

Robin Nikolai Terjesen

# Kartlegging og studie av metallavrenning til Gaula, Holtålen kommune. Påvirkning fra Killingdal gruve med sulfidholdig bergmateriale.

Masteroppgave i Lektorutdanning i realfag

Veileder: Øyvind Mikkelsen

Juni 2023



Robin Nikolai Terjesen

# **Kartlegging og studie av metallavrenning til Gaula, Holtålen kommune. Påvirkning fra Killingdal gruve med sulfidholdig bergmateriale.**

Masteroppgave i Lektorutdanning i realfag  
Veileder: Øyvind Mikkelsen  
Juni 2023

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Fakultet for naturvitenskap  
Institutt for kjemi



Kunnskap for en bedre verden



## Sammendrag

Gaula er en elv som starter i Holtålen kommune, og strekker seg 150 km frem til Trondheimsfjorden. Langs elven foregår laksefiske, samt jordbruksproduksjon hvor vannet fra Gaula brukes. Ved Gaula i Holtålen kommune befinner gruveløstet Killingdal seg. Historisk sett har Killingdal gruve stått for stor produksjon av malm. Tidligere var dette underlagt Røros kobberverk. Gruven har totalt utvunnet 2.6 tonn malm, før feltet ble lagt ned i 1986. Bergartene i feltet består av svovelkis, kobberkis og sinkblende. Denne masteroppgaven har undersøkt om det nedlagte gruveløstet, Killingdal gruve, bidrar til forurensing av tungmetaller. Mengden Svovel er også undersøkt.

Det ble tatt prøver fra seks prøvepunkter i området hvor Gruvebekken fra Killingdal gruve befinner seg. Prøvepunktene inkluderer ett punkt i utløpsbekken, to oppstrøms, to nedstrøms, og ett punkt oppstrøms i en sideelv. Prøvetakningen fant sted rundt oktober 2022, hvor datoene for prøvetakningen var 26.09, 11.10, 21.10 og 22.10. Under prøvetakningen ble det tatt filtrerte prøver, to fra hvert punkt hver dag. Parameterne pH, temperatur, ledningsevne og turbiditet ble også målt under prøvetakningene. I tillegg til de filtrerte prøvene ble det også tatt prøver av typen DGT. DGTene ble lagt i utløpsbekken, punktet rett oppstrøms og punktet rett nedstrøms. De ble lagt ut 21.10 og hentet 22.10. De filtrerte prøvene og bearbejdede DGTene ble sendt til ICP-MS analyse.

Fra ICP-MS analysen av de filtrerte prøvene ble konsentrasjonen av 32 «metaller» undersøkt. 16 av disse (Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, S, Se, Sr, Tl, V og Zn) skilte seg ut i PCA-plott. Åtte av disse metallene (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb og Zn) ble analysert ved bruk av DGT. Fra resultatene kom det frem forhøyde konsentrasjoner av de fleste metallene i Gruvebekken, utløpsbekken, med unntak av Cr, Mo, Pb og V. Det ble også i PCA-analysen observert en korrelasjon mellom metallene i utløpsbekken, høy turbiditet, høy ledningsevne og lav pH.

Hovedfokuset lå på innholdet av Cu, Fe og Zn i de ulike punktene, da disse er karakteristiske for bergartene i gruveløstet. Statisk analyse av dataene tilsier en økt konsentrasjon av disse i Gaula etter avrenning fra Killingdal gruve. Mest merkbar var økningen av Zn. Ifølge grenser satt av miljødirektoratet, gikk vannet fra å være av god – moderat kvalitet oppstrøms, til moderat – dårlig kvalitet nedstrøms, med tanke på konsentrasjon av Zn. Fra resultatene ble det også observert høyere konsentrasjon av Mo og Pb i sideelven. Dette skyldes et annet nedlagt gruveløstet, Røros-Menna, nord for Gaula.



## Abstract

Gaula is a 150-kilometer-long river that begins in Holtålen commune and ends in Trondheimsfjorden. Along the river fishing takes place, in addition to the water being used in nearby agriculture. Killingdal is a mining field located near Gaula in Holtålen commune. The mining field has throughout history produced a great amount of ores, while being a part of Røros Copper Works. The mine extracted 2.6 ton ore before the field was shut down in 1986. The rocks consist of pyrite, chalcopyrite and sphalerite. This master's thesis has investigated whether the abandoned minefield, Killingdal, contributes to heavy metal pollution in Gaula. The amount of sulfur has also been investigated.

Samples were taken from six sampling points in the area, where the mine stream from Killingdal Mine is located. The sampling points include one point in the outflow stream, two upstream, two downstream, and one point upstream in a tributary. Sampling took place around October 2022, with sampling dates of September 26., October 11., October 21., and October 22.. During sampling, filtered samples were taken, two from each point each day. The parameters pH, temperature, conductivity, and turbidity were also measured during sampling. In addition to the filtered samples, DGT samples were also taken. DGTs were placed in the outflow stream, closest upstream and closest downstream, on October 21 and retrieved on October 22. Both the filtered samples and processed DGTs were sent for ICP-MS analysis.

From the ICP-MS analysis of the filtered samples, the concentration of 32 «metals» were investigated. 16 of these (Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, S, Se, Sr, Tl, V and Zn) showed itself interesting in the PCA-plotts. Eight of these metals (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) were also analyzed with DGT as method. The results showed elevated concentrations of most metals, except for Cr, Mo, Pb, and V, in the outflow stream compared to the other points. From PCA analysis, a correlation was also observed between the metals in the outflow stream, high turbidity, high conductivity, and low pH.

The focus was mainly on the content of Cu, Fe, and Zn at the different points. Statistic analysis of the data suggests an increased concentration of these in Gaula after runoff from Killingdal Mine. The most noticeable increase was in Zn. According to limits set by the Norwegian Environment Agency, the water quality went from being good-moderate upstream to moderate-poor downstream, in terms of Zn concentration.

The results also showed a higher concentration of Mo and Pb in the tributary. This is due to another abandoned mine, Røros-Menna, north of Gaula





## Forord

Masteroppgaven er skrevet under Lektorutdanning i realfag, ved institutt for kjemi på Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, NTNU. Arbeidet med masteroppgaven ble gjennomført september 2022 – juni 2023. Med denne oppgaven avsluttes min femårige utdanning.

Jeg vil først og fremst takke min veileder Øyvind Mikkelsen for fantastisk god hjelp med prosessen. Jeg har fått opplæring i prøvetakning, hjelp under skriveprosess og noen å diskutere resultater med. Takk for all hjelp, gode samtaler under prøvetakning og lån av ullsokker. Jeg ønsker også å takke Kyyas Seyitmuhammedov for ICP-MS analyse av prøvene.

Jeg vil takke min gode venn og studiepartner, Cornelia Horn, for godt samarbeid under prøvetakningene. Ikke bare har vi kommet oss igjennom mang en eksamensperiode, men nå også masteroppgaver. Sammen er vi gode, og vi kom oss i mål! Jeg er også veldig takknemlig for mine foreldres gode støtte gjennom disse årene.

En siste takk rettes til Kim Brå Fjellingsdal, Maria Kleven, og min far Atle Terjesen for korrekturlesning av oppgaven.

Trondheim, 12. Juni 2023.

Robin Nikolai Terjesen.





## Innholdsfortegnelse

Sammendrag .....	i
Abstract .....	iii
Forord .....	v
1. Innledning .....	1
2. Teori.....	1
2.1 Analysemetoder .....	1
2.1.1 Prøvetakning av elv.....	1
2.1.2 DGT .....	3
2.1.3 ICP-MS .....	5
2.1.4 Kvalitetssikring og standarder .....	7
2.2 Kilder .....	7
2.2.1 Naturlige kilder .....	8
2.2.2 Antropogene kilder.....	9
2.2.3 Fluks av forurensing i nærområde (fra jord til vann).....	12
2.2.4 Gruvedrift i Røros .....	14
2.3 Tungmetall og metalloider i vann.....	16
2.4 Andre kjemiske og fysiske parametere i vann .....	20
2.4.1 pH (kjemisk parameter) .....	20
2.4.2 Ledningsevne (kjemisk parameter).....	25
2.4.3 Turbiditet (fysisk parameter).....	27
2.4.4 Organisk materiale (kjemisk parameter).....	29
2.4.5 Temperatur (fysisk parameter) .....	29
2.4.6 Dagsvariasjoner og sesongvariasjoner .....	32
2.5 Behandling av data .....	35
2.5.1 Generell statistikk/statistiske verktøy .....	35
2.5.2 Hypotesetester.....	36

2.5.3 Boksplokk	37
2.5.4 Korrelasjon og PCA-plott	38
3. Metode	41
3.1 Prøvepunkter	41
3.1.1 Prøvepunkt A, oppstrøms	42
3.1.2 Prøvepunkt B, oppstrøms i sideelv	43
3.1.3 Prøvepunkt C, oppstrøms	44
3.1.4 Prøvepunkt D, utløpsbekk	44
3.1.5 Prøvepunkt E, nedstrøms	45
3.1.6 Prøvepunkt F, nedstrøms	47
3.2 Prøvetakning	48
3.2.1 Filtrerte prøver til ICP-MS	48
3.2.2 Ufiltrerte prøver til videre analyse	48
3.2.3 DGT	49
4. Resultater	51
4.1 Samlet resultat for hvert punkt	51
4.2 Resultater for kjemiske og fysiske parametere	58
4.3 Resultater for metallkonsentrasjon i punktene	62
4.4 Resultater for metallkonsentrasjon i punktene fra DGT	78
4.5 PCA – Plott	83
4.6: Konsentrasjon av Cu, Fe og Zn, oppstrøms og nedstrøms	87
4.7 Statistisk analyse til konsentrasjon av Cu, Fe og Zn, før og etter gruveavrenning	89
5. Diskusjon	92
5.1 Diskusjon av resultater	92
5.1.1 Gruvebekken	92
5.1.2 Spredning av metaller fra Gruvebekken i Gaula	95
5.1.3 Prøvepunkt B, sidebekk	98

5.2 Diskusjon av resultatenes kvalitet .....	100
5.2.1 Isorutiner .....	100
5.2.2 DGT .....	101
5.2.3 Dagsvariasjoner og sesongvariasjoner .....	102
5.2.4 To ulike analyser fra ICP-MS?.....	103
6. Konklusjon .....	104
Vedlegg.....	105
Vedlegg 1: Prosentvis metalledistribusjon i prøvepunktene.....	105
Vedlegg 2: Oversikt over prøvene .....	108
Vedlegg 3: Rådata fra ICP-MS analyse for metaller av interesse .....	110
Vedlegg 4: Kalkulasjoner fra ICP-MS analyse .....	114
Vedlegg 5: PCA-plott.....	115
Litteraturliste .....	117



## 1. Innledning

Gjennom Norges historie har gruvedrift vært sentralt. Store mengder malm fra områder rundt om i landet er utvunnet med tiden. Et av områdene som er kjent for gruvedrift er Røros. Fra 1644-1977 ble det fra Røros 40 kobbergruver utvunnet omkring 110 000 tonn med kobber (1). Dette er bare ett av flere metaller utvunnet fra Røros. En av gruvene underlagt Røros Kobberverk var Killingdal gruve, som ligger i nåtidens Holtålen kommune. Gruven har gjennom sin driftstid utvunnet omtrent 2.6 millioner tonn malm (2).

Gaula er en elv i Trøndelag fylke assosiert med laksefiske for mange, med både turistinformasjon og natursenter knyttet til seg. Gaula starter ved Gaulålen, en innsjø i Holtålen kommune, og strekker seg omtrent 150 kilometer med utløp i Trondheimsfjorden. I Holtålen kommune renner en bekk, Gruvebekken, fra Killingdal gruve ut i Gaula.

Gruvedrift generelt utpeker seg som en stor antropogen kilde for metallforurensing (3), og Killingdal gruve er intet unntak. Fra gruve har det gjennom denne Gruvebekken vært mye metallavrenning tidligere (4), hvor ulike tiltak er blitt gjennomført.

Denne masteroppgaven tar for seg metallavrenning fra Killingdal gruve til Gaula i dag. Fokuset ligger på Cu, Fe og Zn, samt S, da bergartene i Killingdal gruve er bestående av pyritt (svovelkis), kobberkis og sinkblende (2). Da Gaula som er assosiert med laksefiske, samt brukt under vanning i jordbruk, er forurensinger i Gaula av interesse.

## 2. Teori

### 2.1 Analysemetoder

#### 2.1.1 Prøvetakning av elv

Når en driver med prøvetakning, er et av de første stegene planlegging. Denne planleggingen inkluderer å bestemme et mål for prøvetakningen. Målet vil påvirke flere aspekter nevnt av C. Zhang, eksempelvis: Hvor skal prøvene tas, når skal de tas, hvor store prøvemengder trengs og hvilke faser skal prøvene være i (5)?. Det ville for eksempel vært svært forskjellige prosedyrer rundt prøvetakning mot en punktkilde, sammenliknet en generell kartlegging av et område.

Da denne oppgaven omhandler vannprøver i elv kontaminert fra en kilde, legges hovedfokuset på dette. Når en tar vannprøver i et elveutsnitt, er valg av prøvepunkter et viktig element. Det finnes standardiserte metoder for prøvetakninger fra den internasjonale

standardiseringsorganisasjonen (ISO). ISO 5667-6:2016 er en standard knyttet tett mot denne oppgaven. Denne er en veiledning i prøvetaking fra elver og bekker (6).

Denne veiledningen, i likhet med C. Zhang, tar opp tematikken rundt prøvepunkt. Når en bestemmer prøvepunkter i en elv, må minst et av prøvepunktene være oppstrøms. Dette er et punkt som ligger før selve forurensningen. Her tar en prøver for å bestemme bakgrunnsnivåer til elven (5). Bakgrunnsnivåer er verdien av tungmetaller, metalloider og andre spesier før påvirkning fra kontaminering (7). Dette gir da et sammenlikningsgrunnlag for videre analyse av avrenning.

Andre punkter som er av interesse, er eventuelle sideelver som renner inn. Analyse av slike punkter er av interesse for å undersøke om også disse elvene bidrar til forurensing. Et av prøvepunktene må ligge i bekken der forurensingen kommer fra, enten fra avfallsvann eller avrenning. Et punkt oppstrøms og nedstrøms i nærområdet er av interesse for å se spredningen av forurensingen. Det er også en fordel å ha et prøvepunkt lengre nedstrøms, for å kunne si noe om hvor langt forurensingen strekker seg. Alle disse prøvepunktene er standard prøvepunkter for «The LOIS river monitoring network» (8).

Hvor punktene ligger og hvor mange punkter det skal være blir etter C. Zhang bestemt av 4 faktorer: mål, variasjon, kostnadsfaktorer og ikke-tekniske faktorer. Et prosjekt som analyserer en forurenset elv, med mål om stille en tilstandsrapport, vil kreve prøver over en lengre periode med lav hyppighet mellom prøvetakingene. Et prosjekt med mål om å finne bakgrunnsnivå av metallinnhold i en elv, vil kreve hyppige prøvetakninger over en kort periode. Variasjon av analysemetoder vil også være med på å bestemme antall prøver. Flere prøvetakninger vil dessuten gi et bedre grunnlag for å uttale seg om metallinnhold. Dersom det er strenge krav til nøyaktighet, økes antall prøver. For enhver virksomhet er også kostnad en faktor som spiller inn. Hvor kostnadseffektiv prøvetakningene må være påvirker antall prøver. Til slutt spiller de ikke-tekniske faktorene inn. Noen eksempler er hvorvidt det er mulig å ta prøver av området med tanke på geografien, hvilket utstyr som er tilgjengelig, samt lovpålagte restriksjoner (5).

Når det kommer til selve oppsamlingen av vannet, er det også standarder på hvordan dette skal gjøres. Disse er nevnt i samme veiledning som referert til tidligere, ISO 5667-6:2016 (6). Noen av hovedtrekkene som nevnes i denne veiledningen er hvordan prøvene bør tas lengre ut i elven, bort fra kanten. Prøvene bør også tas der det er dypt. Dette gjøres for å unngå kontaminering fra elvekanten og sedimentet. Et tiltak for å avgrense slik kontaminering er



måling av turbiditet. På denne måten kan en registrere avvik. Et annet element veiledningen tar for seg, er rensing av utstyr. I veiledningen står det beskrevet at utstyret bør renses med elvevannet før oppsamling av prøven (6).

Valg av utstyr er også et aspekt å ta hensyn til under prøvetakninger. Da det generelt er lave konsentrasjoner av metaller i elver og vann, er kontaminering fra utstyr et fare-element. Å velge utstyr som ikke bidrar til kontaminering av prøvene er derfor svært viktig for feltarbeid. Slike hensyn må tas om det er snakk om prøver fra vann, jord eller luft. Christine M. Davidson nevner blant annet i boken «Heavy Metals in Soil» at glassutstyr og polyetylen er materialer som ikke gir kontaminering (9). Dette samsvarer med miljødirektoratets veiledning for prøvetaking og analyse av miljøgifter, da veiledningen sier at oppsamlingsbeholderne må være av glass eller polypropylen (10). Materialer som derimot kan kontaminere prøvene er rustfritt stål, plast av PVC, samt tørkepapir (9).

Det finnes flere måter å ta en prøve på. Valg av metode er derfor noe en må vurdere. Hovedsakelig inndeles de ulike prøvetakingsteknikkene inn i to grupper, aktiv og passiv prøvetaking. Aktiv prøvetaking går ut på å ta en prøve på ett bestemt tidspunkt. Det kan være å ta en filtrert prøve av et elvutsnitt. En passiv prøvetaking er derimot en prøve som tas over et bestemt tidsintervall, hvor prøven tas uten påvirkning fra prøvetaker. Dette kan for eksempel være å plassere DGTer i en elv over en periode, og la metall akkumulere over tid (11). Både aktive og passive prøver må sendes til analyse. Valg av analysemetode er også noe som må vurderes. Et eksempel på en analysemetode kan være ICP-MS.

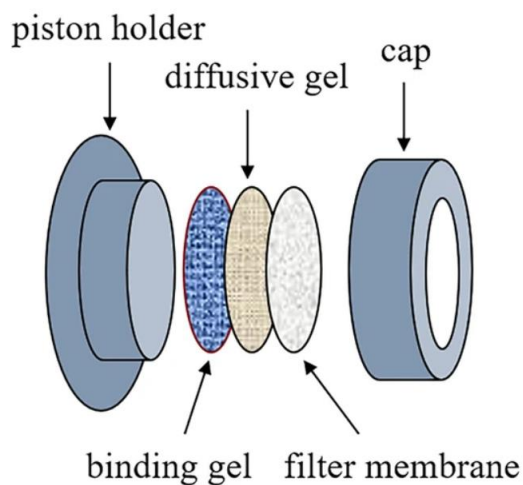
I tillegg er hvilke fraksjoner en ønsker å analysere et valg en må ta. Med dette menes hva som skal inkluderes i analysen. Det kan for eksempel være ønskelig å ikke inkludere støv i analysen, da støv har vist seg å ha høye konsentrasjoner av spormetaller, men raskt går til sedimentet uten å reagere med vann eller organismer. En kan separere fraksjoner ved å filtrere prøvene, noe som medfører at prøvene kun inneholder oppløste stoffer, og ikke faste partikler over filterets porestørrelse (12).

### 2.1.2 DGT

DGT er som tidligere nevnt en form for passiv prøvetaking. Denne form for prøvetaking har vist seg å være effektiv i bestemmelse av biotilgjengelige kontaminanter i akvatiske systemer (13). Hvilke kontaminanter en er ute etter å analysere kan påvirke hvordan DGTen er bygd opp. DGT står for «diffusive gradients in thin films», hvor det er en tynn film som samler opp kontaminanter (14).

Dersom en ønsker å analysere metallinnhold av As, Cd, Cr, Cu, Pb og Zn, kan filmen være en chelex bindende gel (13). Dersom filmen hadde vært byttet med en polyakrylamid gel og et annet lag med ferrihydritt induisert gel, kunne denne DGTen analysert innholdet av fosforforbindelser (15). Da DGTen brukt til denne oppgaven har et lag av chelexen, er hovedfokuset rettet mot denne type DGT. Det er verdt å nevne at DGTer med Chelex-100 er pH-uavhengige ved pH 5-8.3, men ved lavere pH < 5 vil bindingen til gelen reduseres (14).

DGT er bygd opp av en holder og en åpen ring som en kork. Mellom disse delene er det tre lag. En bindende gel hvor selektive metaller og kontaminanter av interesse binder seg. Over dette laget befinner det seg en diffusjonsgel. Dette laget tillater kontrollert transport ved diffusjon av kontaminantene, før de binder seg til innerste gel. Størrelsene på porene til denne gelen avgjør hvilke komplekser som kan diffundere (16). Over dette laget legges en membran som filtrerer bort andre partikler (17). I Figur 2.1 kan en se et eksempel på hvordan en DGT kan monteres.



Figur 2.1: Illustrasjon av oppbygning til en DGT (17).

For å bestemme konsentrasjonen av de frie metall- og metalloid-ionene kan en ta i bruk Likning 2-1.  $C_b$  er konsentrasjonen av metall- og metalloid-ionene i gelen.  $M$  er gelens masse, hvor  $\Delta g$  tilsvarer gelens tykkelse. Videre er  $D$  diffusjonskoeffesienten i gelen,  $t$  er tiden gelen har vært eksponert i det akvatiske systemet og  $A$  er overflatearealet til membranen (14).

$$C_b = \frac{M \Delta g}{DtA} \quad (2-1)$$

For å analysere innholdet av metall bundet til chelexen kan en ekstrahere ionene ved å legge gellen i en gitt mengde salpetersyre,  $HNO_3$ . De ulike kontaminantene ekstraheres ut med ionebytting mellom syrens protoner og metallionene i gelen. Denne reaksjonen kan sees i Likning 2-2, hvor Me er metallet, L er liganden og n tilsvarer kationets ladning (13, 18).



Syren kan en videre etter ionebyttingen overføres til et prøverør, fortynnes til en gitt mengde, før prøven så kan sendes til analyse med ICP-MS. Massen til ionene kan beregnes ved hjelp av en annen Likning, 2-3. Her er M massen som skal avgjøres,  $C_e$  er konsentrasjonen av ionene i syreeluenten.  $V_g$  er volumet av chelexen, og  $V_e$  er volumet av eluenten. Disse variablene divideres så med  $f_e$ , elusjonsfaktoren (9)(18).

$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e} \quad (2-3)$$

### 2.1.3 ICP-MS

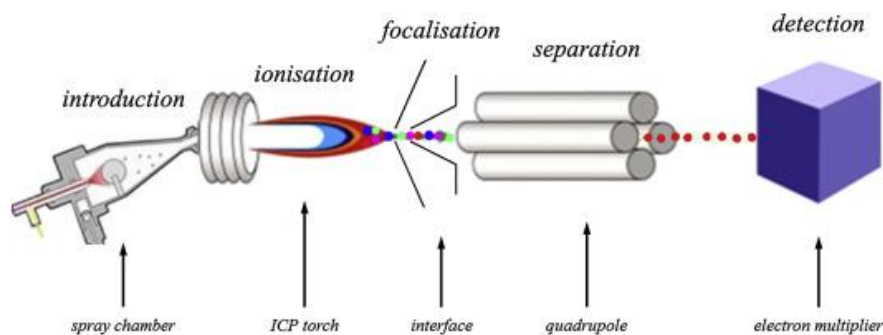
Induktivt koblet plasma, også kalt ICP, er et redskap en kan bruke under analyse. Under ICP ioniseres atomer ved at de induktiv blir oppvarmet til temperaturer mellom 4 000 og 10 000 grader. Under disse forholdene vil atomene bli omgjort til plasma (19).

Et massespektrometer, MS, er et instrument en også kan bruke under analyse. I et massespektrometer får oppbrutte elementer en elektrisk ladning. Disse blir videre sendt ut mot en detektor, og separert etter forholdet mellom ladning og ioneradius (20).

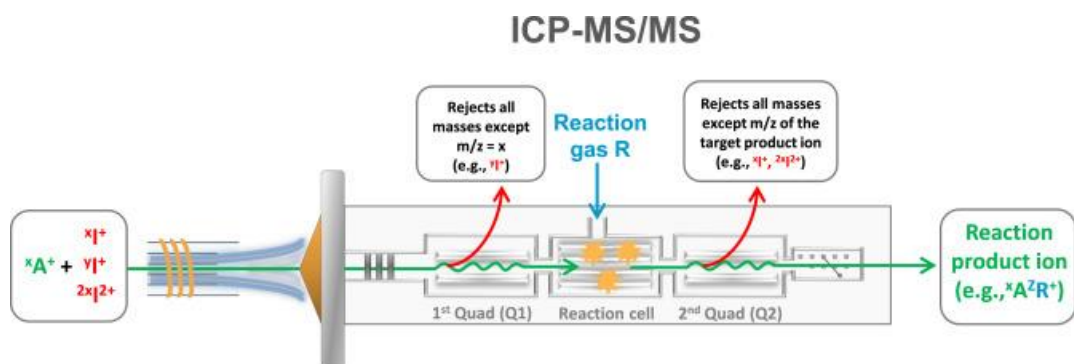
ICP-MS, induktiv koblet plasma massespektrometer, er et instrument kombinert av ICP og MS. ICP vil ionisere atomene og skyte dem mot massespektrometeret hvor de ulike atomene blir detektert. ICP-MS er i stand til å detektere metaller og ikke-metaller ned til en konsentrasjon på 1 av  $10^{15}$  (21). Av denne grunn er analysemetoden blandt annet brukt til å finne spormetaller i elver. Et eksempel på dette kan være en analyse gjort av elven Dommel i Nederland. De brukte her HR-ICP-MS, høyopløselig ICP-MS, et apparat med noe bedre opplysning (22). ICP-MS er ikke bare brukt i akvatiske systemer, men har også vist seg å være nyttig i andre felt. Analysemetoden har for eksempel blitt brukt til å analysere spormetaller ned i cellulær skala, ved å analysere metallinnhold i celler (23).

Sammenliknes denne metoden mot absorpsjon spektroskopi har metoden vist seg å være raskere, mer presis og mer følsom. Sammenlikner en derimot metoden mot andre masse spektrometer vil det være mer interferens av nærliggende stoffer i ICP-MS. Disse kan inkludere argon fra plasmaen, gasser fra luften som lekker inn, og kontaminering fra glassutstyr (21).

I Figur 2.2 kan en observere oppbyggingen av et ICP-MS instrument. Til venstre av figuren tilsettes prøver for analyse i sprøytekammeret. Videre blir prøven ionisert i ICP fakkelen. Ionene blir så ført gjennom fokusering og separering, hvor massespekteret endrer hvilket isotop som får passere. En nøyere skisse av denne separeringen kan ses i Figur 2.3. I den skissen kan en observere at isotoper med ulik masse-ioneradius-forhold enn ønsket blir avvist. Videre vil isotoper med ønsket forhold bevege seg mot siste del av Figur 2.2, detektoren (24, 25). Figur 2.3 er dog et mer avansert instrument med en reaksjonscelle og to kvadruppler. Hovedfokuset ligger her på det som foregår i første kvadruppel, Q1, da vanlig ICP-MS kun har én kvadruppel.



Figur 2.2: Illustrasjon av hvordan ICP-MS er bygd opp (24).



Figur 2.3: Skisse av ICP-MS/MS hvor en observerer hvordan isotoper separeres i en kvadruppel (25).

#### 2.1.4 Kvalitetssikring og standarder

Under gjennomføringen av prøvetaking og analyse av prøvene er kvalitetssikring viktig. En må kunne stole på resultatene fra en undersøkelse, og da settes det krav til gjennomføringen. Som nevnt tidligere eksisterer det ISO-standarder for gjennomføring av prøvetaking. Dette inkluderer klare linjer for hvordan prøver skal tas, og hvordan kontaminering fra prøvetaker skal unngås.

I denne oppgaven skal prøvene undergå ICP-MS analyse. Også til ICP-MS analyse finnes det ISO-rutiner. ISO 17294-2:2016 er en ISO-rute som tar for seg hvordan analyse av en rekke stoffer ved hjelp av ICP-MS skal foregå (26).

Under gjennomførelsen av prøvesanking er det en rekke parametere som skal måles. Disse inkluderer temperatur, pH, turbiditet og ledningsevne. Dersom disse parameterne skal måles til sanne verdier, er kalibrering av utstyr mot standarder viktig. Dette gjelder også for analyseinstrumentene på lab. Som et eksempel tar oppgaven for seg kalibrering av pH-meter og turbiditetsmåler.

Et pH meter kalibreres mot buffere av kjent pH. Disse bufferløsningene kan variere avhengig av hvem som lager dem, og det er ikke nødvendigvis én bestemt buffer som brukes. Om en bruker et multimeter 3430 for måling av pH, kan en observere en liste med 25 ulike sett av buffere i manualen. For å kalibrere kan en bruke en til fem buffere (27). Når det angår kalibrering av turbiditetsmåler mot kjent standardløsning er det «kun» formazin som brukes. Formazin er flytende syntetisk materiale, og andre standardløsninger som StablCal bygger på Formazin. Kalibrering etter denne standarden tilfredsstiller krav om nøyaktighet satt fra produsenter og myndigheter. En kan gå til innkjøp av formazin på 4000 NTU, hvor en kan fortynne løsningen med deionisert vann (28).

#### 2.2 Kilder

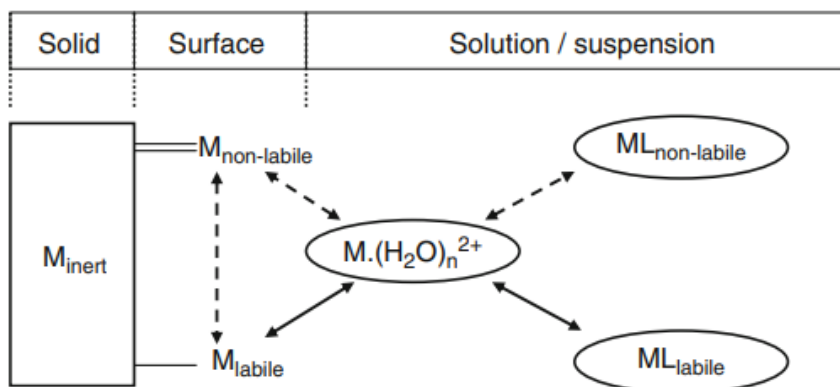
Når det angår kilder av tungmetaller, er det en fordel å definere hva et tungmetall er. Det finnes flere definisjoner på hva et tungmetall er, men i denne oppgaven brukes følgende; «Tungmetaller er metaller med en tetthet på over  $5 \text{ g/cm}^3$ » (29). Disse tungmetallene finner vi både i luft, jord og vann.

Kilder til tungmetaller og metalloider i jord og akvatiske systemer kan deles inn i to hovedgrupper. Naturlige og antropogene kilder. Naturlige kilder er i all hovedsak forvitring og avrenning fra mineraler og bergarter. Antropogene kilder er knyttet tett opp mot industri, metallutvinning, urbant miljø og agrikultur (9).

### 2.2.1 Naturlige kilder

Naturlige kilder er forekomst av tungmetaller og metalloider, samt andre kontaminanter, hvor kilden er upåvirket av mennesker. Når det gjelder tungmetaller er bergarter og mineraler den hovedsakelige kilden. Dette inkluderer både stein og jord. Hvilke metaller som opptrer hyppigst i et område kan være påvirket av hvilken bergart som er nærliggende.

Kontamineringen fra moderbergarten forekommer under forvitring og erodering av bergarten (30). En skisse av hvordan kjemisk forvitring i bergarter og jord forekommer er vist i Figur 2.4. Fra figuren kan en se hvordan overflaten av bergarten kan interagere med vann. Figuren viser  $M_{\text{inert}}$  som er bergartens indre,  $M_{\text{labil}}$  som er tilgjengelige metaller i overflaten og  $M_{\text{non-labile}}$ , som er metaller i overflaten som ikke er lett tilgjengelig for oppløsning.  $M \cdot (H_2O)_n^{2+}$  indikerer oppløste vannioner. De heltrukne reaksjonspilene går raskt, mens de stiplede indikerer reaksjoner som bruker lang tid. Med lang tid menes dager, uker, måneder eller år. I tillegg viser figuren interaksjon mellom ligander. Slike interaksjoner blir omtalt senere i oppgaven (9).



Figur 2.4: En skjematiske representasjon av hvordan metaller i bergarter og jord løses ut i vann, og hvordan de oppløste metallene interagerer med ligander (9).

Ulike bergarter har ulik forekomst av metaller og metalloider. Magmatiske bergarter, bergarter fra magma, inneholder et bredt spekter av ulike metaller. Disse metallene blir inkorporert som spormetaller i krystallstrukturen ved isomorf substitusjon under avkjøling og dannelse av bergarten. Mesteparten av disse metallene forblir som enkle atomer og ioner i magmaen, mens noen kan danne egne mineraler. Eksempler på dette er Cr som danner kromitt ( $FeCr_2O_4$ ) og Ni som danner forsteritt ( $Mg_2[Ni]SiO_4$ ) (31).

Sedimentære bergarter er oppbygd av komprimerte sedimenter. Under dannelsen av disse bergartene vil vann forlate sedimentene og sporelementer blir værende (31). Eksempler på slike bergarter er kalkstein og svart skifer. Kalkstein har høyt innhold av kalk (Ca), P, F, U, Cd, Ag, Pb og Mo. Svart skifer inneholder et større utvalg av metaller: Al, As, Sb, Se, Bi, Zn, Cd, Ag, Pb, Au, Mo, Ni og V.

Under i Tabell 2.1 er et utvalg av ulike bergarter og type mineraler. I kolonnen til høyre kan en se hvilke metaller som er assosiert med denne bergarten.

Tabell 2.1: En oversikt over ulike bergarter og metaller assosiert til disse (30).

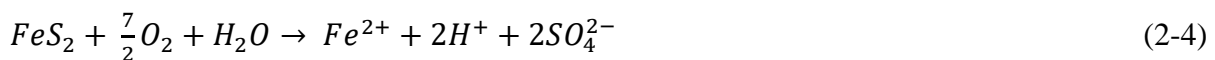
Group	Associations
Generally associated elements	K-Rb Al-Ga Zr-Hf Rare Earths (REEs), La, Y Pt-Ru-Rh-Pd-Os-Ir Ca-Sr Si-Ge Nb-Ta
Plutonic Rocks	
Generally associated elements	Si-Al-Fe-Mg-Ca-Na-K-Ti-Mn-Cr-V Zr-Hf-REEs-Th-U-Sr-Ba-P B-Be-Li-Sn-Ga-Nb-Ta-W-Halogens
Specific associations	
Felsic igneous rocks	Si-K-Na
Alkaline igneous rocks	Al-Na-Zr-Ti-Nb-Ta-F-P-Ba-Sr-REEs
Mafic igneous rocks	Fe-Mg-Ti-V
Ultramafic igneous rocks	Mg-Fe-Cr-Ni-Co
Some pegmatites	Li-Be-B-Rb-Cs-REEs-Nb-Ta-U-Th
Some contact metasomatic deposits	Mo-W-Sn
Potash feldspars	K-Rb-Ba-Pb
Many other potash-rich minerals	K-Na-Rb-Cs-Tl
Ferromagnesian minerals	Fe-Mg-Mn-Ni-Co-Cu-Zn
Sedimentary Rocks	
Fe-oxides	Fe-As-Co-Ni-Se
Mn-oxides	Mn-As-Ba-Co-Mo-Ni-V-Zn
Phosphatic limestones	P-F-U-Cd-Ag-Pb-Mo
Black shales	Al-As-Sb-Se-Bi-Zn-Cd-Ag-Pb Au-Mo-Ni-V

### 2.2.2 Antropogene kilder

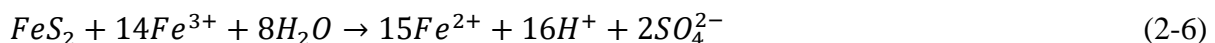
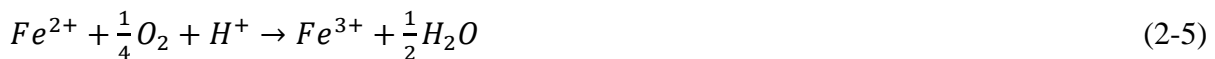
Antropogene kilder er et annet ord for menneskeskapt kilder. Sammenliknes naturlige og antropogene kilder, kommer den desidert største metallforurensingen fra de antropogene. Av disse kildene er det spesielt gruvedrift som utpeker seg.

Utvinning av mineraler og bruken av disse, samt foredling og raffinering av komponentene, er den største kilden til kontaminering av jord og vann (3). Disse forurensingene kommer ikke bare fra gruver som er i drift i dag, men også nedlagte gruver. Tidligere var det færre restriksjoner og miljøhensyn, noe som har ført til at nedlagte gruver forurenses i mange land. Biproduktene av utvinningen og håndteringen av dette kan også føre til forurensing. Dersom avfall blir liggende eksponert for regn, kan vann føre med seg metaller videre. Enkelte tiltak, som dannelse av kunstige dammer hvor fine partikler blir deponert, har vært gjennomført. Dersom de kunstige dammen skulle tørke ut, kan de fine partiklene spre seg gjennom luften (3).

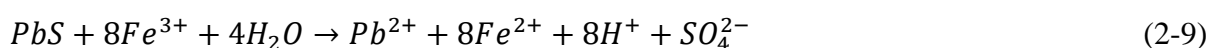
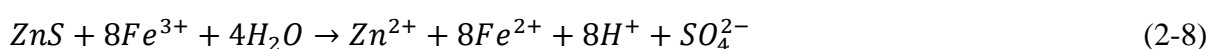
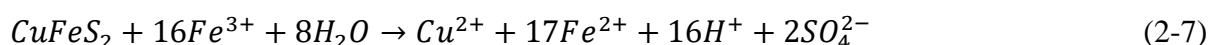
Mange gruveområder, inkludert Killingdal gruve, har svovelrike bergarter. Et eksempel er bergarten pyritt,  $FeS_2$ . Når slike bergarter kommer i kontakt med vann, kan kjemiske reaksjoner forekomme. Resultatet av slike bergarter er utskillelse av tungmetaller og -metalloider i vannet. Under kan en se hvordan vann reagerer med pyritt (32).



Under oksidative forhold vil  $Fe^{2+}$  oksideres til  $Fe^{3+}$ , vist i Likning 2-5.  $Fe^{3+}$  vil så videre opptre som en oksidant for oppløsning av pyritt, vist i Likning 2-6 (32).



$Fe^{3+}$  klarer å bryte metall-svovel bindinger raskere enn protoner, med flere størrelsesordener. Med andre ord opptre  $Fe^{3+}$  som en katalysator for reaksjonen. Hastigheten til reaksjonen øker fortløpende. I tillegg til pyritt forekommer det ofte flere metallsulfider i bergartene.  $Fe^{3+}$  vil også bidra til oksidering og utskillelse av metaller fra disse bindingene. Likning 2-7, 2-8 og 2-9 viser hvordan  $Fe^{3+}$  er en oksidant i oksideringen av  $CuFeS_2$ ,  $ZnS$  og  $PbS$  (32).





Under oksidative og nær nøytrale forhold fremkommer ikke  $Fe^{3+}$  som frie ioner, men reagerer med vann og danner jern(III)oksid-hydroksid, vist i Likning 2-10. Dette vil senke pH verdien da reaksjonen danner protoner. En helhetlig reaksjonslikning for oksidasjon av pyritt kan observeres i Likning 2-11 (32).



Gjødsel brukt i jordbruk er også en antropogen kilde til metaller. Ulik gjødsel inneholder ulike metaller. Noen gårder bruker eksempelvis husdyrgjødsel i sitt jordbruk. Denne gjødselen er avføring fra gårdsdyr, noe som gjør at mineraler i dyrenes kosttilskudd kan kontaminere jorden. Zn og Cu brukes i dyrefor til gris, noe som gjør disse metallene er fremtredende. As ble tidligere brukt i hønsefor, men dette er avviklet fra 1999. P-gjødsler er også brukt i jordbruk, og disse er kjent for høyt innhold av As, Cd, U, Th og Zn. Enkelte av gjødselene er laget som et biprodukt fra industri, noe som har gitt dem et alt for høye verdier av Pb og Cd (9).

Flom er også en kilde til metaller i jord. Ved flom kan vannet frakte metaller fra et sted til et annet. En oversvømmelse over et jordbruksområde vil derfor kunne dra med seg metaller fra gjødselen og jorden der. Dersom oversvømmelsen skulle forekomme i et gruveområde kan dette medføre større forurensing fra gruve (9).

Avslutningsvis er også atmosfærisk avsetning en kilde til forurensing. Mose tar til seg metaller fra luften, noe som gjør det mulig å påvise metaller fra atmosfærisk deposisjon. En slik undersøkelse har blitt gjennomført i Norge. Til tross for at utslippene er synkende kan en se at Norge opplever forurensing fra atmosfærisk deposisjon av en rekke grunnstoff. Disse metallene er V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Hg og Pb, samt Ag, Tl og Bi. Det har dog vist seg å være mer deposisjon lengre sør, dette på bakgrunn av gresshoppereffekten (33).

Som en oversikt over noen av de ulike antropogene kildene er data presentert i Tabell 2.2. Der er hver kilde presentert med tilhørende metaller fra gitt kilde.

Tabell 2.2: En oversikt over antropogene kilder og tilhørende metaller. Metaller i tykk skrift er mest fremtredende i tilhørende kilde (9).

<b>Antropogen kilde.</b>	<b>Tilknyttede metaller og metalloider.</b>
Militær og sport skyting.	<b>Pb</b> , Cu, Zn, Ni, Sb, U, Hg, As
Atmosfærisk deposisjon eks fra petroleumsindustri.	As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Th, U, V.
Urban jord.	<b>Pb, Cd, Zn</b> , As, Cu, Hg, Ba, Sb, Te.
Ikke jernholdig metallholdig gruvedrift og smelting.	Avhengig av bergart og mineral.
Industriell kontaminering, eks batteriproduksjon.	Avhengig av industri, eks Pb, Hg, Zn, Cr.
Soppdrepende midler.	As og Pb.
Uorganisk gjødsel.	Ca, Mg, As, Cd, U, Th, Zn, Pb (Varierer etter type).
Husdyrgjødsel	Zn og Cu.

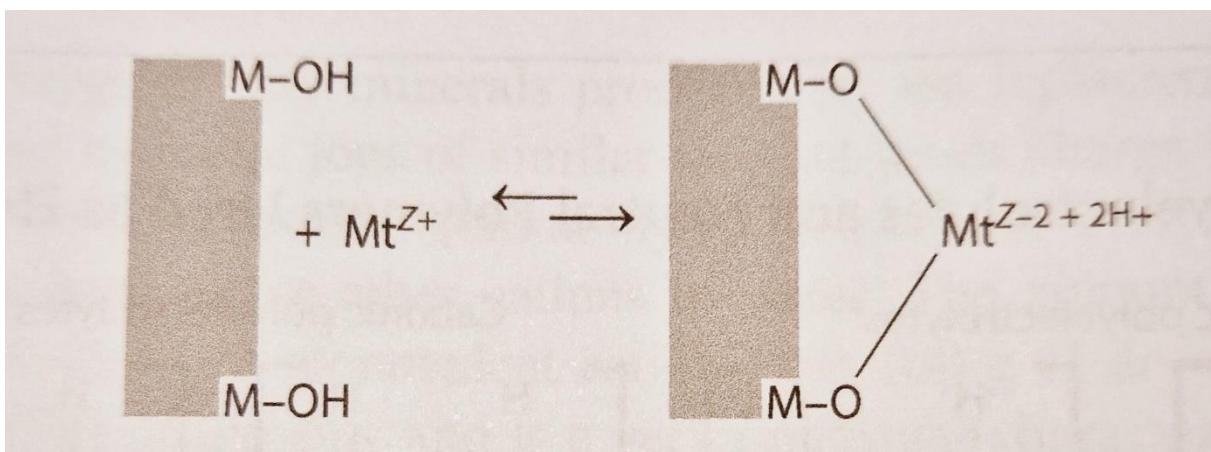
### 2.2.3 Fluks av forurensing i nærrområde (fra jord til vann)

Fluks omhandler stofftransport målt etter hvor mye stoff som passerer per arealenhet og tidsenhet (34). Med andre ord omhandler det omsetting av stoffer. Tilknyttet denne oppgaven er det av interesse å ta for seg transporten av forurensing fra nærliggende områder. For å få en forståelse av hvordan metaller og sporelementer kan fraktes, er det nødvendig å ha kjennskap til interaksjoner mellom ulike medier, eksempelvis jord og vann.

Vann kan inneholde en rekke små partikler (0.001-1  $\mu\text{m}$ ) som mineraler (leire), organiske forurensinger (inkludert humusstoffer), alger og bakterier. Disse små partiklene defineres som kolloider, hvor en viktig rolle for disse er transport av kontaminanter. Kontaminanter som vanligvis ville vært bundet til sediment eller steiner, kan ved å binde seg til kolloidene, bli fraktet rundt i det akvatiske systemet (35). Kolloider med stort overflateareal har en høy evne til å binde tungmetaller til seg. Disse kolloidene kan derfor frakte tungmetaller over store avstander (36). Da kolloider med størrelse  $< 0.1\text{-}1 \mu\text{m}$  har stort overflateareal er de potensielt høyt reaktive for tungmetalltransport (37).

En av de viktigste klassene av kollider er leire. Denne kategorien inneholder for det meste hydrerte aluminium- og silisium-oksider. De ulike formene for leire kan differensieres ved kjemisk formel, struktur, samt kjemiske og fysiske egenskaper. Leire karakteriseres som tynne flater av alternerende silisium- og aluminiumoksid. Disse stammer fra forvitring av primære bergarter. Leire er i stand til å substituere Si(IV) og Al(III) ioner med andre metaller, og dermed frakte kontaminanter videre. Denne substitusjonen fører en negativ ladning som må kompenseres med opptak av kationer som  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  og  $NH_4^+$ . Disse er utskiftbare kationer og kan byttes med andre kationer i vann. Mengden kationer som kan byttes ut per 100 gram tørr leire defineres som kationbyttekapasitet (CEC). Denne parameteren er en viktig måte å karakterisere leire på (35).

En annen fluks kan være hvordan metaller binder seg til, og løser seg fra, faste overflater. Selve bindingen kan illustreres som et metall-ion bundet til et metalloksid, hvor ionet binder seg til negativ ladd oksygen etter deprotonering. En illustrasjon av denne bindingen kan sees på Figur 2.5. Metallioner som  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , og  $Zn^{2+}$  kan for eksempel binde seg til metalloksidet  $MnO_2 \cdot xH_2O$  ved å feste seg til OH-grupper og substituere  $H^+$ . Metallioner kan også interagere med sedimentet, noe som igjen blir en annen fluks (35).



Figur 2.5: En skisse av hvordan metallioner kan binde seg til overflaten av et metalloksid ved hjelp av proton substitusjon (35).

Mekanismen i Figur 2.5 er for øvrig et eksempel på adsorpsjon. Adsorpsjon er når metallioner fester seg til overflaten på små kolloider eller større overflater, som steiner og fjell. Ved at metallioner fester seg til faste overflater som fjell og steiner, hindrer dette transport av metallionene. Ved adsorpsjon på kolloider medfører dette derimot en økt transport av metaller.

I et system hvor lite adsorpsjon forekommer vil metallionene forekomme som oppløst fraksjon. Hvor mye av metallet som er adsorbert påvirkes av faktorer som pH og temperatur (9). Dette vil bli presentert i kapittel 2.4.1 og 2.4.5.

De nevnte fluksene er alle med på å regulere transport av kontaminanter i akvatiske systemer. Disse interaksjonene observeres også i jordvann. Når det regner eller kommer større mengder med vann over et jordområde, vil interaksjoner som dette medfølge at kontaminanter fra jord kan bli overført til vannet. Studier har blant annet vist at en stor fluks i jordbrukssammenheng er utvasking av metaller fra jorden som følge av regn. Dette vil være en fluks ut fra jorden, og en fluks inn til vannet. Det har vist seg at Cd og Zn enklere ble overført til vannfasen fremfor andre metaller (38).

Flere undersøkelser rundt tungmetallers flukser i miljøet er gjennomført. En studie gjennomført i sørlige Songnen-sletten, Heilongjiang Provinsen i Kina, viser til at den største fluksen inn av tungmetaller til jord kommer fra atmosfærisk deponisjon. Den største fluksen ut fra jorden er vann som synker ned i jorden (etter at planter har tatt opp vann, og noe av vannet er fordampet). Resterende vannmengder som trekker ned i jorden er med på å frakte metall lengre ned. I tillegg vil også overflatevann som renner vekk fra jorden frakte med seg metaller (39).

#### 2.2.4 Gruvedrift i Røros

Som nevnt tidligere, er en viktig kilde til tungmetaller og metalloider knyttet opp mot utvinning og bearbeiding av metaller relatert til gruvedrift. Norge har siden 1600 tallet drevet med utvinning av metaller fra malm, og eksport av slike varer. Rester av denne industrien strekker seg over store områder av landet vårt. Nedlagte gruver kan en finne i Løkken, Mofjellet, Nordland, Dunderlandsdalen, Finnmark, Fredrikstad, Froland og ikke minst Røros, for å nevne noen (40).

Til tross for at innspillingen av den tradisjonsrike julekalenderen «Jul i Blåfjell» er spilt inn i Røros, er regionen kanskje mer kjent for sin gruveindustri. Røros, som befinner seg på verdensarvlisten, har gjennom sin historie driftet mer enn 40 kobbergruver og over 200 kromgruver og -skjerp. Det ble tatt ut Cu-, Zn-, Cr-, og svovekis (FeS<sub>2</sub>), også kalt pyritt. Mest dominerende av disse var Cu, som det fra 1644-1977 ble produsert rundt 110 000 tonn av (1). Et av gruvefeltene som bidro til denne produksjonen var Killingdal Gruve.

Killingdal Gruve, eller Killingdal Grube, ligger i Holtålen kommune og var opprinnelig en gruve underlagt Røros Kobberverk. Senere har gruva vært underlagt The Bede Metal & Chemical Ltd og enda senere Killingdal Grubeselskap. Malmen i denne gruva består av svovelkis, kobberkis og sinkblende. Gruva er en av de største i Rørosfeltet og har gjennom sin tid utvunnet mer enn 2.6 millioner tonn malm. Gruva stoppet sin produksjon i 1986 (2). Rundt feltet befinner det seg en del bekker, hvor enkelte av disse renner ut i øvre Gaula. Gaula strekker seg fra grensen mellom Holtålen og Tydal, videre gjennom Stølen og Melhus før den renner ut i Trondheimsfjorden (41). Langs Gaula forekommer jordbruk og fiske. Av den grunn har miljøforurensing fra gruvene med tanke på avrenning vært av interesse.

Det har på bakgrunn av dette blitt gjennomført flere undersøkelser av metallavrenning fra Killingdal gruve. I undersøkelsene har det blitt presentert data som omhandler metallavrenning i tonn per år i tre ulike perioder (Tabell 2.3), samt kg per døgn for perioder i 2011 (Tabell 2.4). Ut ifra disse tabellene kan en observere stor avrenning av Fe, Cd og Ca. Det er også en markant avrenning av Zn, Al og Cu. Fra Tabell 2.3 kan en se en betydelig reduksjon i metallavrenning med tiden. Dette skyldes miljøtiltak som ble satt på plass i 1991 og 2000. Det siste tiltaket reduserte avrenning av kobber med omtrent 95 %, og 85% for Zn, sammenliknet situasjonen på 80-tallet. De nyere dataene fra 2011 viser til at situasjonen er stabil og at miljøtiltakene har fungert. En kan også se på det som at avrenning av Ca, Al, Fe, Cu, Zn og Cd fra Killingdal gruve fortsatt forekommer (4).

Tabell 2.3: Årlig avrenning (**i tonn**) fra Killingdal gruve over tre perioder (4).

Periode	SO <sub>4</sub> tonn/år	Ca tonn/år	Al tonn/år	Fe tonn/år	Cu tonn/år	Zn tonn/år	Cd kg/år
1986-1987	390			82,5	6,2	27,5	79,2
1992-1998	77,1	5,8	3,3	11,7	0,7	5,1	15,6
2000-2004	97,6	8,5	3,0	17,9	0,4	4,1	8,6

Tabell 2.4: Daglig avrenning (**i kilo**) fra Killingdal gruve over ulike perioder i 2011 (4).

Dato/periode	Cu kg/d	Zn kg/d	Cd g/d	Fe kg/d	Al kg/d	SO <sub>4</sub> kg/d
21.06.2011	0,32	3,0	6,6	7,6	2,9	96,0
21.06 - 27.06.11	0,66	5,6	12,2	3,1	5,6	178,3
28.06 - 04.07.11	0,38	3,5	7,4	4,5	3,2	107,0
05.07.- 11.07.11	0,80	6,7	14,5	8,0	6,3	222,3
12.07 - 18.07.11	0,58	4,8	10,6	5,0	5,1	172,3
15.09.2011	0,32	2,8	6,0	27,0	2,9	120,2

### 2.3 Tungmetall og metalloider i vann

Får en presentert et glass med vann fra vannkranen hjemme, et glass med vann fra en myr, og et glass med vann fra Trondheimsfjorden, ville en uten tvil kunne skille mellom dem. Dette da vann fra ulike steder har ulik karakteristikk. Noe som skiller ulikt vann, men som en nødvendigvis ikke ser ved første øyekast, er konsentrasjonen av tungmetaller og metalloider. Til tross for at en ikke kan se konsentrasjonen av tungmetallene kan en mulig se effekten av forhøyet tungmetallkonsentrasjon.

Det har blitt gjennomført en studie for å finne gjennomsnittsverdier av tungmetallkonsentrasjon i elver og innsjøer rundt omkring verden. I denne undersøkelsen er det tatt prøver av 168 elver og 71 innsjøer fra 1972 til 2017. Dataene er presentert som median, av alle dataene sortert etter tiåret prøvene ble tatt. Dette er vist i Tabell 2.5 a. I Tabell 2.5 b kan en derimot se dataene gruppert etter verdensdel. Dataene i begge tabellene er satt opp mot standarder satt av «World Health Organization» (WHO) og «United States Environmental Protection Agency» (USEPA). Metaller som denne undersøkelsen inkluderer er Cd, Pb, Cr, Hg, Zn, Cu, Ni, Al, Mn, Fe, As og Co, og konsentrasjonen er gitt som  $\mu\text{g/L}$  (42).

Denne studien har konkludert med at metallkonsentrasjoner i elver og innsjøer har økt med tiden. Konsentrasjonene på 70- og 80-tallet er lavere enn konsentrasjonene målt på 90-tallet og etter 2000. Dette kan også sees i Tabell 2.5 a. Undersøkelsen viser til kilder av kontamineringen og begrunner de økte konsentrasjonene med økt gruvedrift og avfallshåndtering fra produksjon (42).

Tabell 2.5 b viser resultater fra undersøkelsen, hvor en kan se at grenseverdiene satt av WHO overstrides i flere verdensdeler, men av ulik grad. To metaller overstrider grensene i Nord-Amerika, seks i Europa, syv i Sør-Amerika, ni i Asia og ti i Afrika. Undersøkelsen kommenterer på disse resultatene og fremhever at dette er en indikasjon på at forurensing av tungmetaller kan utgjøre høy folkehelseisiko i Sør-Amerika, Asia og Afrika (42).

Tabell 2.5a, 2.5b: Gjennomsnittverdier (ug/L) av tungmetaller fra elver og innsjøer fordelt etter tiår (a) og verdensdeler (b) prøvene er tatt . SN er antall elver og innsjøer dataene er hentet fra. S.E står for standardavvik (42).

Metals	1970s		1980s		1990s		2000s		2010s		Standards	
	Mean ± S.E. <sup>a</sup>	SN	Mean ± S.E.	SN	Mean ± S.E.	SN	Mean ± S.E.	SN	Mean ± S.E.	SN	WHO	USEPA
Cd	0.82 ± 0.18	12	0.74 ± 0.46	10	39.22 ± 10.29	15	21.60 ± 6.42	83	25.33 ± 7.17	68	3	5
Pb	9.38 ± 4.60	10	93.57 ± 90.45	9	257.62 ± 52.97	15	57.39 ± 18.91	98	116.13 ± 25.84	83	10	15
Cr	-	-	4.92 ± 4.05	3	117.38 ± 54.37	10	641.45 ± 414.89	59	138.47 ± 53.18	61	50	100
Hg	-	-	0.38	1	2480.00	1	3.91 ± 1.97	24	15.93 ± 9.96	15	1	2
Zn	52.24 ± 24.44	12	60.16 ± 30.49	10	1948.72 ± 394.66	13	842.87 ± 649.07	83	1180.13 ± 456.93	74	1000	1000
Cu	5.91 ± 1.58	12	8.50 ± 6.09	10	84.58 ± 53.63	6	433.636 ± 307.86	90	119.98 ± 39.32	61	2000	1300
Ni	1.43 ± 0.16	6	5.73 ± 4.16	8	159.48 ± 117.18	9	59.98 ± 27.08	48	80.99 ± 26.55	53	20	-
Al	-	-	-	-	140	1	1574.37 ± 1029.92	8	1198.89 ± 762.85	9	200	200
Mn	444.89 ± 290.92	9	312.00	1	156.00	1	894.36 ± 3574.51	38	518.00 ± 221.69	27	100	50
Fe	967.14 ± 693.83	9	1311.50	1	210.00	1	2852.61 ± 1636.45	39	1479.55 ± 420.04	22	300	300
As	-	-	1.31 ± 0.16	6	19.00	1	7.43 ± 1.59	37	317.74 ± 195.96	34	10	10
Co	2.29 ± 0.44	7	-	-	-	-	20.04 ± 13.31	6	27.07 ± 17.75	12	-	-

Metals	Africa		Asia		Europe		North America		South America		Standards	
	Mean ± S.E.	SN	Mean ± S.E.	SN	Mean ± S.E.	SN	Mean ± S.E.	SN	Mean ± S.E.	SN	WHO	USEPA
Cd	45.04 ± 14.99	33	17.75 ± 3.96	129	5.69 ± 5.05	18	1.12 ± 0.85	5	63.54 ± 35.81	4	3	5
Pb	83.82 ± 22.50	36	92.70 ± 17.35	153	14.31 ± 3.58	16	163.28 ± 163.28	5	332.93 ± 196.14	6	10	15
Cr	388.77 ± 170.20	14	383.93 ± 240.44	102	13.61 ± 3.77	11	5.42 ± 3.80	3	903.78 ± 894.61	3	50	100
Hg	528.50 ± 488.70	5	4.17 ± 1.60	31	0.15 ± 0.12	3	1.00	1	40.00	1	1	2
Zn	1169.00 ± 680.68	42	889.57 ± 448.85	122	1338.99 ± 979.86	19	86.94 ± 48.51	7	680.49 ± 608.37	5	1000	1000
Cu	190.79 ± 67.22	37	345.85 ± 246.43	113	14.63 ± 2.75	18	15.90 ± 9.75	6	142.64 ± 70.62	6	2000	1300
Ni	131.69 ± 85.61	15	54.84 ± 18.52	89	137.47 ± 51.39	12	10.93 ± 6.04	5	33.55 ± 22.47	3	20	-
Al	945.48 ± 613.26	4	3130.88 ± 1868.09	5	569.75 ± 409.05	6	223.38 ± 109.73	3	-	-	200	200
Mn	483.54 ± 176.85	21	967.77 ± 533.27	42	257.89 ± 76.87	4	57.26 ± 44.83	6	89.36 ± 63.15	3	100	50
Fe	2012.82 ± 474.69	31	3152.78 ± 2375.54	26	243.75 ± 126.21	4	274.06 ± 467.54	7	1203.89 ± 1561.26	3	300	300
As	33.46 ± 13.35	5	178.30 ± 112.25	60	18.54 ± 4.60	12	0.33	1	-	-	10	10
Co	12.60 ± 10.31	8	28.83 ± 17.59	12	0.36 ± 0.01	2	0.17	1	6.78 ± 2.12	2	-	-

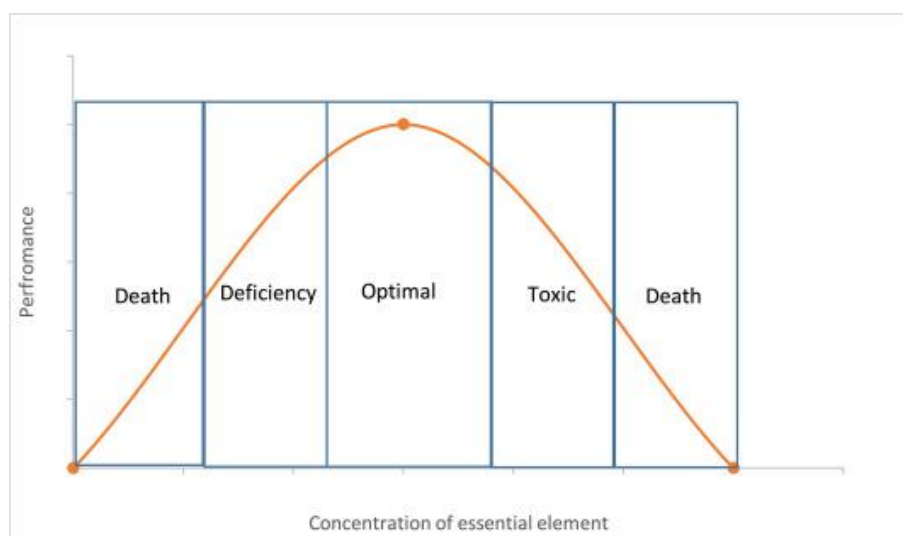
NIVA, Norsk institutt for vannforskning, har gjennomført tilsvarende målinger i norske elver. Målingene er årlige og tar for seg 20 elver spredd over Norge. Undersøkelsen ser på flere parametere, blant annet konsentrasjonen av As, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni og Hg. For de ulike metallene er det stor variasjon i konsentrasjon mellom elvene. I Tabell 2.6 fra undersøkelsen kan en se en oversikt over gjennomsnittskonsentrasjoner for Cd, Hg, Ni og Pb, i Glomma, Alna, Drammenselva, Numedalslågen og Skienselva. De analyserte prøvene er filtrert, slik at det er kun oppløst fraksjon som måles. Fra tabellen kan en se at alle verdiene holder seg under satte grenseverdier, noe som er viktig for helsen (43).

Tabell 2.6: Årlig gjennomsnittskonsentrasjoner for Cd, Hg, Ni og Pb, i Glomma, Alna, Drammenselva, Numedalslågen og Skienselva (43).

		Glomma	Alna	Drammenselva	Numedalslågen	Skienselva	AA-EQS
Cadmium (Cd)	µg/l	0.007	0.013	0.007	0.017	0.006	<b>0.08</b>
Mercury (Hg)	ng/l	0.88	1.11	0.86	2.16	1.05	<b>47</b>
Nickel (Ni)	µg/l	0.67	0.65	0.42	0.35	0.18	<b>4</b>
Lead (Pb)	µg/l	0.083	0.095	0.033	0.132	0.025	<b>1.2</b>

Det er nemlig slik at forhøyede konsentrasjoner av tungmetaller kan medføre skade og toksisk effekt på organismer i vann, og dyr som drikker vannet. Noen metaller er viktige, essensielle, men i for høye konsentrasjoner kan også disse gi skadelig effekt på organismer. Figur 2.6 viser en skisse over sammenhengen mellom for lite, akkurat nok, og for mye av et essensielt tungmetall. Her kan en observere at ved forhøyede konsentrasjoner oppstår toksisk effekt på organismen, noe som ved enda høyere konsentrasjon kan medføre død.

Mangel på essensielle metaller kan forekomme ved for lav konsentrasjon. I likhet med for høy konsentrasjon, kan også for lav konsentrasjon medføre død. Dette gjelder dog kun for essensielle tungmetaller. For ikke-essensielle tungmetaller vil det ikke være mulig å få for lav konsentrasjon, og grafen vil begynne på optimal frem til toksisk konsentrasjon forekommer (44).





Figur 2.6: Grafen viser sammenhengen mellom en organismes ytelse og konsentrasjonen av tungmetallet, dersom tungmetallet er et essensielt metall. Ved for lavt eller for høyt nivå kan konsentrasjonen etter en gitt tid føre til organismens død.

Pb, Hg, Cd, As, Cr, Zn og Cu er tungmetaller av størst bekymring med tanke på toksisk effekt. Pb, Hg og Cd er kjent for å være de tungmetallene som er mest giftig for miljøet, og kan derfor være av interesse å analysere mengden av. For høy konsentrasjon av Pb vil for fisk kunne medføre skade på nervesystem, vekst, matopptak, reproduksjonsevne og immunsystem. Dersom et voksent menneske skulle innta over 500 mg av Pb daglig kan mulige symptomer være kvalme, anoreksi, vekttap, muskelkramper og leddsmerter. Ved svangerskap kan høyt konsum av Pb føre til spontanabort og dødfødsel. Cd på den andre siden vil under høyt inntak, 250-300 mg per dag, kunne gi forstyrrelser på fordøyelsessystemet, oppkast, dysfunksjonell lever og skade på nyrene. Skulle en innta over 300 mg per dag av Hg vil oppkast, ekstrem tørste, alvorlig irritasjon på fordøyelsessystemet og magesmerter kunne forekomme. En mer langvarig eksponering av Hg vil gi andre symptomer som tørste, tap av matlyst, irritasjon av vev og nyreskade (45).

Veldig høyt inntak av Zn også gi toksiske effekter. Disse inkluderer kvalme, oppkast, epigastriske smerter, sløvheter og tretthet (46). Fe har vist seg å gi oppkast og diare, potensielt blodig, ved høyt konsum. Videre kan acidose og sjokk forekomme. Ved alvorlig jernforgiftning kan også organer skades (47). Kobberforgiftning kan føre til hemolyse, nedbrytning av røde blodceller. Akutt forgiftning av Cu kan medføre skade på fordøyelseskanal, leveren og nyrene (48).

På bakgrunn av effektene til tungmetaller har miljødirektoratet bedt om en utarbeiding av grenseverdier. Disse grenseverdiene skal kunne brukes som et verktøy for bestemmelse av miljøtilstand, som en kan bruke for å avgjøre om tiltak bør iverksettes. Under denne utbredelsen ble det tatt med flere organiske og uorganiske forbindelser. Tabell 2.7 viser et utklipp av grensene for de utvalgte tungmetallene, oppgitt i  $\mu\text{g/L}$ , samt tilhørende fotnoter til utklippet (49).

Navn på stoff	Klasse I	Klasse II	Klasse III	Klasse IV	Klasse V
	Bakgrunn	God	Moderat	Dårlig	Svært dårlig
<b>Metaller</b>					
Arsen	0 - 0,15	0,15 - 0,5	0,5 - 8,5	8,5 - 85	> 85
Bly	0 - 0,02	0,02 - 1,2	1,2 - 14	14 - 57	> 57
Kadmium	0 - 0,003	Fotnote 1	Fotnote 2	Fotnote 3	Fotnote 3
Kobber	0 - 0,3	0,3 - 7,8		7,8 - 15,6	> 15,6
Krom	0 - 0,1	0,1 - 3,4			> 3,4
Kvikksølv	0 - 0,001	0,001 - 0,047	0,047 - 0,07	0,07 - 0,14	> 0,14
Nikkel	0 - 0,5	0,5 - 4	4 - 34	34 - 67	> 67
Sink	0 - 1,5	1,5 - 11		11 - 60	> 60

1) Klasse II Cd verdier avhengig av vannets hardhet:  $\leq 0.08$  (< 40 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 0.08 (40 - <50 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 0.09 (50 - <100 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 0.15 (100 - <200 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 0.25 ( $\geq 200$  mg CaCO<sub>3</sub>/L).

2) Klasse III Cd verdier avhengig av vannets hardhet:  $\leq 0.45$  (< 40 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 0.45 (40 - <50 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 0.60 (50 - <100 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 0.9 (100 - <200 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 1.5 ( $\geq 200$  mg CaCO<sub>3</sub>/L).

3) Klasse IV Cd verdier avhengig av vannets hardhet:  $\leq 4.5$  (< 40 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 4.5 (40 - <50 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 6.0 (50 - <100 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 9.0 (100 - <200 mg CaCO<sub>3</sub>/L); 15 ( $\geq 200$  mg CaCO<sub>3</sub>/L). Verdier over tilhører klasse V.

Tabell 2.7: Grenseverdier i  $\mu\text{g/L}$  for 8 utvalgte tungmetaller. Tabellen viser klassifiseringen av vannet basert på tungmetallkonsentrasjonen (49).

I fotnotene blir det nevnt at enkelte verdier er avhengig av vannets hardhet. Vannets hardhet er et mål for mengden Ca<sup>2+</sup> ioner i vannet. Hardt vann defineres som vann der konsentrasjonen av Ca<sup>2+</sup> overstiger 70 mg/L. Desto hardere vann, desto større konsentrasjon av Ca<sup>2+</sup> ioner. Alternativ måte å oppgi denne konsentrasjonen i på, er konsentrasjonen av CaCO<sub>3</sub> (50).

## 2.4 Andre kjemiske og fysiske parametere i vann

### 2.4.1 pH (kjemisk parameter)

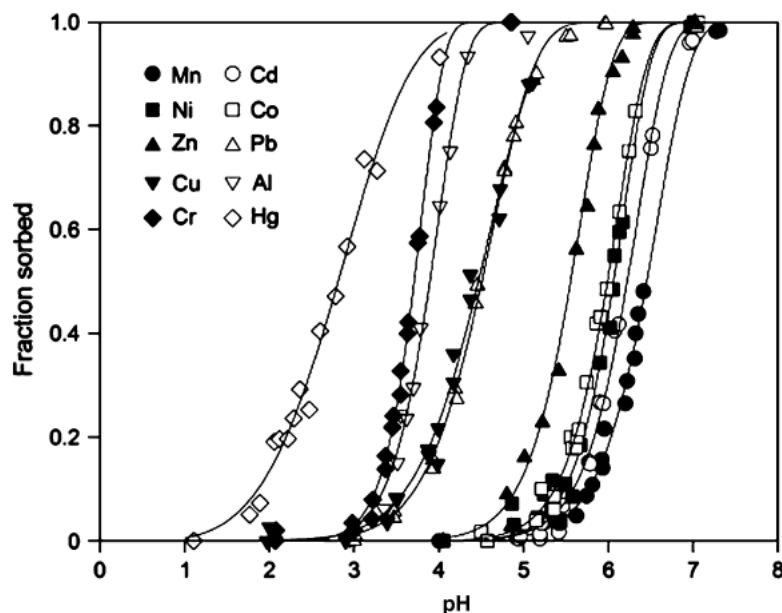
pH er en viktig kjemisk parameter innen akvatisk kjemi. Vann anses å være surt ved  $\text{pH} < 7$ , basisk ved  $\text{pH} > 7$ , og nøytralt ved  $\text{pH} = 7$ . Vannets pH-verdi defineres som minus logaritmen til konsentrasjonen av protoner, som vist i Likning 2-12 (51).

$$\text{pH} = -\log[H^+] \quad (2-12)$$

Protoner eksisterer ikke fritt i vannet, men binder seg til vannmolekyler og danner oksoniumion, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Dette ionet vil ha en ladning som gjør at nærliggende vannmolekyler vil lage et kompleks med dette ionet. Tilsvarende skjer for metallioner i vann. Disse vil også

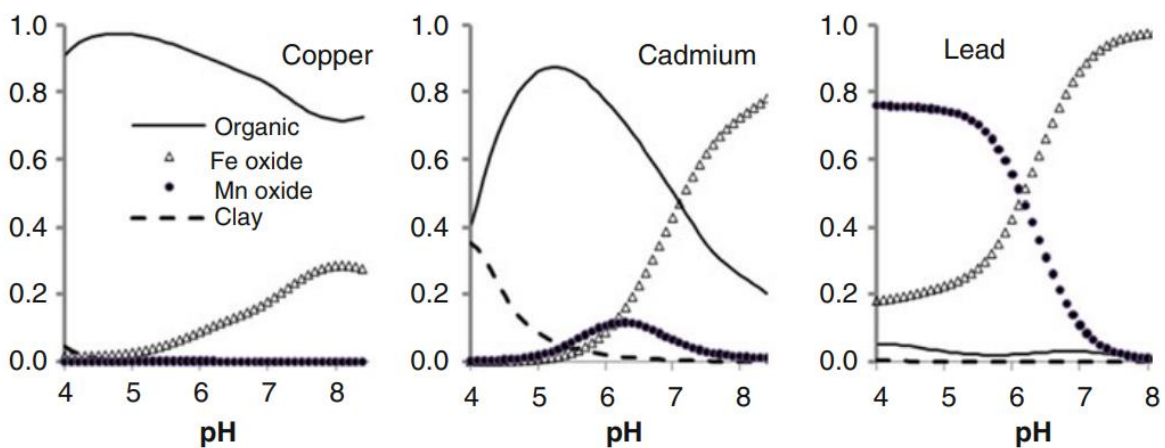
danne komplekser med nærliggende vannmolekyler, ofte fire eller seks. Et eksempel på dette er komplekset  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (36).

Vannets pH-verdi kan ha påvirkning på tungmetaller og metalloider i vann på flere måter. En av disse måtene er metallionenes evne til å adsorbere seg til kolloider og overflater. Ved høy pH vil det dannes mer negativ ladning på flere kolloider, som aluminium-silikat-leire og humus. Dette vil føre til at positivt ladde metallioner, kationer, i større grad vil binde seg til kolloider (9). På samme måte vil det implisere at ved lavere pH vil en større konsentrasjon av tungmetaller være til stede i vann som oppløst fraksjon. En studie som har tatt for seg Cd, Ni og Cu i sediment, kom frem til at metallene vil løse seg fra sedimentet ved sur pH (52). Dette stemmer overens med teori rundt adsorpsjon. Ved høyere pH vil adsorpsjon av kationer øke, da de i mindre grad konkurrerer med  $\text{H}^+$ , i tillegg til at overflaten av kolloidet får mer negativ ladning. Hvor stor andel av kationene som er adsorbent ved ulike pH, avhenger av hvilket kation som adsorberes til hvilket kolloid eller overflate. For eksempel adsorberes Cr godt på goethitt,  $\alpha\text{-FeOOH}$ , ved pH over 3, mens Mn behøver pH over 7 for å nå lik andel adsorpsjon på goethitt. Dette tilsier da at dess lavere pH dess høyere konsentrasjoner av metaller, da det er en større andel av metallet funnet som oppløst fraksjon. Figur 2.7 viser et utvalg av 10 metalls evner til å adsorbere seg til goethitt ved ulike pH. Her kan en tydelig observere at ved økende pH øker adsorpsjon (9).



Figur 2.7: Effekten av pH på adsorpsjon av 10 metaller på goethitt etter 2 timer (9).

Som nevnt påvirker også hva metallet adsorberes på, mengden absorpsjon. I et system som inneholder flere adsorpsjonssteder vil metallet adsorberes i ulik grad på de ulike overflatene. Dersom en ser på Cu i et system med organiske forbindelser og jernoksid, kan en se at ved pH 5 vil største andel av adsorberte metaller forekomme på humus og fulvinsyre. Ved økende pH vil andelen adsorberte kobberioner på jernoksid øke. Dersom Pb var til stede, ville den største andelen av de adsorberte blyionene vært på organiske forbindelser ved sur pH, og på manganoksider for  $\text{pH} > 7$ . Disse sammenhengene kan ses i Figur 2.8 (9).

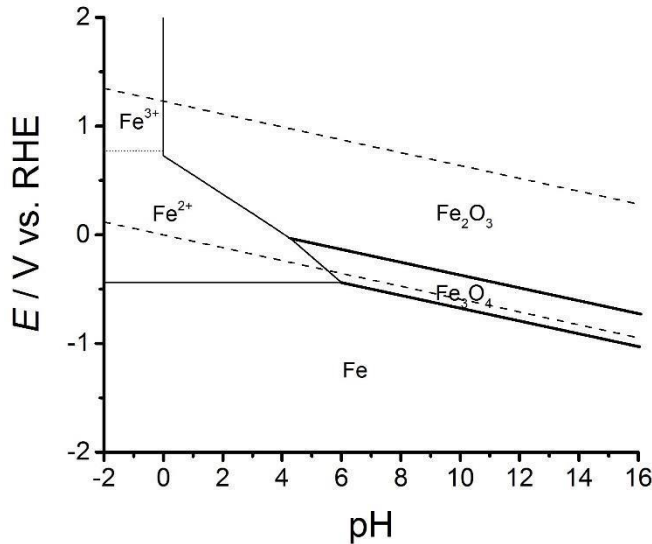


Figur 2.8: Fordeling av adsorbert metall på organiske forbindelser, Fe-oksidi, Mn-oksidi og leire, som funksjon av pH. Figuren gjelder for Cu, Cd og Pb (9).

pH påvirker ikke kun konsentrasjonen av tungmetaller, men kan også påvirke toksisiteten. En studie tok for seg hvordan toksisiteten fra tungmetaller i sediment ble påvirket av pH og saltinnhold. Her kom Riba et al. frem til at ved lavere pH ( $\text{pH} = 6.5$ ) var toksisiteten høyere, da den senket LC50 (53). LC50 står for letal concentration, og er et mål for hvor stor konsentrasjonen av et giftig stoff må være før 50% av populasjonen dør. Dette på samme måte som at LD50 beskriver dosen som kreves (54).

Bindingsformen til metallet vil også kunne påvirkes av pH. Et tungmetall kan danne ulike molekyler i vann. Ved å fortsette på eksempelet rundt Fe i vann, ble det tidligere nevnt at Fe kan forekomme som  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Om en ser på Figur 2.9 under kan en se Pourbaix diagrammet til Fe. Et Pourbaix diagram er et diagram som viser oversikten over de stabile formene til et grunnstoff i et akvatisk system. Diagrammet er laget med tanke på redoxpotensial og pH (55). En kan i dette diagrammet se at frie jernioner som danner komplekser med vann, forekommer ved lav pH. Dersom pH verdien til vannet skulle økt ville

Fe ha forekommet som jernoksid. Hvilken form for fri jern-ion og jernoksid jern i vann befinner seg i bestemmes både av pH og E, potensiell energi (56).

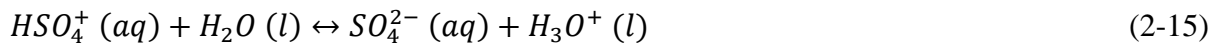
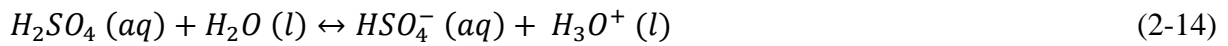


Figur 2.9: Pourbaix diagram for Fe i vann. De stiplete linjene definerer hvor vann er stabilt (56).

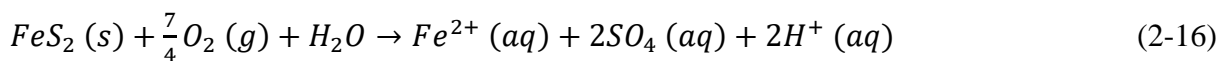
NIVA gjennomfører årlig en elveovervåkning av norske elver, for å se på vannkvalitet og trender. Fra disse undersøkelsene er gjennomsnittlig pH for norske elver funnet til å ligge mellom 6.2 og 8.0 (43). Noen prosesser, som forvitring av nærliggende bergarter og sur nedbør, kan påvirke pH-verdien i vannet. Høyere konsentrasjon av atmosfærisk  $CO_2$  som inntreffer vannet som sur nedbør senker pH-verdien i vannet. Motsatt vil bruk av  $CO_2$  i fotosyntesen til vannplanter være med på å øke pH-verdien i vannet (36). Sammenhengen mellom pH og  $CO_2$  i vann kan beskrives med likevekten vist i Likning 2-13, hvor en kan se at karbondioksid danner den svake syren karbonsyre,  $H_2CO_3$ . Denne syren vil deprotoneres slik at  $H^+$  dannes, og pH økes (57).



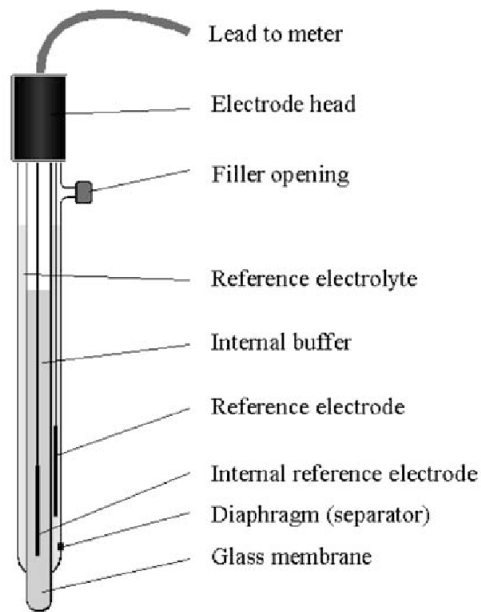
En annen likevekt en ofte kommer borti i vannkjemi, er likevekten til den toprotiske syren, svovelsyre,  $H_2SO_4$ . Denne kan ses i Likning 2-14 og 2-15 (58).



Tilskudd av svovel ved forvitring og oksidasjon av sulfidmineraler som pyritt,  $FeS_2$ , vil derfor være med å påvirke vannets pH. Elver som er ekstremt sure kan være påvirket at et økt sulfidinnhold. Oksidasjon av pyritt skjer over flere steg. Det første forkommer under oksidering med atmosfærisk oksygen. Dette steget er vist i Likning 2-16. Her kan en se dannelsen av  $Fe^{2+}$  og  $SO_4^{2-}$  samt protoner. I videre steg fortsetter dannelsen av flere protoner, noe som videre senker pH (59). Tilsvarende reaksjon og flere relaterte reaksjoner er tidligere nevnt i delkapittel 2.2.2, antropogene kilder.



For å måle vannets pH kan en ta i bruk et pH-meter. Dette instrumentet kan deles i to, hvor en del har en sonde, og den andre delen er resten av apparatet (batteriet, displayet og så videre). Det er sonden som tillater målingen av pH. Denne sonden kan ses i Figur 2.10. Fra figuren kan en se at sonden er bygd opp av to elektroder. En elektrode er referanseelektrode, og ligger i en referanse elektrolytt. Den andre elektroden er plassert i en glassmembran med en indre bufferløsning. Ofte er elektrodene laget av sølv, hvor elektroden i bufferen er belagt med  $AgCl$ . Bufferen har som regel en pH på 7, og er mettet med  $KCl$ . Når sonden blir lagt i vann for måling av pH er det ioneaktiviteten som måles, dette ved hjelp av de to elektrodene. Ved å se på spenningsforskjellen mellom ionene i vannet, og ionene i bufferen, kan en omgjøre dette til et mål for pH. Etersom det er forskjellen i spenning som måles er det, som nevnt tidligere, viktig å kalibrere utstyret (60, 61).



Figur 2.10: Oppbyggingen av en sonde i et pH meter (62).

#### 2.4.2 Ledningsevne (kjemisk parameter)

Vannkvalitet er ofte definert på bakgrunn av ledningsevne, og TDS, totalt oppløst fast stoff. TDS er et mål for den totale mengden oppløst materiale i vann. Dette inkluderer alt fra organiske til uorganiske forbindelser, kationer, anioner, tungmetaller og metalloider. Det er en korrelasjon mellom TDS og ledningsevne, ved at ledningsevnen øker når TDS øker. Med andre ord kan en høy ledningsevne være en indikasjon for høyt innhold av tungmetaller. I felt kan derfor en undersøkelse av vannets ledningsevne være en rask indikasjon på eventuell kontaminering. Korrelasjonen mellom TDS og ledningsevne kan ses i Likning 2-17. Der vises at TDS er produktet av  $k$  og EC, hvor  $k$  øker ved økt mengde ioner i vann, og EC er electrical conductivity, ledningsevne (63). En studie gjennomført av H. Golnabi har testet ledningsevne for destillert vann, samt vann fra industri og elver. Også han kom frem til at mer urent vann har høyere ledningsevne (64).

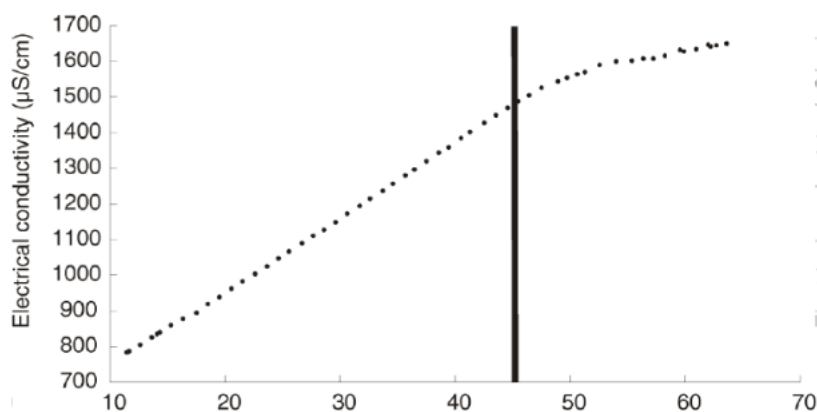
$$TDS \left( \frac{mg}{L} \right) = k * EC \left( \frac{\mu S}{cm} \right) \quad (2-17)$$

Alt vann har en ledningsevne. For destillert vann er den approksimerte ledningsevnen  $0.5 - 3 \mu S/cm$ . Videre er  $2 - 42 \mu S/cm$  en approksimert ledningsevne for smeltet snø,  $100 - 2000 \mu S/cm$  for ferskvannselver og rundt  $55\,000 \mu S/cm$  for saltvann. (65). Disse verdiene, og approksimerte verdier for flere typer vann, kan ses i Figur 2.11.

	uS/cm
DISTILLED WATER	0.5 - 3
MELTED SNOW	2 - 42
TAP WATER	50 - 800
POTABLE WATER IN THE US	30 - 1500
FRESHWATER STREAMS	100 - 2000
INDUSTRIAL WASTEWATER	10000
SEAWATER	55000

Figur 2.11: Approksimert ledningsevne for vann fra ulike kilder. Ledningsevnen er oppgitt i  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (65).

Temperatur er en variabel som påvirker flere faktorer, hvor en av disse faktorene er ledningsevne. Det er vist at ved lavere temperaturer er ledningsevnen til vannet lavere (66). Dette da temperatur påvirker ioners mobilitet. Høyere temperatur gir mer bevegelse av ionene, noe som gir større ledningsevne. Det er gjennomført forsøk på dette, og for et av forsøkene ble følgende graf, vist i Figur 2.12, dannet. Her kan en tydelig se at høyere temperatur gir høyere ledningsevne. Denne endringen er lineær frem til en viss temperatur. Før denne temperaturen er en denne økningen i ledningsevne omtrent 2-4 % per temperaturøkning på 1 °C, dette avhengig av ionesammensetting (65, 66).



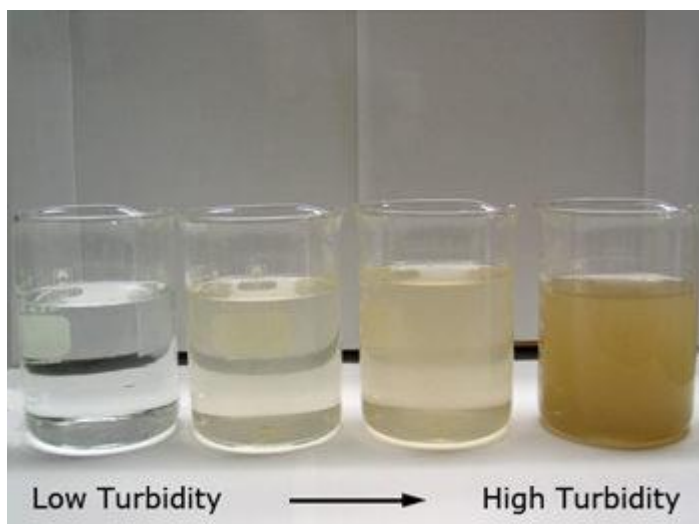
Figur 2.12: Et plot som illustrerer temperaturs påvirkning på ledningsevne. Ved høyere temperatur øker ledningsevnen. Denne endringen er lineær frem til en gitt temperatur, her 45 grader (66).



For å måle ledningsevne kan en ta i bruk en konduktivitetmåler. Dette instrumentet inneholder en sonde som måler vannets evne til å lede strøm. Dersom vannet inneholder frie ioner vil vannet ha en høyere ledningsevne, da ionene kan frakte strøm gjennom vannet. Sonden til konduktivitetmåleren består av to elektroder. Under måling av ledningsevne vil den ene elektroden bli positivt ladet, mens den andre elektroden vil bli negativt ladet. Kationene går til den negative elektroden, mens anionene går til den positive. Hvor mye bevegelse av ionene i vannet som forekommer måles, og dette gir ledningsevne (65, 67).

### 2.4.3 Turbiditet (fysisk parameter)

Turbiditet er en fysisk parameter og beskriver vannets renhet eller klarhet. Turbiditet kan for eksempel måles under filtrering av vann til drikkevann, eller under prøvetakninger for grunnvann og overflatevann. Vannets turbiditet øker med en økende mengde partikler i vannet. Disse partiklene kan være oppløst leire, organisk materiale, mikroorganismer og kolloider. Alle disse er med på å gjøre vannet mer uklart (68). Figur 2.13 under viser vann med ulik turbiditet. Mer grumsete vann har høyere turbiditet.

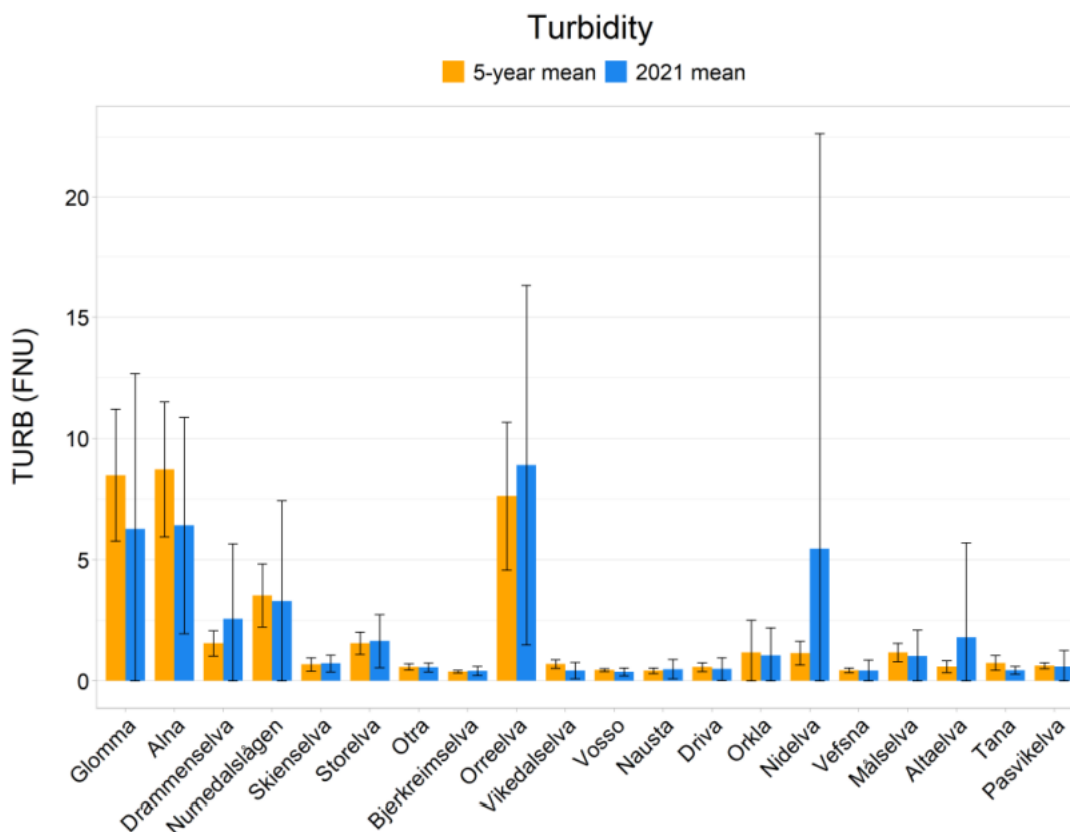


Figur 2.13: Fire vannprøver med ulik turbiditet. Fra venstre til høyre øker turbiditeten, og vannet blir mer urent (69).

For å måle turbiditet kan en bruke et nephelometer. Et nephelometer er laget slik at lys sendes gjennom et medium, før apparatet så måler lysspredningen i mediet. Lyset kan bli sendt gjennom mediet som synlig lys, UV- eller IR-stråling. Denne typen analyse kan være svært tidsbesparende sammenliknet med andre gravimetrisk metode. En kan ta med seg et

nephelometer ut i felten og ta prøven i løpet av et par minutter (70). Turbiditet måles ofte i NTU, hvor et vanlig nephelometer kan detektere turbiditet i området 0 – 1000 NTU, med en feilmargin på 2-3 % (68). Ulike analysemetoder gir ulik benevning da en ved hvitt lys får NTU, men ved en infrarød lyskilde med bølgelengde 780-900 nm får benevningen FNU (71).

Den årlige undersøkelsen gjennomført av NIVA, på 20 av Norges elver, har i tillegg til metallkonsentrasjon, målt turbiditeten i elvene. Gjennomsnittsturbiditet til elvene fra 2016-2020 har blitt utregnet, og en kan se store variasjoner. Enkelte trender er fremtredende, da det i undersøkelsen kommer frem at turbiditeten for 16 av elvene er målt til å være under 2.5 FNU. For Numedalslågen er turbiditet målt til omtrent 3.5 FNU. Orreelva, Glomma og Alna har gjennomsnittsturbiditet mellom 7 og 9 FNU. Under i Figur 2.14 kan en observere gjennomsnittsverdier for turbiditeten til de 20 elvene, orange søyle, samt turbiditeten for året 2021, blå søyle (43).



Figur 2.14: Gjennomsnittverdier for turbiditet målt i FNU i 20 norske elver, samt turbiditeten for året 2021. Gjennomsnittsverdien gjelder årene 2016-2020 (43).

#### 2.4.4 Organisk materiale (kjemisk parameter)

Organisk materiale i elver stammer ofte fra akvatisk og sideliggende vegetasjon og dyreliv. Det organiske materialet kommer fra nedbrytingen av slikt materiale, som et biprodukt fra alger og bakterier. Disse materialene kan beskrives som store molekyler med en rekke funksjonelle grupper. Typisk for disse forbindelse er at ved nøytral pH er de funksjonelle gruppene negativt ladet. Dette medfølger kompleksdanning med kationer, da ulik ladning tiltrekker hverandre (72).

Produktet av pågående forråtning av planter i jord kalles humus. Humus er grunnlaget for humussyre og fulvinsyre, to viktige organiske komponenter i vann. Disse syrene, i likhet med humus, består av 50-60 % C, 30-40 % O, og omtrent 5 % H og 5 % N, samt noe S.

Tungmetaller binder seg til disse syrene, hvor det er vist at Cu binder seg til N, og Hg til S. Det vil si at vannets innhold av blant annet humussyre og fulvinsyre er med på å frakte metaller (9).

En studie fra 2000 tok for seg tungmetallers akutte toksisitet på akvatisk liv. I den undersøkelsen ble det påvist at dersom vannet hadde en større mengde løst organisk materiale, ville mer av det oppløste kobberet danne komplekser. Dette resulterer i at det løste kobberet da var bundet til større komplekser, noe som gjorde kobberet mindre toksisk. Dette kommer av at komplekset da er for stort til å trenge gjennom cellevegger (73).

Dersom en ønsker å bestemme konsentrasjonen av TOC i vann, kan dette gjøres under analyse med UV stråling. Det finnes flere analysemetoder avhengig av formål, men denne analysemetoden er både tidseffektiv og kostnadseffektiv, sammenliknet med andre. Det er påvist at organisk materiale har en tendens til å absorbere UV stråling ved 254 nm. Ved å analysere mengde stråling absorbert av vannet, kan en bestemme TOC. En studie gjennomført på grunnvann testet denne analysemetoden, og fant den svært passende for å estimere TOC (74).

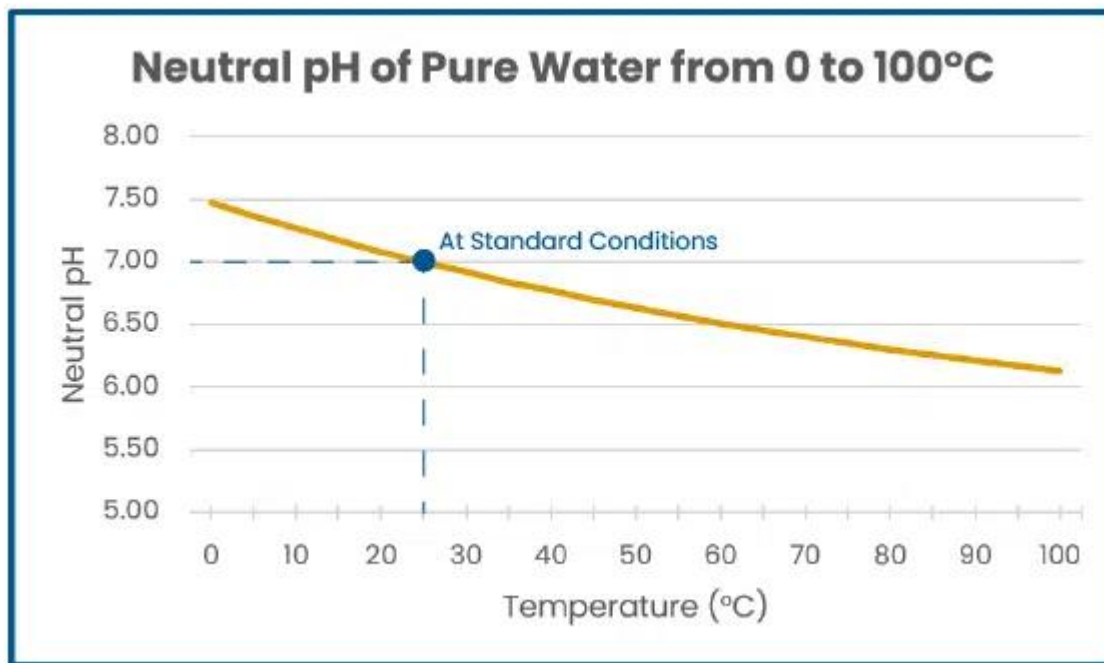
#### 2.4.5 Temperatur (fysisk parameter)

Fra partikkelmodellen vet en at temperatur er et mål for hvor fort molekyler beveger seg. Ved høyere temperatur beveger molekyler og atomer seg raskere. Høyere temperatur gir også mer energi (75). Temperatur er derfor en fysisk parameter, samt en parameter som påvirker flere faktorer. Tidligere har oppgaven tatt for seg hvordan temperatur påvirker ledningsevne. Ved høyere temperatur har vannet høyere ledningsevne (66). Temperatur påvirker også andre faktorer som pH, og metallioners evner til å adsorbere seg til og desorbere seg fra kolloider.

pH blir påvirket av temperatur, ved at pH øker når temperaturen synker. Tar en utgangspunkt i rent vann ved 25 grader, har dette vannet en pH verdi på 7.00. Dersom en øker temperaturen til 50 grader vil temperaturen nå 6.63. Senkes temperaturen til 0 grader får vannet en pH verdi på 7.47. Vann med høyere temperatur har en større evne til å deprotoneres. Dette kommer av Le Chateliers likevekstprinsipp, som sier at et hvert system som påvirkes utenifra, vil prøve å motarbeide påvirkningen. Ved å tilføre vannet mer energi i form av temperatur, vil vannet motarbeide dette ved å bruke energien til deportering. Reaksjonen som forekommer er vist under i Likning 2-18 (76, 77).



Det er her viktig å presisere at vannets surhetsgrad ikke har endret seg. Vannet har en høyere konsentrasjon av  $H^+$ , noe som etter definisjonen gir lavere pH, men vannet har tilsvarende økt konsentrasjonen av  $OH^-$ . Vannet har lavere pH, men er fortsatt nøytralt. Det vil si at vannets nøytrale pH punkt har blitt endret. Figur 2.15 viser hvordan vannets nøytrale pH punkt endrer seg etter ulike temperaturer (76). I tillegg er det andre faktorer som er mer pregende når en ser på endring av pH i en elv. I Norge fremkommer ikke store temperaturendringer som påvirker pH i stor grad. En endring av temperatur på omtrent 10 grader vil ikke ha stor innvirkning på pH. Derimot vil fotosyntese og respirasjon, samt forekomst av organisk materiale og metallioner ha større påvirkning (78).



Figur 2.15: Grafen viser hvordan vannets nøytrale pH-punkt senkes ved høyere temperatur (76).

Ved større temperaturendringer kan endringen sette i gang en kaskade av hendelser. Som nevnt kan økt temperatur øke pH i det akvatiske systemet. Videre kan dette påvirke metallioners evne til å binde seg til organisk materiale. Dette kommer av at ved høyere pH er det større andel protoner i vannet. Det er vist at protoner konkurrerer mot kationene for binding til de negativt ladde funksjonelle gruppene til blant annet humussyre. Det vil si at under lav pH vil en større andel av metallet være funnet som ioner i vannet, fremfor å være bundet til organiske forbindelser (37).

Temperatur har også en mer direkte påvirkning på metallioners evne til å adsorbere seg til og desorbere seg fra kolloider og overflater. Ved å tilføre et system høyere temperatur øker man energien til ioner og molekyler. Ved høyere temperaturer har da en større andel av metallioner nok energi til å overkomme energibarrierer for adsorpsjon og desorpsjon. Ved høyere temperaturer er det da mer bevegelse fra adsorpsjon og desorpsjon. Temperaturs påvirkning på likevekten mellom disse kommer til syne i Arrhenius likning for hastighetskonstanten,  $k$ , til adsorpsjon og desorpsjon.  $A$  er en konstant før eksponent,  $E_a$  er aktiveringsenergi.  $R$  er gasskonstanten, og  $T$  er temperatur, hvor  $RT$  er et mål for den kinetiske energien (9). Likningen er vist under i Likning 2-19.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2-19)$$

#### 2.4.6 Dagsvariasjoner og sesongvariasjoner

Når en tar prøver av vann, kan tidspunktet under prøvetakningen ha en innvirkning på hva slags resultater en får. Under prøvetakning er derfor dagsvariasjoner og sesongvariasjoner noen en ofte må ta hensyn til. Tidligere har oppgaven tatt for seg ulike kilder til metallforurensing, noe som gjenspeiler seg i dagsvariasjoner. Et eksempel på dagsvariasjon kan være mengde regn. Ved mye regn vil forvitring og erosjon av bergarter, samt avrenning fra nærliggende områder, kunne forekomme. Andre variasjoner kan være tidspunktet nærliggende industri frigjør avfallsvann, når en båt kjører over et grunt område og virvler opp sediment, eller mudring hvor en flytter på sedimentet (79). En undersøkelse gjennomført av Dominik Dietler et al. undersøkte effekten av uregelmessig utslipp av avfallsvann. Her kom de frem til at dette medførte relativt hyppige variasjoner av tungmetaller i elven (79).

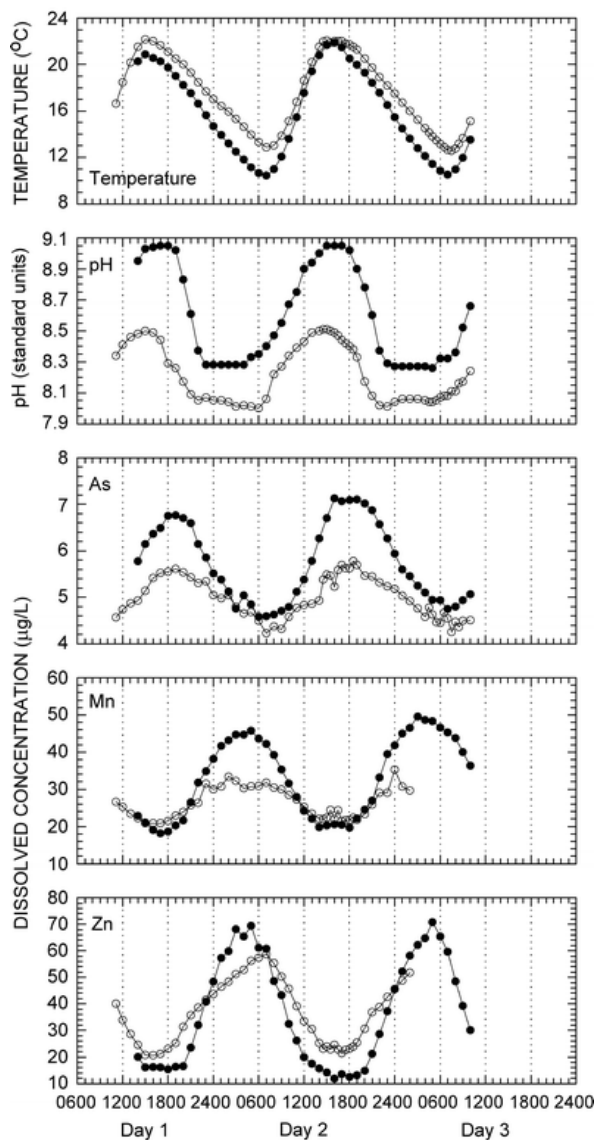
I tillegg til dagsvariasjoner forekommer også sesongvariasjoner. Også her kan mengde regn ha en påvirkning på metallkonsentrasjonen i det akvatiske systemet. Flere studier, både nyere og eldre, har tatt for seg endring av metallkonsentrasjon i elver fra perioder med mye til lite regn, og motsatt. Ikke overaskende viser studiene til at høyere konsentrasjoner måles ved regnfulle perioder, kontra perioder med lite regn. Verdt å nevne har de ulike studiene tatt for seg ulike analysemetoder og fraksjoner. (80-82). En studie fra 2005-2006 så på variasjonene i elven Han i Kina. Her kom de frem til at konsentrasjonen til 16 tungmetaller (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sr og V) varierte mer under regnfulle sesonger. Analysemetoden til denne undersøkelsen stemmer overens med analysemetoden til denne oppgaven, da prøvene ble filtrert, slik at kun den oppløste fraksjonen ble analysert (80).

En annen nyere undersøkelse hadde tilsvarende resultater, hvor det ble påvist at grunnlaget for endringen kom fra blant annet økt erosjon og avrenning fra nærliggende området. Prøvene i denne undersøkelsen ble tatt av sedimentet, noe som ga andre analysemetoder enn for vannprøvene i den andre undersøkelsen. (81). Helt tilbake til 1957 var sesongvariasjoner undersøkt, da en studie ble gjennomført i Nord-Angola. Her ble det funnet at elver med kobbermineralisering i nærområdet hadde ulik kobberkonsentrasjon på bakgrunn av variasjoner i mengde regn. Det ble i denne undersøkelsen påvist at konsentrasjonen av Cu var stabil under tørre tider. Konsentrasjonen var derimot høyere og mer ustabil under overgangen til sesonger med mye regn, før det videre stabiliserte seg utover perioden med mye regn. I

denne undersøkelsen var vannprøver analysert med en enklere metode en dagens. Annet fra denne undersøkelsen, som kan være av interesse, er at gruvedeltene i Røros er nevnt med tanke på kobberforurensing (82).

Regn har også en tendens til å påvirke konduktiviteten til vannet. Ved mye tilførsel av ferskvann, for eksempel smelting av snø og is, kan konduktiviteten til vannet senkes. Dersom vannet er påvirket av metallioner kan konduktiviteten også øke. I tillegg kan regnvann ta med seg partikler fra luften som er med på å øke vannets konduktivitet. Store mengder nedbør vil som regel senke konduktiviteten ved at regnet fortynner vannet (65, 83).

I tillegg til at regn gir dagsvariasjoner og sesongvariasjoner, gir også temperatur dette. Utetemperaturen følger sykluser gjennom årene, og gjennom dagene. På sommeren er temperaturen høyere enn på vinteren, og på dagen er temperaturen høyere enn på natten. Denne endringen i temperatur påvirker som tidligere nevnt pH. Temperatur som funksjon av tid kan ses på som en sinuskurve, med toppunkt på ettermiddagen og bunnpunkt på natten. pH som funksjon av tid vil ikke bare påvirkes av temperatur, men også lys. Lys på dagen får akvatiske planter til å utføre fotosyntese, mens fravær av lys på nattestid fremmer respirasjon. Disse reaksjonene vil endre mengde  $\text{CO}_2$  i vannet, som ved respirasjon på nattestid vil senke pH. (78). En undersøkelse fra en elv i Rocky Mountain, Nord-Amerika, tok for seg disse endringene, som kan sees i Figur 2.16. Her kan en se at det er stor likhet mellom funksjonen av pH og temperatur. Denne sammenhengen kommer av at begge er direkte knyttet til lys og varme fra solen. Det er mengden  $\text{CO}_2$  i vannet som påvirke pH mest (78, 84).



Figur 2.16: Sykluser av temperatur, pH og konsentrasjon av As, Mn og Zn i en elv i Rocky Mountain, Nord-Amerika, over to perioder på tre dager. Periodene er 26.-28. Juni 2000 markert sorte sirkler, og 25.-27. juli 2001, markert hvite sirkler (84).

I tillegg til å se variasjon av pH og temperatur over en gitt tid, kan en også fra denne undersøkelsen se sammenhengen mellom mengden av As, Mn og Zn i elven. I Figur 2.16 kan en se at As følger kurven til pH og temperaturgrafene. Det vil si As har en høyere konsentrasjon på dagen enn på natten. Undersøkelsen viser også at kurvene til Mn og Zn er som cosinuskurven til temperaturens sinuskurve. En ser her at det var observert høyere konsentrasjoner av Mn og Zn på natten enn på dagen (84).



En annen undersøkelse tok for seg flere metaller i Upper Clark Fork River, Montana. Her kom Brick og Moore frem til at flere av metallene hadde økt konsentrasjon med 2-3 ganger fra dag til natt. Et eksempel var konsentrasjonen av Cu. På dagen var kobberkonsentrasjonen under grensen for tungmetallet i elven. Når natten kom, sank pH og konsentrasjonen av kobber økte. Som et resultat lå konsentrasjonen av Cu over maksgrensen flere timer gjennom natten. De konkluderte derfor at denne variasjonen av konsentrasjon på bakgrunn av pH kan være med på å mistolke graden av forurensing i et akvatisk system. Dette da en under prøvetakning på dagtid ikke får med seg makskonsentrasjonen av de ulike metallene på natten (85).

## 2.5 Behandling av data

### 2.5.1 Generell statistikk/statistiske verktøy

For å beskrive tendenser av verdiene i et datasett, og uttrykke resultater fra en undersøkelse på en generell måte, kan tre ulike sentral mål benyttes. Disse er gjennomsnitt (mean), median og typetall (modus). Typetall er den verdien som opptrer hyppigst. Median er den midterste verdien i et datasett, etter at dataene er sortert i stigende rekkefølge. Til slutt er gjennomsnitt av alle verdiene i et datasett summert sammen, og dividert på antall verdier. Formelen for gjennomsnitt kan ses under, hvor  $n$  er antall verdier og  $\bar{x}$  er gjennomsnitt og  $x_i$  er verdien til dataverdi «i» (86).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-20)$$

Gjennomsnitt er et sentral mål som forteller hva den gjennomsnittlige verdien i et datasett er. I tillegg til sentral mål har en sprednings mål. Dette forteller noe om hvor langt de ulike verdiene er fra hverandre. Eksempler på sprednings mål er variasjonsbredde og standardavvik.

Variasjonsbredde er differansen mellom den største og minste verdien i et datasett.

Standardavvik angir spredningen av verdiene fra gjennomsnittet. Formelen for standardavvik, SD, kan sees i Likning 2-21. Da differansen fra hver verdi og gjennomsnittet vektlegges likt, vil denne utregningen egne seg best på normalfordelte datasett (18, 86).

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2-21)$$

### 2.5.2 Hypotesetester

Gjennomsnittsverdier og standardavvik kan en bruke til å utføre hypotesetester. Det kan for eksempel være ønskelig å undersøke om en kan si at metallkonsentrasjonen er større i et prøvepunkt sammenliknet med et annet. For den situasjonen er en uparet t-test en hypotesetest en kan bruke. Det krever dog at dataene fra de to prøvepunktene er uavhengige hverandre, samt at dataene er normalfordelt (87, 88).

I en slik hypotesetest lager en seg en nullhypotese,  $H_0 = \langle \text{Metallkonsentrasjonen i punkt 1 er ikke større enn i punkt 2} \rangle$ , og en alternativ hypotese  $H_1 = \langle \text{Metallkonsentrasjonen i punkt 1 er større enn i punkt 2} \rangle$ .  $H_0$  og  $H_1$  skal motstri hverandre. En ønsker også å si noe om hvor sikkert en kan si at en av hypotesene stemmer, så en bestemmer seg for et signifikansnivå. Vil en være 95 % at  $H_1$  stemmer er signifikansnivået,  $\alpha = 0.05$ . Dette signifikansnivået, sammen med antall frihetsgrader, gir  $t_\alpha$ . Antall frihetsgrader er antall målinger i en populasjon minus en.  $t_\alpha$  er en verdi som setter en grense for når en kan si at  $H_1$  stemmer med 95%. En kan si at  $H_1$  stemmer dersom  $T > t_\alpha$ .  $T$  utregnes med formel 2-22 vist under, hvor  $\bar{x}$  står for gjennomsnitt,  $s$  for standardavvik og  $n$  for antall målinger. De nedsenkede tallene 1 og 2 markerer hvilket punkt verdien gjelder (87, 88).

$$T = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (2-22)$$

Dersom målingene i de to ulike prøvepunktene ikke er normalfordelte, vil det ikke være mulig å bruke t-test. Det finnes derimot en Mann-Whitney U test en kan bruke. Hovedforskjellen mellom t-test og u-test, er at under u-test tar en for seg alle verdiene i et datasett kontra gjennomsnittverdi som i t-test. Likheten er derimot at man på samme måte som en t-test kan finne ut om et prøvepunkt har signifikant høyere verdi av tungmetaller (89).

I en Mann-Whitney U test undersøker en om det er en forskjell i rangsummene til verdiene. Dersom en har prøver fra to ulike punkter, hvor en undersøker konsentrasjoner, vil en sortere alle prøvene i stigende rekkefølge, og nummerere dem 1, 2, 3 osv. Deretter summerer en sammen numrene til hvert prøvepunktene og undersøker differansen. Ved en slik hypotesetest er det flere verdier som trengs. For punkt 1 trengs  $n_1$ , antall prøver fra punkt 1, og  $T_1$ , summen av rangeringen. Tilsvarende gjelder for punkt 2, hvor  $n_2$  og  $T_2$  gjelder. For å bekrefte  $H_1$ , og avfeie  $H_0$ , brukes en rekke utregninger vist i Likning 2-23 – 2-28.  $U$  i Likning 2-24 er den U-verdien som er lavest av  $U_1$  og  $U_2$  definert i Likning 2-23.  $\mu_U$  beskriver den forventede verdien til  $U$ , og  $\sigma_U$  er standardavviket til  $U$ , se Likning 2-26.

Ved å bruke de utregnede verdiene kan en utregne en Z-verdi, som kan brukes til å finne korresponderende P-verdi. Denne P-verdien kan en bruke for å avgjøre om H1 stemmer og H0 kan forkastes. Ved et signifikansnivå på 95%, må P være under 0.05, for at en med 95% sikkerhet kan si om H1 er holdbar (90). Når hypotesetestene utføres senere i oppgaven vil de ulike verdiene forklares på ny, som hjelp til leseren.

$$U_1 = n_1 n_2 + \frac{n_1 * (n_1 + 1)}{2} - T_1 \quad (2-23)$$

$$U = \min (U_1, U_2) \quad (2-24)$$

$$\mu_U = \frac{n_1 * n_2}{2} \quad (2-25)$$

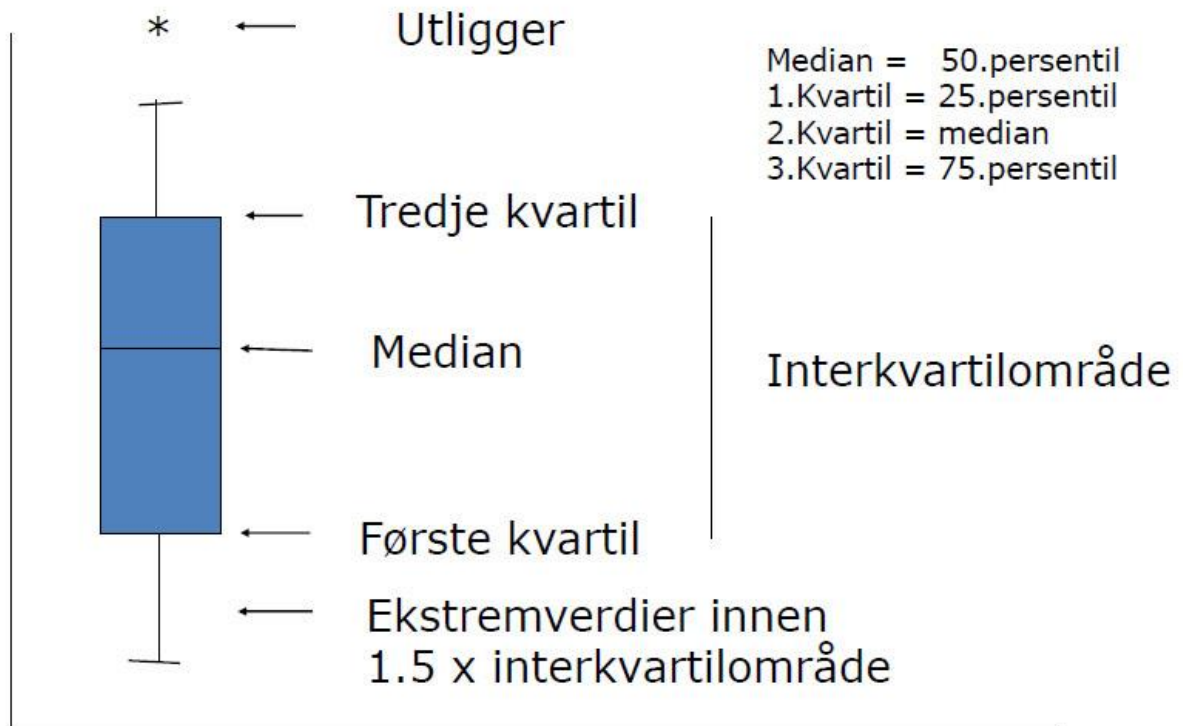
$$\sigma_U = \sqrt{\frac{n_1 * n_2 * (n_1 + n_2 + 1)}{12}} \quad (2-26)$$

$$Z = \frac{U - \mu_U}{\sigma_U} \quad (2-27)$$

### 2.5.3 Boksplott

Boksplott er en illustrativ måte å vise resultater. Denne presentasjonen fremhever gjennomsnittet av verdiene, samt utliggere til datasettene. Med dette menes verdier som skiller seg stort fra gjennomsnittsverdien. Et eksempel på hvordan et boksplott ser ut er vist i Figur 2.17. Interkvartilområdet inneholder de sentrale 50 % av dataene. Ekskludert fra interkvartilområdet er de øvre 25 % og nedre 25 % av verdiene. De resterende verdiene er delt i to, første og tredje kvartil, hvor hver av dem inneholder 25 % av dataene. Fra boksen i Figur 2.17 kan en også observere linjer som strekker seg oppover og nedover. Streken er 1.5 ganger interkvartilområdet og markerer maksimum- og minimums-verdier. Verdier utenfor dette omtales som utliggere. Dersom dataene er normalfordelt, vil medianen ligge i midten av

interkvartilområdet. Ved en skeivfordeling av verdier vil en observere en forskyvning av median (86).



Figur 2.17. En skisse av et boksploott. Her vises utligger, tredjekvartal, median, første kvartal, samt ekstremverdier innen 1.5 av interkvartilområdet (86).

#### 2.5.4 Korrelasjon og PCA-plott

I en analyse av ulike parametere er det ofte en ønsker å undersøke om parameterne korrelerer. Relatert til undersøkelser av vann, kan korrelasjon mellom pH, turbiditet og ulike metallkonsentrasjoner være av interesse. For å finne eventuelle korrelasjoner kan en ta i bruk regneoperasjoner på parameterens varians og standardavvik. Standardavvik er definert i Likning 2-21 og varians er definert under i Likning 2-28.

$$Var(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (2-28)$$

Kovariasjonen mellom to ulike parametere er et mål for deres lineære assosiasjon og kan uttrykkes som:

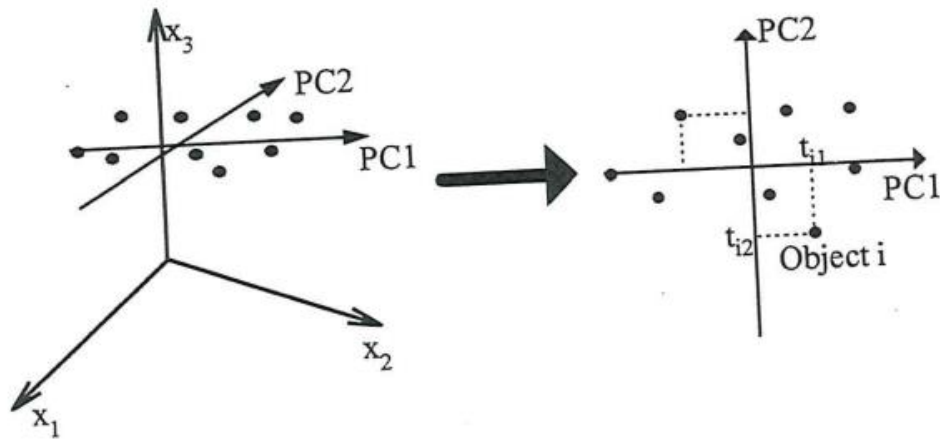
$$\text{cov}(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n-1} \quad (2-29)$$

Avslutningsvis kan korrelasjonen mellom parameter  $x$  og  $y$ ,  $r$ , defineres som i Likning 2-30 under.  $R$  vil være et tall mellom 1 og -1, hvor en korrelasjon på 0.0 tilsvarer fullstendig uavhengighet mellom parameterne. En korrelasjon på 1 eller -1 tilsvarer en fullstendig positiv eller negativ lineær korrelasjon.

$$r = \frac{\text{cov}(x, y)}{SD_x SD_y} \quad (2-30)$$

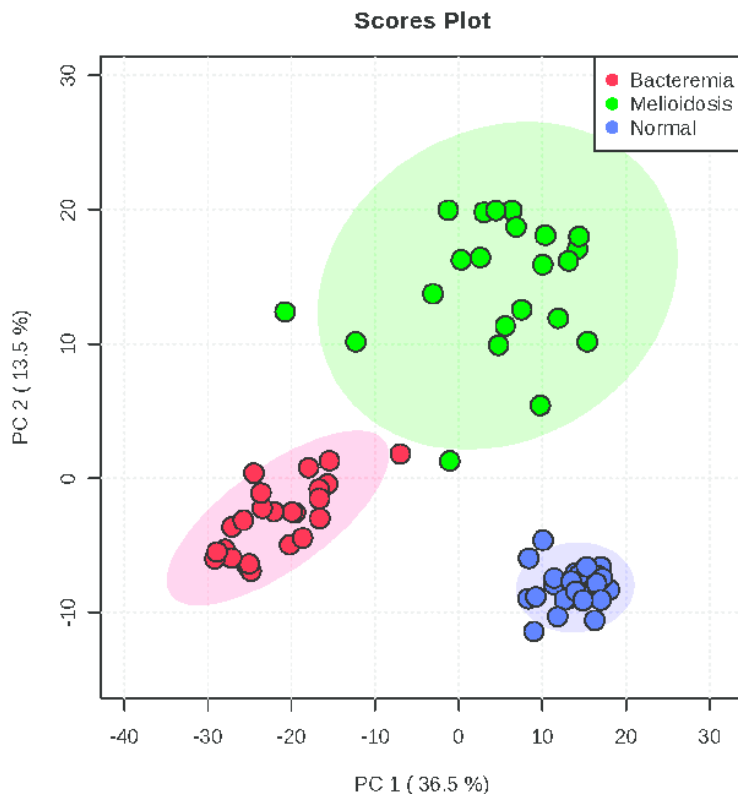
Varians og korrelasjon kan illustreres ved hjelp av PCA-plott, principal component analysis. Et PCA-plot fremstilles som et koordinatsystem med punkter, hvor punktene representerer målinger. I et todimensjonalt PCA-plott har hvert punkt et  $x$  og  $y$  koordinat, som korresponderer med hver variabel. Et eksempel kan være at en ønsker å se på vekten og høyden av en gruppe mennesker, for å avgjøre hvem som er likest. I et PCA-plot er det avviket fra gjennomsnittet en undersøker. Fra dette vil en se at punkter som er nærliggende representerer mennesker som er mer lik hverandre (gitt de satte parameterne), da de har relativt likt avvik fra gjennomsnittet.

Dersom en får oppgitt vekt og høyde til en gruppe mennesker, kan en legge dette inn i et koordinatsystem. Ved en lineær regresjonsanalyse kan en finne sammenhengen mellom vekt og høyde. Denne linjen kan en kalle PC1, Principal Component 1. Om en lager en vinkelrett linje rundt gjennomsnittet av punktene vil en få PC2. Dersom en lager et nytt koordinatsystem med PC1 som  $x$ -akse og PC2 som  $y$ -akse får en et PCA-plott, som vist i Figur 2.18.



Figur 2.18: Omgjøring fra data i et koordinatsystem, til data i et PCA-plot.

Under kan en i Figur 2.19 observere et bearbejdet, todimensjonalt PCA-plot. X-aksen er navngitt PC1 og y-aksen PC2. PC1 beskriver parameteren med størst varians. PC2 beskriver parameteren med nest størst varians. En kan også se prosenter angitt etter PC1 og PC2. Denne prosenten henviser til hvor stor del av den totale variansen de ulike PC'ene utgjør. PC3 og PC4 i et nytt PCA plott vil inneholde parameteren med 3. og 4. største varians.



Figur 2.19: Eksempel på et bearbejdet PCA-plot (91).

### 3. Metode

#### 3.1 Prøvepunkter

Vannprøvene ble tatt høsten 2022 følgende datoer: 26.09, 11.10, 21.10, 22.10. Det ble tatt prøver fra seks prøvepunkter. De seks prøvepunktene er med koordinater vist i Tabell 3.1 . Figur 3.1 viser et utklipp fra et kart hvor prøvepunktene er markert. Prøvepunkt A er oppstrøms og feltarbeidets høyeste prøvepunkt. Punkt B er tatt oppstrøms i en sideelv som renner ut i Gaula. Det tredje punktet, punkt C, er oppstrøms like før avrenning fra Gruvebekken. Punkt D er plassert ved enden av Gruvebekken rett før den renner ut i Gaula, og punkt E er tatt nedstrøms omtrent 700 meter etter gruveavrenningen. Det siste punktet, punkt F, er nedstrøms omtrent en mil fra gruveavrenningen.

**Tabell 3.1: Koordinater for prøvepunktene.**

Prøvepunkt.	Koordinat.
Punkt A – Oppstrøms.	62.8198868, 11.5838170
Punkt B – Oppstrøms i sideelv.	62.8166646, 11.5162012
Punkt C – Oppstrøms.	62.8100372, 11.4980131
Punkt D – Utløpsbekk.	62.8094853, 11.4842487
Punkt E – Nedstrøms.	62.8123438, 11.4787294
Punkt F – Nedstrøms.	62.8085368, 11.3517154



Figur 3.1: Kart over elvområdet hvor prøvene ble tatt. Markert er de seks prøvepunktene, samt Killingdal Gruve. Punktens navngivning er bestemt med hensyn til elveretning, hvor elven renner mot venstre fra A – F.

### 3.1.1 Prøvepunkt A, oppstrøms

Det første prøvepunktet befinner seg oppstrøms og ligger rett etter en enkel broovergang. Dette punktet befinner seg oppe på fjellet nær tregrensen. Denne delen av elven, som resten av punkt A til og med E, ligger ved et hyttefelt. Det er stor avstand mellom hyttene og sjeldent en møter på en bilist på grusvegen ved siden av elven. Ved punkt A befinner det seg reinsdyr, som vi fikk gleden av å møte under første prøvetakning. Det er et stykke til nærmeste hytte, men grusvegen ligger rett ved prøvepunktet. Elven renner her på fjell med normal hastighet. Dybden på elven er varierende i området, men ved prøvepunktet er et godt estimat én meters dybde. Ved siden av elven er det mose, noe små bjørke- og blad-trær, samt noen små busker.



Figur 3.2: Bilde tatt av prøvepunkt A, oppstrøms.



### 3.1.2 Prøvepunkt B, oppstrøms i sideelv

Prøvepunkt B befinner seg oppstrøms i en sideelv som renner ut i Gaula før Gruvebekken. Dette prøvepunktet befinner seg omtrent fire kilometer nedover vegen fra prøvepunkt A. I likhet med prøvepunkt A, ligger også prøvepunkt B like etter en overgang. Denne sideelven renner under grusvegen brukt av gjennomfarende trafikk. Ved prøvepunktet er dybden tilsvarende første punkts dybde, men hastighet er betraktelig lavere. Omliggende vegetasjon er mer preget av bladtrær. Elven renner fortsatt på fjell og steiner. Også på dette punktet er det et stykke til nærmeste hytte.



Figur 3.3: Bilde tatt av prøvepunkt B, oppstrøms i sideelv.

### 3.1.3 Prøvepunkt C, oppstrøms

Prøvepunkt C befinner seg oppstrøms omtrent 800 meter fra der Gruvebekken renner ut. Denne delen av elven er et stykke unna hyttefeltets hovedveg. For å komme frem til dette prøvepunktet var det nødvendig å krysse 100 meter myrliknende terreng. Dette terrenget kan sees på bildet til venstre i Figur 3.4. Elven renner her over stein, men grenser til myren, noe som med høyere vannstand gjør at elven også renner over myren. Under prøvetakningen var vannstanden og vannføringen lav. Ved dette punktet ligger det et par nærliggende hytter.



Figur 3.4. Bildene er tatt av prøvepunkt C, oppstrøms.

### 3.1.4 Prøvepunkt D, utløpsbekk

Prøvepunkt D befinner seg i Gruvebekken, en bekk med avrenning fra Killingdal Gruve. Vannhastigheten er normal, og bekken renner under en grusveg til et par av hyttene. Denne veien er noe mer fast og kompakt enn hovedveien. Elvens underlag er preget av stein, men området rundt skifter raskt over til jordsmonn. Terrenget her er preget av busker, gress, mose og noen få bjørketrær. Punktet ligger et lite stykke unna nærmeste hytte. Under prøvetakningen 22. oktober var store deler av bekken fryst, noe som resulterte i at vannet endret retning og rant over jordsmonnet. Her vil vannstanden påvirke vannet retning.



Figur 3.5: Bilde tatt av prøvepunkt D, utløpsbekk.

### 3.1.5 Prøvepunkt E, nedstrøms

Prøvepunkt E ligger nedstrøms cirka 700 meter etter gruveavrenningen. Vannhastigheten er lav, og elven er relativ grunn. Her består elvens underlag for det meste av stein og fjell, mye likt prøvepunkt C. Vegetasjonen rundt elvutsnittet er preget av bjørkestrær og befinner seg langs sidevegen som punkt D renner under. Denne vegen fører til et par hytter som befinner seg nærmere prøvepunkt C. Det er med andre ord en markant avstand til nærmeste hytte.



Figur 3.6: Bilde tatt av prøvepunkt E, nedstrøms.

### 3.1.6 Prøvepunkt F, nedstrøms

Siste prøvepunktet ligger i underkant av en mil fra gruveavrenningen, nedstrøms. Dette prøvepunktet ligger omtrent hundre meter unna en broovergang med vanlig veg av asfalt. Like ved elven ligger det også et hus. Ved dette punktet er vannstanden stor, og hastigheten er høyest av alle prøvepunktene. Det er mye trær ved elvebredden, både bartrær og bladtrær. Elven drar seg over fjell og store stein.



Figur 3.7: Bilde tatt av prøvepunkt F, nedstrøms.

## 3.2 Prøvetakning

### 3.2.1 Filtrerte prøver til ICP-MS

For hvert av prøvepunktene ble det tatt to vannprøver. Det vil si 12 prøver per prøvetakning, totalt 48 prøver over perioden. Prøvene ble tatt indirekte ved å kaste en flaske, med volum på én liter, av typen HDPE, hard density polyetylene, med hyssing ut i elven. Denne flasken ble vasket to ganger med vann fra gjeldende prøvepunkt. Deretter ble en sprøyte på 20 mL renset to ganger med vann fra prøvepunktet. Sprøyten var av polypropylen fra VWR, hvor sylinder og stempel var av polypropylen, og stempel av syntetisk gummi. Et celluloseacetatfilter (0,45 µm) ble så påsatt enden av sprøyten før tre gange tre mL ble overført til prøverøret av plast for rens av filter og prøverøret. Prøverørene var også av polypropylen, trace metalfree fra VWR. Etter rens av prøverøret ble 10 mL vann fra sprøyten overført. Renseprosessen ble gjentatt for hvert av prøverørene. Tre sprøyter ble brukt under prøvetakningen og ble fordelt slik at én sprøyte ble brukt på punkt A, B og C, én sprøyte på punkt D og én sprøyte på punkt E og F. Ved ankomst til NTNU, etter endt prøvetakning, ble prøvene tatt med til lab for syrning med tre dråper konsentrert salpetersyre. Prøvene ble liggende kaldt i kjøleskap før de ble sendt til ICP-MS.

Under hver prøvetakning ble temperatur, pH, ledningsevne og turbiditet av prøvepunktene målt. Temperatur og pH ble målt med et WTW 3430 multimeter med en SenTix 940 pH elektrode. Ledningsevne ble målt med et WTW 350i multimeter med en ConOX elektrode. Turbiditeten ble målt med et Turbiquant 1100 IR instrument. Begge multimeter og tilhørende elektroder var wtw. Lengden på kablene er omtrent 1.5 meter. Apparatene ble lagt ned ved elvekanten, hvor elektrodene ble sluppet ut i elven cirka én meter fra kanten. Elektrodene ble lagt i elven minimum fem minutter før verdier ble avlest. Det ble ikke tatt hensyn til å konsekvent plassere elektrodene oppstrøms eller nedstrøms i henhold til prøvetakningsstedet for vannprøvene.

### 3.2.2 Ufiltrerte prøver til videre analyse

Under første prøvetakning 26. september og siste prøvetakning 22. oktober ble det i tillegg til de vanlige prøvetakningene tatt en større vannprøve. Under disse prøvetakningene ble flasker med 100 mL volum av HDPE vasket to ganger med vann fra prøvestedet, før de ble fylt til randen med vann fra den større flasken. Disse prøvene ble tatt tilbake til lab og satt kaldt for å muliggjøre videre analyse.

### 3.2.3 DGT

Til prøvetakningen 21. oktober ble det laget 9 DGTer som ble fordelt på prøvepunkt C, D og E. Prepareringen av DGTene ble gjennomført som følgende, med bruk av hansker. Hylsene ble vasket med destillert vann i forkant av monteringen. Chelexen ble påført hylsen med den ruglete siden opp. Påleggingen av chelexenen ble gjort med hjelp av en pinsett av plast. Over chelexenen ble det påført en diffusjonsgel før et cellulose-papirfilter med porestørrelse på  $0.45\ \mu\text{m}$  ble lagt over gellen. Avslutningsvis ble korken på hylsen skudd fast. DGTene ble i grupper på tre, lagt i hver sin forseglede pose sammen med tre dråper natriumnitrat  $0.01\ \text{M}$ . Hylsene til DGTene kom fra DGT-Research.

Det ble festet 3 DGTer på tre vanlige brusflasker fylt med stein. DGTene ble festet med hjelp av fiskesnøre. Flaskene ble lagt i hvert sitt prøvepunkt med DGTene pekende skrått opp mot vannstrømningen, hvor de ble liggende over natten fra 21.10 og hentet under prøvetakningene 22. oktober. DGTene ble lagt i samme pose de ble fraktet med den 21.

I etterkant av prøvetakningen ble DGTene fraktet tilbake til lab, hvor de ble demontert ved å brette lokket av hylsen med et flatt skrujern. Under demonteringen ble det også brukt hansker, og det ble påsett at prøvene ikke ble kontaminert ved å komme i kontakt med dem. En pinsett av plast ble brukt til å fjerne filterpapiret og diffusjonsgellen. Deretter ble chelexen overført til et plastrør av samme type som de andre prøvene.  $2\ \text{mL HNO}_3$ ,  $1\ \text{M}$ , ble tilsatt hvert av prøverørene. Denne syren ble laget ved å fortynne konsentrert salpetersyre superpyre, destillert innendørs. Den konsentrerte salpetersyren ble fortynnet med ionebyttet vann,  $18.2\ \text{M}\Omega$ , fra Elga Purelab Flex 3. Plastpinsetten ble skylt med destillert vann mellom hver DGT. Chelatene ble satt kaldt i fem dager før videre preparering av prøver.

Ved videre preparering ble salpetersyren fra prøverørene overført til nye plastprøverør. Vekten av uthentet salpetersyre ble notert, før prøven ble fortynnet med destillert vann til prøven hadde et volum på omtrent  $10\ \text{mL}$ . Disse prøvene ble så lagret kaldt frem til de ble sendt til ICP-MS.

På neste side vises en tabell med oversikt over utstyr og kjemikalier brukt under prøvetakningen. Disse fordelt i kategoriene utstyr til prøvetakning, kjemikalier og utstyr til DGT.

Tabell 3.2: Oversikt over utstyr og kjemikalier brukt i prøvetakning og preservering av prøver.

Utstyr til prøvetakning.	Kjemikalier.	Utstyr til DGT.
Celluloseacetatfilter (0,45 µm).	Konsentrert salpetersyre, HNO <sub>3</sub> .	Hylse til DGT.
Trace metalfree prøverør av polypropylen fra VWR.		Chelex.
Sprøyter av polypropylen fra VWR.	Salpetersyre, HNO <sub>3</sub> , 1 M.	Diffusjonsgel.
WTW 3430 multimeter med en SenTix 940 pH elektrode.		Cellulose papirfilter med porestørrelse på 0.45 µm.
WTW 350i multimeter med en ConOX elektrode.	Natriumnitrat, NaNO <sub>3</sub> , 0.01M.	Plastpinsett.
Turbiquant 1100 IR instrument.		Flatt skrujern.
Flaske, 1000 mL, HDPE.	Ionebyttet vann, 18.2 MΩ.	Tett oppbevaringspose.
Flakse, 100 mL, HDPE.		Fiskesnøring og halvliterflasker fylt med stein.



## 4. Resultater

Denne delen av masteren tar for seg resultater fra analysen. Innledningsvis vil resultater fra hvert punkt presenteres, hvor kjemiske og fysiske parametere, samt metallkonsentrasjoner, vil bli presentert i tabeller. Hovedelementer fra disse resultatene vil videre bli presentert hvor kjemiske parametere, fysiske parametere og metaller (inkludert svovel) vil bli presentert hver for seg. De utvalgte metallene (samt svovel) som presenteres i den delen av resultatene er Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, S, Se, Sr, Tl, V og Zn. Resultatene tar kun for seg oppløste fraksjoner da prøvene ble filtrert i felt. Det er valgt å inkludere svovel i resultatene da det er naturlig høy konsentrasjon av dette i bergartene, til tross for at svovel ikke er et metall. Senere i resultatene vil også resultater fra DGT presenteres, hvor åtte metaller er presentert. Disse metallene er Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb og Zn.

Dersom metallkonsentrasjonen for et metall lå under DL, deteksjonsgrensen, ble denne verdien byttet ut med  $0.5 * DL$ , halvparten av deteksjonsgrensen for det gitte elementet. Dette ble hovedsakelig gjort for Cl, Cr, Pb og Se i prøve 7, 8, 19, 20, 31 og 32 i punkt D. Tilsvarende ble gjort for Pb i punkt A for prøve 1, 2, 13 og 14. De ulike DLene kan sees i vedlegg 4.

### 4.1 Samlet resultat for hvert punkt

I denne delen vil sentral- og spredningsmål for pH, temperatur, ledningsevne, konduktivitet og metallkonsentrasjoner for en rekke metaller (inkludert S), bli presentert. Dataene er kategorisert etter prøvepunktene. En prosentvis fordeling av metallinnholdet av de utvalgte metallene, samt S, i hvert prøvepunkt kan sees under Vedlegg 1.

Punkt A

Tabell 4.1.1: Gjennomsnitt, standardavvik, median, min- og maks-verdi for parameterne pH, temperatur, ledningsevne og turbiditet i prøvepunkt A. Videre i tabellen kan en observere konsentrasjonen av de ulike metallene funnet i punkt A, gitt ved samme sentral- og spredningsmål som for parameterne.

Måling	Gjennomsnitt	Standardavvik	Median	Min	Maks
pH	7,460	0,1800	7,550	7,210	7,620
Temperatur (°C)	2,200	2,900	1,200	0,0000	6,300
Ledningsevne (uS/cm)	33,40	2,000	32,90	31,30	36,60
Turbiditet (NTU)	2,200	1,660	1,790	0,4800	2,480
Metall	Gjennomsnitt (ug/L)	Standardavvik	Median	Min	Maks
Al	16,92	1,894	17,09	13,92	20,31
As	0,02919	0,004517	0,02785	0,02420	0,03910
Ba	3,678	0,08209	3,674	3,586	3,804
Br	3,796	0,3265	3,715	3,311	4,438
Ca	4373	183,8	4370	4141	4658
Cd	0,001550	0,0004359	0,001300	0,001100	0,002300
Ce	0,1290	0,02347	0,1291	0,09400	0,1642
Cl	728,8	153,4	737,1	526,3	915,6
Co	0,05414	0,006325	0,05410	0,04130	0,06570
Cr	0,04455	0,008245	0,04405	0,03310	0,05850
Cu	2,377	0,2413	2,345	2,087	2,757
Fe	26,69	7,205	27,31	17,16	36,45
K	735,5	73,69	727,8	651,7	836,5
La	0,1138	0,02460	0,1165	0,07740	0,1460
Li	0,08559	0,01342	0,08330	0,06970	0,1057
Mg	807,9	31,27	802,0	766,9	849,3
Mn	3,391	0,3647	3,415	2,955	3,941
Mo	0,03590	0,001719	0,03565	0,03300	0,03960
Na	843,1	57,64	841,1	777,7	916,5
Ni	0,3807	0,02127	0,3845	0,3433	0,4075
P	1,198	0,5161	0,9675	0,6606	2,042
Pb	0,001095	0,0006809	0,0007500	0,0005000	0,002400
Rb	0,0007205	0,2785	2,502	2,244	2,932
S	0,0007200	32,84	530,3	473,2	573,6
Sb	0,0005400	0,0007710	0,005150	0,005000	0,007000
Se	0,002400	0,005632	0,01585	0,001600	0,01870
Si	1263	162,8	1277	1030	1462
Sr	10,12	0,4374	10,08	9,540	10,72
Ti	0,1526	0,07397	0,1398	0,07540	0,3176
Tl	0,002988	0,0006092	0,002950	0,002100	0,004000
V	0,03468	0,006273	0,03085	0,02860	0,04660
Zn	1,073	0,1942	1,074	0,8029	1,315

Punkt B

Tabell 4.1.2: Gjennomsnitt, standardavvik, median, min- og maks-verdi for parameterne pH, temperatur, ledningsevne og turbiditet i prøvepunkt B. Videre i tabellen kan en observere konsentrasjonen av de ulike metallene funnet i punkt B, gitt ved samme sentral- og spredningsmål som for parameterne.

Måling	Gjennomsnitt	Standardavvik	Median	Min	Maks
pH	7,420	0,1300	7,480	7,230	7,540
Temperatur (°C)	2,000	2,300	1,200	0,000	5,600
Ledningsevne (uS/cm)	23,50	2,600	22,30	21,50	27,90
Turbiditet (NTU)	2,430	2,080	2,070	0,040	5,550
Metall	Gjennomsnitt (ug/L)	Standardavvik	Median	Min	Maks
Al	20,33	6,391	19,64	12,54	30,00
As	0,03253	0,007193	0,03180	0,02190	0,04190
Ba	3,420	0,3926	3,274	3,058	4,104
Br	3,189	0,4765	3,045	2,576	3,931
Ca	3023	189,8	3038	2734	3281
Cd	0,008300	0,003553	0,008300	0,002500	0,01380
Ce	0,06886	0,02825	0,07075	0,03490	0,1050
Cl	497,3	177,7	431,8	317,7	817,1
Co	0,04755	0,02194	0,04900	0,01400	0,07790
Cr	0,06499	0,02326	0,05395	0,04450	0,1054
Cu	1,376	0,4634	1,155	0,9622	2,185
Fe	12,43	4,933	13,87	6,107	17,28
K	362,8	53,93	343,2	307,7	452,8
La	0,08166	0,03795	0,07570	0,04030	0,1411
Li	0,07474	0,01025	0,07360	0,06210	0,09130
Mg	402,9	61,44	375,3	354,9	514,8
Mn	0,9075	0,3756	0,9741	0,07820	1,330
Mo	0,04429	0,004940	0,04295	0,03760	0,05130
Na	751,4	28,88	736,6	729,3	808,8
Ni	1,895	0,8560	2,384	0,4063	2,431
P	1,028	0,7961	0,5781	0,4981	2,618
Pb	0,02551	0,01732	0,01870	0,0008000	0,05330
Rb	1,182	0,2167	1,115	0,9537	1,534
S	521,1	93,57	531,7	378,2	643,5
Sb	0,007137	0,0008245	0,007100	0,005800	0,008400
Se	0,01118	0,007488	0,008700	0,003600	0,02360
Si	1174	187,6	1178	931,2	1445
Sr	6,729	0,5546	6,580	6,171	7,607
Ti	0,1116	0,06037	0,09635	0,04870	0,2113
Tl	0,002250	0,0004583	0,002150	0,001800	0,003000
V	0,03460	0,004119	0,03460	0,02900	0,04150
Zn	4,812	1,712	4,923	2,395	7,190

Punkt C

Tabell 4.1.3: Gjennomsnitt, standardavvik, median, min- og maks-verdi for parameterne pH, temperatur, ledningsevne og turbiditet i prøvepunkt C. Videre i tabellen kan en observere konsentrasjonen av de ulike metallene funnet i punkt C, gitt ved samme sentral- og spredningsmål som for parameterne.

Måling	Gjennomsnitt	Standardavvik	Median	Min	Maks
pH	7,460	0,1800	7,550	7,210	7,630
Temperatur (°C)	2,300	2,400	1,600	0,2000	5,900
Ledningsevne (uS/cm)	22,50	1,800	23,20	19,50	24,10
Turbiditet (NTU)	3,100	3,310	2,140	0,000	8,140
Metall	Gjennomsnitt (ug/L)	Standardavvik	Median	Min	Maks
Al	28,31	6,136	28,59	20,99	36,38
As	0,02805	0,005109	0,02800	0,02100	0,03600
Ba	3,901	0,4008	3,815	3,467	4,567
Br	3,818	0,5685	3,924	2,963	4,570
Ca	2855	495,7	2746	2352	3589
Cd	0,006675	0,004853	0,004600	0,002500	0,01470
Ce	0,1010	0,03890	0,09780	0,06000	0,1526
Cl	549,2	116,1	518,8	445,6	759,3
Co	0,04154	0,01935	0,03225	0,02870	0,07530
Cr	0,08596	0,01026	0,08685	0,06940	0,09720
Cu	1,170	0,6308	0,9052	0,6771	2,209
Fe	17,50	5,289	18,32	11,15	24,00
K	451,9	94,42	460,1	322,8	565,6
La	0,1251	0,04506	0,1301	0,06860	0,1753
Li	0,07399	0,01319	0,07190	0,05630	0,09360
Mg	467,6	57,05	445,3	409,9	555,0
Mn	1,288	0,3489	1,236	0,9089	1,823
Mo	0,04267	0,007744	0,03960	0,03510	0,05470
Na	775,0	59,84	751,3	707,9	868,0
Ni	0,8929	0,8158	0,4644	0,4144	2,226
P	1,172	0,6602	0,8614	0,6842	2,256
Pb	0,01381	0,01937	0,004200	0,0002000	0,04250
Rb	1,534	0,3830	1,590	0,9887	1,955
S	429,5	132,9	380,9	317,9	642,3
Sb	0,007250	0,0008701	0,007450	0,006100	0,008200
Se	0,01023	0,004192	0,01095	0,002700	0,01610
Si	1240	140,4	1297	996,4	1346
Sr	7,279	0,7785	7,176	6,247	8,395
Ti	0,1878	0,1143	0,1742	0,09090	0,4523
Tl	0,002562	0,001017	0,002500	0,001200	0,004200
V	0,04505	0,01009	0,04295	0,02810	0,05920
Zn	3,627	2,654	2,327	1,937	7,999

Punkt D

Tabell 4.1.4: Gjennomsnitt, standardavvik, median, min- og maks-verdi for parameterne pH, temperatur, ledningsevne og turbiditet i prøvepunkt D. Videre i tabellen kan en observere konsentrasjonen av de ulike metallene funnet i punkt D, gitt ved samme sentral- og spredningsmål som for parameterne.

Måling	Gjennomsnitt	Standardavvik	Median	Min	Maks
pH	6,480	0,2400	6,500	6,130	6,800
Temperatur (°C)	2,300	2,600	1,600	-0,1000	6,100
Ledningsevne (uS/cm)	89,20	14,00	82,90	80,00	112,9
Turbiditet (NTU)	9,860	3,200	8,900	6,770	14,87
Metall	Gjennomsnitt (ug/L)	Standardavvik	Median	Min	Maks
Al	42,81	47,87	16,47	13,42	120,2
As	0,02008	0,009337	0,01955	0,01020	0,03370
Ba	4,537	0,6748	4,481	3,724	5,398
Br	5,284	1,617	5,044	3,410	7,649
Ca	6831	981,7	7128	5277	7759
Cd	1,016	0,2327	0,9226	0,8230	1,431
Ce	2,190	1,936	1,301	0,8147	5,340
Cl	262,8	391,9	51,50	51,50	937,0
Co	2,244	0,5631	1,995	1,837	3,191
Cr	0,007575	0,007562	0,003800	0,003800	0,02430
Cu	26,47	16,38	18,54	16,15	54,06
Fe	2631	955,4	2761	1430	3533
K	418,9	21,23	420,1	388,4	446,9
La	1,197	0,8562	0,8429	0,5249	2,589
Li	1,317	0,2855	1,240	1,021	1,722
Mg	1264	194,7	1266	1002	1531
Mn	63,54	13,30	58,17	52,80	85,87
Mo	0,03929	0,01842	0,03515	0,01720	0,06540
Na	950,2	70,70	964,3	831,5	1020,4
Ni	3,624	0,7598	3,570	2,639	4,723
P	0,6880	0,6485	0,4266	0,1178	1,789
Pb	0,001065	0,001509	0,0005400	0,0005100	0,004800
Rb	2,111	0,1471	2,147	1,862	2,295
S	9365	2332	8313	7599	13170
Sb	0,006343	0,004448	0,009300	0,0008000	0,01050
Se	0,01658	0,01207	0,01010	0,01010	0,03860
Si	2198	267,2	2280	1763	2443
Sr	14,35	1,796	15,00	11,51	15,95
Ti	0,04291	0,03699	0,01700	0,01340	0,1034
Tl	0,05045	0,01009	0,04575	0,04190	0,06970
V	0,01094	0,002578	0,01045	0,008100	0,01460
Zn	416,7	98,65	377,4	336,0	576,3

Punkt E

Tabell 4.1.5: Gjennomsnitt, standardavvik, median, min- og maks-verdi for parameterne pH, temperatur, ledningsevne og turbiditet i prøvepunkt E. Videre i tabellen kan en observere konsentrasjonen av de ulike metallene funnet i punkt E, gitt ved samme sentral- og spredningsmål som for parameterne.

Måling	Gjennomsnitt	Standardavvik	Median	Min	Maks
pH	7,460	0,1300	7,450	7,310	7,620
Temperatur (°C)	2,600	2,500	1,900	0,2000	6,400
Ledningsevne (uS/cm)	26,20	1,000	26,10	24,90	27,50
Turbiditet (NTU)	6,140	3,080	7,090	1,300	9,100
Metall	Gjennomsnitt (ug/L)	Standardavvik	Median	Min	Maks
Al	20,18	3,691	21,46	13,69	23,78
As	0,03014	0,003913	0,02900	0,02600	0,03590
Ba	3,660	0,2115	3,642	3,453	3,931
Br	3,871	0,1361	3,859	3,715	4,106
Ca	3145	241,1	3112	2852	3533
Cd	0,02128	0,003619	0,02170	0,01600	0,02510
Ce	0,1275	0,01821	0,1300	0,09510	0,1475
Cl	581,8	112,1	562,1	448,3	754,3
Co	0,06636	0,008753	0,06320	0,05850	0,08250
Cr	0,06178	0,02549	0,05620	0,03820	0,1190
Cu	2,410	0,8038	2,096	1,997	4,370
Fe	51,99	5,394	51,12	45,55	59,14
K	522,7	77,91	518,2	439,6	611,7
La	0,1125	0,02078	0,1183	0,07500	0,1334
Li	0,07945	0,01808	0,07980	0,05980	0,1006
Mg	500,3	55,75	489,0	436,0	587,8
Mn	3,425	0,3446	3,386	3,003	3,927
Mo	0,02913	0,003138	0,02920	0,02520	0,03480
Na	732,1	74,96	731,7	655,4	805,9
Ni	0,6096	0,07096	0,6231	0,5057	0,6924
P	1,121	0,6299	0,8718	0,6261	2,168
Pb	0,004855	0,003379	0,004700	0,0005400	0,009700
Rb	1,826	0,2751	1,798	1,554	2,152
S	486,5	64,50	454,3	440,4	596,8
Sb	0,006325	0,0007555	0,006050	0,005500	0,007600
Se	0,01246	0,006579	0,01320	0,003300	0,01960
Si	902,0	53,61	922,2	813,6	952,7
Sr	7,386	0,5151	7,388	6,749	8,153
Ti	0,1325	0,04839	0,1340	0,06750	0,2028
Tl	0,003488	0,0009141	0,003450	0,002200	0,004900
V	0,03123	0,007307	0,02935	0,02300	0,04420
Zn	11,18	1,687	10,62	9,496	13,74

Punkt F

Tabell 4.1.6: Gjennomsnitt, standardavvik, median, min- og maks-verdi for parameterne pH, temperatur, ledningsevne og turbiditet i prøvepunkt F. Videre i tabellen kan en observere konsentrasjonen av de ulike metallene funnet i punkt F, gitt ved samme sentral- og spredningsmål som for parameterne.

Måling	Gjennomsnitt	Standardavvik	Median	Min	Maks
pH	7,520	0,06000	7,550	7,430	7,570
Temperatur (°C)	2,900	2,600	2,200	0,3000	6,800
Ledningsevne (uS/cm)	31,10	1,400	31,30	29,00	32,90
Turbiditet (NTU)	3,910	2,730	4,140	0,3000	7,080
Metall	Gjennomsnitt (ug/L)	Standardavvik	Median	Min	Maks
Al	26,08	5,195	27,98	17,73	30,23
As	0,04065	0,006007	0,03950	0,03340	0,04960
Ba	4,505	0,2740	4,488	4,155	4,826
Br	4,404	0,2692	4,363	4,086	4,801
Ca	3945	265,1	3945	3569	4337
Cd	0,01822	0,002475	0,01825	0,01440	0,02200
Ce	0,1393	0,03316	0,1526	0,08530	0,1649
Cl	810,9	112,5	804,9	663,6	989,2
Co	0,07233	0,006135	0,07090	0,06510	0,07940
Cr	0,07843	0,01372	0,08380	0,05650	0,09470
Cu	2,615	0,4233	2,759	1,933	3,019
Fe	47,27	11,36	51,46	29,10	57,01
K	563,1	71,27	558,7	489,8	646,2
La	0,1240	0,03081	0,1361	0,07310	0,1490
Li	0,09199	0,01206	0,08950	0,07770	0,1106
Mg	646,5	44,88	629,1	600,0	714,8
Mn	4,471	0,3798	4,470	3,954	4,970
Mo	0,03219	0,003704	0,03180	0,02760	0,03670
Na	860,8	74,23	859,2	784,0	945,0
Ni	0,7937	0,07716	0,7727	0,7169	0,9293
P	1,205	0,6027	0,9830	0,6651	2,254
Pb	0,01056	0,006642	0,01025	0,002500	0,02410
Rb	1,901	0,2628	1,875	1,638	2,215
S	541,5	51,89	524,1	490,6	631,8
Sb	0,007162	0,0007289	0,007100	0,006000	0,008000
Se	0,01770	0,006977	0,01795	0,008600	0,02790
Si	1184	135,9	1195	983,4	1356
Sr	9,187	0,4773	9,223	8,442	9,768
Ti	0,1758	0,05462	0,2006	0,08700	0,2252
Tl	0,003375	0,001065	0,003150	0,002300	0,004900
V	0,03690	0,007085	0,03480	0,02880	0,04600
Zn	9,695	0,7178	9,671	8,681	10,75

## 4.2 Resultater for kjemiske og fysiske parametere

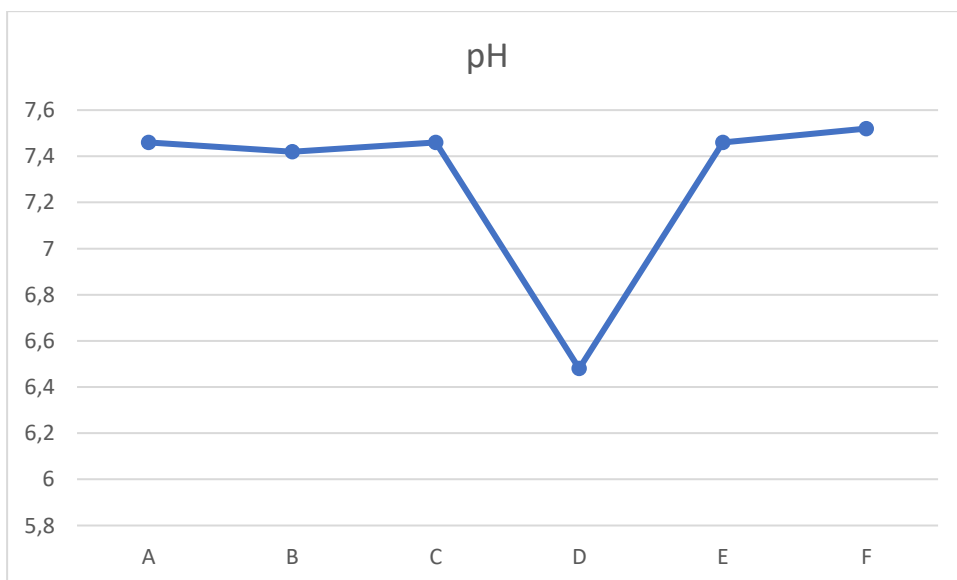
I dette delkapittelet vil data over kjemiske og fysiske parametere, pH, temperatur, ledningsevne og turbiditet, presenteres.

### pH

Tabell 4.2.1 viser ulike mål for pH i de ulike prøvepunktene gjennom perioden for prøvetakningen. Figur 4.2.1 tar for seg gjennomsnittsverdien til punktene, og fremviser dataene i et linjediagram. En kan observere at pH-verdiene til de ulike punktene lå tett opp mot 7.5, med unntak av pH i utløpsbekken fra Killingdal gruve. Her var pH markant lavere med gjennomsnittlig pH på 6.48.

Tabell 4.2.1: Sentral- og spredningsmål for pH-verdier i de ulike prøvepunktene gjennom prøvetakningsperioden.

Punkt	Posisjon	pH	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	7,46	0,18	7,55	7,21	7,62
B	Oppstrøms i sidebekk	7,42	0,13	7,48	7,23	7,54
C	Oppstrøms	7,46	0,18	7,55	7,21	7,63
D	Utløpsbekk	6,48	0,24	6,50	6,13	6,80
E	Nedstrøms	7,46	0,13	7,45	7,31	7,62
F	Nedstrøms	7,52	0,06	7,55	7,43	7,57



Figur 4.2.1: Linjediagram over gjennomsnittlig pH i de ulike prøvepunktene gjennom prøvetakningsperioden.

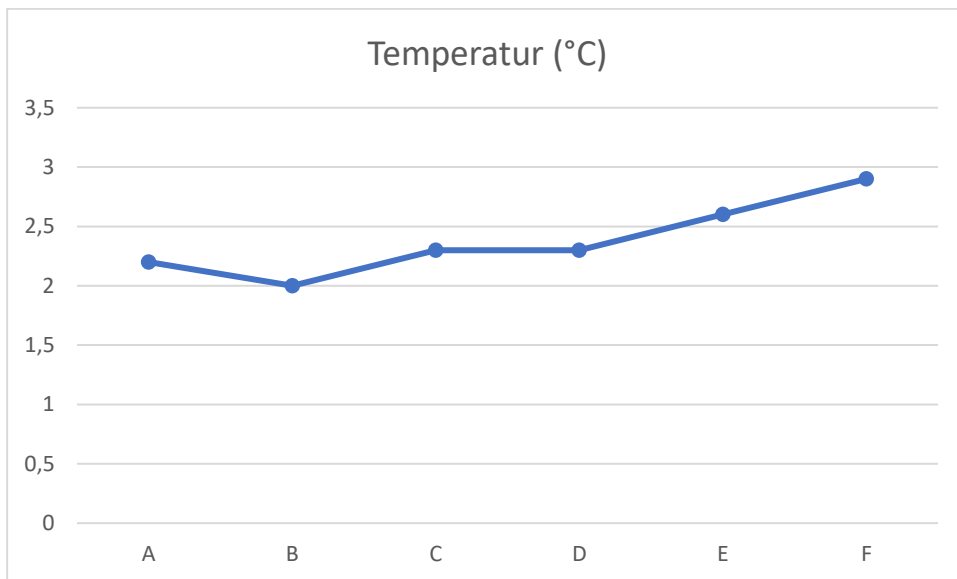


## Temperatur

Når det angår temperatur, kan en se en at temperaturen er økende desto lengre ned i elven en kommer. Prøvepunkt B hadde lavest gjennomsnittstemperatur på 2 °C. En kan også observere en variasjon i temperatur, ved at differansen mellom maks- og minimum til punktene er omtrent 6 °C.

Tabell 4.2.2: Sentral- og spredningsmål for temperatur i de ulike prøvepunktene gjennom prøvetakningsperioden.

Punkt	Posisjon	Temperatur (°C)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	2,2	2,9	1,2	0,0	6,3
B	Oppstrøms i sidebekk	2,0	2,3	1,2	0,0	5,6
C	Oppstrøms	2,3	2,4	1,6	0,2	5,9
D	Utløpsbekk	2,3	2,6	1,6	-0,1	6,1
E	Nedstrøms	2,6	2,5	1,9	0,2	6,4
F	Nedstrøms	2,9	2,6	2,2	0,3	6,8



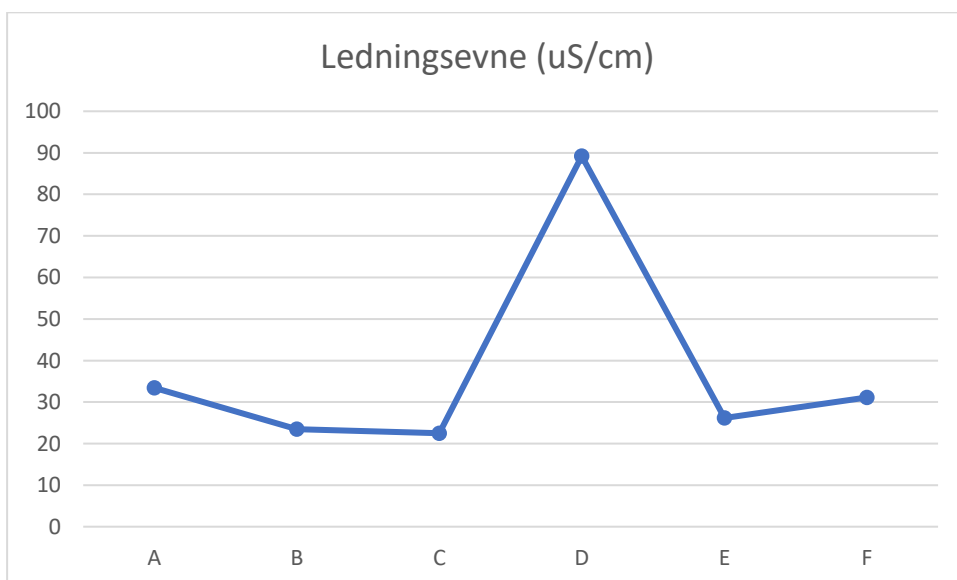
Figur 4.2.2: Linjediagram over gjennomsnittlig temperatur i de ulike prøvepunktene gjennom prøvetakningsperioden.

### Ledningsevne

Ledningsevnen til punktene under perioden var i området 25 – 30 uS/cm, med unntak av prøvepunkt D, hvor gjennomsnittlig ledningsevne var 89.20 uS/cm, med en maksimumsverdi som var funnet til å være 112.9 uS/cm. Den relativt markante økningen kommer også til syne i Figur 4.2.3.

Tabell 4.2.3: Sentral- og spredningsmål for ledningsevne i de ulike prøvepunktene gjennom prøvetakningsperioden.

Punkt	Posisjon	Ledningsevne (uS/cm)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	33,40	2,000	32,90	31,30	36,60
B	Oppstrøms i sidebekk	23,50	2,600	22,30	21,50	27,90
C	Oppstrøms	22,50	1,800	23,20	19,50	24,10
D	Utløpsbekk	89,20	14,00	82,90	80,00	112,9
E	Nedstrøms	26,20	1,000	26,10	24,90	27,50
F	Nedstrøms	31,10	1,400	31,30	29,00	32,90



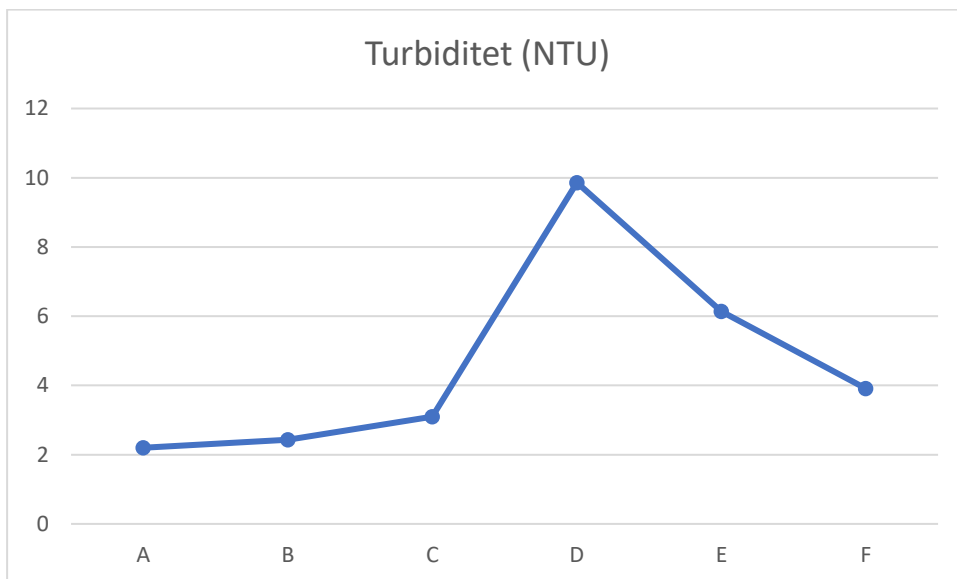
Figur 4.2.3: Linjediagram over gjennomsnittlig ledningsevne i de ulike prøvepunktene gjennom prøvetakningsperioden.

## Turbiditet

Turbiditeten til de ulike punktene varierer. En kan observere at turbiditeten øker fra punkt A – C før et toppunkt av turbiditet nås i prøvepunkt D, med en turbiditet på 9.860 NTU. Videre synker turbiditeten i prøvepunkt E og F.

Tabell 4.2.4: Sentral- og spredningsmål for turbiditet i de ulike prøvepunktene gjennom prøvetakningsperioden.

Punkt	Posisjon	Turbiditet (NTU)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	2,200	1,660	1,790	0,480	2,480
B	Oppstrøms i sidebekk	2,430	2,080	2,070	0,040	5,550
C	Oppstrøms	3,100	3,310	2,140	0,000	8,140
D	Utløpsbekk	9,860	3,200	8,900	6,770	14,87
E	Nedstrøms	6,140	3,080	7,090	1,300	9,100
F	Nedstrøms	3,910	2,730	4,140	0,300	7,080



Figur 4.2.4: Linjediagram over gjennomsnittlig turbiditet i de ulike prøvepunktene gjennom prøvetakningsperioden.

### 4.3 Resultater for metallkonsentrasjon i punktene

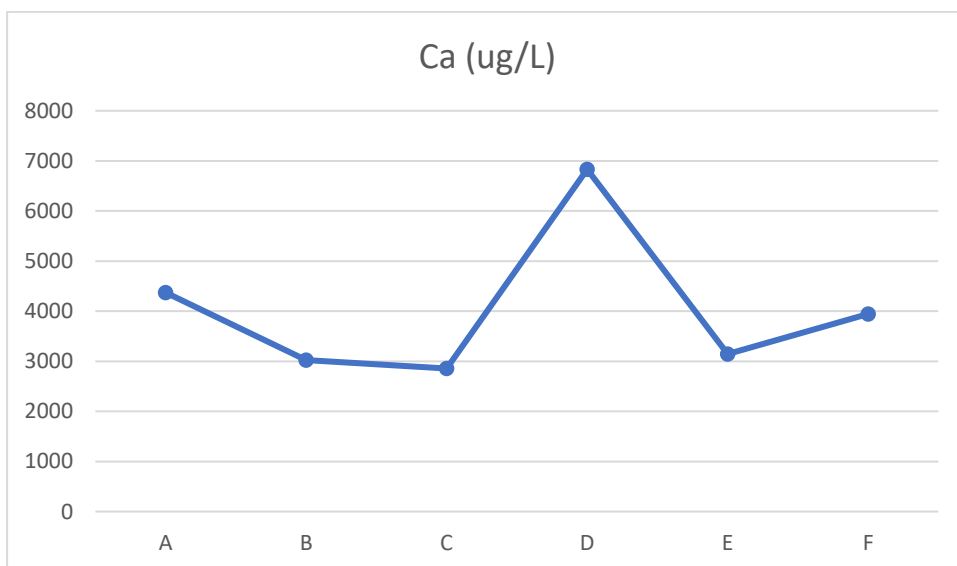
I dette delkapittelet vil sentralmål og spredningsmål for metallkonsentrasjoner av utvalgte metaller (inkludert S) bli presentert. Metallene som presenteres er Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, Se, Sr, Tl, V og Zn. Resultatene inkluderer oppløst fraksjon til metallene fra de filtrerte prøvene. Resultatene kommer fra ICP-MS analyse.

#### Kalsium [Ca]

Konsentrasjonen av Ca i de ulike punktene ble funnet til å være over 2800 ug/L for alle punktene. Prøvepunkt B, C og E har omtrent lik konsentrasjon ved rundt 3000 ug/L. Det er noe høyere verdier av Ca i prøvepunkt F med 3945 ug/L, og A med 4373 ug/L. Størst konsentrasjon av Ca var funnet i utløpsbekken i punkt D, hvor den gjennomsnittlige konsentrasjonen var funnet til å være 6831 ug/L. Dette kan sees i Tabell 4.3.1 og Figur 4.3.1.

Tabell 4.3.1: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Ca i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Ca (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	4373	183,8	4370	4141	4658
B	Oppstrøms i sidebekk	3023	189,8	3038	2734	3281
C	Oppstrøms	2855	495,7	2746	2352	3589
D	Utløpsbekk	6831	981,7	7128	5277	7759
E	Nedstrøms	3145	241,1	3112	2852	3533
F	Nedstrøms	3945	265,1	3945	3569	4337



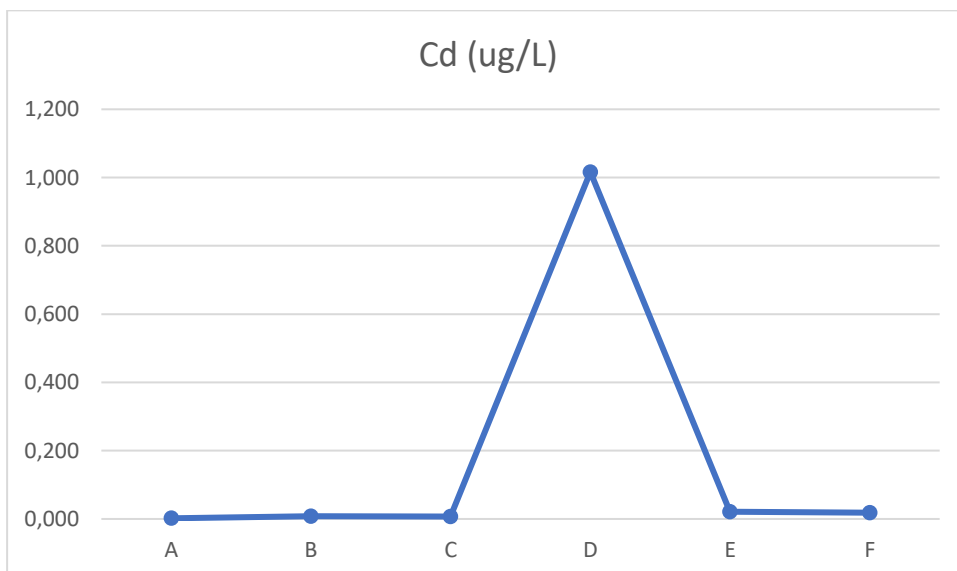
Figur 4.3.1. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Ca i de ulike prøvepunktene.

### Kadmium [Cd]

Konsentrasjonen til Cd er markant høyere i utløpsbekken sammenliknet med de andre punktene, da den gjennomsnittlige konsentrasjonen i utløpsbekken ble funnet til å være 1.016 ug/L. Dette tilsvarer omtrent 100 ganger høyere verdi enn i de andre punktene. Punkt A har laveste gjennomsnittsverdi med 0.002000 ug/L. Prøvepunkt B og C har omtrent lik snittkonsentrasjon med henholdsvis 0.008300 og 0.006675 ug/L. Prøvepunkt E og F har noe høyere gjennomsnittlig konsentrasjon av Cd, med henholdsvis 0.02128 og 0.01822 ug/L. Dette er dog ikke i nærheten av konsentrasjonen i prøvepunkt D, som en kan observere i Figur 4.3.2.

Tabell 4.3.2: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Cd i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Cd (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	0,002000	0,0004359	0,001300	0,001100	0,002300
B	Oppstrøms i sidebekk	0,008300	0,003553	0,008300	0,002500	0,01380
C	Oppstrøms	0,006675	0,004853	0,004600	0,002500	0,01470
D	Utløpsbekk	1,016	0,2327	0,9226	0,8230	1,431
E	Nedstrøms	0,02128	0,003619	0,02170	0,01600	0,02510
F	Nedstrøms	0,01822	0,002475	0,01825	0,01440	0,02200



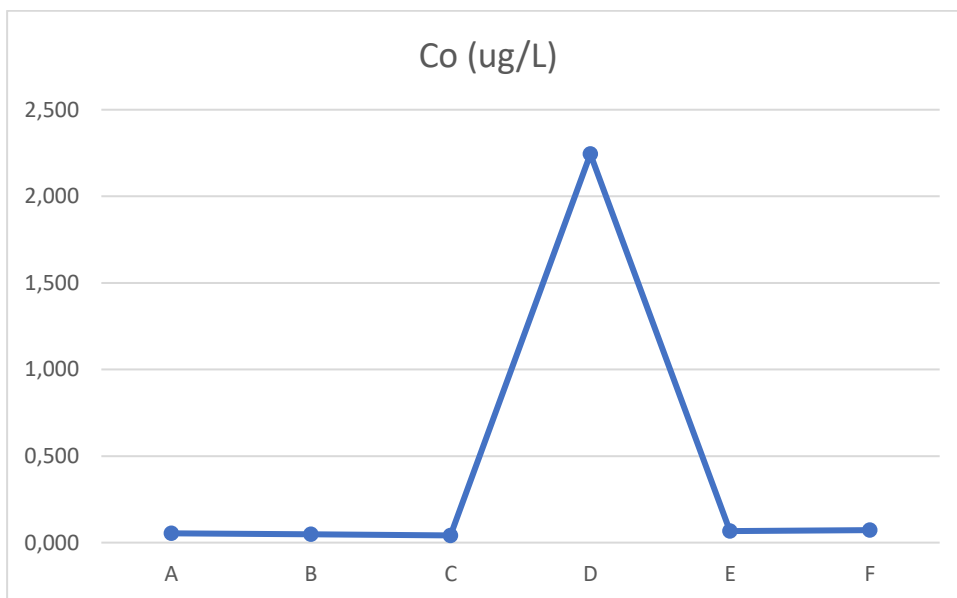
Figur 4.3.2. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Cd i de ulike prøvepunktene.

## Kobolt [Co]

Når det angår den gjennomsnittlige konsentrasjonen av Co i prøvepunktene, er dette metallet mest fremtredende i prøvepunkt D med en gjennomsnittskonsentrasjon på 2.244 ug/L. Dette er betraktelig høyere enn de andre punktene, hvor gjennomsnittskonsentrasjonene strekker seg fra 0.04154 – 0.07233 ug/L, som vist i Tabell 4.3.3. Den markante forskjellen i konsentrasjon kan observeres i Figur 4.3.3, hvor et toppunkt i konsentrasjon kan sees i utløpsbekken, punkt D.

Tabell 4.3.3: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Co i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Co (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	0,05400	0,006325	0,05410	0,04130	0,06570
B	Oppstrøms i sidebekk	0,04755	0,02194	0,04900	0,01400	0,07790
C	Oppstrøms	0,04154	0,01935	0,03225	0,02870	0,07530
D	Utløpsbekk	2,244	0,5631	1,995	1,837	3,191
E	Nedstrøms	0,06636	0,008753	0,06320	0,05850	0,08250
F	Nedstrøms	0,07233	0,006135	0,07090	0,06510	0,07940



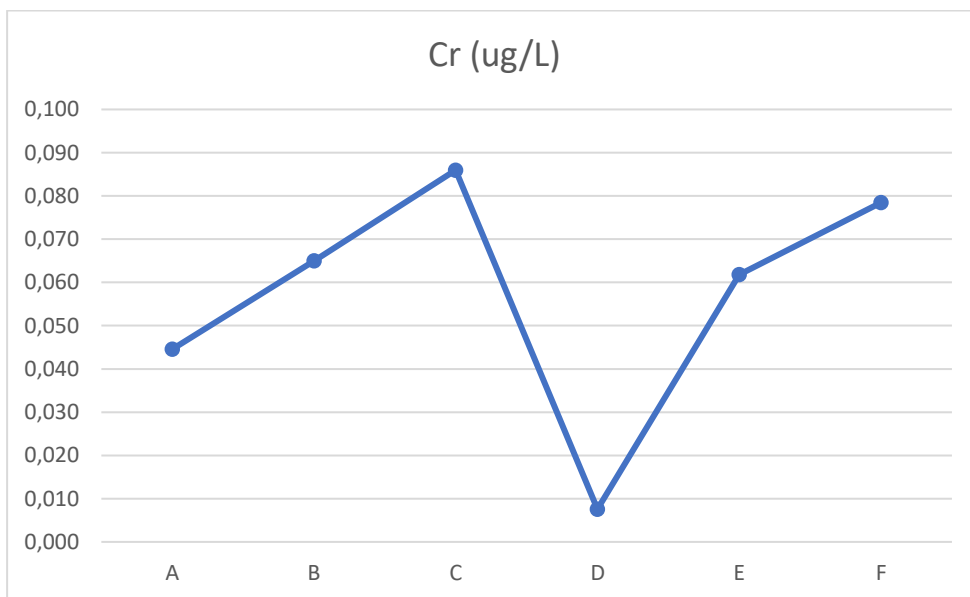
Figur 4.3.3. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Co i de ulike prøvepunktene.

### Krom [Cr]

Laveste konsentrasjon av Cr var funnet i utløpsbekken, hvor konsentrasjonen var 0.007575 ug/L. I tabellen og grafen under kan en se en økning av konsentrasjon fra punkt A – C, og en ny økning fra D – E. Høyeste verdi av Cr, på 0.08596 ug/L, var funnet i punkt C, oppstrøms for utløpsbekken.

Tabell 4.3.4: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Cr i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Cr (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	0,04455	0,008245	0,04405	0,03310	0,05850
B	Oppstrøms i sidebekk	0,06499	0,02326	0,05395	0,04450	0,1054
C	Oppstrøms	0,08596	0,01026	0,08685	0,06940	0,09720
D	Utløpsbekk	0,007575	0,007562	0,003800	0,003800	0,02430
E	Nedstrøms	0,06178	0,02549	0,05620	0,03820	0,1190
F	Nedstrøms	0,07843	0,01372	0,08380	0,05650	0,0947



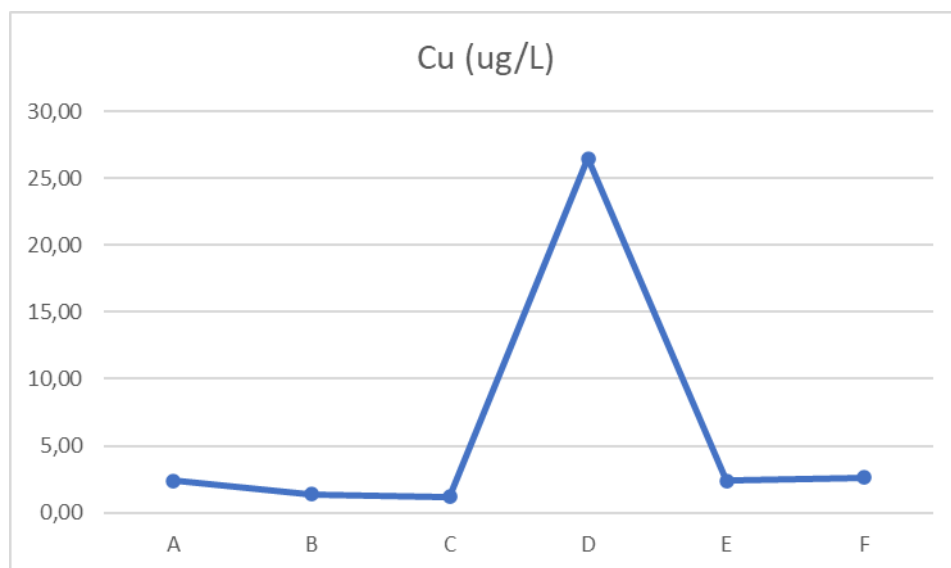
Figur 4.3.4. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Cr i de ulike prøvepunktene.

## Kobber [Cu]

For Cu kan en observere konsentrasjoner fra 1.376 – 2.615 ug/L i prøvepunkt A – C, E og F. Punkt A, E og F har noe høyere konsentrasjoner av Cu enn punkt B og C, da de førstnevnte punktene har konsentrasjoner over 2 ug/L, mens B og C har konsentrasjoner under 2 ug/L. Den desidert største konsentrasjonen av Cu ble funnet i utløpsbekken, punkt D, hvor gjennomsnittlig konsentrasjon var 26.47 ug/L. Den største målte konsentrasjonen i punkte D var 54.06 ug/L. En kan observere en variasjonsbredde i punktet på omtrent 27.59 ug/L.

Tabell 4.3.5: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Cu i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Cu (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	2,377	0,2413	2,345	2,087	2,757
B	Oppstrøms i sidebekk	1,376	0,4634	1,155	0,9622	2,185
C	Oppstrøms	1,170	0,6308	0,9052	0,6771	2,209
D	Utløpsbekk	26,47	16,38	18,54	16,15	54,06
E	Nedstrøms	2,410	0,8038	2,096	1,997	4,370
F	Nedstrøms	2,615	0,4233	2,759	1,933	3,019



Figur 4.3.5. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Cu i de ulike prøvepunktene.

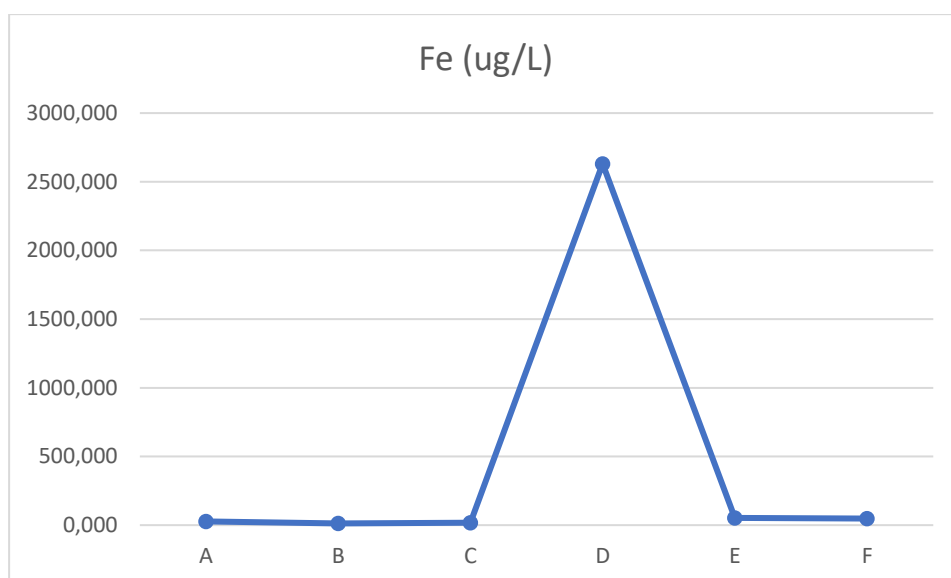


## Jern [Fe]

Det var funnet stor variasjon i konsentrasjonen av Fe mellom de ulike punktene, hvor høyeste konsentrasjon var funnet i punkt D, 2631 ug/L. Laveste gjennomsnittskonsentrasjon var funnet i punkt B, med 12.43 ug/L, hvor punkt C følger tett. Videre er det en større konsentrasjon i prøvepunkt A, hvor gjennomsnittet var 26.69 ug/L. En tilnærmet dobling av konsentrasjon forekommer i punkt E, med en gjennomsnittskonsentrasjon på 51.99 ug/L. I Figur 4.3.6 kan en observere hvor relativt lite forskjell det er, sammenliknet med prøvepunkt D, hvor gjennomsnittskonsentrasjonen var funnet til å være 2631 ug/L.

Tabell 4.3.6: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Fe i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Fe (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	26,69	7,205	27,31	17,16	36,45
B	Oppstrøms i sidebekk	12,43	4,933	13,87	6,107	17,28
C	Oppstrøms	17,50	5,289	18,32	11,15	24,00
D	Utløpsbekk	2631	955,4	2761	1430	3533
E	Nedstrøms	51,99	5,394	51,12	45,55	59,14
F	Nedstrøms	47,27	11,36	51,46	29,10	57,01



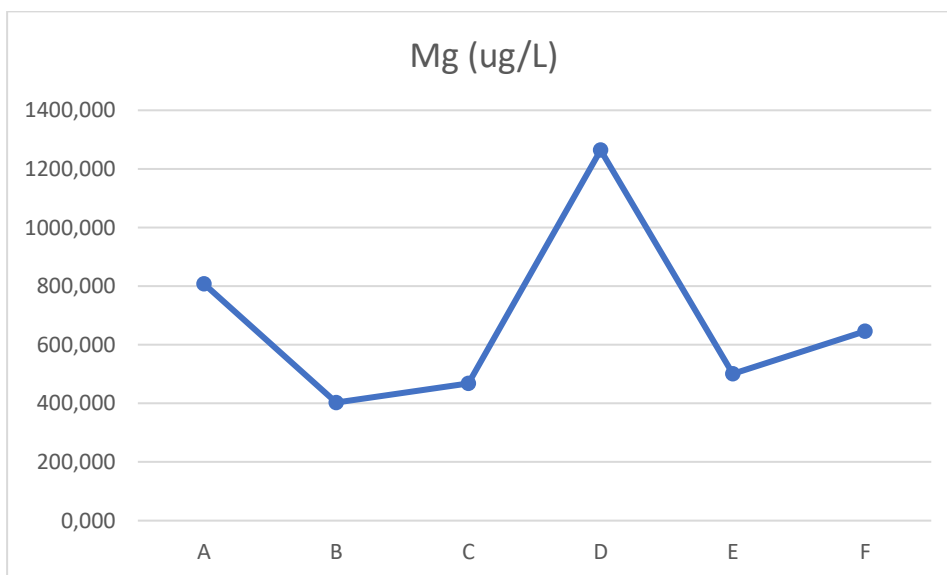
Figur 4.3.6. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Fe i de ulike prøvepunktene.

### Magnesium [Mg]

Størst gjennomsnittlig konsentrasjon av Mg var funnet i prøvepunkt D, med en konsentrasjon på 1264 ug/L. Sammenliknet med de andre punktene var det også høy konsentrasjon av Mg i prøvepunkt A, med en gjennomsnittlig konsentrasjon på 807.9 ug/L. Laveste konsentrasjon var funnet i punkt B, hvor gjennomsnittlig konsentrasjon var 402.9 ug/L

Tabell 4.3.7: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Mg i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Mg (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	807,9	31,27	802,0	766,9	849,3
B	Oppstrøms i sidebekk	402,9	61,44	375,3	354,9	514,8
C	Oppstrøms	467,6	57,05	445,3	409,9	555,0
D	Utløpsbekk	1264	194,7	1266	1002	1531
E	Nedstrøms	500,3	55,75	489,0	436,0	587,8
F	Nedstrøms	646,5	44,88	629,1	600,0	714,8



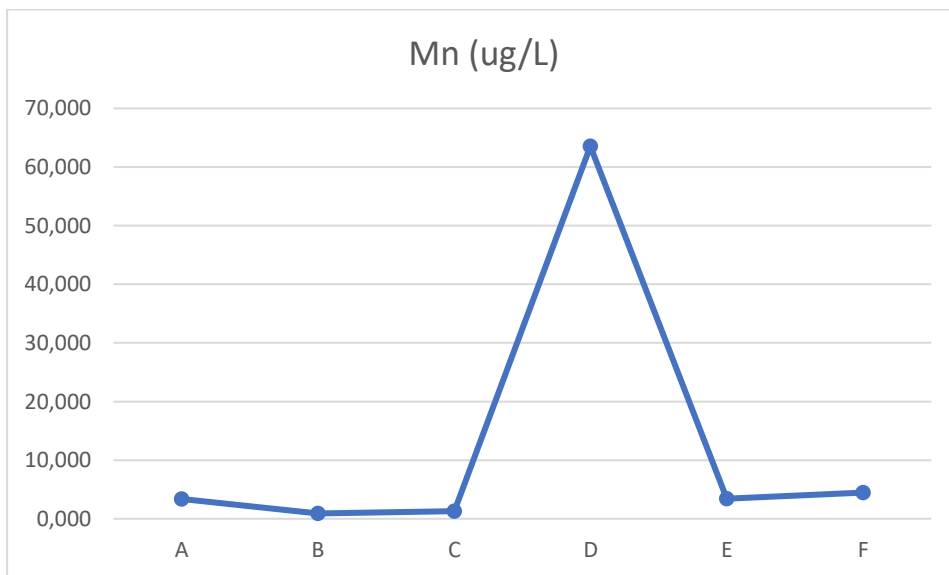
Figur 4.3.7. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Mg i de ulike prøvepunktene.

### Mangan [Mn]

Størst konsentrasjon av Mn var til stede i punkt D. Her var gjennomsnittlig konsentrasjon 63.54 ug/L. Dette skiller seg fra de andre punktene, hvor gjennomsnittlige konsentrasjoner forekommer fra 0.9075 – 4.471 ug/L. Dette kommer til syne i Tabell 4.3.8 og Figur 4.3.8. Den laveste gjennomsnittlige konsentrasjonen var funnet i punkt B, med 0.9075 ug/L.

Tabell 4.3.8: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Mn i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Mn (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	3,391	0,3647	3,415	2,955	3,941
B	Oppstrøms i sidebekk	0,9075	0,3756	0,9741	0,07820	1,330
C	Oppstrøms	1,288	0,3489	1,236	0,9089	1,823
D	Utløpsbekk	63,54	13,30	58,17	52,80	85,87
E	Nedstrøms	3,425	0,3446	3,386	3,003	3,927
F	Nedstrøms	4,471	0,3798	4,470	3,954	4,970



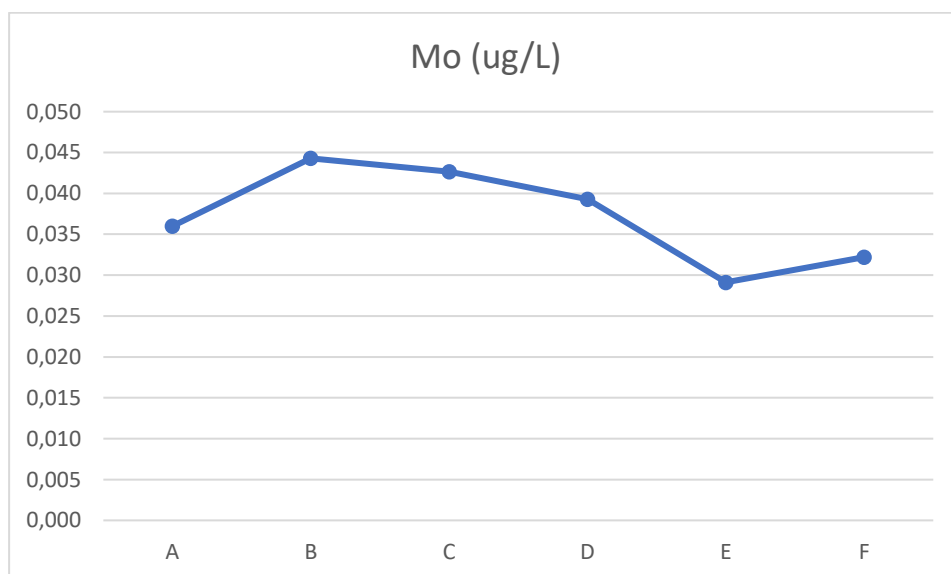
Figur 4.3.8. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst mangan i de ulike prøvepunktene.

### Molybden [Mo]

For Mo var den høyeste gjennomsnittlige konsentrasjonen funnet i punkt B. Den var funnet til å være 0,044 ug/L. Det er en relativt liten differanse mellom punktene, som en kan se at med at standardavvikene overlapper resultatene. Maksimumskonsentrasjonen i punkt C og D, overgår maksimumskonsentrasjonen i punkt B. Laveste gjennomsnittskonsentrasjon var funnet til å være 0,029 ug/L, og fant sted i punkt E.

Tabell 4.3.9: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Mo i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Mo (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	0,03600	0,001719	0,03565	0,03300	0,03960
B	Oppstrøms i sidebekk	0,04429	0,004940	0,04295	0,03760	0,05130
C	Oppstrøms	0,04267	0,007744	0,03960	0,03510	0,05470
D	Utløpsbekk	0,03929	0,01842	0,03515	0,01720	0,06540
E	Nedstrøms	0,02913	0,003138	0,02920	0,02520	0,03480
F	Nedstrøms	0,03219	0,003704	0,03180	0,02760	0,03670



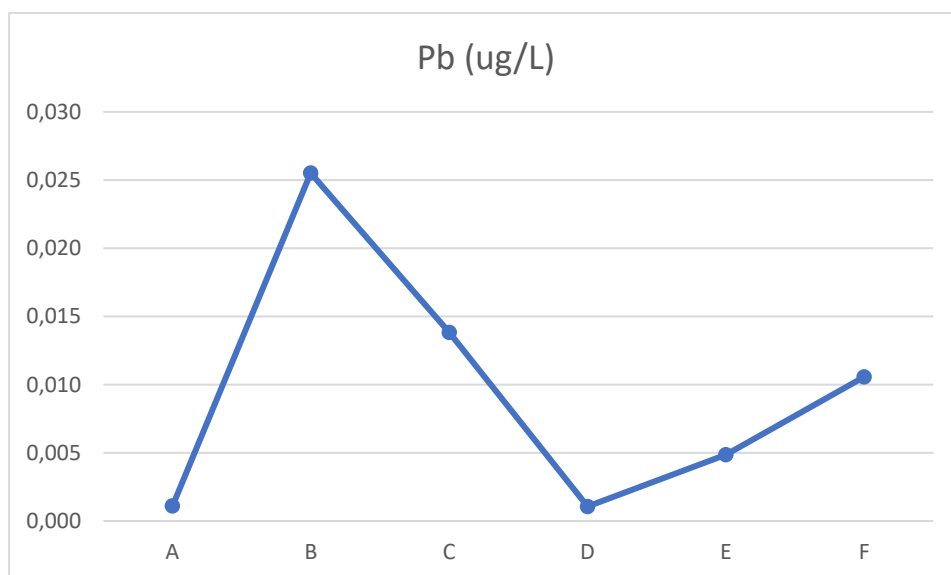
Figur 4.3.9. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Mo i de ulike prøvepunktene.

## Bly [Pb]

Laveste konsentrasjon av Pb ble funnet i punkt A, hvor gjennomsnittlig konsentrasjon på 0.001095 ug/L var funnet. Punkt E, F og C hadde noe høyere gjennomsnittskonsentrasjoner på henholdsvis 0.004855, 0.01056 og 0.01381 ug/L. Høyeste konsentrasjon av Pb var funnet i punkt B, oppstrøms i sidebekken, hvor den gjennomsnittlige konsentrasjonen var 0.02551. Fra Figur 4.3.10 kan en observere differansen mellom punkt B og de andre punktene, samt en noe høyere konsentrasjon i punkt C sammenliknet punkt A, D, E og F.

Tabell 4.3.10: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Pb i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Pb (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	0,001095	0,0006809	0,0007500	0,0005000	0,002400
B	Oppstrøms i sidebekk	0,02551	0,01732	0,01870	0,0008000	0,05330
C	Oppstrøms	0,01381	0,01937	0,004200	0,0002000	0,04250
D	Utløpsbekk	0,001065	0,001509	0,0005400	0,0005100	0,004800
E	Nedstrøms	0,004855	0,003379	0,004700	0,0005400	0,009700
F	Nedstrøms	0,01056	0,006642	0,01025	0,002500	0,02410



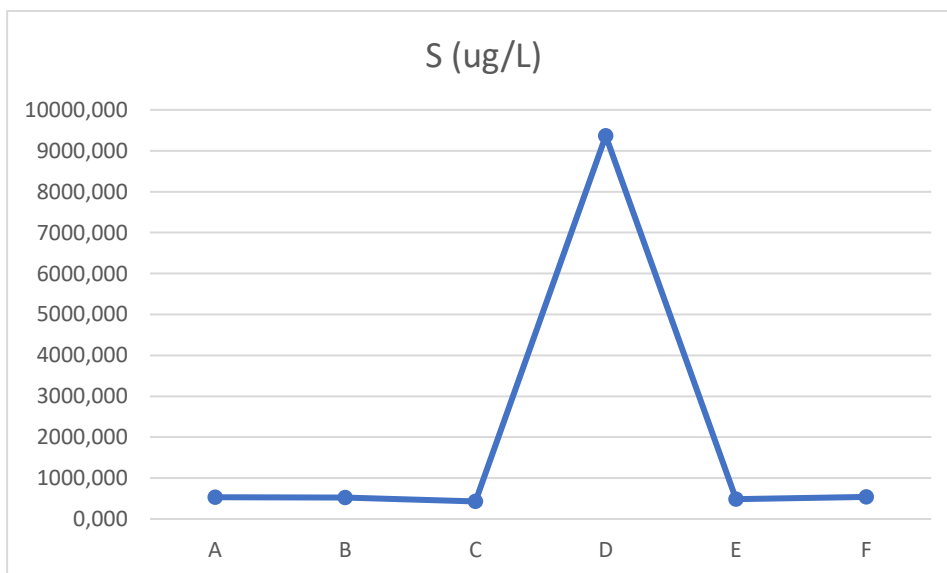
Figur 4.3.10. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Pb i de ulike prøvepunktene.

### Svovel [S]

Fra Figur 4.3.11 kan en observere et relativt likt svovelinnhold i punkt A, B, C, E og F. En kan i Tabell 4.3.11 se at gjennomsnittskonsentrasjonen til disse punktene er fra 429,5 – 541,5 ug/L, hvor laveste gjennomsnittskonsentrasjon er målt i punkt C. En kan fra både figuren og tabellen observere en vesentlig høyere konsentrasjon av S, hvor gjennomsnittskonsentrasjonen er funnet til å være 9365 ug/L, omtrent 20 ganger større enn de andre punktene.

Tabell 4.3.11: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst S i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	S (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	527,9	32,84	530,3	473,2	573,6
B	Oppstrøms i sidebekk	521,1	93,57	531,7	378,2	643,5
C	Oppstrøms	429,5	132,9	380,9	317,9	642,3
D	Utløpsbekk	9365	2332	8313	7599	13170
E	Nedstrøms	486,5	64,50	454,3	440,4	596,8
F	Nedstrøms	541,5	51,89	524,1	490,6	631,8



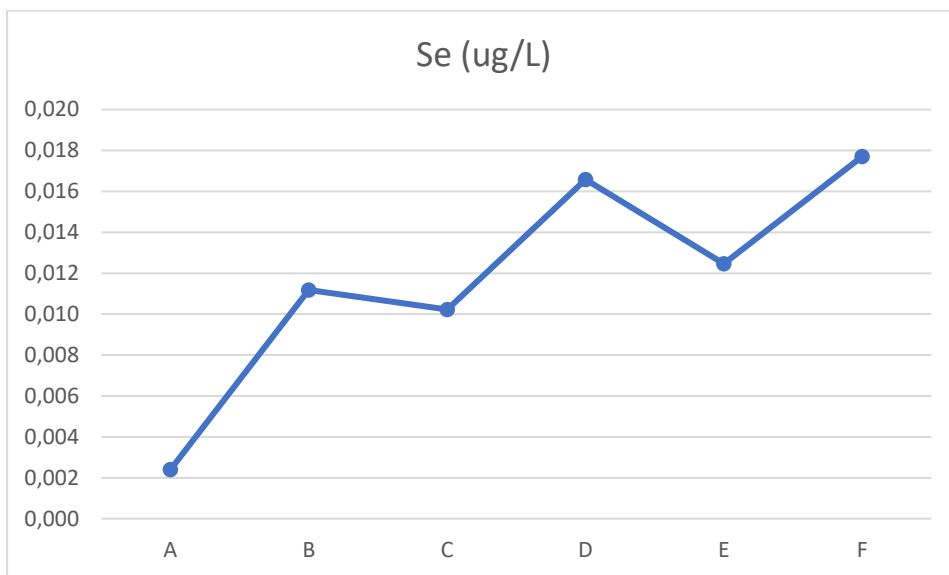
Figur 4.3.11. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst S i de ulike prøvepunktene.

## Selen [Se]

Den laveste konsentrasjonen av Se er funnet oppstrøms i punkt A, med et snitt på 0.002400 ug/L. En alternerende sekvens av økende og synkende konsentrasjon forekommer nedover i vassdraget, før høyeste gjennomsnittskonsentrasjon var funnet i punkt F, ved 0.01770 ug/L. Fra Figur 4.3.12 kan en se tre topppunkter, hvor B, D og E har høyere konsentrasjoner enn sideliggende prøvepunkter.

Tabell 4.3.12: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Se i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Se (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	0,002400	0,005632	0,01585	0,001600	0,01870
B	Oppstrøms i sidebekk	0,01118	0,007488	0,008700	0,003600	0,02360
C	Oppstrøms	0,01023	0,004192	0,01095	0,002700	0,01610
D	Utløpsbekk	0,01658	0,01207	0,01010	0,01010	0,03860
E	Nedstrøms	0,01246	0,006579	0,01320	0,003300	0,01960
F	Nedstrøms	0,01770	0,006977	0,01795	0,008600	0,02790



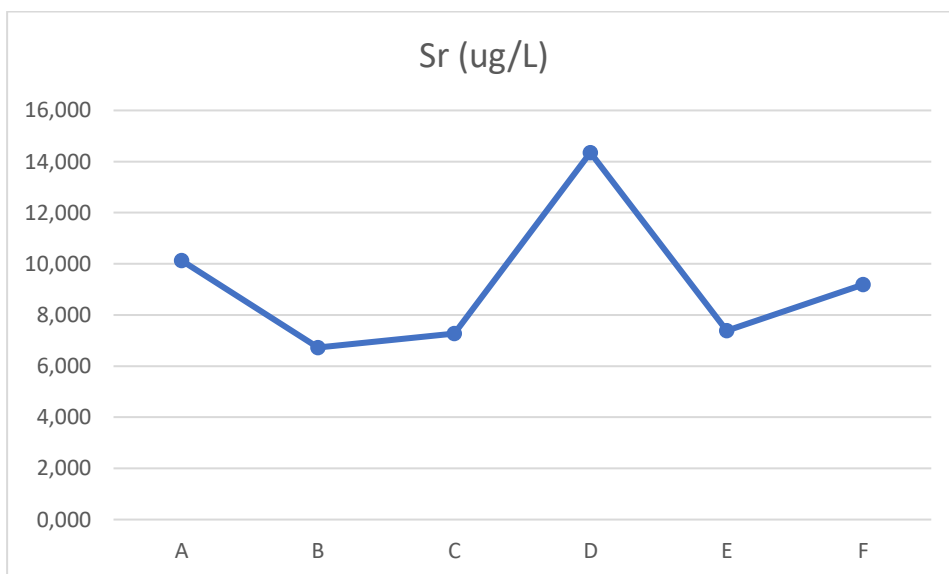
Figur 4.3.12. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Se i de ulike prøvepunktene.

### Strontium [Sr]

Høyeste konsentrasjon av Sr var funnet i punkt D, med en gjennomsnittlig konsentrasjon på 14.35 ug/L. Relativt forhøyede konsentrasjoner var funnet i punkt A og F, med henholdsvis konsentrasjon på 10.12 og 9.187 ug/L. Relativt like gjennomsnittskonsentrasjoner var funnet i punkt B, C og E, med gjennomsnittskonsentrasjoner lik 6.729, 7.279 og 7.386 ug/L.

Tabell 4.3.13: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Sr i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Sr (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	10,12	0,4374	10,08	9,540	10,72
B	Oppstrøms i sidebekk	6,729	0,5546	6,580	6,171	7,607
C	Oppstrøms	7,279	0,7785	7,176	6,247	8,395
D	Utløpsbekk	14,35	1,796	15,00	11,51	15,95
E	Nedstrøms	7,386	0,5151	7,388	6,749	8,153
F	Nedstrøms	9,187	0,4773	9,223	8,442	9,768



Figur 4.3.13. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Sr i de ulike prøvepunktene.

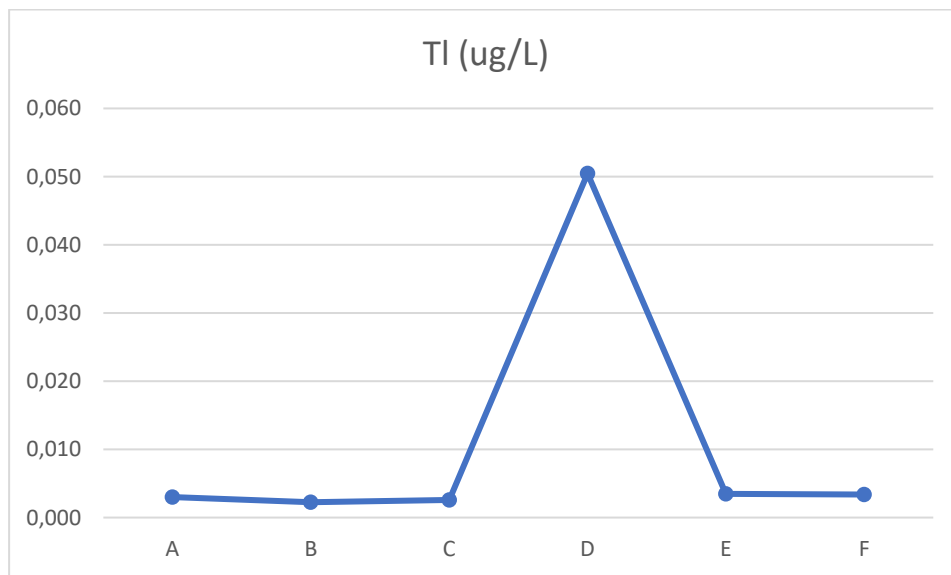


### Thallium [Tl].

Konsentrasjonen av Tl utpeker seg i punkt D, da den er omtrent 20 ganger større her enn i de andre punktene. I utløpsbekken var gjennomsnittskonsentrasjonen 0.05045 ug/L, i motsetning til de andre punktene, hvor gjennomsnittskonsentrasjonene var mellom 0.002250 og 0.003488.

Tabell 4.3.14: Gjennomsnittlig konsentrasjon over av Tl i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Tl (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	0,003000	0,0006092	0,002950	0,002100	0,004000
B	Oppstrøms i sidebekk	0,002250	0,0004583	0,002150	0,001800	0,003000
C	Oppstrøms	0,002562	0,001017	0,002500	0,001200	0,004200
D	Utløpsbekk	0,05045	0,01009	0,04575	0,04190	0,06970
E	Nedstrøms	0,003488	0,0009141	0,003450	0,002200	0,004900
F	Nedstrøms	0,003375	0,001065	0,003150	0,002300	0,004900



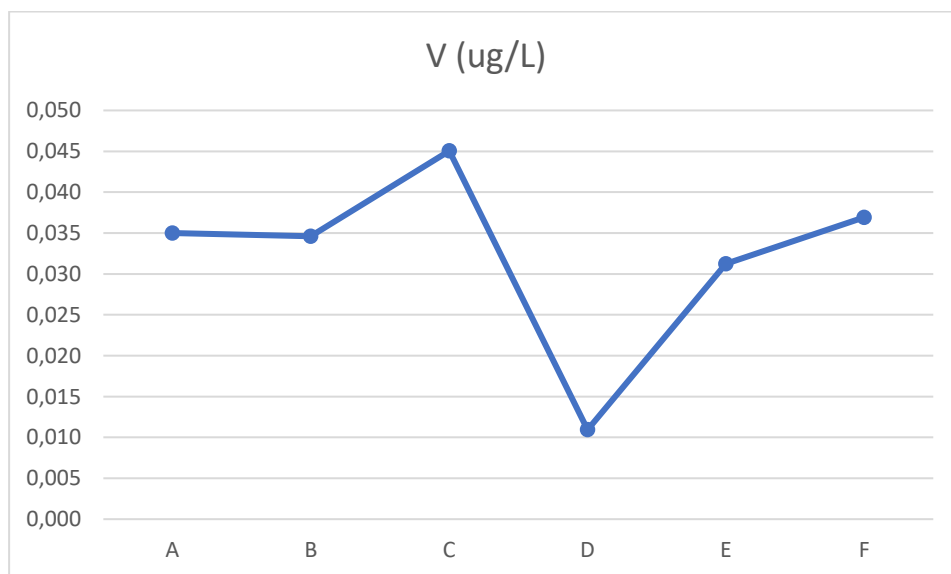
Figur 4.3.14. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Tl i de ulike prøvepunktene.

### Vanadium [V].

Fra Figur 4.3.15 kan en se vesentlig lavere konsentrasjon av V i punkt D, hvor konsentrasjonen i gjennomsnitt var 0.01094 ug/L. Høyeste konsentrasjon var derimot funnet i punkt C, hvor snittkonsentrasjonen var 0.04505 ug/L. Resterende punkter hadde en gjennomsnittlig konsentrasjon i intervallet [0.03460, 0.03690] ug/L.

Tabell 4.3.15: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst V i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	V (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	0,03500	0,006273	0,03085	0,02860	0,04660
B	Oppstrøms i sidebekk	0,03460	0,004119	0,03460	0,02900	0,04150
C	Oppstrøms	0,04505	0,01009	0,04295	0,02810	0,05920
D	Utløpsbekk	0,01094	0,002578	0,01045	0,008100	0,01460
E	Nedstrøms	0,03123	0,007307	0,02935	0,02300	0,04420
F	Nedstrøms	0,03690	0,007085	0,03480	0,02880	0,04600



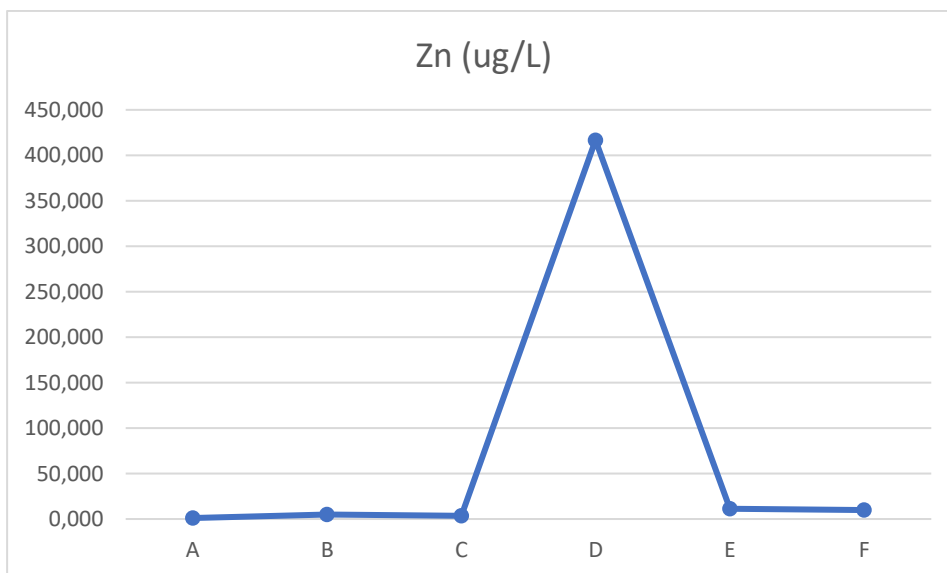
Figur 4.3.15. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst V i de ulike prøvepunktene.

### Sink [Zn].

Høyeste konsentrasjon var funnet i punkt D, hvor gjennomsnittlig konsentrasjon for perioden var 416.7 ug/L. Dette skiller seg stort fra de andre punktene, hvor nærmeste gjennomsnittskonsentrasjon var 11.18 ug/L, målt i punkt E. Laveste snittkonsentrasjon var 1.073 ug/L målt i punkt A. I Figur 4.3.16 kan en observere at differansen mellom konsentrasjonene i punktene A-C, E og F, varierer lite sammenliknet med konsentrasjonen i punkt D.

Tabell 4.3.16: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Zn i de ulike prøvepunktene, samt standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi.

Punkt	Posisjon	Zn (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
A	Oppstrøms	1,073	0,1942	1,074	0,8029	1,315
B	Oppstrøms i sidebekk	4,812	1,712	4,923	2,395	7,190
C	Oppstrøms	3,627	2,654	2,327	1,937	7,999
D	Utløpsbekk	416,7	98,65	377,4	336,0	576,3
E	Nedstrøms	11,18	1,687	10,62	9,496	13,74
F	Nedstrøms	9,695	0,718	9,671	8,681	10,75



Figur 4.3.16. Linjediagram over den gjennomsnittlige konsentrasjonen av oppløst Zn i de ulike prøvepunktene.

#### 4.4 Resultater for metallkonsentrasjon i punktene fra DGT

I denne delen av resultatene, vil metallkonsentrasjoner funnet fra DGT presenteres. Ved utregning av metallkonsentrasjoner ble temperaturen satt til 1 °C. Dataene fra ICP-MS tilhørende DGT vil i denne delen bli presentert gruppevis etter metallkonsentrasjon.

Innledningsvis blir konsentrasjoner under 3 ug/L (Cd, Co, Cr og Pb) presentert, etterfulgt av konsentrasjoner opp til 100 ug/L (Cu, Mn), før konsentrasjoner over 100 ug/L (Fe, Zn) blir presentert.

##### *Kadmium, Kobolt, Krom og Bly [Cd, Co, Cr og Pb]*

Tabell 4.4.1 – 4.4.4 viser sentral- og spredningsmål for konsentrasjonen av Cd, Co, Cr og Pb i punkt C, D og E. Figur 4.4.1 viser gjennomsnittskonsentrasjonen til metallene i punktene, presentert som et linjediagram.

Fra tabellene og figuren kan en observere en økt konsentrasjon av Cd, Co, og Cr i punkt D, sammenliknet med punktene oppstrøms og nedstrøms for utløpsbekken. Konsentrasjonen av Pb var derimot lavere i utløpsbekken sammenliknet med både punkt C og E.

Gjennomsnittskonsentrasjonen i punkt D var for Cd 1.525 ug/L, for Co 2.775 ug/L, og for Cr 0.7561 ug/L.

Fra Figur 4.4.1 kan en også observere fordelingen av de nevnte metallene. Co, Cd, Cr og Pb er rekkefølgen fra høyest til lavest metallinnhold i prøvepunkt D.

Laveste gjennomsnittskonsentrasjon av Cd var funnet i punkt C, med en verdi på 0.02228 ug/L. For Co var også laveste snittverdi funnet i punkt C, med en konsentrasjon på 0.05901 ug/L. For Cr var derimot laveste gjennomsnittsverdi funnet i punkt E, med en verdi på 0.1551 ug/L. Videre kan en også observere fra Tabell 4.4.4, at høyeste konsentrasjon av Pb også fant sted i punkt E, med en snittkonsentrasjon på 0.6631 ug/L.

Tabell 4.4.1: Gjennomsnittlig konsentrasjon av Cd i prøvepunkt C, D og E, ekstrahert fra DGT. Standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi fra dataene er også presentert.

Punkt	Posisjon	Cd (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
C	Oppstrøms	0,02228	0,006957	0,02704	0,01244	0,02736
D	Utløpsbekk	1,525	0,3530	1,677	1,037	1,860
E	Nedstrøms	0,08806	0,01407	0,08008	0,07628	0,1078

Tabell 4.4.2: Gjennomsnittlig konsentrasjon av Co i prøvepunkt C, D og E, ekstrahert fra DGT. Standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi fra dataene er også presentert.

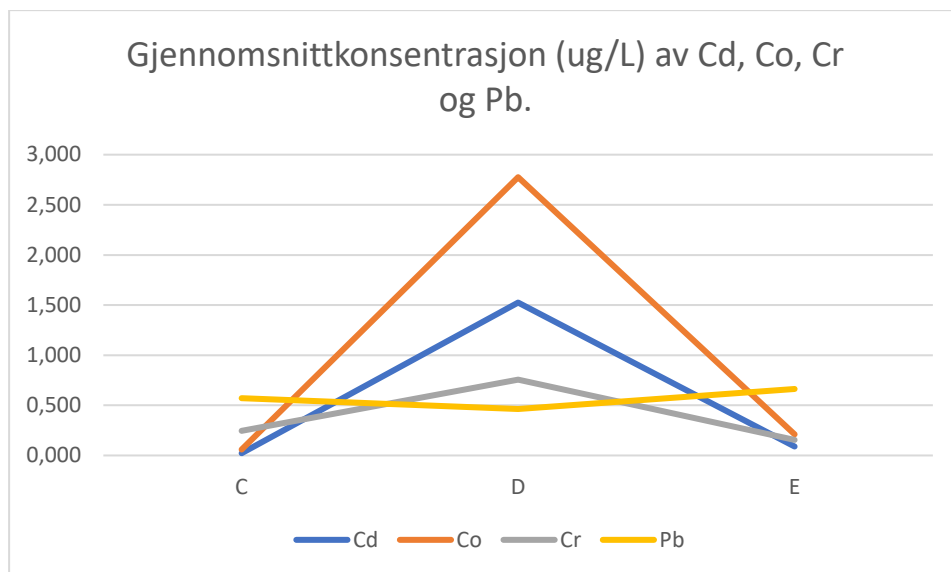
Punkt	Posisjon	Co (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
C	Oppstrøms	0,05901	0,004725	0,05914	0,05315	0,06473
D	Utløpsbekk	2,775	0,6864	3,009	1,843	3,475
E	Nedstrøms	0,2103	0,03047	0,2100	0,1732	0,2478

Tabell 4.4.3: Gjennomsnittlig konsentrasjon av Cr i prøvepunkt C, D og E, ekstrahert fra DGT. Standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi fra dataene er også presentert.

Punkt	Posisjon	Cr (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
C	Oppstrøms	0,2467	0,07311	0,2532	0,1540	0,3327
D	Utløpsbekk	0,7561	0,8136	0,2102	0,1518	1,906
E	Nedstrøms	0,1551	0,03465	0,1569	0,1119	0,1967

Tabell 4.4.4: Gjennomsnittlig konsentrasjon av Pb i prøvepunkt C, D og E, ekstrahert fra DGT. Standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi fra dataene er også presentert.

Punkt	Posisjon	Pb (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
C	Oppstrøms	0,5713	0,5585	0,1775	0,1753	1,361
D	Utløpsbekk	0,4633	0,1024	0,4366	0,3534	0,5998
E	Nedstrøms	0,6631	0,2803	0,4795	0,4506	1,059



Figur 4.4.1: Gjennomsnittskonsentrasjonen av Cd, Co, Cr og Pb i prøvepunkt C, D, og E. Konsentrasjonene er funnet ved hjelp av DGT.

#### Kobber og Mangan [Cu og Mn]

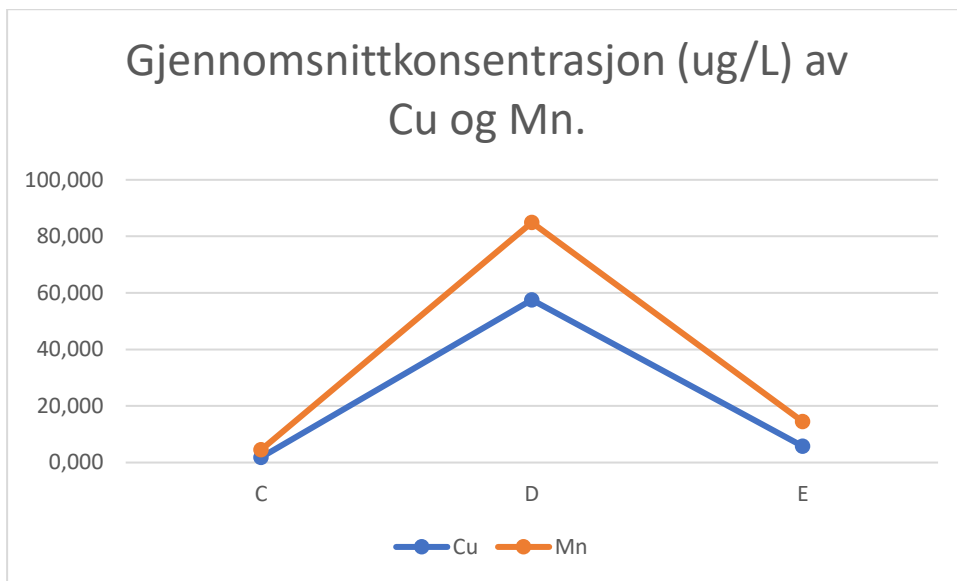
Høyeste konsentrasjon av Cu i punkt C, D og E, ble funnet i utløpsbekken med en gjennomsnittskonsentrasjon på 57.56 ug/L. Tilsvarende for Mn ble også høyeste konsentrasjon funnet i punkt D, med en gjennomsnittskonsentrasjon på 84.89 ug/L. Laveste verdi for begge metallene ble funnet i punkt C, hvor det for Cu var en snittkonsentrasjon på 1.828 ug/L og for Mn 4.490 ug/L.

Tabell 4.4.5: Gjennomsnittlig konsentrasjon av Cu i prøvepunkt C, D og E, ekstrahert fra DGT. Standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi fra dataene er også presentert.

Punkt	Posisjon	Cu (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
C	Oppstrøms	1,828	0,6165	1,671	1,164	2,649
D	Utløpsbekk	57,56	9,088	52,96	49,46	70,25
E	Nedstrøms	5,766	3,013	4,217	3,103	9,979

Tabell 4.4.6: Gjennomsnittlig konsentrasjon av Mn i prøvepunkt C, D og E, ekstrahert fra DGT. Standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi fra dataene er også presentert.

Punkt	Posisjon	Mn (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
C	Oppstrøms	4,490	0,2055	4,575	4,207	4,688
D	Utløpsbekk	84,89	14,63	91,54	64,60	98,54
E	Nedstrøms	14,51	2,126	13,41	12,64	17,48



Figur 4.4.2: Gjennomsnittskonsentrasjonen av Cu og Mn i prøvepunkt C, D, og E. Konsentrasjonene er funnet ved hjelp av DGT.

#### *Jern og Sink [Fe og Zn].*

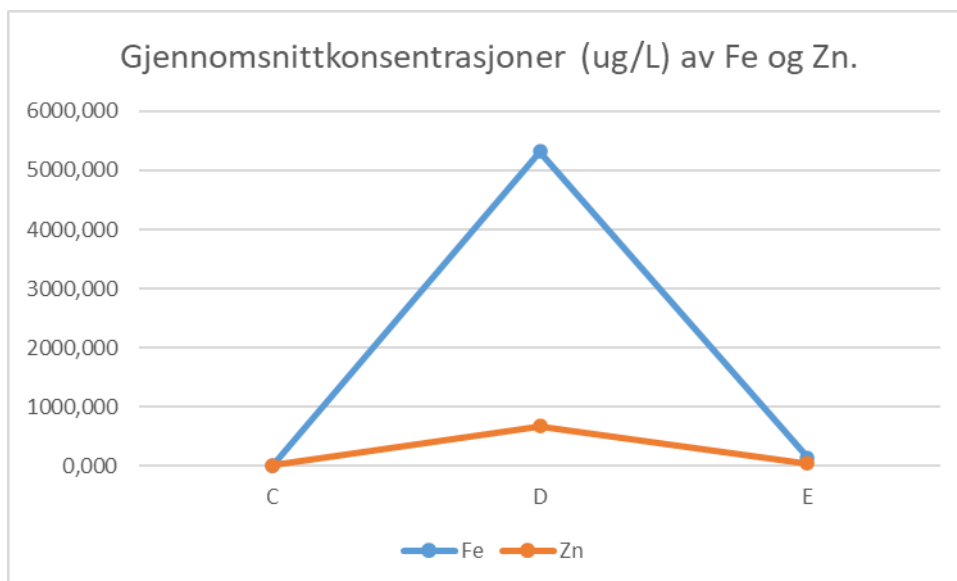
For Fe er høyeste gjennomsnittskonsentrasjon, 5312 ug/L, funnet i punkt D. Det samme gjelder for Zn, hvor tilsvarende konsentrasjon var funnet til å være 671.6 ug/L. Det er altså høyere konsentrasjoner av Fe og Zn i utløpsbekken sammenliknet med punktene C og E, oppstrøms og nedstrøms. Dette kan en også observere i Figur 4.4.3.

Tabell 4.4.7: Gjennomsnittlig konsentrasjon av Fe i prøvepunkt C, D og E, ekstrahert fra DGT. Standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi fra dataene er også presentert.

Punkt	Posisjon	Fe (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
C	Oppstrøms	18,78	6,834	16,61	11,70	28,02
D	Utløpsbekk	5312	1532	5709	3270	6959
E	Nedstrøms	148,1	37,66	145,6	103,2	195,3

Tabell 4.4.8: Gjennomsnittlig konsentrasjon av Zn i prøvepunkt C, D og E, ekstrahert fra DGT. Standardavvik, median, minimumsverdi og maksimumsverdi fra dataene er også presentert.

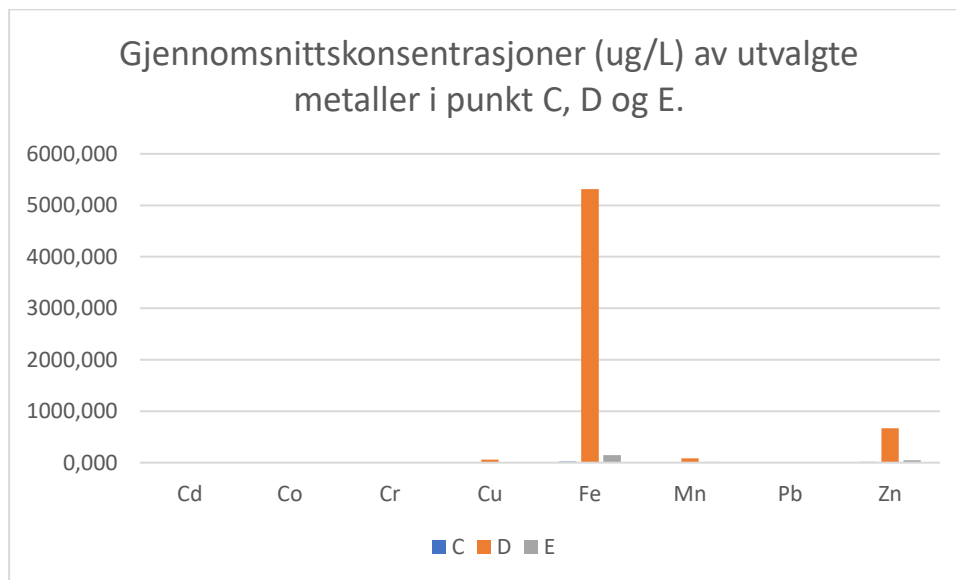
Punkt	Posisjon	Zn (ug/L)	SD	Median	Minimum	Maksimum
C	Oppstrøms	13,35	3,447	12,56	9,574	17,91
D	Utløpsbekk	671,6	144,6	745,8	469,5	799,4
E	Nedstrøms	47,52	5,028	44,51	43,45	54,61



Figur 4.4.3: Gjennomsnittskonsentrasjonen av Fe og Zn i prøvepunkt C, D, og E. Konsentrasjonene er funnet ved hjelp av DGT.



Figur 4.4.4 viser et stolpediagram over gjennomsnittlige metallkonentrasjoner til de presenterte metallene fra DGT. Her kan en observere størst konsentrasjoner av Fe. Zn har også høye konsentrasjoner sammenliknet med de resterende metallene, som nærmest ikke er observerbare sammenliknet den høye gjennomsnittskonsentrasjonen til Fe.



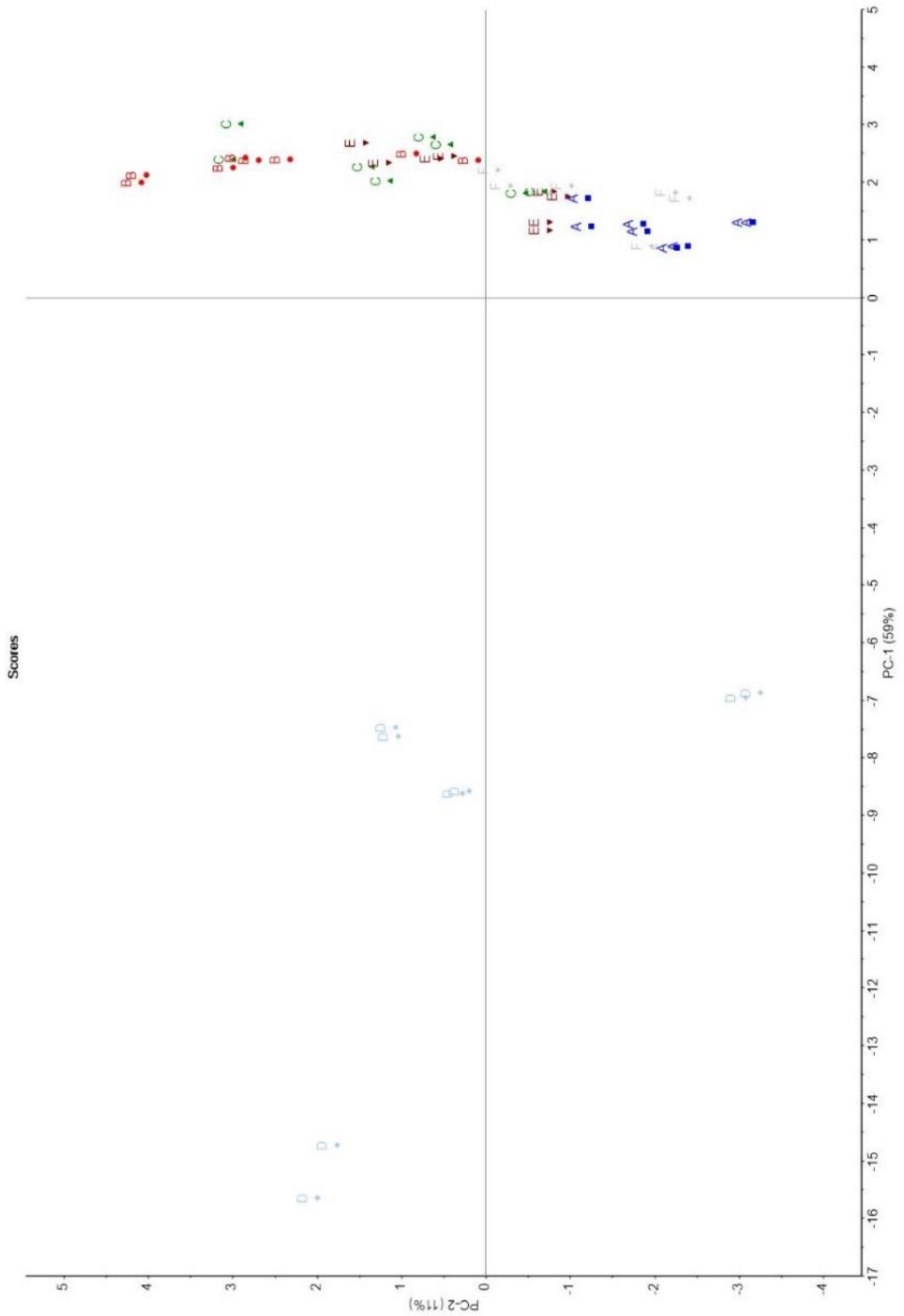
Figur 4.4.4: Gjennomsnittskonsentrasjoner for Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb og Zn i punkt C, D og E, hentet fra ICP-MS analyse av DGT.

#### 4.5 PCA – Plott

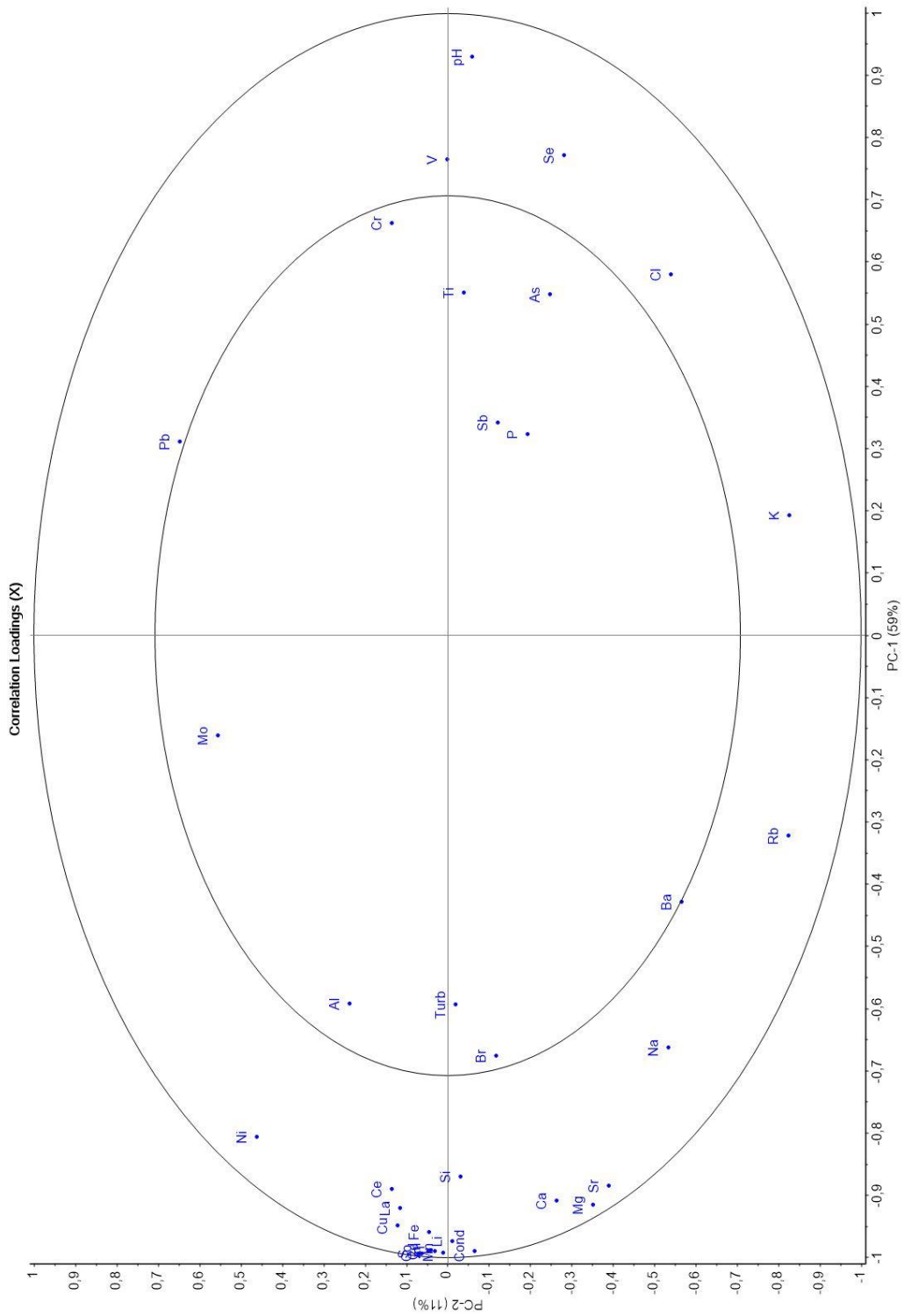
I figurene 4.5.1 og 4.5.2 kan en observere PCA-plott over resultatene for metallkonentrasjoner og andre fysiske og kjemiske parametere tidligere nevnt. I Figur V.5.1 og V.5.2 i vedlegg 5, kan en se to PCA-plott med tilsvarende informasjon. Fra Figur 4.5.1 kan en observere de ulike prøvene og prøvepunktet deres. Her kan en observere hvilke som skiller seg fra resten av prøvene, og hvilke prøver som grupperer seg. I plottet kan en blant annet observere at prøvepunkt D i utløpsbekken avviker fra resten av prøvepunktene. Noe avvik kan også sees i punkt B. Fra x-aksen til PCA-plottet, PC-1, kan en se at variansen for aksene bidrar til 59% av den totale variansen. Y-aksen, PC-2 representerer mindre varians, tilsvarende 11% av den totale variansen.

I Figur 4.5.2 kan en observere hvilke metaller som avviker i disse punktene. Plottet viser høyere konsentrasjoner av Cd, Co, Cu, Fe, Mn, S, Tl, Zn i prøvepunkt D. I tillegg vises også noe høyere konsentrasjon av Ca, Mg, Sr i dette punktet. Videre kan en også observere enkelte avvik fra snittet i prøvepunkt B, oppstrøms i sidebekken, eksempelvis Mo og Pb. Her kan en se høyere konsentrasjon av Mn og Pb. Plottet i Figur 4.5.2 viser at prøvepunkt A, C, E og F

har høyere pH og assosieres med høyere verdier for Cr, Se og V. Lavere ledningsevne og turbiditet er det også funnet i disse punktene. For metallene i punkt D, kan en se en korrelasjon tilnærmet 1. For Mo og Pb kan en observere at deres verdier på y-aksen er mellom 0.5 og 0.6.



Figur 4.5.1: PCA-plott for prøve 1-48, hvor prøvene er navngitt etter prøvepunktet de ble tatt.

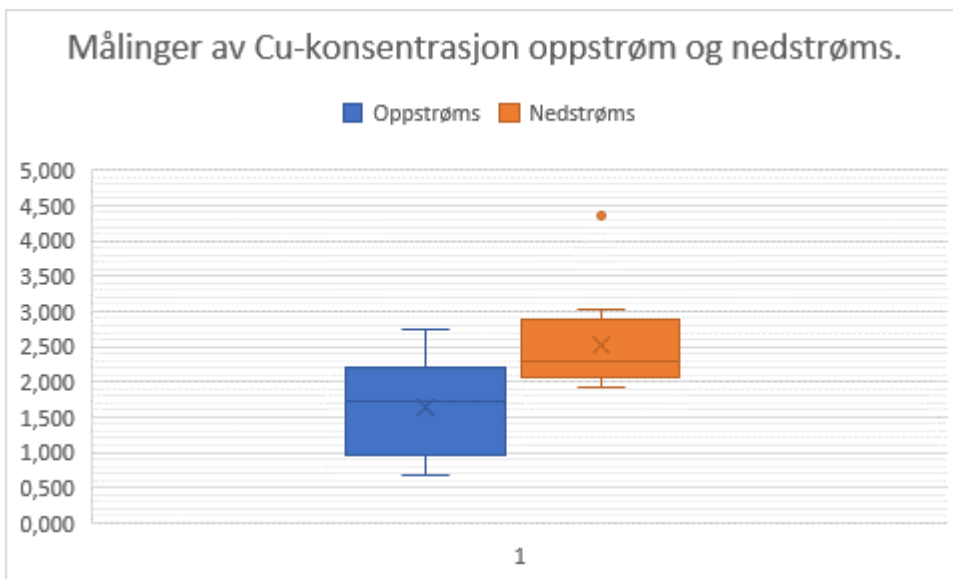


Figur 4.5.2: PCA-plott til konsentrasjonen av metaller, konduktivitet, turbiditet og pH. Aksene er skalert til å være i intervallet [-1,1] for å se korrelasjon mellom metaller og parametere.

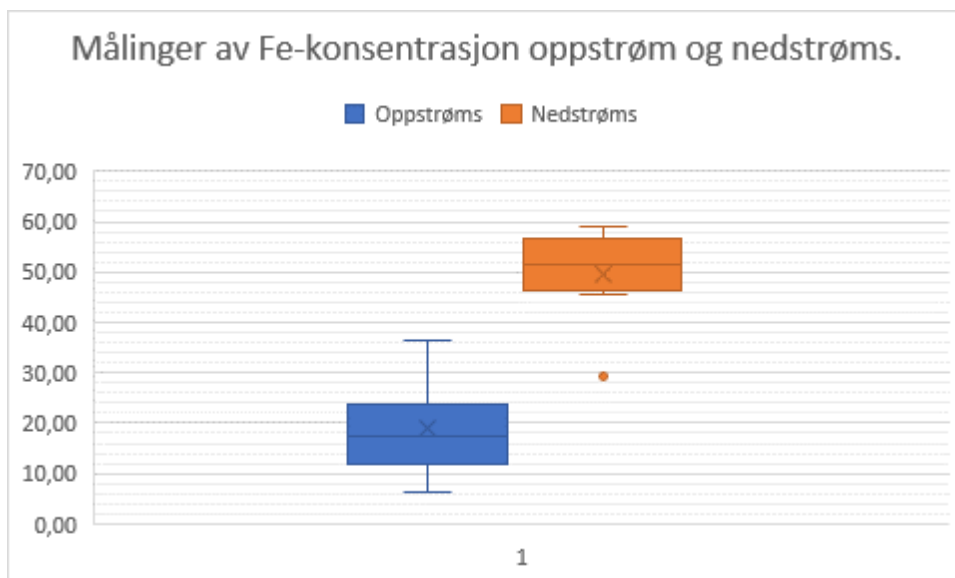
#### 4.6: Konsentrasjon av Cu, Fe og Zn, oppstrøms og nedstrøms

I dette delkapitlet kan en observere bokplott til konsentrasjonen av Cu, Fe og Zn, oppstrøms og nedstrøms for gruveavrenningen, vist i Figur 4.6.1 – 4.6.3. I disse boksplovene er prøvepunkt A, B og C samlet som oppstrøms, og punkt E og F er samlet som nedstrøms. Disse metallene er valgt ut, da det i hovedsak er disse metallene som er kjent for avrenning fra gruver med pyritt, kobberkis og sinkblende. Da disse type gruver også er assosiert med S, blir et bokplott for S, oppstrøms og nedstrøms, presentert i Figur 4.6.4.

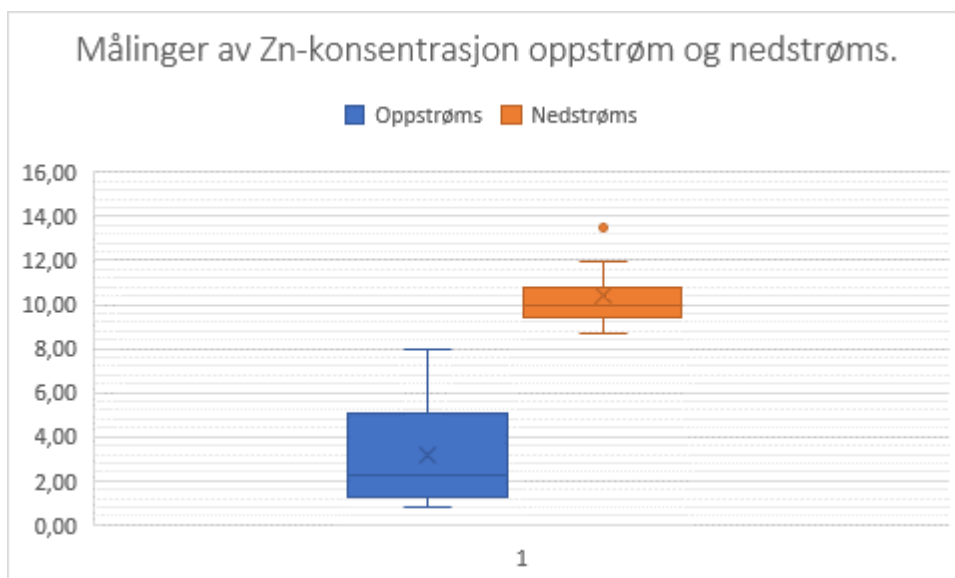
Fra boksplovene kan en observere en markant økning av konsentrasjonene for Cu, Fe og Zn fra oppstrøms til nedstrøms. For S kan en ved første øyekast se at det forekommer lavere verdier oppstrøms fremfor oppstrøms. En kan også bemerke seg at tverrstreken i boksplovene, medianen, ligger høyere oppstrøms enn nedstrøms.



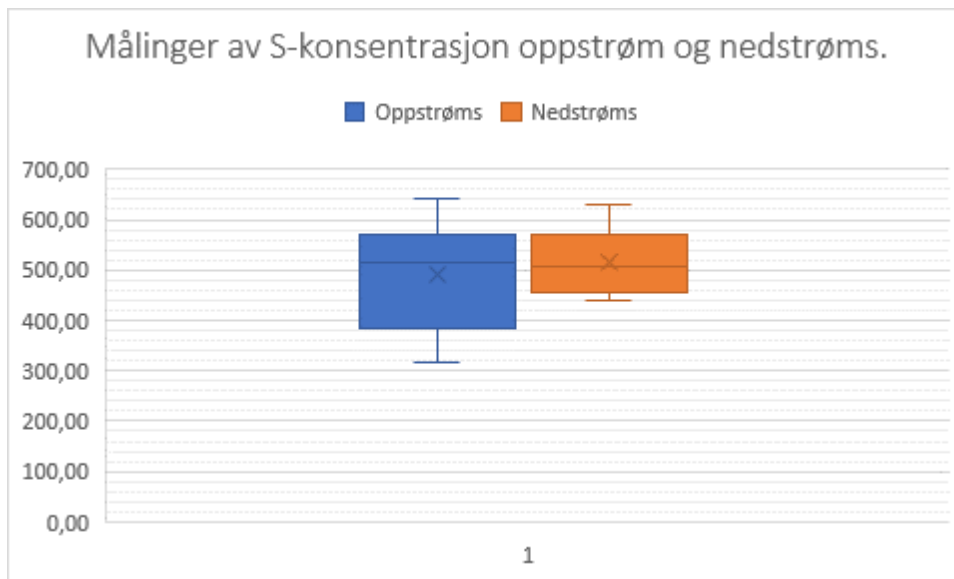
Figur 4.6.1: Bokplott over metallkonsentrasjon av Cu, målt i ug/L, oppstrøms og nedstrøms for Gruvebekken. Oppstrøms består av målinger fra prøvepunkt A, B og C, nedstrøms består av E og F. Konsentrasjonene er fra oppløst fraksjon.



Figur 4.6.2: Bokplott over metallkonsentrasjon av Fe, målt i ug/L, oppstrøms og nedstrøms for Gruvebekken. Oppstrøms består av målinger fra prøvepunkt A, B og C, nedstrøms består av E og F. Konsentrasjonene er fra oppløst fraksjon.



Figur 4.6.3: Bokplott over metallkonsentrasjon av Zn, målt i ug/L, oppstrøms og nedstrøms for Gruvebekken. Oppstrøms består av målinger fra prøvepunkt A, B og C, nedstrøms består av E og F. Konsentrasjonene er fra oppløst fraksjon.



Figur 4.6.4: Boksploott over metallkonsentrasjon av S, målt i ug/L, oppstrøms og nedstrøms for Gruvebekken. Oppstrøms består av målinger fra prøvepunkt A, B og C, nedstrøms består av E og F. Konsentrasjonene er fra oppløst fraksjon.

#### 4.7 Statistisk analyse til konsentrasjon av Cu, Fe og Zn, før og etter gruveavrenning

Fra det forrige delkapittelet 4.6, kunne en observere en økning av Cu, Fe og Zn fra oppstrøms til nedstrøms av Gruvebekken. Fra boksploottene i Figur 4.6.1 – 4.6.3 kunne en observere en markant økning i konsentrasjon. For å kunne bestemme med 95% sikkerhet om det forekom en økning av Cu, Fe, Zn og S etter Gruvebekken må en foreta en hypotesetest. Følgende hypotese, og nullhypotese gjelder:

H0 - Det er like eller lavere konsentrasjoner av Cu, Fe, Zn og S etter avrenning fra Killingdal gruve.

H1 – Det er større konsentrasjoner av Cu, Fe, Zn og S i Gaula etter gruveavrenning fra Killingdal gruve, sammenliknet med konsentrasjonene før gruveavrenningen.

Konsentrasjonene for Cu, Fe, Zn og S ble gruppert på likt vis som i boksploottene, hvor prøver fra punkt A, B og C utgjorde oppstrøms, og prøvene fra punktene E og F utgjorde nedstrøms. Med en analyse av konsentrasjonene ble det funnet at konsentrasjonene ikke var normalfordelte, noe som medfører at en student t test ikke kan brukes som hypotesetest.

Hypotesetesten som brukes er da Mann–Whitney U. Dette på grunnlag av at denne testen ikke stiller krav om normalfordeling. I tabellene (4.7.1 – 4.7.4) under kan en se noen nøkkelverdier fra hypotesetestene. Det ble utført en hypotesetest for hvert av metallene og S.

Tabell 4.7.1 viser nøkkelverdiene i hypotesetesten for Cu, hvor  $H_0$  er «Det er like høy eller lavere Cu-konsentrasjon oppstrøms, sammenliknet med nedstrøms» og motstridende  $H_1$  er «Det er høyere konsentrasjon av Cu nedstrøms, sammenliknet med oppstrøms». I hypotesetesten ble p-verdien funnet til å være  $0.006739 < 0.05$ . Fra dette kan en konkludere med over 95 % sikkerhet at en kan avvise  $H_0$ , uten at  $H_0$  er sann. Ifølge p-verdien er sannsynligheten for å avvise  $H_0$ , hvor  $H_0$  er sann, 0.67%.

Tabell 4.7.2 viser tilsvarende for Fe, hvor p-verdien er funnet til å være  $2.026 \cdot 10^{-7}$ . Denne verdien er langt under 0.05, noe som gjør at  $H_1$  beholdes. For Zn kan en fra Tabell 4.7.3 observere en p-verdi lik  $6.22 \cdot 10^{-8}$ .  $H_1$  kan også i dette tilfellet beholdes. I Tabell 4.7.4 kan en derimot observere en p-verdi på 0.386 for S. Dette betyr at ved å avfeie  $H_0$  forekommer en 38.6 % sikkerhet at  $H_0$  stemmer. En kan altså ikke med det valgte konfidensintervallet si at konsentrasjonen av svovel er høyere nedstrøms sammenliknet med oppstrøms.

Hypotesetestene viser en økning av Cu, Fe, Zn i elven etter gruveavrenning fra Killingdal gruve. Dette kan sies med over 95% sikkerhet.



Tabell 4.7.1: Nøkkelerverdier for hypotesetest av Cu-konsentrasjoner oppstrøms og nedstrøms for gruveavrenning.

Hypotesetest: Cu	Antall prøver (n)	U	T		U - Verdi	102
Oppstrøms	24	282	402		Z - Verdi	-2,4709
Nedstrøsm	16	102	418		P - Verdi	0,006739

Tabell 4.7.2: Nøkkelerverdier for hypotesetest av Fe-konsentrasjoner oppstrøms og nedstrøms for gruveavrenning.

Hypotesetest: Fe	Antall prøver (n)	U	T		U - Verdi	8
Oppstrøms	24	376	308		Z - Verdi	-5,0665
Nedstrøsm	16	8	512		P - Verdi	0,0000002

Tabell 4.7.3: Nøkkelerverdier for hypotesetest av Zn-konsentrasjoner oppstrøms og nedstrøms for gruveavrenning.

Hypotesetest: Zn	Antall prøver (n)	U	T		U - Verdi	0
Oppstrøms	24	384	300		Z - Verdi	-5,2869
Nedstrøsm	16	0	520		P - Verdi	0,000000062

Tabell 4.7.4: Nøkkelerverdier for hypotesetest av S-konsentrasjoner oppstrøms og nedstrøms for gruveavrenning.

Hypotesetest: S	Antall prøver (n)	U	T		U - Verdi	181
Oppstrøms	24	203	481		Z - Verdi	-0,2899
Nedstrøsm	16	181	339		P - Verdi	0,386

## 5. Diskusjon

Dette kapittelet er delt opp i to hoveddeler. Først vil elementer fra resultatdelen diskuteres, hvor funn blir forklart og diskutert ved hjelp av teori. Den andre delen av kapittelet diskuterer kvaliteten av prøvetakning og resultatene. Enkelte steder i diskusjonen vil metaller nevnes i anførselstegn som indikerer at S er inkludert.

### 5.1 Diskusjon av resultater

#### 5.1.1 Gruvebekken

Formålet med denne oppgaven er å undersøke om det forekommer gruveavrenning fra Killingdal gruve, og hvorvidt dette påvirker metallkonsentrasjonen i Gaula. Oppgaven tok for seg 15 ulike metaller Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, Se, Sr, Tl, V og Zn, og S. Av disse kunne en observere forhøyet konsentrasjon av Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, S, Tl og Zn, samt en noe forhøyet konsentrasjon av Cr, Mg og Sr i Gruvebekken sammenliknet med de andre punktene. Dette tyder på at Gruvebekken er kontaminert av metaller fra Killingdal gruve. Legger man sammen konsentrasjonene i de ulike punktene kan en observere en samlet metallkonsentrasjon (inkludert svovel) lik 24510 ug/L i Gruvebekken punkt D. Dette er over 15000 ug/L mer enn i noen andre prøvepunkt.

Fra Figur V.1.4 i vedlegg kan en observere sammensetningen av de ulike «metallene» i prøvepunkt D, hvor en kan se at en stor andel av denne konsentrasjonen kommer fra svovel (38%). Dette, som nevnt i teorien, påvirker punktets pH. I Tabell 4.2.1 kunne en se et dropp i pH, omtrent 0.9, i punkt D. Svovels påvirkning på pH er beskrevet i delkapittel 4.4.1, «pH (kjemisk parameter)». Der ble det nevnt at «tilskudd av svovel ved forvitring og oksidasjon av sulfidmineraler som pyritt,  $\text{FeS}_2$  vil derfor være med å påvirke vannets pH.», ved å senke denne. Dette er noe en kan se i praksis i prøvepunkt D, hvor Killingdal gruve som inneholder bergarten pyritt, tilfører svovel som senker Gruvebekkens pH. Dette utsagnet støttes av den økte konsentrasjonen av Fe i prøvepunktet, da svovelkis består av Fe. Denne korrelasjonen mellom lavere pH og svovel kan observeres i PCA-plottet i Figur 4.5.2 hvor den gjennomsnittlige høyere pH verdien ligger på motsatt side av x-aksen for S. Hadde pH verdien i punkt D stemt overens med resten av punktene, ville pH i PCA-plottet vært betydelig nærmere origo.

Fra samme PCA-plott kan en observere en korrelasjon med høyere konsentrasjon av Cd, Co, Cu, Fe, Mn, S, Tl og Zn i punkt D. Fra PCA-plottene i delkapittel 4.5 kan en også observere at korrelasjonen mellom disse metallene i utløpsbekken er omtrent 1. Dette tilsvarer en fullstendig korrelasjon mellom de høye konsentrasjonene. Som nevnt tidligere var PC1 i PCA-plottet på 59%. Ved at disse metallene ligger høyt på PC1 viser det at disse verdiene er dem som skiller seg mest ut av alle metallene i alle prøvene. Av den totale variansen i datamaterialet skyldes 59% fra disse metallene. En kan med dette se at det er tydelige økte metallkonsentrasjoner i utløpsbekken. Dette er ikke overraskende, da disse er metaller som lekker ut fra Killingdal gruveområde. Verdier fra tidligere undersøkelser frem til 2011 gjennomført av NIVA viser nettopp dette. I Tabell 2.3 og 2.4 kan en observere forhøyede konsentrasjoner av blant annet Cu, Zn, Cd, Fe og SO<sub>4</sub>. Dette er heller ingen overraskelse, da blant annet Cu, Fe, Zn og S er typisk for bergartene pyritt, kobberkis og sinkblende.

Tabell 2.5a fra kapittel 2 viser blant annet grenseverdier for metaller i elver, satt av WHO. I Tabell 5.1.1 under kan en se et utvalg av disse grenseverdiene, samt korresponderende gjennomsnittsverdier i prøvepunkt D for «metallene» nevnt i dette avsnittet. Her kan en se at konsentrasjonen av Co og Fe overstrider grenseverdiene av WHO, markert med rødt.

Tabell 5.1.1. Grenseverdier for utvalgte metaller (hentet fra Tabell 2.5), samt gjennomsnittskonsentrasjon av de ulike metallene i prøvepunkt D, tatt fra DGT.

Metall	Grenseverdier fra WHO (ug/L)	Gjennomsnittskonsentrasjon i prøvepunkt D (ug/L)
<b>Cd</b>	3	1.525
<b>Co</b>	2	2.775
<b>Cu</b>	2000	57.56
<b>Cr</b>	50	0,7561
<b>Fe</b>	300	5312
<b>Mn</b>	100	84.89
<b>Pb</b>	10	0,4633
<b>Zn</b>	1000	671.6

Av Tabell 2.7 kan en observere klassifisering av tilstanden ferskvann på bakgrunn av metallkonsentrasjoner, satt av miljødirektoratet. Vannkvaliteten i Gruvebekken, med tanke på Pb, kan kategoriseres som god. Når det angår Cd er klassifiseringen moderat/dårlig, avhengig av vannets hardhet. Vannets hardhet ble ikke målt, men da det i gjennomsnitt var funnet en konsentrasjon på 6,831 mg/L Ca er det rimelig å anta < 40 mg/L CaCO<sub>3</sub> i punktet. En kan derfor konkludere med dårlig vannkvalitet med tanke på Cd. Konsentrasjonen av Cr gir

vannkvalitet god-dårlig. Av metallene fra DGT-analysen er det Cu og Zn som skiller seg ut, da begge disse har konsentrasjoner som medfører klassifiseringen «svært dårlig». Dette tilsier at konsentrasjonene av Cu og Zn kan gi toksiske effekter. Da Gruvebekken i seg selv ikke blir brukt til fiske eller landbruk, er det av større interesse å undersøke spredningen av metallene. Dette blir diskutert i neste delkapittelet. Når det er sagt, er det ikke heldig for dyr å få i seg forurenset vann, så dette kan være noe å ta hensyn til. I området ble det observert reinsdyr, men disse befant seg på motsatt side av Gaula.

I PCA-plottene kan en også observere en korrelasjon med høy konduktivitet og turbiditet i prøvepunkt D. Begge disse verdiene korrelerer med de opphøyde konsentrasjonene av metallene, men i ulik grad. Konduktiviteten er sterkere korrelert med de opphøyde konsentrasjonene, da denne ligger ved omtrent 1 i PCA-plottet i Figur 4.5.2. Dette som nevnt tidligere er en fullstendig korrelasjon. For turbiditet er korrelasjonen med metallkonsentrasjonene noe lavere, da denne er ved 0.6 i PCA-plottet. At begge er økt samsvarer med teorien i delkapittel 2.4.2, «ledningsevne øker med økt TDS, totalt oppløst materiale», vist i Likning 2-17. Når vannet da, som i prøvepunkt D, inneholder økt mengde metallioner og oppløste svovelspesier, vil vannets ledningsevne øke, som vist i Tabell 4.2.3 og Figur 4.2.3. I tillegg til dette, befinner prøvepunkt D under en grusvei, hvor et vindkast kan tilføre vannet partikler. Fra Figur 3.5 kan en se bilder av punktet hvor en også kan observere jord både ved og i vannet. Disse to faktorene kan påvirke turbiditet og konduktivitet ved økt tilførsel av kolloider og oppløst materiale. Gruvebekken har altså høy ledningsevne sammenliknet med de andre punktene.

At ledningsevne korrelerer mer med metallkonsentrasjonene enn turbiditet er naturlig, da økte ioner i en løsning er med på å lede strøm enklere. Det er andre faktorer som påvirker turbiditet, som for eksempel vei i nærheten og jord ved siden av elven, som andre prøvepunkt enn også har. Prøvepunkt A og B har for eksempel også grusvei ved siden av seg (A) eller over seg (B). Prøvepunkt C og E har jord, mose og vegetasjon ved siden av seg. Dette kan være med på å øke varians av turbiditet i de andre punktene, noe som fører til mindre korrelasjon mellom turbiditet og de forhøyde metallkonsentrasjonene i Gruvebekken.

Området rundt elven og bekken er altså noe en bør ta i betraktning. For prøvepunkt D kunne nærliggende jord og grusvei gi bekken mer partikler. Figur 3.2 – 3.7 viser bilder av de ulike punktene. Her kan en se at stein preger alle punktene, hvor vannet i alle punktene renner over steinbunn. En kan derimot se at prøvepunkt A, C, D og E har jord, mose og planter nær

kanten. Det indikerer at ved høyere vannbestand vil vannet være i kontakt med jord og vegetasjon rundt. Dette kan videre påvirke turbiditet og ledningsevne. Ved kontakt med vegetasjonen kan en også diskutere plantenes effekt på vannets pH-verdi. Det er nevnt i delkapittel 2.4.6 at planter som utøver fotosyntese på dagtid og respirasjon på nattetid påvirker pH verdien til vannet ved økning og reduksjon av CO<sub>2</sub> i vannet. I denne oppgaven er ikke dette av stor betydning, da det verken er mye planter i vannet i prøvepunktene, samt at konsentrasjonen av S fra gruveen er av større betydning for pH enn CO<sub>2</sub>-innhold. Videre variasjoner i felt, samt døgn og sesongvariasjoner, blir videre diskutert i delkapittel 5.2.

Satt i en større sammenheng kan en også se at alle punktene har relativt lav ledningsevne. Dette kommer av at Norge er et land med relativt lite luftforurensing og dermed renere vann, ved at regn ikke bidrar til stort innskudd av metallholdig partikler. Fra delkapittel 2.4.2 «Ledningsevne (kjemisk parameter)» kunne en i Figur 2.11 se at typisk ledningsevne for elver og bekker er 100 – 2000 uS/cm (65). Alle prøvepunktene har en gjennomsnittlig ledningsevne under dette, med høyeste gjennomsnittlige ledningsevne målt til 89.20 uS/cm, i punkt D. Den lave ledningsevnen og turbiditeten tilsier at prøvepunktene inneholder relativt lave verdier av kolloider og metallioner. For Gruvebekken kan dette skyldes tidligere gjennomførte tiltak nevnt i teorien (4). Elvutsnittet for prøvetakningen er også lokalisert unna urbant miljø, som fjerner eventuelle antropogene kilder.

Når det angår turbiditet i de ulike punktene er noe høyere turbiditet i elvutsnittet for prøvetakningen, sammenliknet med andre elver i Norge. Som referert til i delkapittel 2.4.3, gjennomfører NIVA årlige undersøkelser av norske elver. For 16 av de 20 elvene i undersøkelsen var gjennomsnittlig turbiditet målt til å være under 2.5 FNU (43). En kan fra dette trekke en slutting om at området rundt Killingdal har høyere gjennomsnittsverdier for turbiditet enn mange andre elver i Norge. Ved Gruvebekken er gjennomsnittlig NTU målt til 9.860, som er i øvre sjiktet av målte verdier til undersøkelsen gjort av NIVA (43).

#### 5.1.2 Spredning av metaller fra Gruvebekken i Gaula

Det er ikke noe direkte problem med forhøyet konsentrasjon av metaller i prøvepunkt D. Gruvebekken brukes ikke til jordbruk eller fiske. Det er heller ikke naturlig å oppholde seg i bekken. Den potensielle utfordringen ligger i spredningen av disse metallene. Forekommer det metallavrenning fra Killingdal gruve ut i Gaula?

I oppgaven er det tatt filtrerte prøver fra seks prøvepunkter, samt DGT fra tre prøvepunkter, C, D og E. Fra de filtrerte prøvene kommer det frem at de fleste metallene har økte konsentrasjoner i Gruvebekken sammenliknet med de andre prøvepunktene. Ser en nærmere på resultatene fra DGT kan en se metallkonsentrasjoner av Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb og Zn, i Gruvebekken, oppstrøms og nedstrøms. For Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb og Zn ble det fra DGT funnet høyere konsentrasjoner nedstrøms sammenliknet med oppstrøms. Dette tyder på at forurensing av disse metallene fra Killingdal gruve til Gaula kan forekomme.

Mest karakteristiske «metaller» fra pyrittgruver, som Killingdal gruve, er Cu, Fe, Zn og S. Dette kan sees i Figur 4.4.4 hvor de ulike metallene fra DGT er sammenliknet etter konsentrasjoner. Der kan en tydelig se høye konsentrasjoner av Cu, Fe, Zn (og Mn), hvor de resterende metallene har så lav konsentrasjon at de ikke sees i diagrammet. Fra dette er det gjennomført en statistisk analyse for å undersøke om en kan si at Killingdal gruve forurenses Gaula med Cu, Fe, Zn og S.

Det ble utarbeidet fire hypotesetester av typen Mann Whitney U test, hvor  $H_0$  lød at «Det er ikke høyere konsentrasjoner av [Cu, Fe, Zn, S] oppstrøms fremfor nedstrøms». Et konfidensintervall på 0.95 ble valgt. Oppstrøms inkluderte konsentrasjonene funnet i punkt A, B og C. Nedstrøms inkluderte konsentrasjoner fra prøvepunkt E og F. Fra hypotesetestene kom det frem at en med over 95% sikkerhet kan si at  $H_0$  ikke stemmer, og at Killingdal gruve øker konsentrasjonen av Cu, Fe og Zn, men ikke S.

Resultatene fra hypotesetestene kan en tydelig se i boks-plottene i Figur 4.6.1 – 4.6.3, hvor konsentrasjonene nedstrøms er over konsentrasjonene oppstrøms. Videre gjenspeiler denne konklusjonen seg i tabellene for Cu, Fe og Zn i delkapittel 4.3, hvor en ser høyere konsentrasjoner nedstrøms enn oppstrøms. I Vedlegg 1 kan en se metallsammensettingen i de ulike punktene, og her kommer det tydelig frem en økning av Fe innhold etter Gruvebekken, hvor punktene oppstrøms har tilnærmet 0% Fe, mens nedstrøms har tilnærmet 1%.

Som nevnt tidligere er vannkvaliteten i Gruvebekken kategorisert som «svært dårlig» med tanke på innhold av Cu og Zn. Fra Tabell 2.7 kan en observere at punktene oppstrøms kategoriseres som «God til Moderat» med tanke på konsentrasjon av Cu. Den samme klassifiseringen får punktene nedstrøms. Det er derimot større variasjon i klassifiseringen for Zn. Prøvepunkt A har bakgrunnsverdier for Zn. Punkt B og C ligger i området «god til moderat» kvalitet. Etter Gruvebekken kan en observere at punkt E har «dårlig» kvalitet med

tanke på konsentrasjon av Zn, og punkt F befinner seg like under «dårlig». En kan se at Gruvebekken forverrer elvens klassifisering med tanke på sinkkonsentrasjon.

Konsentrasjonen av Zn etter disse klassifiseringene kan være bekymringsverdige, da klassifiseringen tilsvarer «en forventet økende grad av skade på organismsamfunnet i vannsøylen og sedimenten» med «omfattende toksiske effekter» i punkt E og «akutt toksiske effekter ved korttidseksposering» i punkt F (49). Konsentrasjonen av Fe både før og etter gruveavrenningen er under grenseverdiene satt av WHO. Det samme gjelder konsentrasjonen av Zn, hvor grenseverdien er 1000 ug/L (42).

For å avgjøre metallenes toksiske effekt på organismer må en gjøre videre undersøkelser. Det er derimot enkelte aspekter ved toksikologi som gjør at en kan ha en formening om den toksiske effekten, uten videre undersøkelse. Den simpleste av disse, som er presentert i delkapittel 2.3, er mengde av tungmetaller. Ved høyere konsentrasjoner forekommer det ofte høyere toksisitet, dersom en fra før oppholder seg ved optimal konsentrasjon, vist i Figur 2.6. Ved at Killingdal gruve øker metallkonsentrasjoner av Cu, Fe og Zn, kan øker trolig den toksiske effekten fra disse metallene. Dette er bakgrunnen for klassifiseringene satt av WHO.

Et annet aspekt fra toksikologi er pH sin påvirkning på metallers toksisitet. Tidligere ble det nevnt at pH kan endre hvilken spesie et metall forekommer i. Ved å endre dette kan effekten på organismer endres. Et eksempel på dette er at seksverdig krom er mer giftig enn treverdig krom. «Riba et al. kom frem til at ved lavere pH (pH = 6.5) var toksisiteten høyere» (54). I Tabell 4.2.1 kunne en observere en gjennomsnittlig pH i gruvebekken lik 6.48. Med dette er tenkelig at den toksiske effekten til metallene i Gruvebekken er høyere sammenliknet de andre prøvepunktene, både med tanke på pH, men også konsentrasjon. Videre rettes fokuset tilbake på spredningen av metallene.

Dersom en ser på Figur 4.3.5, 4.3.6 og 4.3.16 kan en argumentere for at avrenningen av Cu, Fe og Zn fra Killingdal gruve er liten, sammenliknet med verdiene funnet i Gruvebekken. Det som en må ta i betraktning er elvens størrelse, sammenliknet med Gruvebekken. Litt vann med høy konsentrasjon vil ha begrenset påvirkningskraft på lav konsentrasjon med stort volum. Det sagt skal en ikke ta for gitt at konsentrasjonen av Cu, Fe og Zn har mer en doblet seg fra oppstrøms til nedstrøms. Hvorfor konsentrasjonene ikke har økt mer med tilførselen fra Killingdal gruve kan både skyldes størrelsesforholdet mellom Gruvebekken og Gaula, samt temperaturen i vannet.

Som nevnt er temperatur energi. Ved å øke temperaturen i et system vil dette øke metallioners evne til å adsorbere seg til, eller desorbere seg fra, kolloider. Dette kommer av at den økte temperaturen medfører at flere av ionene har nok energi til å komme seg over energibarrieren for reaksjonene. Dette kan resultere i at metaller enklere fraktes i elver ved høyere temperatur enn samme elver ved lavere temperatur (9). Dette kan for eksempel være jern i jernrike mineraler. Adsorpsjon i denne sammenhengen er derimot når et tungmetall binder seg til overflaten av et fast stoff (93). Dette kan for eksempel være at Fe legger seg som et belegg over steiner i elven. Grunnet denne forskjellen vil også økt adsorpsjon på for eksempel kolloider ved økt temperatur føre til økt frakting av tungmetaller i elvene. En undersøkelse tok for seg hvordan temperatur påvirket utskillelsen av tungmetaller fra sediment i vann fra kloakk. Også her ble det påvist at økt temperatur ga en økt mengde tungmetall i vannet (94).

Den lave temperaturen under prøvetakingen i denne oppgaven kan derfor ha gitt lavere spredning av metallene fra Gruvebekken, enn det muligens ville vært på sommerstid. Her igjen ville kanskje antall regnværsdager påvirket hvor mye vann som renner gjennom gruen. Dette ville igjen kunne påvirke hvor mye metallavrenning fra gruen som forekommer. En kan derfor ikke med sikkerhet vite hvordan det ville sett ut på sommerstid, uten å gjennomføre en prøvetakning til. Videre diskusjon av resultatenes kvalitet vil forekomme i delkapittel 5.2.

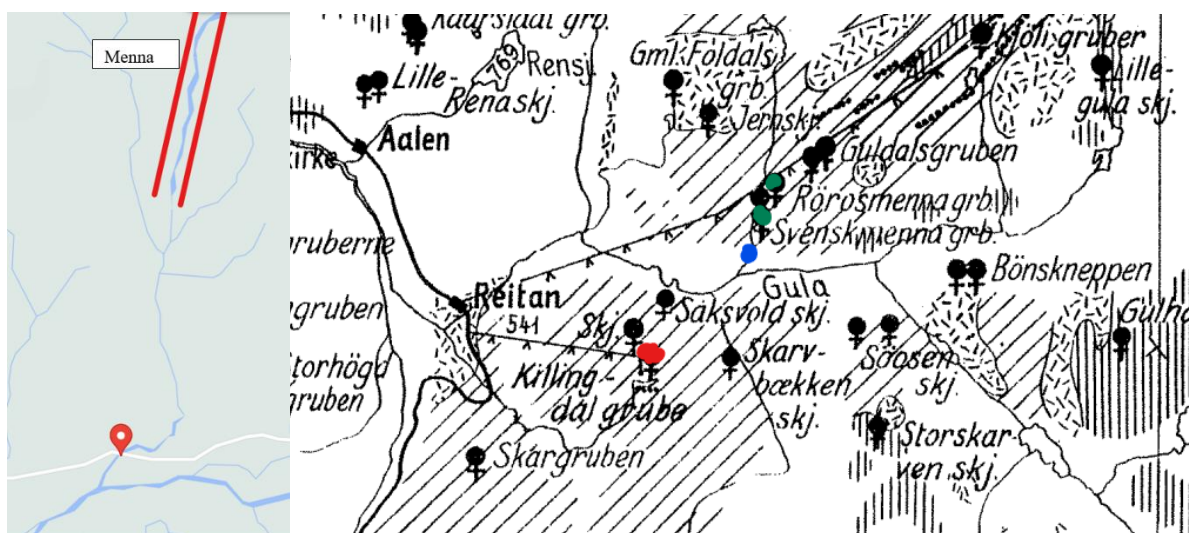
### 5.1.3 Prøvepunkt B, sidebekk

Fra PCA plottene i Figur 4.5.1 og 4.5.2 kan en se en høyere konsentrasjon av Mo og Pb i prøvepunkt B. Dette gjenspeiler seg i Tabell 4.3.10 hvor en kan observere en gjennomsnittlig konsentrasjon av Pb på 0.02551 ug/L. Sammenliknes dette med punktet før, hvor konsentrasjonen var 0.001095 ug/L kan en se at konsentrasjonen av Pb er relativt høy i punkt B. Når det angår Mo kan en i Tabell 4.3.9 og Figur 4.3.9 observere en mindre markant differanse i konsentrasjon mellom punktene, sammenliknet med konsentrasjonen av Pb. Disse verdiene korreleres mindre enn de forhøyede konsentrasjonene av tungmetaller i prøvepunkt D, som en kan se ved den større avstanden mellom punktene i PCA-plottet i figur 4.5.2. Den forhøyede konsentrasjonen av Mo og Pb er også mindre markant enn de forhøyede konsentrasjonene av metaller i Gruvebekken. Dette kan en se ved at PC1 i PCA-plottet står for 59% av den totale variansen, mens PC2, som Pb og Mo utpeker seg mest i, står for 11% av den totale variansen. Det er fortsatt av interesse å undersøke årsaken til konsentrasjonen av Mo og Pb i prøvepunkt B. Ettersom Pb har mest markant konsentrasjon, rettes hovedfokuset på Pb.



Ser en på kartet over prøvepunktene kan en observere Killingdal gruve, markert med sin egen knappenål. Ved nærmere inspeksjon av området på google kan en se at prøvepunkt B ligger i sidebekken som kommer fra bekken Menna. Dette er vist i Figur 5.1.3.1. I 1994 ble det gjennomført undersøkelser av vannforurensing fra nedlagte gruver i øvre Gauldal – Tydal. Den tilhørende rapporten fra NIVA omtaler en gruve kalt Menna (Svensk-Menna), plassert i Holtålen kommune, samt en gruve med navn Røros-Menna. Et kart over området kan sees i Figur 5.1.3.1 (95).

Fra rapporten ble det funnet metallavrenning av  $SO_4$ , Ca, Mg, Al, Fe, Cu og Zn på likt vis som Killingdal gruve, da disse gruvene også var kobber og kisgruver. Derimot skiller verdiene funnet fra Røros-Menna seg ut. Fra denne gruve var det påvist en større avrenning av bly, opp mot 48.2 ug/L på en måling. Ettersom denne gruve renner ut i sidebekken hvor prøvepunkt B befinner seg, kan en med god dekning si at den forhøyde konsentrasjonen av bly, trolig kommer fra den nedlagte gruve, Røros-Menna (95).



Figur 5.1.3.1: Til venstre, kart over sidebekken til Gaula. Markert er bekken Menna, og prøvepunkt B. Til høyre, kart med oversikt over gruver i området. På kartet er Killingdal gruve markert rødt, Svensk-Menna og Røros-Menna markert grønn, samt prøvepunkt B markert blå (95).

## 5.2 Diskusjon av resultatenes kvalitet

Når en gjennomfører et arbeid som i denne masteroppgaven, er det flere hensyn å ta når det angår kvaliteten av studien. Først kan en stille spørsmål ved om isorutiner er fulgt. Er det utøvd god repeterbarhet i undersøkelsen? Videre er prøvene tatt i felt, hvor sesongvariasjon, dagsvariasjon og timevariasjon kan, og vil, forekomme, noe som derfor bør betraktes.

### 5.2.1 Isorutiner

Under prøvetakningen ble ISO 5667-6:2016 fulgt. Sikkerheten rundt prøvetakningen var god, da valgte prøvepunkt ikke hadde store risikomomenter ved seg. I ISO-rutinen er det også nevnt at prøvetakning ikke bør gjennomføres alene, noe som ble tatt hensyn til. Under prøvetakningen var vi til enhver tid minst to prøvetakere. De valgte prøvepunktene var også av lik karakter, hvor underlaget i samtlige punkter var steiner. Dette er med på å styrke konsekventheten i dataene, hvor en for eksempel ikke får høyere turbiditet i et prøvepunkt, hvor punktet er påvirket av løst sediment bestående av sand, jord og gjørme. I tillegg til dette er prøvepunktene hensiktsmessige, hvor punkter befinner seg oppstrøms, nedstrøms, i utløpsbekken, samt et prøvepunkt i sideelven. Plasseringen av punktene stemmer overens med standardene satt av «The LOIS rivers monitoring network» (8).

Under prøvetakningen ble det opparbeidet filtrerte prøver som ble sent til ICP-MS analyse. Under takningen av disse prøvene var det ikke mulig å ta direkte prøver av vannet på en hensiktsmessig måte. Ifølge ISO-rutinen kan en da ta indirekte prøver, hvor utstyret som brukes ikke skal kontaminere. Nevnt i delkapittel 3.2.1, under metoden, er utstyr laget av polyetylen, som er et godt materiale. På bakgrunn av dette ble de filtrerte prøvene tatt indirekte ved bruk av en kasteflaske av HDPE, knyttet med en snor av hamp. Ved å skylle kasteflasken to ganger, samt sprøyter, prøverør og filter, tre ganger, var også utstyret rent ifølge ISO-rutinen. Der vanddybden var over 50 cm ble flasken kastet ut. Ved punkt C var vannet såpass grunt at prøvetakeren gikk ut i selve punktet og fylte kasteflasken. Flasken ble tatt oppstrøms for prøvetakeren slik at ISO-rutinen også her ble fulgt. Plassering av prøvetaker er bestemt slik at kontaminering minimeres. Ved å ta prøver nedstrøms for prøvetaker kan eventuelle kontaminanter fra prøvetaker bli tatt opp i sprøyten. I prøvepunkt D kunne en ta den filtrerte prøven direkte fra vannet. Disse prøvene ble tatt i plataet hvor vannet renner under veien, se Figur 3.5.

Gruppering av prøvepunkt ble også tatt hensyn til ved fordeling av sprøyter for filtrering av vannet. Under prøvetakningene ble det brukt tre sprøyter. Prøvepunkt A, B og C brukte

samme sprøyte. Det samme gjorde punkt E og F. Prøvepunkt D, utløpsbekken, fikk en egen sprøyte. Ved å gruppere punktene etter antatt like konsentrasjoner, minimerer vi risiko for kontaminering av prøver. Da det var antatt forhøyede konsentrasjoner av metallene i punkt D, fikk dette punktet sin egen sprøyte. Det ville for eksempel vært mindre hensiktsmessig å ta prøve i punkt D, for å så bruke samme sprøyte i punkt A senere.

Innsamling av data for ledningsevne, pH og temperatur ble gjennomført noe mindre systematisk. Ved plasseringen av elektrodene ble det ikke tatt andre hensyn enn å få lagt elektrodene et stykke fra vannkanten. Repeterbarheten rundt denne plasseringen var derfor av lav kvalitet. Dette er ikke å anse som et problem av større betydning, da kasteflasken samlet vann, minimum én meter, unna elektroden. En kan derfor argumentere for at elektrodene ikke har kontaminert prøvene. Turbiditet ble målt etter rutiner, og ansees å ha blitt gjennomført hensiktsmessig. I tillegg var alt utstyr kalibrert etter rutiner for å få mest mulig nøyaktige målinger.

I sin helhet kan en si at resultatene fra de filtrerte prøvene er av god kvalitet. Prøvetakningen fulgte ISO-rutinen godt. Tilsvarende grundighet ble utført ved DGT analysen, slik at resultatene fra disse prøvene også er troverdige.

### 5.2.2 DGT

I denne oppgaven ble det som nevnt tatt filtrerte prøver. En kan fra Vedlegg 3 se at konsentrasjonen av Cl i prøve 43 og 44 er henholdsvis 0.024 ug/L og 0.013 ug/L. Dette tilsvarer nærmest en dobling i konsentrasjon mellom to prøver som ble tatt på samme sted omtrent 1 min etter hverandre. I prøve 3 og 4 kan en se en henholdsvis konsentrasjon på 0.078 ug/L og 0.88 ug/L av Mn. Dette tilsvarer en økning over 1100%, på to prøver tatt rett etter hverandre. Slike variasjoner er naturlige da det er vannføring i elven. Det er ikke jevn konsentrasjon av metaller da vannet er i bevegelse. Det en derimot kan få fra DGT er en gjennomsnittlig konsentrasjon over tid. I vårt tilfelle ble det funnet en gjennomsnittlig konsentrasjon av flere metaller gjennom et døgn. Ved bruken av DGT ble minuttvariasjoner og timesvariasjoner fjernet. Det skal nevnes at ICP-MS har noe mindre nøyaktighet for anioner som Cl, og at dette kan ha påvirket verdier fra analysen.

Under prøvetakingen ble det opparbeidet tre DGTer i prøvepunkt C, D og E som lå over natten fra 21.10 – 22.10. Dette ble gjort for å få en konsentrasjon av metallene, mindre preget av variasjoner i vassdraget. Denne metoden er ikke feilfri, men gir i teorien bedre innsyn i elvens miljøstatus basert på metallkonsentrasjoner. Fra ICP-MS analysen, i vedlegg 3, kan en

observere variasjoner i resultatene fra de ulike prøvene. Dette til tross for at DGTene lå kun noen cm unna hverandre. Dette skyldes nok tilfeldige feil, hvor plassering av DGTene på flasken, elvens strømming og flaskens plassering er mulige syndebukker. Ettersom at slike feil ikke er uvanlig i felt er det plassert 3 DGTer fra hvert punkt, slik at en kan forminske feilkilden ved å beregne gjennomsnittet av metallkonsentrasjonene. Til tross for at det variasjon i dataene fra DGT skal en ikke se bort fra verdien til disse dataene. En skal heller ikke avfeie dataene fra de filtrerte prøvene. En bør se på alle dataene i en sammenheng. Ved at det både er tatt filtrerte prøver, samt utført analyse ved DGT, øker resultatenes troverdighet. Ser en nærmere på resultatene fra DGT analysen kan en se at konsentrasjonen av Cl fra prøve 49, 50 og 51, henholdsvis var 1096, 5584 og 558.2 ug/L. Denne markante endringen i konsentrasjon skyldes trolig ICP-MS analysen fremfor tilfeldige feil som plassering av DGT. Dette kommer av at ICP-MS er en analysemetode som ikke er spesielt egnet Cl, men heller elementer som naturlig danner kationer.

### 5.2.3 Dagsvariasjoner og sesongvariasjoner

Variasjoner i feltarbeid påvirker resultatene. Hittil i oppgaven er temperaturens innvirkning på frakting av metaller nevnt. Dette hvor høyere temperatur kan øke metallers evne til å binde seg til kolloider og fraktes videre i elven. Her må en huske at elven ikke er et isolert system, slik at det er flere konkurrerende faktorer som pH, konsentrasjon av metaller og kolloider, og temperatur, for å nevne noen. Videre diskuterte forrige delkapittel endringen av metallkonsentrasjon fra prøve til prøve, noe som kunne skyldes bevegelse i elven. Slike endringer som bevegelse i elven og temperatur er med på å påvirke resultatene, og flere eksempler på dette er det.

Under prøvetakingen fra 21.10 – 22.10 kom det til syne hvor mye et prøvested kan endre seg over et døgn. Da vi startet prøvetakingen den 22. oktober var det merkbart kaldere i luften, i tillegg til at multimeteret for pH stoppet grunnet vannets lave temperatur. Ved ankomst til prøvepunkt D kunne en se at Grubebekken hadde fryst over natten. Der hvor bekken rant 21.10 var det dekket med is 22.10, og vannet hadde funnet andre steder å renne. Det var fremdeles vannføring under isen, men vannet hadde også begynt å renne over jorden og mosen til høyre for seg. Slike endringer kan påvirke resultatene. Dette ved at vannet interagerer med jorden som før var ved siden av elven, og at det er mindre vannføring over DGTene plassert i punktet, enn det det hadde vært om vannet ikke var fryst.

Over et døgn kan altså vannføringen endres. I tillegg kan også metallkonsentrasjoner endre seg gjennom et døgn. Som nevnt i teorien ble det i undersøkelsen av Upper Clark Fork River, Montana, at prøver tatt på dagtid ikke nødvendigvis får med seg hele bildet. Undersøkelsen så at enkelte konsentrasjoner av metaller hadde 2-3 doblet seg fra dag til natt. Konsentrasjonen endret seg på bakgrunn av endring av pH gjennom døgnet. De konkluderte med at pH kan være med å mistolke graden av forurensing i et akvatisk system (85). En kan dog konkludere med liten endring i pH over døgnet under prøvetakningen, da temperaturen var kontinuerlig lav, og pH var sterkt påvirket av mengden S i prøvepunktene. Endringene over en større periode på et år, vil derimot ha større innvirkning enn dagsvariasjoner.

En svakhet med studien utført i denne oppgaven er derfor prøvetakningens varighet. Disse variasjonene kommer mer til syne over tid, hvor mye av elven og bekken er fryst gjennom vinteren. På sommeren er det derimot varmere temperaturer som kan medføre lengre frakting av metaller, bundet til kolloider. Ved overgang til sommeren er det mye snø som smelter, og ved høsten er det flere regnværsdager. Ettersom denne studien kun har tatt prøver gjennom en måned, inneholder ikke dataene disse variasjoner. På bakgrunn av dette kan undersøkelsen ses på som mangelfull, da den ikke representerer mer enn konsentrasjoner fra én måned. Det skal derimot tas i betraktning at dette er en masteroppgave på 30 studiepoeng som skal gjennomføres på et semester. Det er ikke nok tid eller ressurser til å drive en mer omfattende prøvetakning. Dette er faktorer som spiller inn under valg i prøvetakningen, som beskrevet i teorien, delkapittel 2.1.1 (5).

#### 5.2.4 To ulike analyser fra ICP-MS?

En avsluttende feilkilde å ta for seg finner sted under ICP-MS analyse av prøvene. Fra vedlegg 2 kan en se at det forekom to ulike analyser av prøvene, hvor prøve 1 – 34 ble analysert i første omgang, og prøve 35 – 57 ble analysert i andre omgang. Fra beregningene i vedlegg 3 kan observere ulike DL, deteksjonsgrenser, for de ulike metallene fra ICP-MS analyse 1 til 2. Ser en på Cl som et eksempel kan en se at DL i første analyse er 103 ug/L og 62 ug/L i andre analyse.

Videre kan en observere en markant forskjell i konsentrasjon av Cl fra analyse 1 til analyse 2. Fra analyse 1 i prøvepunkt D, prøve 7, 8, 19, 20, 31 og 31, kan en observere konsentrasjoner under DL, som da ble satt til 51.50 ug/L. Konsentrasjonen av Cl funnet i prøve 43 og 44 under analyse 2 var funnet til å være 937.0 og 856.8 ug/L. En så markant endring i konsentrasjon fra en dag til en annen er lite sannsynlig. Det er fristende å tro at dette har en

sammenheng med at prøvene ble analysert i to omganger, men det er ikke nødvendigvis tilfellet. Det skal i teorien ikke ha noe å si for resultatene om prøvene ble analysert den ene eller andre dagen.

Trolig kan forskjellen i konsentrasjon skyldes sensitiviteten til ICP-MS instrumentet. Et slikt instrument egner seg noe bedre på kationer enn anioner. Ved  $\text{Cl}^-$  kan instrumentet ha vanskeligheter med å detektere helt korrekte verdier av metallkonsentrasjonen. Da en ikke med sikkerhet vet grunnlaget for den markante differansen i konsentrasjon, kategoriseres dette avviket som en tilfeldig feil. Analysemetoden er til tross for unøyaktighet for  $\text{Cl}^-$  valgt å bruke i denne oppgaven, da den er egnet for kationer, og er raskere, mer presis og mer følsom enn blant annet adsorpsjon spektroskopi (21), som nevnt i delkapittel 2.1.4. Det er med andre ord en egnet analysemetode for hensikten med denne oppgaven.

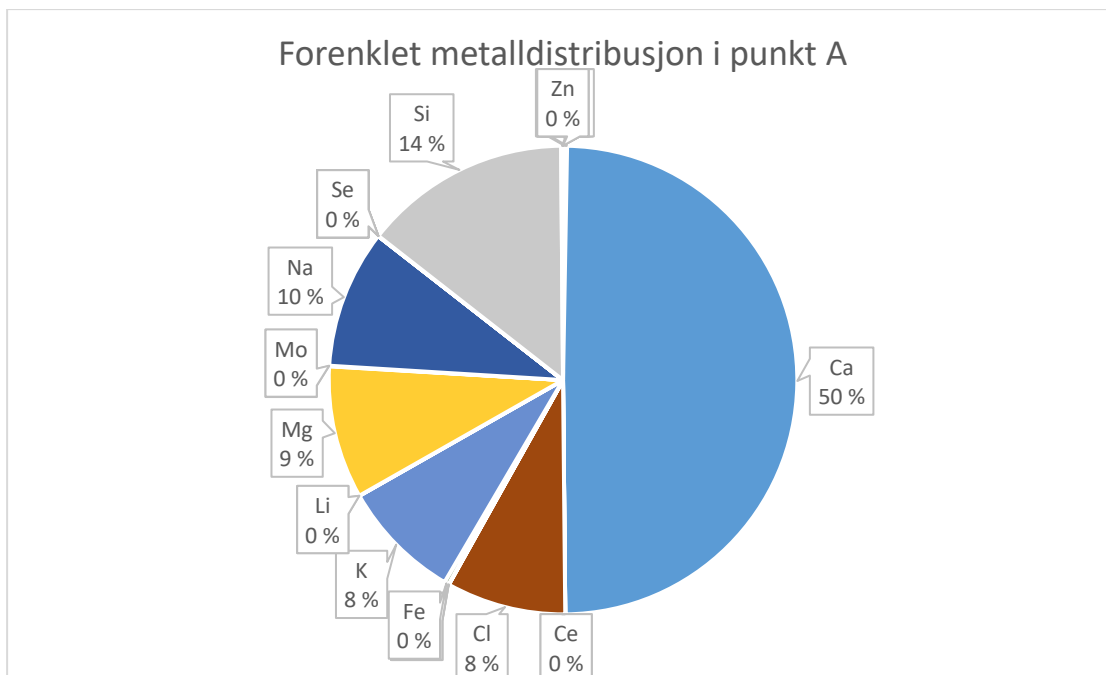
## 6. Konklusjon

I denne oppgaven er det påvist metallavrenning fra Killingdal gruve ut i Gaula. Fra den statistiske analysen av resultatene kan en med over 95% sikkerhet si at avrenning fra Killingdal gruve øker metallkonsentrasjonen av Cu, Fe og Zn. I Gruvebekken ble gjennomsnittskonsentrasjoner fra filtrerte prøver funnet til å være 26.47 ug/L for Cu, 2631 ug/L for Fe og 416.7 ug/L for Zn. Fra DGT er tilsvarende gjennomsnittskonsentrasjoner funnet til å være 57.56 ug/L for Cu, 5312 ug/L for Fe, og 671.6 ug/L for Zn,

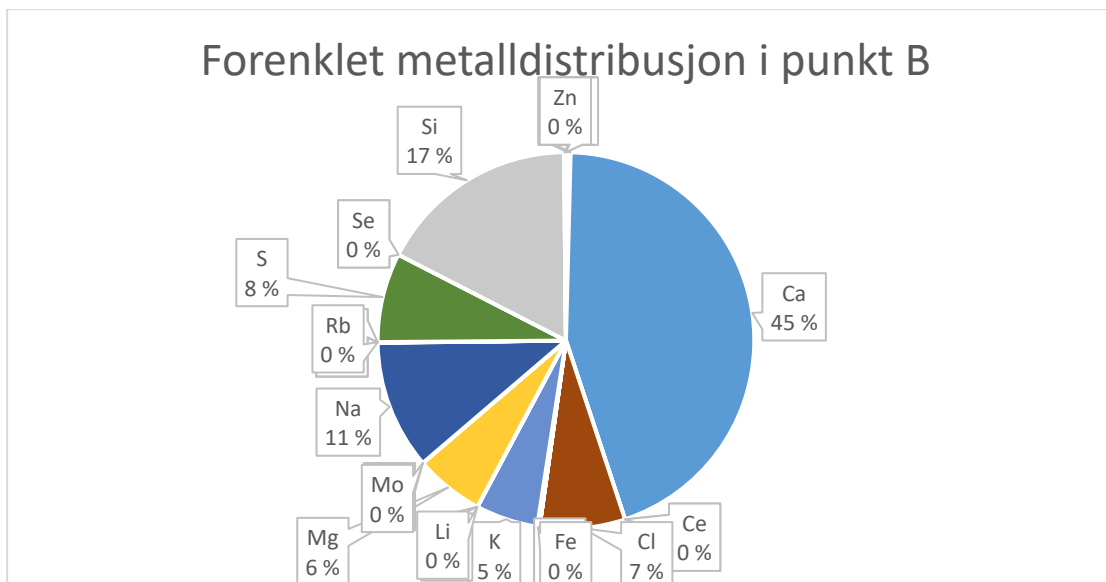
De høye verdiene i Gruvebekken økte konsentrasjonene av metallene i Gaula noe. Etter miljødirektoratets kvalitetsdefinering av ferskvann, endret ikke tilstanden på vannet seg med tanke på Cu og Fe. For Zn ble tilstanden forverret etter gruveavrenningen, hvor vannets tilstand gikk fra god-moderat til moderat-dårlig. En kan med dette konkludere med at gruveavrenning fra Killingdal gruve øker konsentrasjonen av tungmetaller i Gaula.

## Vedlegg

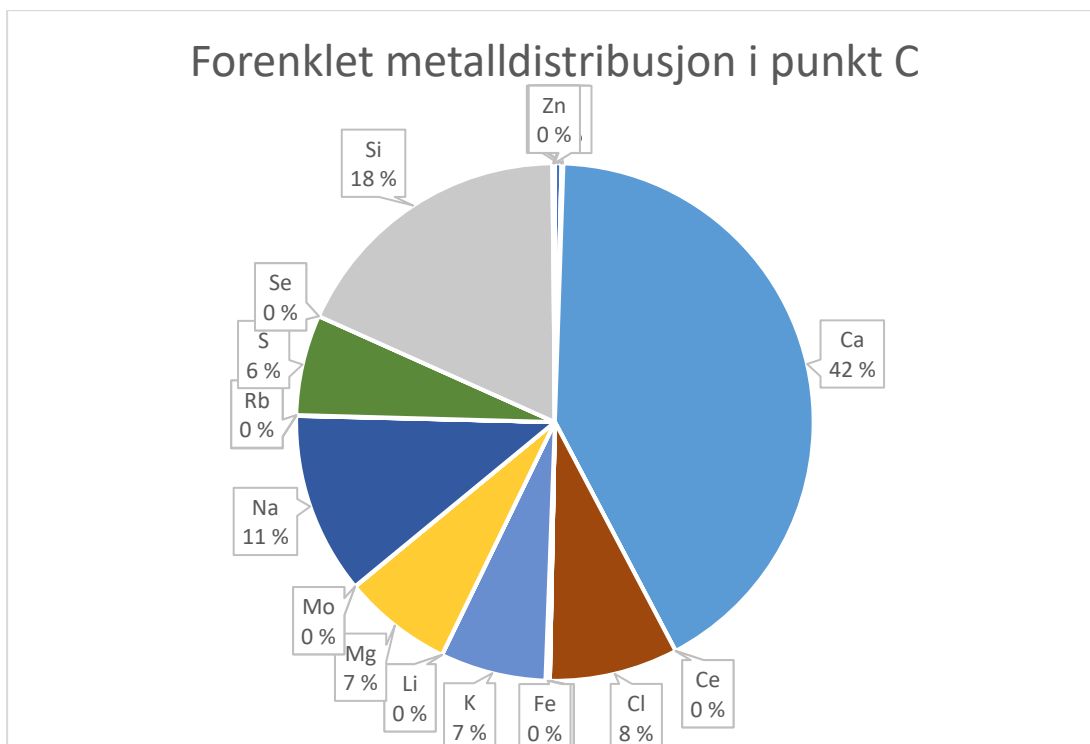
### Vedlegg 1: Prosentvis metalledistribusjon i prøvepunktene



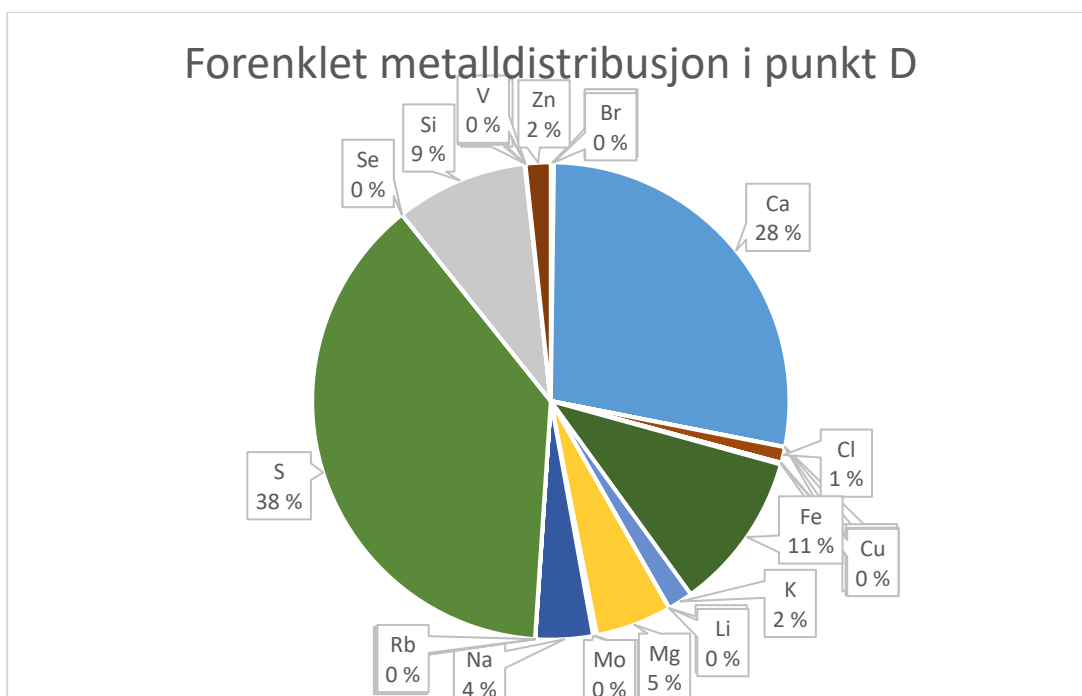
Figur V.1.1: Metalledistribusjon av utvalgte metallene i prøvepunkt A, oppført i prosent. Distribusjonen inneholder kun oppløst fraksjon til metallene, og de utvalgte metallene er metallene vist i Figur 4.1.1.



Figur V.1.2: Metalledistribusjon av utvalgte metallene i prøvepunkt B, oppført i prosent. Distribusjonen inneholder kun oppløst fraksjon til metallene, og de utvalgte metallene er metallene vist i Figur 4.1.1.

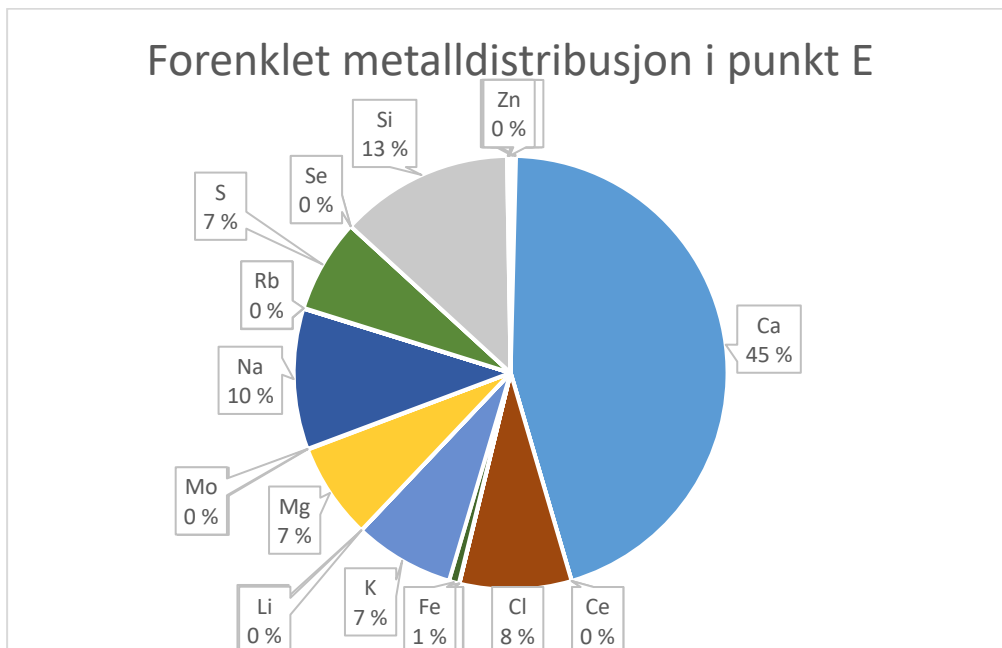


Figur V.1.3: Metalledistribusjon av utvalgte metallene i prøvepunkt C, oppført i prosent. Distribusjonen inneholder kun oppløst fraksjon til metallene, og de utvalgte metallene er metallene vist i Figur 4.1.1.

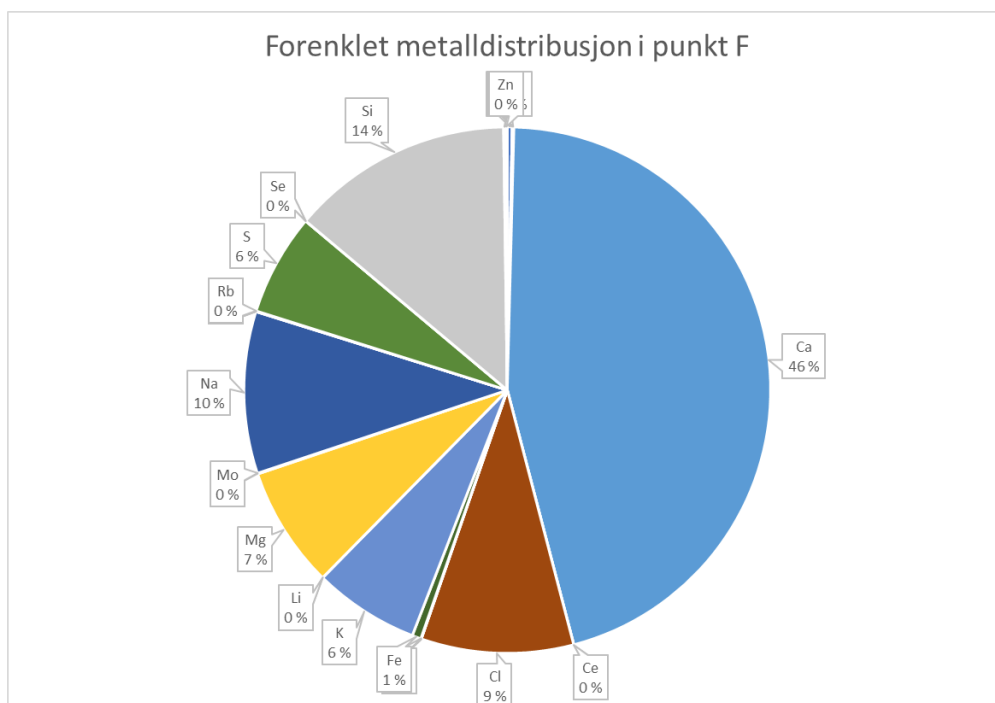


Figur V.1.4: Metalledistribusjon av utvalgte metallene i prøvepunkt D, oppført i prosent. Distribusjonen inneholder kun oppløst fraksjon til metallene, og de utvalgte metallene er metallene vist i Figur 4.1.1.





Figur V.1.5: Metalledistribusjon av utvalgte metallene i prøvepunkt E, oppført i prosent. Distribusjonen inneholder kun oppløst fraksjon til metallene, og de utvalgte metallene er metallene vist i Figur 4.1.1.



Figur V.1.6: Metalledistribusjon av utvalgte metallene i prøvepunkt F, oppført i prosent. Distribusjonen inneholder kun oppløst fraksjon til metallene, og de utvalgte metallene er metallene vist i Figur 4.1.1.

## Vedlegg 2: Oversikt over prøvene

Tabell V.2.1: Dato, nummer, lokasjon og type prøve, for prøvene tatt i denne oppgaven. Prøve 1-36.

Dato	Prøvenummer	Prøvepunkt	Type prøve
29.09.2022	1	A - Oppstrøms	Filtrert
	2	A - Oppstrøms	Filtrert
	3	B - Oppstrøms i sideelv	Filtrert
	4	B - Oppstrøms i sideelv	Filtrert
	5	C - Oppstrøms	Filtrert
	6	C - Oppstrøms	Filtrert
	7	D - Utløpsbekk	Filtrert
	8	D - Utløpsbekk	Filtrert
	9	E - Nedstrøms	Filtrert
	10	E - Nedstrøms	Filtrert
	11	F - Nedstrøms	Filtrert
	12	F - Nedstrøms	Filtrert
11.10.2023	13	A - Oppstrøms	Filtrert
	14	A - Oppstrøms	Filtrert
	15	B - Oppstrøms i sideelv	Filtrert
	16	B - Oppstrøms i sideelv	Filtrert
	17	C - Oppstrøms	Filtrert
	18	C - Oppstrøms	Filtrert
	19	D - Utløpsbekk	Filtrert
	20	D - Utløpsbekk	Filtrert
	21	E - Nedstrøms	Filtrert
	22	E - Nedstrøms	Filtrert
	23	F - Nedstrøms	Filtrert
	24	F - Nedstrøms	Filtrert
21.10.2022	25	A - Oppstrøms	Filtrert
	26	A - Oppstrøms	Filtrert
	27	B - Oppstrøms i sideelv	Filtrert
	28	B - Oppstrøms i sideelv	Filtrert
	29	C - Oppstrøms	Filtrert
	30	C - Oppstrøms	Filtrert
	31	D - Utløpsbekk	Filtrert
	32	D - Utløpsbekk	Filtrert
	33	E - Nedstrøms	Filtrert
	34	E - Nedstrøms	Filtrert
	35	F - Nedstrøms	Filtrert
	36	F - Nedstrøms	Filtrert

Tabell V.2.2: Dato, nummer, lokasjon og type prøve, for prøvene tatt i denne oppgaven. Prøve 37-57.

Dato	Prøvenummer	Prøvepunkt	Type prøve
22.10.2022	37	A - Oppstrøms	Filtrert
	38	A - Oppstrøms	Filtrert
	39	B - Oppstrøms i sideelv	Filtrert
	40	B - Oppstrøms i sideelv	Filtrert
	41	C - Oppstrøms	Filtrert
	42	C - Oppstrøms	Filtrert
	43	D - Utløpsbekk	Filtrert
	44	D - Utløpsbekk	Filtrert
	45	E - Nedstrøms	Filtrert
	46	E - Nedstrøms	Filtrert
	47	F - Nedstrøms	Filtrert
	48	F - Nedstrøms	Filtrert
21. - 22.10.2022	49	C - Oppstrøms	DGT
	50	C - Oppstrøms	DGT
	51	C - Oppstrøms	DGT
	52	D - Utløpsbekk	DGT
	53	D - Utløpsbekk	DGT
	54	D - Utløpsbekk	DGT
	55	E - Nedstrøms	DGT
	56	E - Nedstrøms	DGT
	57	E - Nedstrøms	DGT

Vedlegg 3: Rådata fra ICP-MS analyse for metaller av interesse

Tabell V.3.1: Resultater fra ICP-MS analyse for Mg, S, Cl, Ca, V, Cr, Mn og Fe, for prøve 1-34.

Sample Name	Mg [O2]		S [O2]		Cl [O2]		Ca [H2]		V [O2]		Cr [O2]		Mn [O2]		Fe [H2]	
	ug/l	RSD	ug/l	RSD	ug/l	RSD	ug/l	RSD	ug/l	RSD	ug/l	RSD	ug/L	RSD	ug/l	RSD
RT 1	778.23	1.7	491.84	2.9	901.26	3.6	4257.79	1.5	0.047	1.4	0.041	6.2	2.96	2.1	23.90	2.6
RT 2	786.02	1.4	473.19	3.7	856.42	4.2	4235.77	0.4	0.038	3.5	0.040	13.3	2.96	1.3	21.35	1.4
RT 3	355.21	1.1	510.20	3.2	474.47	6.3	2997.11	1.7	0.037	3.6	0.049	13.3	0.078	18.7	7.80	3.6
RT 4	363.52	0.4	511.08	2.2	478.96	19.3	3076.74	0.5	0.042	3.7	0.053	3.6	0.88	2.0	10.67	1.9
RT 5	432.97	3.2	317.89	2.5	555.34	4.4	2387.41	0.5	0.059	1.6	0.10	1.4	1.32	2.5	24.00	0.6
RT 6	409.88	2.1	322.24	1.8	518.21	3.6	2351.58	1.0	0.056	5.7	0.10	8.2	1.15	1.8	23.43	1.4
RT 7	1001.93	2.1	8068.48	1.1	-4416	N/A	5277.20	0.9	0.084	65.3	0	N/A	52.80	0.4	1474.92	1.1
RT 8	1013.93	1.6	8066.39	2.0	-4657	N/A	5346.93	0.9	0.011	4.2	0	N/A	53.63	0.6	1430.46	2.5
RT 9	514.47	2.5	448.18	3.1	605.78	6.7	3166.01	0.3	0.044	4.5	0.048	16.0	3.37	2.4	49.67	1.3
RT 10	518.64	1.9	440.44	3.7	632.13	4.1	3155.13	0.7	0.038	3.5	0.054	2.1	3.41	1.9	48.87	1.4
RT 11	639.10	1.8	490.56	1.5	779.95	7.8	3902.89	0.4	0.046	0.4	0.078	6.7	4.46	1.6	50.56	0.9
RT 12	657.87	2.3	510.81	4.3	795.01	10.9	3874.48	1.2	0.044	8.5	0.084	7.7	4.48	1.7	53.14	2.1
RT 13	843.67	0.3	573.22	0.2	575.00	7.4	4657.70	0.6	0.031	2.7	0.033	12.7	3.05	2.0	17.50	0.6
RT 14	849.27	2.0	573.60	3.6	526.32	8.5	4555.95	0.6	0.029	4.2	0.035	8.5	3.32	1.3	17.16	1.3
RT 15	357.75	2.9	562.39	4.4	360.64	23.9	3039.78	0.7	0.031	3.3	0.046	0.3	0.75	2.0	6.11	1.1
RT 16	354.88	2.3	552.26	2.6	317.72	13.8	3036.38	1.0	0.029	2.0	0.044	11.9	0.76	1.0	6.11	1.2
RT 17	554.98	3.7	356.37	1.4	519.38	7.7	2939.32	0.7	0.044	2.4	0.079	6.5	1.75	2.0	11.88	2.4
RT 18	554.26	0.3	363.68	2.2	454.79	17.6	2980.11	0.4	0.041	5.9	0.082	1.4	1.82	1.5	12.12	0.7
RT 19	1513.34	1.0	13167.75	1.8	-6218	N/A	7759.35	0.8	0.013	15.9	0	N/A	85.87	1.3	3530.72	1.0
RT 20	1531.14	1.1	13018.90	2.1	-6230	N/A	7708.52	0.8	0.087	35.9	0	N/A	83.23	1.0	3532.71	1.1
RT 21	566.67	0.3	583.46	1.9	518.51	6.1	3441.11	0.0	0.023	6.2	0.038	8.4	3.93	0.5	52.58	1.8
RT 22	587.82	0.4	596.84	2.0	506.50	20.9	3532.66	1.3	0.024	6.5	0.042	9.2	3.91	0.7	57.40	2.6
RT 23	711.95	1.3	610.28	2.5	664.71	9.6	4227.04	0.5	0.029	4.2	0.059	0.5	3.95	0.6	29.42	2.3
RT 24	714.77	2.9	631.76	1.1	663.58	13.1	4337.05	0.5	0.030	5.2	0.057	5.9	3.96	1.8	29.10	1.0
RT 25	766.92	1.2	517.04	2.0	581.81	8.3	4141.04	1.0	0.042	1.6	0.049	13.9	3.51	0.1	36.45	1.4
RT 26	781.57	1.8	526.84	3.0	634.58	7.0	4162.46	0.6	0.031	6.8	0.047	8.9	3.52	1.4	35.10	0.9
RT 27	387.05	1.2	630.43	1.9	375.08	12.4	3281.08	1.1	0.031	1.3	0.055	13.1	1.07	1.3	17.16	1.6
RT 28	391.68	1.6	643.50	0.5	389.18	16.2	3269.59	0.4	0.032	6.4	0.065	3.3	1.08	1.5	17.21	2.2
RT 29	457.59	1.2	399.00	2.4	452.85	7.5	2503.45	0.2	0.042	3.8	0.093	5.6	1.07	1.1	19.98	1.8
RT 30 rep1	473.46	1.4	398.16	1.5	445.59	6.0	2857.75	0.4	0.039	3.2	0.092	5.7	1.37	0.5	20.77	0.9
RT 30 rep2	494.08	2.7	399.03	3.1	552.27	11.0	2880.49	0.6	0.038	4.4	0.10	4.6	1.39	0.8	20.87	1.3
RT 31	1275.03	3.7	8717.47	4.1	-6245	N/A	6940.80	0.5	0.014	17.6	0	N/A	60.88	1.1	3499.28	0.8
RT 32	1274.07	0.7	8558.00	1.5	-6368	N/A	6995.38	0.9	0.015	42.2	0	N/A	60.46	1.1	3421.53	0.7
RT 33	435.97	1.7	455.17	1.9	448.25	18.9	2851.96	0.4	0.035	6.5	0.12	4.9	3.04	0.5	59.14	1.4
RT 34	452.37	1.5	466.42	2.3	477.60	9.1	2880.65	0.1	0.029	6.7	0.059	1.1	3.00	1.2	57.09	0.9

Tabell V.3.2: Resultater fra ICP-MS analyse for Co, Cu, Zn, Sr, Zr, Mo, Cd og Pb, for prøve 1-34.

Sample Name	Co [O2]		Cu [O2]		Zn [H2]		Sr [H2]		Zr [O2]		Mo [O2]		Cd [O2]		Pb [O2]	
	ug/l	RSD	ug/l	RSD	ug/l	RSD	ug/l	RSD	ug/l	RSD	ug/l	RSD	ug/l	RSD	ug/l	RSD
RT 1	0.052	0.6	2.22	1.7	1.14	1.6	9.72	0.1	0.029	3.9	0.035	5.8	0.0017	12.9	0.0	N/A
RT 2	0.058	1.8	2.17	1.1	0.80	1.7	9.54	1.3	0.029	3.3	0.035	15.2	0.0011	28.2	0.0	N/A
RT 3	0.014	6.4	0.96	0.8	4.25	0.7	6.19	1.1	0.015	5.1	0.041	4.5	0.0079	13.3	0.015	3.0
RT 4	0.044	3.9	1.14	0.4	4.65	0.5	6.26	2.1	0.014	6.2	0.048	4.0	0.0091	15.1	0.029	3.6
RT 5	0.032	1.0	0.88	1.7	2.49	1.2	6.53	2.5	0.043	2.3	0.037	1.4	0.0047	4.8	0.0025	32.7
RT 6	0.034	3.7	0.95	0.5	2.46	1.0	6.25	3.2	0.044	2.4	0.035	2.1	0.0045	24.6	0.0042	3.6
RT 7	1.92	1.2	19.74	0.9	335.98	1.2	11.66	1.3	0.010	50.8	0.028	22.7	0.82	7.8	0	N/A
RT 8	1.88	3.2	19.81	0.3	337.96	0.8	11.51	1.3	0.0075	3.4	0.029	24.7	0.83	3.3	0	N/A
RT 9	0.065	3.5	2.08	1.0	10.43	0.7	7.65	0.8	0.027	2.0	0.030	6.7	0.016	13.7	0.0050	3.7
RT 10	0.069	4.5	2.11	0.6	10.00	0.6	7.59	2.7	0.027	4.1	0.030	4.9	0.017	4.1	0.0033	10.9
RT 11	0.079	2.4	2.60	0.6	10.75	0.8	9.33	1.1	0.033	5.5	0.028	4.1	0.018	7.2	0.0095	4.6
RT 12	0.079	3.9	2.66	1.8	10.50	1.0	9.44	2.0	0.035	7.1	0.028	10.5	0.020	18.0	0.010	30.5
RT 13	0.041	3.7	2.09	1.2	1.01	3.5	10.64	0.6	0.025	1.4	0.036	4.8	0.0013	7.2	0.00	N/A
RT 14	0.066	1.4	2.15	1.2	0.94	3.0	10.72	2.9	0.024	1.0	0.040	10.2	0.0013	58.7	0.00	N/A
RT 15	0.058	2.5	1.06	0.6	5.19	0.3	6.26	2.0	0.012	6.0	0.043	5.4	0.0086	13.4	0.017	2.6
RT 16	0.054	5.7	1.01	1.7	5.23	0.5	6.17	2.5	0.012	2.8	0.043	7.1	0.0080	15.0	0.016	8.5
RT 17	0.029	6.5	0.68	1.1	2.07	0.8	8.33	1.3	0.040	1.3	0.045	7.3	0.0038	27.1	0.00024	284.6
RT 18	0.031	6.8	0.70	1.1	1.94	1.1	8.40	2.8	0.041	3.7	0.040	4.6	0.0025	48.4	0.00	N/A
RT 19	3.19	2.4	54.06	0.3	576.27	0.3	15.95	0.6	0.011	35.9	0.053	22.4	1.43	1.4	0	N/A
RT 20	3.09	1.0	51.69	1.4	570.43	0.3	15.67	1.6	0.042	83.4	0.041	7.9	1.34	6.9	0	N/A
RT 21	0.075	0.8	2.00	0.6	13.74	0.3	7.90	2.0	0.021	6.8	0.032	7.4	0.025	12.2	0	N/A
RT 22	0.083	1.3	2.07	1.7	13.48	0.6	8.15	2.6	0.022	4.3	0.029	4.3	0.025	6.1	0.00077	73.2
RT 23	0.065	3.2	1.93	1.0	8.68	0.7	9.71	1.1	0.023	8.2	0.036	10.2	0.016	1.1	0.0034	34.9
RT 24	0.065	4.0	2.00	1.1	9.07	0.2	9.77	2.8	0.026	7.5	0.036	13.4	0.014	8.6	0.0025	13.8
RT 25	0.053	2.6	2.47	1.2	1.30	1.9	9.81	1.9	0.0079	12.2	0.035	7.4	0.0023	44.2	0.0015	26.2
RT 26	0.053	5.1	2.47	1.8	0.82	0.5	9.75	1.9	0.0068	3.5	0.033	5.8	0.0012	59.0	0.0024	26.2
RT 27	0.078	5.9	2.18	0.8	7.19	1.0	6.96	3.0	0.020	27.9	0.051	3.5	0.013	26.5	0.053	1.8
RT 28	0.077	2.7	2.13	1.3	7.17	0.4	6.90	3.2	0.022	18.2	0.051	6.1	0.014	13.5	0.052	2.4
RT 29	0.029	3.8	0.93	1.9	2.19	0.7	6.88	2.6	0.011	11.0	0.037	5.7	0.0043	4.7	0.0052	23.6
RT 30 rep1	0.032	7.5	0.87	2.9	2.03	1.2	7.03	2.8	0.0087	3.3	0.039	3.9	0.0047	42.4	0.00014	582.7
RT 30 rep2	0.032	7.8	0.87	1.7	2.07	0.6	7.15	1.0	0.0092	2.6	0.041	6.6	0.0041	3.3	0.00098	49.9
RT 31	2.13	0.7	17.34	2.5	368.95	1.1	14.38	0.7	0.039	6.8	0.065	57.3	0.94	8.1	0	N/A
RT 32	2.07	1.8	16.70	1.9	368.14	0.9	14.51	0.5	0.0055	45.1	0.060	8.4	0.96	7.1	0	N/A
RT 33	0.061	4.9	2.12	0.3	9.57	0.2	6.83	0.6	0.0074	7.8	0.035	10.3	0.022	11.4	0.0061	2.6
RT 34	0.060	1.4	2.08	0.9	9.50	0.5	6.75	0.6	0.0064	4.0	0.026	6.0	0.020	4.2	0.0097	8.9

Tabell V.3.3: Resultater fra ICP-MS analyse for Mg, S, Cl, Ca, V, Cr, Mn og Fe, for prøve 35-57.

Sample Name	24 -> 24 Mg [ O2 ]		32 -> 48 S [ O2 ]		35 -> 51 Cl [ O2 ]		40 -> 40 Ca [ H2 ]		51 -> 67 V [ O2 ]		52 -> 52 Cr [ O2 ]		55 -> 55 Mn [ O2 ]		56 -> 56 Fe [ H2 ]	
	Conc. [ ug/l ]	Conc. RSD	Conc. [ ug/l ]	Conc. RSD	Conc. [ ug/l ]	Conc. RSD	Conc. [ ug/l ]	Conc. RSD	Conc. [ ug/l ]	Conc. RSD	Conc. [ ug/l ]	Conc. RSD	Conc. [ ug/l ]	Conc. RSD	Conc. [ ug/l ]	Conc. RSD
RT 35	600,00	0,9	501,25	1,8	814,69	4,0	3569,28	0,2	0,036	2,2	0,083	1,8	4,45	1,4	56,16	0,2
RT 36	612,00	2,0	514,02	2,0	891,67	7,1	3627,93	0,4	0,045	28,2	0,095	17,8	4,54	2,3	57,01	0,9
RT 37	818,01	2,7	534,01	2,6	839,67	3,9	4483,02	0,3	0,031	1,5	0,059	6,7	3,94	0,2	31,30	1,9
RT 38	839,49	2,2	533,79	1,0	915,61	4,9	4488,86	0,7	0,029	3,9	0,053	9,1	3,87	0,3	30,73	0,6
RT 39	514,79	1,3	380,41	2,7	817,09	11,7	2752,91	0,8	0,037	2,4	0,11	10,1	1,31	0,9	17,28	1,0
RT 40 rep1	498,47	2,0	378,19	2,4	765,56	3,3	2733,75	0,7	0,038	2,0	0,10	0,7	1,33	0,3	17,07	1,0
RT 40 rep2	497,96	0,3	372,00	1,7	751,20	5,9	2759,74	0,7	0,037	3,0	0,11	5,6	1,34	0,7	17,04	0,3
RT 41	428,59	2,8	636,22	1,9	759,27	3,6	3588,93	1,1	0,051	0,9	0,069	8,1	0,92	0,6	16,66	1,3
RT 42	429,44	0,3	642,30	1,6	688,35	6,3	3541,45	0,7	0,028	0,8	0,078	4,2	0,91	0,5	11,15	2,9
RT 43	1258,75	1,9	7725,94	1,7	937,02	6,1	7358,96	0,3	0,010	6,5	0,024	4,7	55,60	0,7	2101,34	0,5
RT 44	1244,14	0,6	7599,36	0,9	856,75	2,3	7261,03	0,3	0,0081	6,7	0,013	10,8	55,89	1,0	2056,45	0,4
RT 45	463,61	0,6	448,08	1,1	754,30	6,1	3068,14	1,0	0,029	2,9	0,067	3,3	3,40	0,7	45,55	0,7
RT 46	463,20	2,8	453,44	1,9	711,44	5,7	3062,55	0,5	0,027	3,6	0,067	1,0	3,34	0,5	45,66	1,5
RT 47	619,07	0,7	539,07	2,0	989,19	3,5	4036,43	1,1	0,034	1,9	0,087	4,7	4,95	0,8	52,35	1,4
RT 48	617,02	1,5	534,27	1,6	888,29	5,8	3986,79	0,8	0,032	2,2	0,086	5,7	4,97	0,3	50,40	1,9
RT 49	914,69	1,9	17,24	3,7	1095,86	4,6	4377,13	0,2	0,012	7,9	0,071	6,5	2,50	1,0	5,70	0,4
RT 50	756,47	2,2	15,58	1,9	5583,88	2,0	3423,56	0,4	0,018	2,8	0,10	1,6	2,09	0,8	11,69	1,5
RT 51	787,19	1,1	12,62	1,0	558,20	15,1	4364,84	0,4	0,011	2,6	0,16	1,7	2,34	0,8	8,44	1,4
RT 52	869,01	1,0	105,68	0,5	1480,60	0,4	5971,73	0,7	0,032	3,4	0,10	0,5	50,37	1,1	2869,39	0,7
RT 53	839,58	0,7	75,34	0,9	409,16	3,9	5270,19	0,2	0,014	4,7	0,073	4,6	35,93	1,3	1661,53	0,6
RT 54	746,81	1,3	107,00	1,8	-108,19	N/A	5385,03	0,3	0,026	10,4	0,86	2,3	51,43	3,6	3317,39	0,7
RT 55	1214,79	0,8	23,85	1,7	974,31	4,7	8247,72	0,6	0,010	11,1	0,050	5,4	9,04	0,3	92,26	0,5
RT 56	931,84	0,8	35,86	1,9	1538,26	3,3	5898,94	0,7	0,021	3,1	0,070	4,5	6,92	0,2	68,67	0,4
RT 57	910,14	1,1	37,03	0,5	1420,13	5,4	6089,28	1,0	0,015	3,7	0,090	1,4	6,69	0,1	49,89	0,8

Tabell V.3.4: Resultater fra ICP-MS analyse for Co, Cu, Zn, Sr, Zr, Mo, Cd og Pb, for prøve 1-34.

Sample Name	59 -> 59 Co [O2]		63 -> 63 Cu [O2]		66 -> 66 Zn [H2]		78 -> 78 Se [H2]		88 -> 88 Sr [H2]		95 -> 127 Mo [O2]		111 -> 111 Cd [O2]		208 -> 208 Pb [O2]	
	Conc. [ug/l]	Conc. RSD	Conc. [ug/l]	Conc. RSD	Conc. [ug/l]	Conc. RSD	Conc. [ug/l]	Conc. RSD	Conc. [ug/l]	Conc. RSD	Conc. [ug/l]	Conc. RSD	Conc. [ug/l]	Conc. RSD	Conc. [ug/l]	Conc. RSD
RT 35	0,069	2,8	2,95	0,9	9,25	0,6	0,020	9,9	8,44	2,4	0,029	5,4	0,019	15,2	0,013	4,9
RT 36	0,079	12,1	3,02	4,4	9,41	0,3	0,017	41,5	8,61	0,8	0,037	36,5	0,022	34,8	0,024	78,1
RT 37	0,055	5,3	2,69	0,2	1,31	1,3	0,016	39,4	10,46	0,5	0,037	9,1	0,0013	52,6	0,00085	44,5
RT 38	0,055	6,3	2,76	0,5	1,26	1,7	0,017	23,0	10,35	1,1	0,036	8,9	0,0022	12,0	0,0018	36,0
RT 39	0,028	4,2	1,35	0,5	2,42	1,1	0,023	12,0	7,61	1,6	0,038	9,8	0,0025	42,4	0,00076	49,9
RT 40 rep1	0,028	3,8	1,17	0,8	2,40	0,9	0,024	25,2	7,48	2,5	0,039	4,8	0,0040	12,7	0,021	1,6
RT 40 rep2	0,030	7,0	1,17	0,1	2,40	1,1	0,019	57,8	7,44	1,3	0,037	6,7	0,0045	6,1	0,021	4,0
RT 41	0,075	2,3	2,15	1,5	8,00	0,3	0,012	35,8	7,50	1,3	0,054	6,3	0,015	15,1	0,042	3,1
RT 42	0,070	5,2	2,21	1,1	7,83	0,3	0,013	16,5	7,32	1,0	0,055	1,0	0,014	6,9	0,043	1,5
RT 43	1,84	1,0	16,23	0,3	389,80	1,0	0,039	18,9	15,48	2,4	0,020	12,5	0,91	0,9	0,0048	59,7
RT 44	1,84	0,7	16,15	0,8	385,79	0,9	0,033	39,1	15,64	1,3	0,017	9,6	0,91	1,5	0,0048	1,8
RT 45	0,059	2,3	4,37	1,0	11,92	0,5	0,020	7,6	7,19	2,6	0,027	6,2	0,022	8,5	0,0090	15,9
RT 46	0,058	1,8	2,46	0,5	10,80	1,3	0,017	54,5	7,03	1,4	0,025	11,9	0,025	2,8	0,0044	15,0
RT 47	0,070	1,1	2,85	0,2	9,97	1,0	0,019	18,4	9,08	1,4	0,033	3,5	0,020	10,0	0,011	12,6
RT 48	0,072	2,4	2,89	0,3	9,93	0,5	0,028	38,7	9,12	1,5	0,031	4,0	0,018	13,1	0,010	6,6
RT 49	0,032	3,7	0,95	1,7	6,97	1,1	0,0	N/A	13,13	1,0	0,0023	41,0	0,015	18,6	0,13	1,9
RT 50	0,030	7,8	1,29	0,6	8,51	0,3	0,0	N/A	10,89	0,4	0,014	6,4	0,013	4,3	0,11	1,6
RT 51	0,030	5,6	0,69	1,8	5,54	0,5	0,0	N/A	12,16	0,7	0,0046	20,0	0,0072	14,9	1,04	1,1
RT 52	1,68	0,2	29,01	1,1	426,93	0,7	0,0091	10,2	12,21	1,1	0,014	7,7	0,96	0,4	0,33	2,3
RT 53	1,04	0,5	31,40	2,4	271,68	0,6	0,0016	227,2	10,86	1,2	0,0069	9,8	0,60	0,8	0,27	1,2
RT 54	1,84	1,1	39,08	1,6	434,03	1,5	0,0	N/A	11,09	1,2	0,014	27,4	1,01	2,0	0,43	3,1
RT 55	0,13	1,1	1,71	0,8	29,37	0,8	0,0	N/A	18,45	1,1	0,020	9,9	0,058	4,9	0,32	2,7
RT 56	0,11	1,6	2,32	0,9	23,33	0,2	0,0	N/A	13,45	1,3	0,022	14,1	0,043	11,0	0,34	0,7
RT 57	0,093	1,9	5,63	0,7	24,51	0,9	0,0	N/A	12,85	2,0	0,043	6,3	0,042	1,3	0,77	2,0

## Vedlegg 4: Kalkulasjoner fra ICP-MS analyse

Tabell V.4.1: Kalkulasjoner fra ICP-MS analyse for prøve 1-34.

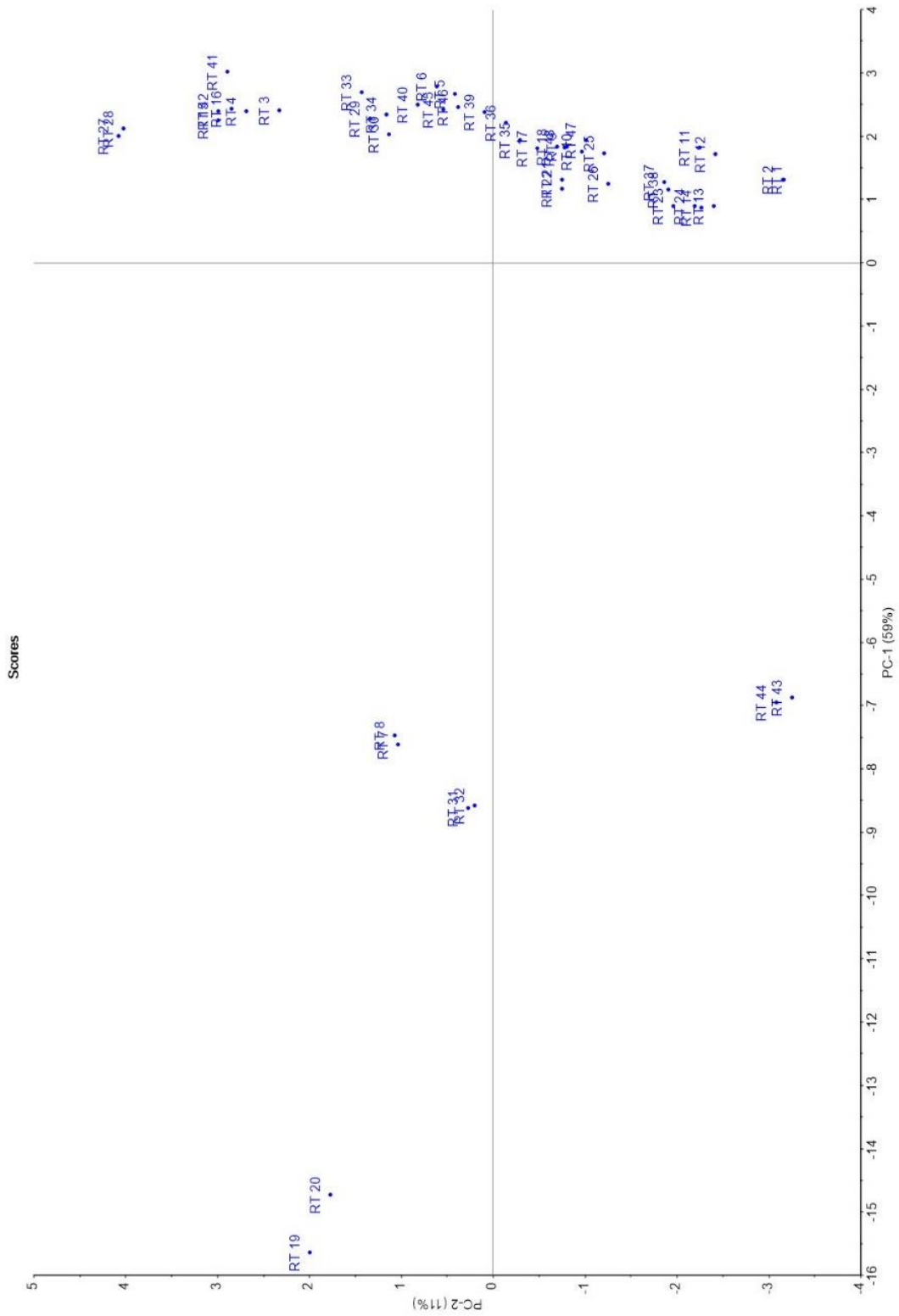
Tune Mode	Scan Type	Q1	Q2	Name	R	b (blank)	DL	BEC	Units
O2	MS/MS	24	24	Mg	0,99996	1,34E-02	1,89E-02	8,02E-02	ug/l
O2	MS/MS	32	48	S	0,99999	4,42E-02	1,66E-01	1,11E+00	ug/l
O2	MS/MS	35	51	Cl	0,99991	4,01E-02	1,03E+02	7,04E+02	ug/l
H2	MS/MS	40	40	Ca	1,00000	1,37E-02	1,25E-02	1,38E-01	ug/l
O2	MS/MS	51	67	V	0,99999	6,99E-04	6,16E-04	7,72E-04	ug/l
O2	MS/MS	52	52	Cr	0,99978	1,34E-02	7,59E-03	1,21E-01	ug/l
O2	MS/MS	55	55	Mn	1,00000	2,76E-03	2,80E-03	1,45E-02	ug/l
H2	MS/MS	56	56	Fe	0,99999	9,99E-03	6,01E-03	6,74E-02	ug/l
O2	MS/MS	59	59	Co	0,99999	1,51E-03	1,12E-03	1,17E-02	ug/l
O2	MS/MS	63	63	Cu	0,99861	5,18E-03	2,27E-02	6,65E-02	ug/l
H2	MS/MS	66	66	Zn	0,99997	3,21E-04	8,18E-03	2,00E-02	ug/l
H2	MS/MS	78	78	Se	0,99998	6,86E-05	2,02E-02	2,21E-02	ug/l
H2	MS/MS	88	88	Sr	0,99999	3,83E-04	3,73E-04	1,56E-03	ug/l
O2	MS/MS	95	127	Mo	0,99998	1,41E-04	7,84E-04	6,50E-04	ug/l
O2	MS/MS	111	111	Cd	0,99987	9,98E-06	3,94E-04	1,04E-04	ug/l
O2	MS/MS	208	208	Pb	0,99999	4,82E-03	1,08E-03	7,76E-03	ug/l

Tabell V.4.2: Kalkulasjoner fra ICP-MS analyse for prøve 35-57.

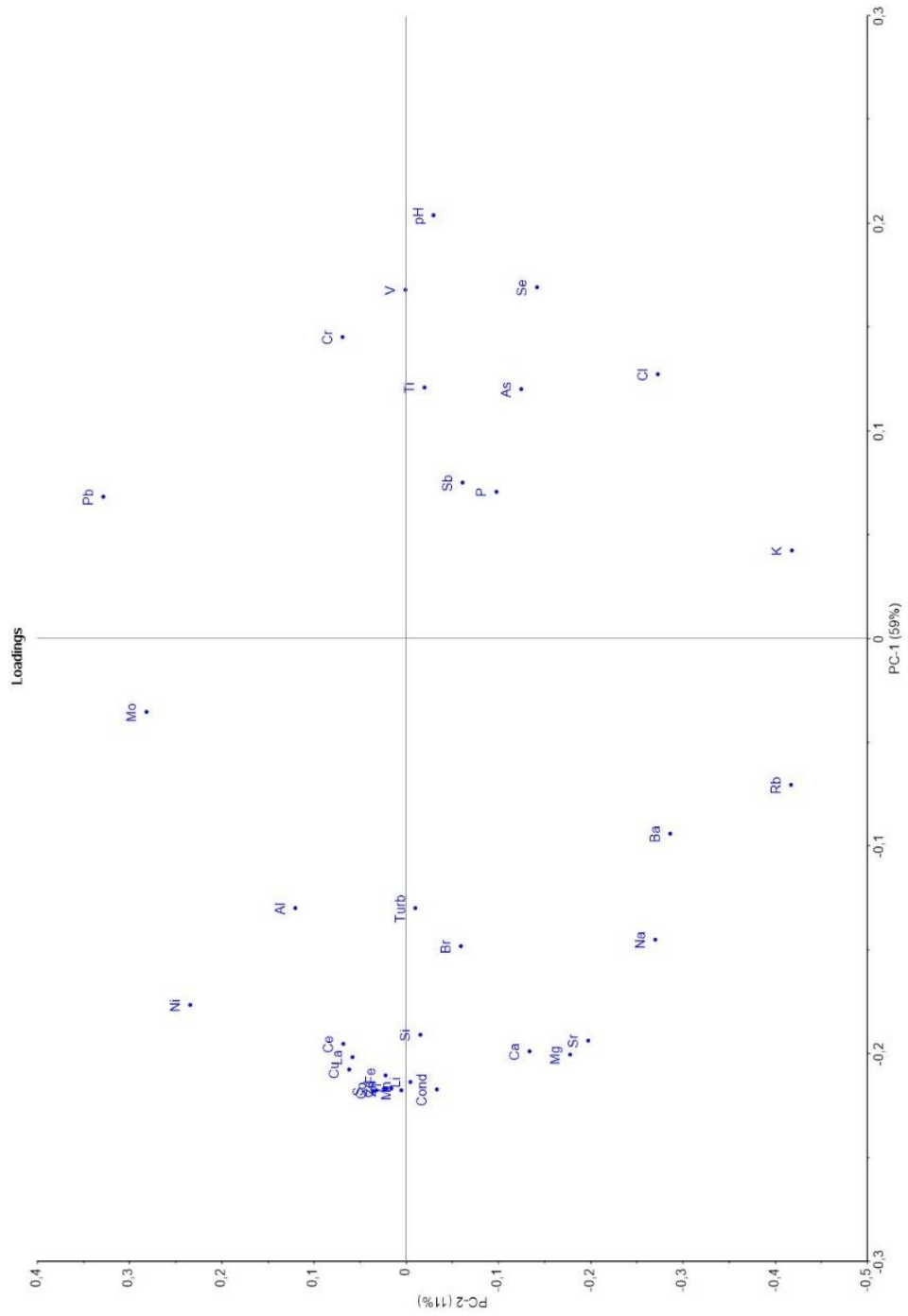
Tune Mode	Scan Type	Q1	Q2	Name	R	b (blank)	DL	BEC	Units
O2	MS/MS	24	24	Mg	0,99998	8,84E-03	7,36E-03	3,79E-02	ug/l
O2	MS/MS	32	48	S	1,00000	5,39E-02	1,04E-01	8,91E-01	ug/l
O2	MS/MS	35	51	Cl	0,99999	5,10E-02	6,78E+01	6,03E+02	ug/l
H2	MS/MS	40	40	Ca	1,00000	1,03E-02	1,54E-02	9,85E-02	ug/l
O2	MS/MS	51	67	V	1,00000	1,11E-03	7,62E-04	9,34E-04	ug/l
O2	MS/MS	52	52	Cr	1,00000	1,29E-02	9,11E-03	1,00E-01	ug/l
O2	MS/MS	55	55	Mn	1,00000	1,40E-03	1,86E-03	6,51E-03	ug/l
H2	MS/MS	56	56	Fe	1,00000	9,96E-03	5,15E-03	6,71E-02	ug/l
O2	MS/MS	59	59	Co	1,00000	1,72E-03	1,27E-03	1,17E-02	ug/l
O2	MS/MS	63	63	Cu	1,00000	2,71E-03	4,14E-03	3,14E-02	ug/l
H2	MS/MS	66	66	Zn	1,00000	2,99E-04	4,39E-03	1,89E-02	ug/l
H2	MS/MS	78	78	Se	1,00000	9,67E-05	9,89E-03	9,17E-03	ug/l
H2	MS/MS	88	88	Sr	1,00000	7,02E-04	1,02E-03	2,89E-03	ug/l
O2	MS/MS	95	127	Mo	1,00000	1,73E-04	7,48E-04	6,59E-04	ug/l
O2	MS/MS	111	111	Cd	0,99999	9,58E-06	3,13E-04	8,97E-05	ug/l
O2	MS/MS	208	208	Pb	1,00000	3,54E-03	1,34E-03	5,73E-03	ug/l



Vedlegg 5: PCA-plott



Figur V.5.1: PCA-plott for prøve 1-48, for de fire prøvetakingene gjennomført.



Figur 4.5.3: PCA-plott til konsentrasjonen av metaller, konduktivitet, turbiditet og pH.

## Litteraturliste

1. Rørosmuseet RV. Gruvene: Verdensarven. Røros bergstad og Circumferensen.; [Available from: <https://verdensarvenroros.no/gruvene>.
2. Rui J. R., Killingdal grube i Store norske leksikon på snl.no. Hentet 2. februar 2023 fra [http://snl.no/Killingdal\\_grube](http://snl.no/Killingdal_grube).
3. Fuge R. Anthropogenic Sources. In: Selinus O, editor. Essentials of Medical Geology: Revised Edition. Dordrecht: Springer Netherlands; 2013. p. 59-74.
4. Iversen ER. Avrenning fra Killingdal og Kjøligruver, Holtålen kommune. Undersøkelser i 2011. NIVA; 2011 28.11.2011 Contract No.: 6242-2011
5. Zhang C. Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis: WILEY; 2007.
6. Standard Norge Vannundersøkelse. Prøvetaking. Del 6: Veiledning i prøvetaking fra elver og bekker (NS-ISO 5667-6). standard.no; 2014.: Standard Norge.
7. Kazapoe, R., & Arhin, E.. (2021). Determination of local background and baseline values of elements within the soils of the Birimian Terrain of the Wassa Area of Southwest Ghana. *Geology, Ecology, and Landscapes*, 5(3), 199–208. <https://doi.org/10.1080/24749508.2019.1705644>.
8. Leeks GJL, Neal C, Jarvie HP, Casey H, Leach DV. The LOIS river monitoring network: strategy and implementation. *Science of The Total Environment*. 1997;194-195:101-109.
9. Alloway BJ, editor. *Heavy Metals in Soil*: Springer; 2013.
10. NIVA Aism. Veileder for prøvetaking og analyse av miljøgifter i innløps- og utløpsvann fra avløpsrenseanlegg (TA-2378/2008). 2008.
11. Hawker DW, Clokey J, Gorji SG, Verhagen R, Kaserzon SL. Chapter 3 - Monitoring techniques—Grab and passive sampling. In: Dalu T, Tavengwa NT, editors. *Emerging Freshwater Pollutants*: Elsevier; 2022. p. 25-48.
12. Krasnodêbska-Ostrêga B, Jedynek L, Galus M, Paldyna J, Golimowski J. Fractionation of Selected Elements in Water Samples From the Mining and Smelting Area. *Chemia analityczna*. 2009;54:1009.

13. Chaudhary M, Quanz M, Williams J, Maltby E, Oakes K, Spooner I, et al. Assessment of metal(loid) concentrations using diffusive gradient thin (DGT) films in marine, freshwater and wetland aquatic ecosystems impacted by industrial effluents. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2020;2:100041.
14. Zhang H, Davison W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*. 1995;67(19):3391-400.
15. Zhang H, Davison W, Gadi R, Kobayashi T. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta*. 1998;370(1):29-38.
16. Munksgaard NC, Parry DL. Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films. *Journal of Environmental Monitoring*. 2003;5(1):145-9.
17. Wei T-J, Guan D-X, Li X-Y, Hao Y-L, Teng HH, Yang J-F, et al. Analysis of studies on environmental measurements using diffusive gradients in thin-films (DGT) from 1994 to 2020. *Journal of Soils and Sediments*. 2022;22(4):1069-79.
18. Evensen IS. Tungmetallavrenning til Folla, studier av lokale kilder. Langtidstrender for vassdraget.: NTNU; 2021.
19. Egeland, ES.: ICP - induktivt koblet plasma i Store norske leksikon på snl.no. Hentet 30. januar 2023 fra <http://snl.no/ICP - induktivt koblet plasma>.
20. Holtebekk, Trygve; Uggerud, Einar; Wibetoe, Grethe: massespektrometer i Store norske leksikon på snl.no. Hentet 30. januar 2023 fra <http://snl.no/massespektrometer>.
21. Chirayil JC., Abraham J, Kumar M. R, George SC, Thomas S. Chapter 1 - Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles. In: Thomas S, Thomas R, Zachariah AK, Mishra RK, editors. *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*: Elsevier; 2017. p. 1-36.
22. Markus AA, Krystek P, Tromp PC, Parsons JR, Roex EWM, Voogt Pd, et al. Determination of metal-based nanoparticles in the river Dommel in the Netherlands via ultrafiltration, HR-ICP-MS and SEM. *Science of The Total Environment*. 2018;631-632:485-95.
23. da Silva ABS, Arruda MAZ. Single-cell ICP-MS to address the role of trace elements at a cellular level. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2023;75:127086.
24. Aceto M. 8 - The Use of ICP-MS in Food Traceability. In: Espiñeira M, Santaclara FJ, editors. *Advances in Food Traceability Techniques and Technologies*: Woodhead Publishing; 2016. p. 137-64.

25. Balcaen L, Bolea-Fernandez E, Resano M, Vanhaecke F. Inductively coupled plasma – Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements – A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*. 2015;894:7-19.
26. Standard Norge Vannundersøkelse — Bruk av induktivt koblet plasmamassespektrometri (ICP-MS) — Del 2: Bestemmelse av utvalgte elementer inkludert uranumisotoper (ISO 17294-2:2016). Standard Norge.
27. WTW. OPERATING MANUAL for multi 3430.42-5.
28. Turbiditet: Prosess-styring AS; [27.02.23]. Available from: <https://www.prosess-styring.no/turbiditet>.
29. Martin K, Hosam MS. Introductory Chapter: Introducing Heavy Metals. In: Hosam El-Din MS, Refaat FA, editors. *Heavy Metals*. Rijeka: IntechOpen; 2018. p. Ch. 1.
30. Garrett RG. Natural Sources of Metals to the Environment. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. 2000;6(6):945-63.
31. Bradl HB. Chapter 1 Sources and origins of heavy metals. In: Bradl HB, editor. *Interface Science and Technology*. 6: Elsevier; 2005. p. 1-27.
32. Vriens B, Plante B, Seigneur N, Jamieson H. Mine Waste Rock: Insights for Sustainable Hydrogeochemical Management. *Minerals* [Internet]. 2020; 10(9).
33. Steinnes E HTU, Pfaffhuber KA, Berg T. Atmospheric deposition of heavy metals in Norway. 2016.
34. UiO. Flux 2018 [updated 2022, 24 jan. Available from: <https://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/f/fluks.html>.
35. Manahan S. *Environmental Chemistry*. 10 ed: CRC Press; 2017.
36. Stumm W og Morgan JJ. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, USA*: Wiley Interscience, 1996. .
37. Manahan SE, *Environmental Chemistry*, CRC Press, 2010.
38. Fan T, Long T, Lu Y, Yang L, Mi N, Xia F, et al. Meta-analysis of Cd input-output fluxes in agricultural soil. *Chemosphere*. 2022;303:134974.
39. Xia X, Yang Z, Cui Y, Li Y, Hou Q, Yu T. Soil heavy metal concentrations and their typical input and output fluxes on the southern Song-nen Plain, Heilongjiang Province, China. *Journal of Geochemical Exploration*. 2014;139:85-96.

40. Gvein Ø.; Rui IJ; Dahl RM: Bergverksdrift i Norge i Store norske leksikon på snl.no. Hentet 2. februar 2023 fra [http://snl.no/Bergverksdrift i Norge](http://snl.no/Bergverksdrift_i_Norge).
41. Heggstad R; Rosvold KA.: Gaula i Store norske leksikon på snl.no. Hentet 2. februar 2023 fra <http://snl.no/Gaula>.
42. Zhou Q, Yang N, Li Y, Ren B, Ding X, Bian H, et al. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. *Global Ecology and Conservation*. 2020;22:e00925.
43. Kaste Ø CBG, Sample J, Hjermann DØ LBS, Allan I, Jenssen MTS, Bæk K. AP. The Norwegian river monitoring programme 2021 – water quality status and trends NIVA; 2022.
44. Briffa J, Sinagra E, Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*. 2020;6(9):e04691.
45. Wayne G. Landis RMS, Ming-Ho Yu. *Introduction to Environmental Toxicology* 5ed: CRC Press; 2018.
46. Fosmire GJ. Zinc toxicity. *Am J Clin Nutr*. 1990;51(2):225-7.
47. Manoguerra AS, Erdman AR, Booze LL, Christianson G, Wax PM, Scharman EJ, et al. Iron Ingestion: an Evidence-Based Consensus Guideline for Out-of-Hospital Management. *Clinical Toxicology*. 2005;43(6):553-70.
48. Barceloux DG, Barceloux D. Copper. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*. 1999;37(2):217-30.
49. Grenseverdier for klassifisering av vann, sediment og biota – revidert 30.10.2020 In: Miljødirektoratet., editor. 2016.
50. Pedersen B: hardt vann i Store norske leksikon på snl.no. Hentet 8. februar 2023 fra [http://snl.no/hardt\\_vann](http://snl.no/hardt_vann).
51. Pedersen B: pH i Store norske leksikon på snl.no. Hentet 6. februar 2023 fra <http://snl.no/pH>.
52. Zhang Y., Zhang H, Zhang Z., Liu C., Sun C., Zhang W., Marhaba T., "pH Effect on Heavy Metal Release from a Polluted Sediment", *Journal of Chemistry*, vol. 2018, Article ID 7597640, 7 pages, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/7597640>.
53. Riba I, DelValls TA, Forja JM, Gómez-Parra A. The influence of pH and salinity on the toxicity of heavy metals in sediment to the estuarine clam *Ruditapes philippinarum*. *Environ Toxicol Chem*. 2004;23(5):1100-7.

54. Øye, Ivar: LD50 i Store medisinske leksikon på snl.no. Hentet 6. februar 2023 fra <http://sml.snl.no/LD50>.
55. Ivanov A, Leese R, Spieser A. Chapter 6 - Micro-electrochemical Machining. In: Qin Y, editor. Micromanufacturing Engineering and Technology (Second Edition). Boston: William Andrew Publishing; 2015. p. 121-45.
56. Perry S, Gateman S, Stephens L, Mauzeroll J. Pourbaix diagrams as a root for the simulation of polarization curves for corroding metal surfaces 2017.
57. UiO. Karbondioksid: Universitetet i Oslo; 2020 [updated 14.09.21. Available from: <https://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/k/karbondioksid.html>.
58. Pedersen B: svovelsyre i Store norske leksikon på snl.no. Hentet 6. februar 2023 fra <http://snl.no/svovelsyre>.
59. Hindar A. ERI. Utsprengning i sulfidholdig berggrunn på Storemyr i Lillesand – effekter på vannmiljø og forslag til tiltak. NIVA; 2006.
60. Hvordan virker et pH-meter? Miljolare: Skolelaboratoriet i realfag ved Universitetet i Bergen; [27.02.23]. Available from: [https://www.miljolare.no/tema/vannressurser/artikler/fysikk\\_kjemi/phmeter.php](https://www.miljolare.no/tema/vannressurser/artikler/fysikk_kjemi/phmeter.php).
61. pH meter - Instrument: Iowa State University.; [27.02.23]. Available from: <https://group.chem.iastate.edu/Holme/augmented-reality-in-educational-laboratories/ph-meter/>.
62. Naumann R, Alexander-Weber C, R E, J G, Spitzer P. Traceability of pH measurements by glass electrode cells: Performance characteristic of pH electrodes by multi-point calibration. Analytical and bioanalytical chemistry. 2002;374:778-86.
63. Rusydi A. Correlation between conductivity and total dissolved solid in various type of water: A review. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018;118:012019.
64. Golnabi H, Matloob M, Bahar M, Sharifian M. Investigation of electrical conductivity of different water liquids and electrolyte solutions. 2009.
65. Fondriest Environmental, Inc. "Conductivity, Salinity and Total Dissolved Solids." Fundamentals of Environmental Measurements. 8 Feb 2023. Web. < <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/conductivity-salinity-tds/> >. [
66. Hermans T, Nguyen F, Robert T. Geophysical Methods for Monitoring Temperature Changes in Shallow Low Enthalpy Geothermal Systems. Energies. 2014;7:5083-118.

67. Conductivity Meter: Iowa State University; [27.02.23]. Available from: <https://group.chem.iastate.edu/Holme/augmented-reality-in-educational-laboratories/conductivity/>.
68. Popek E. Chapter 4 - Practical Approach to Sampling. In: Popek E, editor. Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants (Second Edition): Elsevier; 2018. p. 145-225.
69. HOW TO TREAT CLOUDY WATER: National water service.; [Available from: <https://nationalwaterservice.com/cloudy-water/>].
70. Lawler DM. Turbidity, Turbidimetry, and Nephelometry☆. In: Worsfold P, Poole C, Townshend A, Miró M, editors. Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition). Oxford: Academic Press; 2016. p. 152-63.
71. USGS. Turbidity -- Units of Measurement: Unated states geological survey.; [28.02.23]. Available from: <https://or.water.usgs.gov/grapher/fnu.html>.
72. M. Sillanpää, Natural Organic Matter in Water, Burlington: Elsevier Science, 2014.
73. Paquin PR, Santore RC, Wu KB, Kavvas CD, Di Toro DM. The biotic ligand model: a model of the acute toxicity of metals to aquatic life. Environmental Science & Policy. 2000;3:175-82.
74. Albrektienė R, Rimeika M, Zalieckienė E, Šaulys V, Zagorskis A. Determination of Organic Matter by UV Absorption in the Ground Water. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management - J ENVIRON ENG LANDSC MANAG. 2012;20:163-7.
75. Bøe, MV: partikkelmodellen i Store norske leksikon på snl.no. Hentet 10. februar 2023 fra <https://snl.no/partikkelmodellen>.
76. How Temperature Affects pH Measurements: pHionics; [Available from: <https://www.phionics.com/2021/09/07/how-temperature-affects-ph-measurements/>].
77. Clark J. Temperature Dependence of the pH of pure Water: LibreTexts Chemistry; 2023 [10.02.23]. Available from: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Acids\\_and\\_Bases/Acids\\_and\\_Bases\\_in\\_Aqueous\\_Solutions/The\\_pH\\_Scale/Temperature\\_Dependence\\_of\\_the\\_pH\\_of\\_pure\\_Water](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Acids_and_Bases/Acids_and_Bases_in_Aqueous_Solutions/The_pH_Scale/Temperature_Dependence_of_the_pH_of_pure_Water).



78. Bourg ACM, Bertin C. Diurnal variations in the water chemistry of a river contaminated by heavy metals: natural biological cycling and anthropic influence. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1996;86(1):101-16.
79. Dietler D, Babu M, Cissé G, Halage AA, Malambala E, Fuhrmann S. Daily variation of heavy metal contamination and its potential sources along the major urban wastewater channel in Kampala, Uganda. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2019;191(2):52.
80. Li S, Zhang Q. Risk assessment and seasonal variations of dissolved trace elements and heavy metals in the Upper Han River, China. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181(1):1051-8.
81. Nguyen BT, Do DD, Nguyen TX, Nguyen VN, Phuc Nguyen DT, Nguyen MH, et al. Seasonal, spatial variation, and pollution sources of heavy metals in the sediment of the Saigon River, Vietnam. *Environmental Pollution*. 2020;256:113412.
82. Atkinson DJ. Heavy metal concentration in streams in north Angola. *Economic Geology*. 1957;52(6):652-67.
83. Haugen IN. Langtidsmålinger av fysisk-kjemiske parametre i Orkla og tilstøtende elver: NTNU; 2016.
84. Nimick DA, Cleasby TE, McCleskey RB. Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentrations in a Rocky Mountain stream. *Environmental Geology*. 2005;47(5):603-14.
85. Brick CM, Moore JN. Diel Variation of Trace Metals in the Upper Clark Fork River, Montana. *Environmental Science & Technology*. 1996;30(6):1953-60.
86. UiO, Sentral tendens: Universitetet i Oslo - Institutt for biovitenskap.; 2019 [updated 08.06.22]. Available from: <https://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/s/sentral-tendens.html>.
87. Unpaired t-test: DATAtab; [27.02.23]. Available from: <https://datatab.net/tutorial/unpaired-t-test>.
88. Kristensen Ø. Hypotesetest – Uparet T-test – Dataanalyse Fagforlaget [27.02.23]. Available from: <https://sannsynligstat.app.fagbokforlaget.no/680>.
89. Mann-Whitney U Test: Statistics Kingdom; [27.02.23]. Available from: [https://www.statskingdom.com/test\\_mann\\_whitney.html](https://www.statskingdom.com/test_mann_whitney.html).
90. Mann-Whitney U-Test DATAtab [Available from: <https://datatab.net/tutorial/mann-whitney-u-test>].
91. Hampate Ba SA, et.al. Multi-locus genotyping reveals established endemicity of a geographically distinct *Plasmodium vivax* population in Mauritania, West Africa. 2020.

92. absorpsjon - kjemi i Store norske leksikon på snl.no. Hentet 13. februar 2023 fra <https://snl.no/absorpsjon - kjemi>.
93. Pedersen, B: adsorpsjon - kjemi i Store norske leksikon på snl.no. Hentet 13. februar 2023 fra <https://snl.no/adsorpsjon - kjemi>.
94. Li H, Shi A, Li M, Zhang X. Effect of pH, Temperature, Dissolved Oxygen, and Flow Rate of Overlying Water on Heavy Metals Release from Storm Sewer Sediments. *Journal of Chemistry*. 2013;2013:434012.
95. Iversen ER. Vannforurensing fra nedlagte gruver. Øvre gauldal - tydal. NIVA; 1994.

