). *1652-1996 : Gruvedrift i Løkkenfeltet gjennom fire århundre : med hovedvekt på den tekniske drift 1904-1987*. Chr. Salvesen & Chr. Thams Communications Aktieselskab. s7-15 , s75-77
- [4] Norges Geologiske Undersøkelse (2015). *Geokjemisk kartlegging*. Hentet fra <https://www.ngu.no/emne/geokjemisk-kartlegging>, lastet ned 20.11.2017
- [5] A. Demetriades, M. Birke (2015). *URBAN GEOCHEMICAL MAPPING MANUAL: Sampling, Sample preparation, Laboratory analysis, Quality control check, Statistical processing and Map plotting*. Published in 2015 by EuroGeoSurveys, The Geological Surveys of Europe
- [6] M. Andersson, O. Eggen, T.E. Finne, R.T. Ottesen (2011). *Områder i Norge med naturlig høyt bakgrunnsnivå (over normverdi)– betydning for disponering av masser*. Klif, TA -2683/2011 (Senere Miljødirektoratet). Hentet fra <http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/2863/ta2863.pdf>, lastet ned 14.12.2017
- [7] H. J. Hansen, A. Danielsberg (2009). *Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn (TA-2553/2009)*. Statens forurensningstilsyn (Miljødirektoratet). Hentet fra [http://www.miljodirektoratet.no/no/Publikasjoner/Publikasjoner/2009/Desember/Tilstandsklasser\\_for\\_forurenset\\_grunn\\_\\_Veileder\\_for\\_undersokelse\\_av\\_forurenset\\_grunn/](http://www.miljodirektoratet.no/no/Publikasjoner/Publikasjoner/2009/Desember/Tilstandsklasser_for_forurenset_grunn__Veileder_for_undersokelse_av_forurenset_grunn/), lastet ned 28.04.2016
- [8] Miljødirektoratet (2015). *Veileder for forurenset grunn brukes feil*. Hentet fra <http://www.miljodirektoratet.no/no/Nyheter/Nyheter/2015/November-2015/Veileder-for-forurenset-grunn-brukes-feil/>, lastet ned 20.11.2017
- [9] G. Stokes (1852). *"On the Change of Refrangibility of Light"*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 142: 463–562.

- [10] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.
- [11] M. Sauer, J. Hofkens, J. Enderlein (2011). *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. Chapter1: Basic Principles of Fluorescence Spectroscopy
- [12] M. Davidson et al (2015) *Fluorescence Microscopy, Basic Concepts in Fluorescence*. Florida State University. Hentet fra <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/fluorescence/fluorescenceintro.html>, lastet ned 02.12.2017
- [13] Beckhoff, Kanngießler, Langhoff, Wedell, Wolff (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. chp 2.2.5 Modern X-ray Tubes
- [14] J. Linder (2017). *Illustrasjon av røntgenrør*. Hentet fra <https://snl.no/røntgenrør>, lastet ned 02.12.2017. Lisens: CC BY-SA 3.0 NO, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/no/>
- [15] AMPTEK (2017). *Choosing the anode material*. AMPTEK Materials Analysis Division. Hentet fra <http://www.amptek.com/pdf/Choosing%20the%20anode%20material%20in%20an%20x-ray%20tube.pdf>, lastet ned 10.12.2017
- [16] E. Haug, W. Nakel (2004). *The Elementary Process of Bremsstrahlung*. River Edge NJ: World Scientific lecture notes in physics, vol. 73.
- [17] H. Spieler (1998). *Semiconductor Detectors Part 1*. Physics Division Lawrence Berkeley National Laboratory; SLUO Lectures on Detector Techniques.
- [18] D. A. Skoog (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Thomson-Brooks/Cole. s868-872
- [19] Kashani, Mostaghimi (2010). *Aerosol characterization of concentric pneumatic nebulizer used in inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS)*. Atomization and Sprays. 20. 415-433.
- [20] Dunnivant, F. M.; Ginsbach, J. W. (2017). *A basic introduction to Flame Atomic Absorption Spectrometry, Flame Atomic Emission Spectrometry, and Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry*. Whitman College. Chapter 4 & 5
- [21] Fra Thermo Scientific produktbrosjyre (BR30027\_E 11/08C) for *Thermo Scientific ELEMENT 2 & ELEMENT XR*. (2008)
- [22] Zhang, C. et al. (2011) *Towards spatial geochemical modelling: Use of geographically weighted regression for mapping soil organic carbon contents in Ireland*. Appl. Geochem. (2011), doi:10.1016/j.apgeochem.2011.04.014

- [23] Bhuni, G. S. et al. (2018) *Comparison of GIS-based interpolation methods for spatial distribution of soil organic carbon (SOC)*. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, Volume 17, Issue 2, April 2018, Pages 114-126
- [24] Pang, S. et al. (2011) *Spatial variability of cropland lead and its influencing factors: A case study in Shuangliu county, Sichuan province, China*. Geoderma Volume 162, Issues 3–4, 15 May 2011, Pages 223-230
- [25] Levandowsky, M. ; Winter, D. (1971) *Distance between Sets*. Nature, 234 (5): 34–35, doi:10.1038/234034a0
- [26] Ottesen m.fl (2000). *Geokjemisk atlas for Norge*. Del 1: Kjemisk sammensetning av flomsedimenter, Region 13 Trøndelag side 127-128, tabell 33 og 34.
- [27] Drouet, TH. et al. (2007) *Natural strontium isotope composition as a tracer of weathering patterns and of exchangeable calcium sources in acid leached soils developed on loess of central Belgium*. European Journal of Soil Science, February 2007,58, 302–319





## Feltnotater

Vedlagt er et utvalg fra feltnotatene tatt underveis i prøvetakingen. Kolonnene inneholder informasjon om prøvenavn (sample, her navngitt M#### istedet for MEH####), dato (DD/MM), prøvetakingsdybde (JordTop), samt jordtype, skogstype og type bakkevegetasjon i umiddelbar nærhet av prøvelokasjonen. Prøvedybden er oppgitt i cm. Jordtypene er henholdsvis U (Urban), M (Morene), V (forVitring), ? (ukjent). Skogstypene er fordelt i kategoriene B (Barskog), L (løvskog), M (Mix) og A (åpen). Bakkevegetasjon er B (Blåbær), G (Gress), M (Mose), L (Lyng), en kombinasjon av flere, eller ingen (na).

sample	MM	DD	JordTop	JordType	Skogstype	BakkeVeg
M101	09	28	3	U	B	G
M102	09	28	5	M	L	G
M103	09	28	5	U	L	G
M104	09	28	0	U	A	G
M105	09	28	1	U	B	na
M106	09	28	0	U	L	na
M107	09	28	3	M	B	ML
M108	09	28	4	V	B	LMB
M109	09	28	3	?	A	na
M110	09	28	2	V	B	GM
M111	09	28	0	U	A	G
M112	09	28	0	V	M	GM
M113	09	28	0	U	M	M
M114	09	28	0	U	M	na
M115	09	28	2	M	B	M
M116	09	28	6	M	M	BMG
M117	09	28	6	M	M	MGB
M118	09	28	5	V	M	MBG
M119	09	28	0	M	M	MG
M120	09	28	0	U	M	MG
M121	09	29	15	M	B	MGB
M122	09	29	3	V	B	GBM

sample	MM	DD	JordTop	JordType	Skogstype	BakkeVeg
M123	09	29	3	V	B	MBG
M124	09	29	0	U	L	G
M125	09	29	0	U	A	MG
M126	09	29	0	M	B	M
M127	09	29	15	V	M	MB
M128	09	29	0	U	B	M
M130	09	29	1	U	B	MB
M131	09	29	0	U	L	M
M132	09	29	0	U	M	M
M133	09	29	3	M	M	MB
M134	09	29	3	M	M	M
M135	09	29	0	U	L	MG
M136	09	29	1	U	L	G
M137	09	29	0	U	L	na
M138	09	29	18	M	B	GM
M139	09	29	18	M	B	MBL
M140	09	29	5	M	L	MBL
M141	09	29	0	U	M	M
M142	09	29	0	U	M	ML
M143	09	29	0	U	M	na
M144	09	29	2	U	M	BG
M145	09	30	2	M	A	G
M146	09	30	0	U	A	na
M147	09	30	0	U	A	na
M148	09	30	0	U	L	MG
M149	09	30	0	U	M	MG
M150	09	30	0	U	L	M
M151	09	30	0	U	M	ML
M152	09	30	18	M	A	GM
M153	09	30	1	F	L	G
M154	09	30	0	U	M	na
M155	09	30	1	U	L	M
M156	09	30	0	U	A	na
M157	09	30	7	M	B	MG
M158	09	30	2	M	B	MG
M159	09	30	3	M	B	MG
M160	09	30	1	U	B	M
M161	09	30	0	U	A	na
M162	09	30	1	U	M	MB
M163	09	30	0	M	A	GM
M164	09	30	0	U	A	MGB
M165	09	30	15	V	B	MLB
M166	09	30	5	V	B	MG
M167	09	30	8	M	M	GM
M168	09	30	0	U	na	na

---

sample	MM	DD	JordTop	JordType	Skogstype	BakkeVeg
M169	09	30	0	U	na	MG
M170	09	30	0	U	na	na
M171	09	30	8	M	M	MGB
M172	09	30	15	V	B	GMB
M173	09	30	3	M	M	GM
M174	09	30	12	M	M	MLG
M175	09	30	7	M	A	MBG
M176	10	01	0	U	A	na
M177	10	01	1	M	L	GL
M178	10	01	0	U	L	na
M179	10	01	1	U	L	MG
M180	10	01	1	U	M	GL
M181	10	01	0	M	L	MG
M182	10	01	10	M	M	GM
M183	10	01	9	U	A	na
M184	10	01	0	U	A	na
M185	10	01	0	U	A	na
M186	10	01	0	U	L	M
M187	10	01	0	U	L	G
M188	10	01	0	U	A	na
M189	10	01	0	U	A	na
M190	10	01	0	M	M	G
M191	10	01	0	U	na	na
M192	10	01	0	U	L	na
M193	10	01	0	U	M	na
M194	10	01	0	M	M	G
M195	10	01	0	M	L	G
M196	10	01	5	M	A	GM
M197	10	01	5	U	L	M
M198	10	01	0	U	A	na
M199	10	01	0	U	A	na
M200	10	01	0	U	A	na
M201	10	01	5	M	B	ML
M202	10	01	0	U	A	MG
M203	10	01	1	M	A	GM
M204	10	01	0	M	A	na
M205	10	01	0	U	A	na
M206	10	01	0	U	A	na
M207	10	01	0	U	A	na
M208	10	01	0	U	A	na
M209	10	01	0	?	A	na
M210	10	01	0	?	A	na
M211	10	04	0	?	A	G
M212	10	04	0	?	A	na
M213	10	04	5	?	A	M

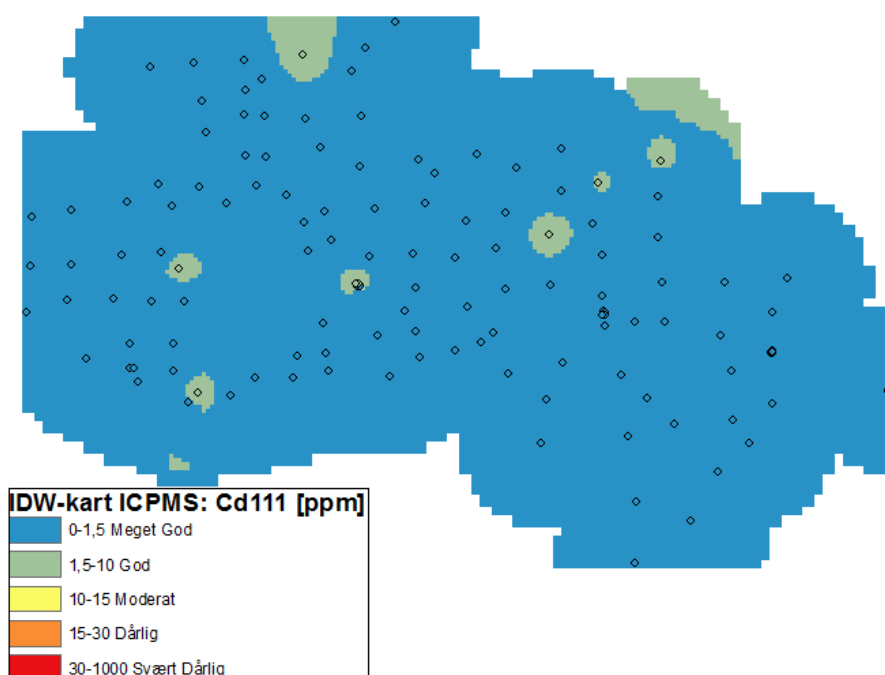
---

sample	MM	DD	JordTop	JordType	Skogstype	BakkeVeg
M214	10	04	0	?	A	na
M215	10	04	1	?	A	na
M216	10	04	0	U	A	na
M217	10	04	0	U	A	M
M218	10	04	0	M	B	M
M219	10	04	15	M	B	MGBR
M220	10	04	0	U	A	na
M221	10	04	0	U	A	na
M222	10	04	0	U	A	na
M223	10	04	0	U	A	na
M224	10	04	0	U	A	na
M225	10	04	0	M	L	G
M226	10	04	0	M	L	G
M227	10	04	0	U	B	GM
M228	10	04	0	M	B	GM
M229	10	04	0	M	B	GM
M230	10	04	0	M	B	GM
M231	10	04	0	M	B	GM
M232	10	04	0	M	B	GM
M233	10	04	0	U	A	na
M234	10	04	0	U	A	na
M235	10	04	0	U	A	na
M236	10	04	0	U	A	na
M237	10	04	0	U	A	na

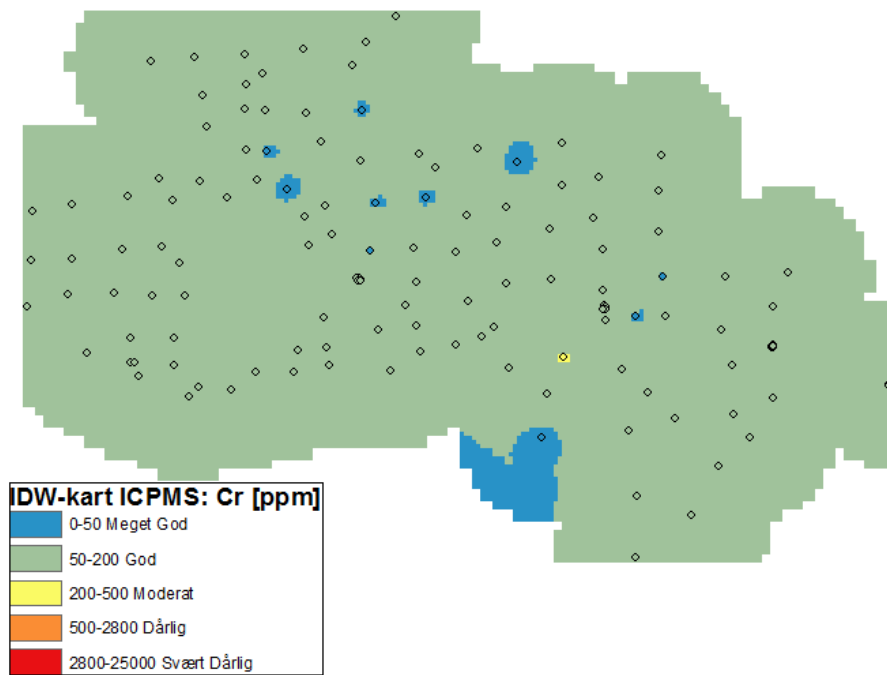
# Tillegg **B**

## Ytterligere elementer

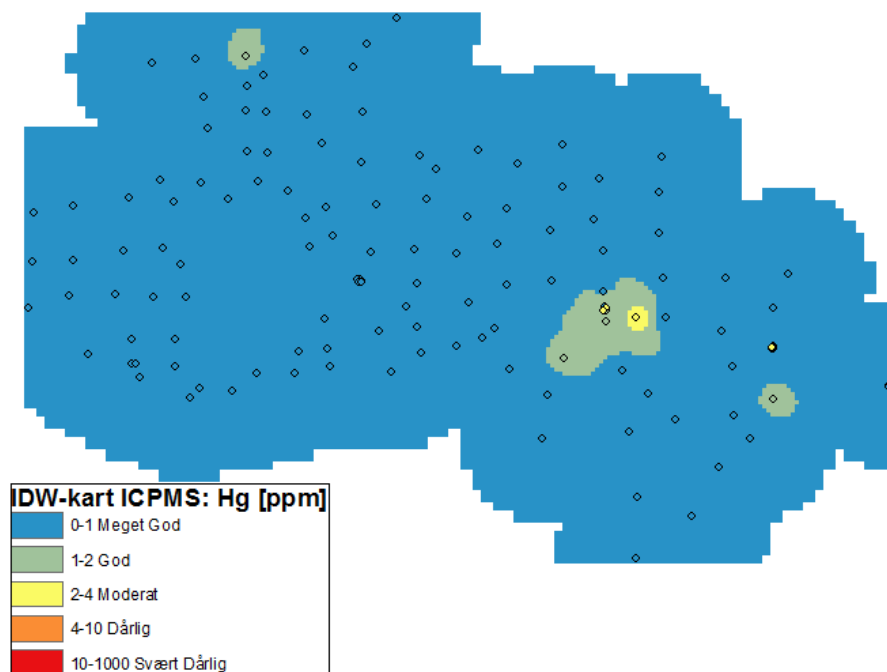
### B.1 Kartfremstillinger av Cd111, Cr, Hg og Th



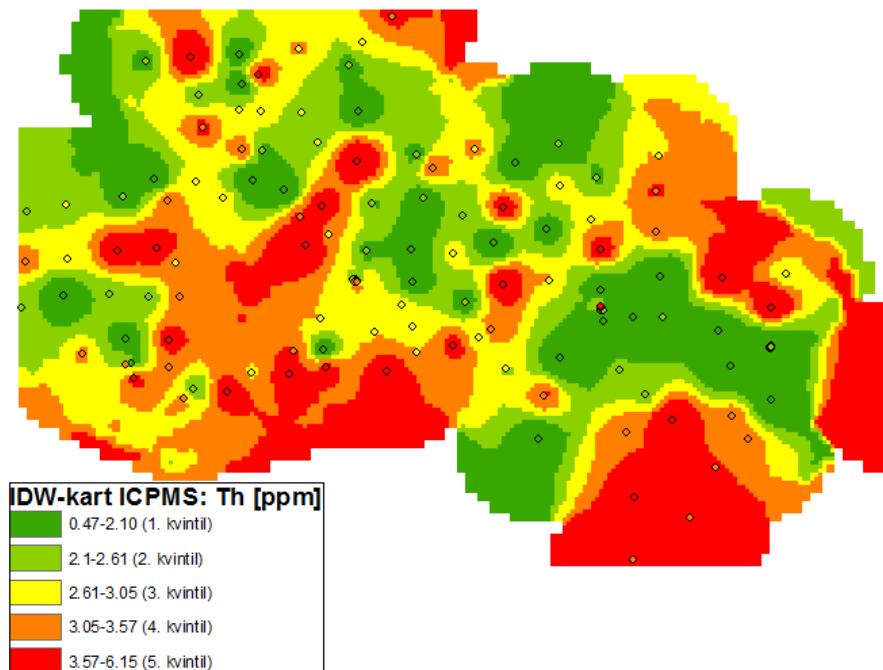
**Figur B.1.1:** Kartfremstilling av området på Løkken Verk illustrert som IDW-interpolert overflate for Cd111-forekomster bestemt med ICP-MS.



**Figur B.1.2:** Kartfremstilling av området på Løkken Verk illustrert som IDW-interpolert overflate for Cr-forekomster bestemt med ICP-MS.



**Figur B.1.3:** Kartfremstilling av området på Løkken Verk illustrert som IDW-interpolert overflate for hg-forekomster bestemt med ICP-MS.



**Figur B.1.4:** Kartfremstilling av området på Løkken Verk illustrert som IDW-interpolert overflate for Th-forekomster bestemt med ICP-MS.