

# Studie av totalt organisk materiale, kvikksølv og andre sporelementer i sedimenter/elveavsetninger i Bayelva og andre elver i Ny Ålesund (Svalbard)

Sigrid Myhr Kveli

Master i realfagInnlevert:mai 2015Hovedveileder:Øyvind Mikkelsen, IKJMedveileder:Torunn Berg, IKJ

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet Institutt for kjemi

## Forord

Arbeidet med denne oppgaven har foregått fra sommeren 2014 til juni 2015, som avsluttende masteroppgave i lektorutdanning i realfag, med spesialisering i kjemi og matematikk ved Institutt for kjemi på Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet (NTNU).

Først vil jeg takke NFR og polarinstituttet for muligheten til å reise til Svalbard og Ny Ålesund, og for å få jobbe med en så spennende oppgave. Min veileder Øyvind Mikkelsen ved Institutt for kjemi fortjener en stor takk for god og nyttig veiledning, og for en trivelig tur til Ny Ålesund. Jeg vil også takke Torunn Berg, Eiliv Steinnes, Sara Hald og Marit Damhaug for god stemning og hjelp under prøveinnsamling i Ny Ålesund.

Jeg vil også takke Syverin Lierhagen for hjelp med dekomponering og analyse med HR-ICP-MS, og for forklaring av resultater. Under arbeidet har jeg også fått god hjelp fra min far, Jens Kveli, og hans kolleger ved Statens Vegvesen med fremstilling av resultater i ArcGIS, som settes stor pris på og sparte utallige arbeidstimer. Trude Walleraunet fortjener også en stor takk for tips og instruksjoner på glødetap.

Sist men ikke minst vil jeg takke mine gode venninner og medstudenter Kristin Kvitrud og Mari Moen Slenes for uvurderlig samarbeid gjennom fem utfordrende og minneverdige år, og min søster Arnhild Myhr Kveli for støtte og korrekturlesing.

Sigrid Myhr Kveli

Trondheim, 29. mai 2015.

#### Sammendrag

I denne oppgaven har det blitt utført kartlegging av kvikksølv (Hg) og andre sporelementer, samt naturlig organisk materiale (NOM) i elveavsetninger i Bayelva, Londonelva og fire mindre elver med utløp i Kongsfjorden på Svalbard. Dette har blitt gjort i forbindelse med et NFR-prosjekt (prosjekt 221418NFR) på kvikksølvflukser i Arktis.

I 30 prøvepunkter ble det tatt sedimentprøver av de øverste lagene, og i 20 av disse punktene ble det også tatt prøver ti cm ned i sedimentene. Prøveinnsamlingen ble gjort i august 2014, under relativt lav vannføring. Prøvene anses dermed som flomsedimenter, da de ikke er i konstant kontakt med elvevannet. Sedimentprøvene ble frysetørket og dekomponert med 50% v/v HNO<sub>3</sub> i UltraClave før de ble analysert med HR-ICP-MS. Andel NOM ble bestemt ved glødetap etter norsk standard i ti utvalgte prøver fra topplaget av sedimentene.

Kvikksølvnivåene i Bayelva og de andre elvene studert er som forventet lave (0,00035 - 0,28  $\mu$ g/g) i forhold til naturlige gjennomsnittsverdier i sedimenter, jord og berggrunn (0,08-0,4  $\mu$ g/g), og alle prøver fra denne studien ligger under tilstandsklasse 1 for forurenset jord. Kvikksølvkonsentrasjonene er høyere i Bayelva og Londonelva enn i Småelvene, som kan sees i sammenheng med mindre NOM i småelvene. Resultatene fra denne studien tyder ikke på store bidrag fra antropogene kilder, hverken lokale eller atmosfærisk avsetning

Resultatene viser også generelt lave konsentrasjoner av de andre utvalgte sporelementene Pb, Cd, Cu, Zn, As, Ni, Cr og Mn, hvor alle, med få unntak for Cr og As, ligger under tilstandsklasse 1 for forurenset jord. For området Bayelva nedre ble det funnet signifikant høyere nivåer av Hg, Cd, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Al, Mn, Na og Si i toppsedimenter enn i bunnsedimenter. Den samme trenden observeres i hele deltaet, og i området Småelver. I Bayelva midtre og øvre varierer det mellom hvert grunnstoff om de høyeste nivåene er i topp eller bunn, og ingen er signifikant høyere i topp eller bunn. I sedimenter i Londonelva er konsentrasjonen høyere i bunnsedimenter for alle utvalgte grunnstoff, men ingen er signifikant høyere, noe som i stor grad skyldes at det kun er to prøvepunkter. Forskjeller i konsentrasjoner av de utvalgte sporelementene. Ulik geologi og kornstørrelse mellom områdene er trolig årsaken til de ulike trendene, og antropogen atmosfærisk avsetning er trolig en svak bidragsyter.

I toppsedimenter i Bayelva ble det funnet sterke signifikante korrelasjoner (r > 0,7) mellom Hg, Ni, Cr, og Al, samt mellom Pb, Fe, Zn, Al, Mn og Cu, og mellom Ni, Cr, Zn, Fe og Al, som tyder på en felles kilde og transportmekanisme. Det er også funnet moderate, men signifikante (r > 0,6). Korrelasjoner mellom Pb og Ni, Ni og Cu, og Mn og Cr. Hg, Pb, Cd og As korrelerer svakere enn andre metaller, noe som kan linkes til atmosfærisk langtransport, da dette gjelder flyktige metaller med lang residenstid i atmosfæren. Korrelasjoner innad i Bayelva midtre viser også at Na korrelerer sterkt og signifikant med alle utvalgte grunnstoff med unntak av Cd, S og Si, som kan forklares ved at det er funnet høyere natriumkonsentrasjoner i Bayelva nedre, trolig grunnet tilførsel fra havet.

Generelt ble det funnet lave nivåer av NOM i både Bayelva, Londonelva og de fire Småelvene, hvor den laveste på 0,45% ble funnet i en av de små elvene og den høyeste på 3,10% i Bayelva midtre. Det ble funnet signifikante sterke korrelasjoner (r > 0,7) mellom organisk materiale og Hg, Zn, Cr, Al og Si, og en signifikant moderat korrelasjon (r > 0,6) mellom organisk materiale og Pb.

#### Summary

In this master thesis, the concentrations of mercury and other trace elements, as well as natural organic matter (NOM) have been determined in river deposits in the arctic rivers Bayelva, Londonelva and several smaller rivers with outlet to the Kongsfjorden fjord in Svalbard. This was done in conjunction with a NFR-project (project 221418NFR), on mercury fluxes in arctic areas.

At 30 sample sites, sediment samples were collected at the top layer, in addition, samples ten cm deep were taken at 20 of these points. The sampling took place in august 2014, during relatively low flow of water. Thereby the samples may be categorized as overbank sediments, as they are not in constant contact with the stream water. The sediments were freeze-dried prior to digestion with 50% v/v HNO<sub>3</sub> in UltraClave, and further analyzed by HR-ICP-MS. The amount of NOM was detected by loss on ignition according to Norwegian standard in ten selected sediment samples from the top layer.

As expected, the mercury levels were low in Bayelva sediments  $(0.00035 - 0.28 \ \mu g/g)$ , compared to natural average mercury concentrations in soil, sediments bedrock  $(0,08 - 0.4 \ \mu g/g)$  and all concentrations found in this study are below the limit of polluted soil in Norway. The mercury levels are higher in sediments from Bayelva and Londonelva than in the smaller rivers, which can be viewed in context to the lower NOM-levels found in the smaller rivers. The results from this study do not indicate major contribution from anthropogenic sources, either local or by atmospheric deposition.

The results also show generally low levels of the other trace elements studied, Pb, Cd, Cu, Zn, As, Ni, Cr and Mn, where all elements, with a few exceptions as for As and Cr, are well below the limit of polluted soils. In the area called Bayelva lower, the levels of Hg, Cd, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Al, Mn, Na and Si are found to be significantly higher in the top sediments than in the sediments from lower layers. The same trend is observed in the entire delta of Bayelva, as well as for the area of the smaller rivers. Whether the highest concentrations are found in the top or lower levels of the sediments varies between each element for the middle and upper parts of Bayelva. However, in the area of Londonelva, the highest concentrations are found in the lower layers of the sediments for all elements studied, though none of them are significantly higher due to few sampling points. Differences in grain size are also reflected in the varying concentrations, and it appears that a combination of different geology and grain

size distribution is responsible for the different trends between the study areas, while contribution from atmospheric deposition appears to be low.

In the samples from the top levels of sediments in Bayelva there were found significant correlations (r>0.7) between Hg, Ni, Cr and Al, Pb, Fe, Zn, Al and Mn, as well as between Ni, Cr, Zn, Fe and Al, suggesting a common source and transport mechanism. Moderate, but significant correlations (r>0.6) where found between Pb and Ni, Ni and Cu, and Mn and Cr. Correlations within the different areas of Bayelva, reveal strong and significant correlations between Na and all elements, apart from Cd, S and Si, in the middle part of Bayelva, which can be linked to the higher sodium levels in the lower part of Bayelva, probably due to input from the ocean. Hg, Pb, Cd and As show weaker correlations than the other trace elements, suggesting different sources or transport mechanisms, and possible contribution from atmospheric deposition, as these are volatile metals with long residence time in the atmosphere.

The levels of NOM are generally low in both Bayelva, Londonelva and the smaller rivers, where the lowest value of 0,45% was found in one of the smaller rivers and the highest of 3,10% in Bayelva middle. Strong and significant correlations (r > 0.7) were found between NOM and Hg, Zn, Cr, Al and Si, and a significant but moderate correlation (r > 0.6) between NOM and Pb.

## Forkortelser

AMAP: Arctic monitoring and assessment program AMDE: Atmospheric mercury depletion event ETAAS: Elektrotermisk atom ardsorpsjons spektrometri FAAS: Flamme atom adsorpsjons spektrometri GEM: Elementær kvikksølv I gassform HR-ICP-MS: høyoppløselig induktivt koblet plasma masse spektrometri ICP: Induktivt koblet plasma ICP-AS: Induktivt koblet plasma atomemisjons spektrometri ICP-MS: Induktivt koblet plasma masse spektrometri MeHg: Metylkvikksølv MQ: Milli-Q NOM: Natural organic matter NTNU: Norges teksnisk-naturvitenskapelige universitet PHg: Partikulært kvikksølv Ppb: parts per billion Ppt: parts per trillion RGM: Reactive gaseous mercury RSD: Relativt standardavvik SD: Standardavvik SOM: organisk materiale i jord TDS: Totalt oppløst stoff

XRF: Røntgen fluorisens spektrometri

## Innhold

Forord.		I
Sammer	ndrag	III
Summar	ry	V
Forkorte	elser	VII
Figurlis	te	XIII
Tabeller	r	XV
1 Inn	nledning	1
2 Teo	ori:	
2.1	Prøveområde:	
2.1	.1 Arktis:	
2.1	.2 Svalbard	5
2.1	.3 Bayelva	6
2.1	.4 Londonelva	7
2.1	.5 Geologien i området	7
2.2	Elver og elveavsetninger	
2.2	2.1 Elver og vannkvalitet	
2.2	2.2 Kilder til partikler og komponenter i elver	
2.2	2.3 Avsetninger og sedimenter som prøvemedium	
2.3	Sporelementer:	
2.3	3.1 Metallene	
2.3	3.2 Kilder og klimaendringer	
2.3	3.3 Sporelementers kjemi i vann og sedimenter	
2.4	Kvikksølv	
2.4	I.1 Kilder og skjebner.	
2.4	I.2 Kvikksølv i Arktis og Svalbard	
2.4	1.3 Kvikksølv i Bayelva	
2.4	I.4 Kvikksølv i jord og sedimenter	
2.5	Organisk materiale:	
2.5	5.1 Kilder til organisk materiale	
2.5	5.2 Organisk materiale og sporelementer	
3 Me	etode og eksperimentelt	
3.1	Feltarbeid og prøvepunkter	

3.2	2 Pro	osedyre for prøvetaking og analyse	
	3.2.1	Prøveinnsamling og oppbevaring	45
-	3.2.2	Gjennomføring av analyser	46
3.3	8 Me	etoder for analyse	
	3.3.1	Frysetørking	
	3.3.2	Dekomponering og UltraClave	
	3.3.3	ICP-MS	
	3.3.4	Glødetap	51
3.4	Be	handling av data	53
	3.4.1	Kvalitetssikring av resultater	53
	3.4.2	«Outliers»	53
	3.4.3	Gjennomsnitt	53
	3.4.4	Standardavvik og varians	
	3.4.5	Korrelasjoner	55
	3.4.6	T-test	55
	3.4.7	GIS	55
4 ]	Resulta	at og diskusjon	57
4.1	Or	nrådet for prøvetaking	57
2	4.1.1	Bayelva	57
2	4.1.2	London	57
2	4.1.3	Småelvene	57
4.2	2 Sp	orelementer	58
2	4.2.1	Totalt innhold av sporelementer	58
2	4.2.2	Forskjeller i topp- og bunnsedimenter	59
2	4.2.3	Bayelva	
2	4.2.4	Forskjeller mellom Bayelva og de andre områdene og elvene	70
4.3	8 Kv	/ikksølv	74
2	4.3.1	Feilkilder og tap av kvikksølv	76
4.4	l Na	uturlig organisk materiale	78
2	4.4.1	Korrelasjoner mellom organisk materiale og metaller	79
4.5	5 Ko	orrelasjoner mellom grunnstoff i Bayelva	
2	4.5.1	Korrelasjoner i toppsedimenter	
2	4.5.2	Korrelasjoner i bunn	

4.5.3	4.5.3 Korrelasjoner i Bayelva nedre og midtre				
4.6 Dis	skusjon av metode				
4.6.1	Behandling og fremstilling av data				
4.6.2	Prøvesamling og analyse	88			
5 Konklu	sjon	91			
5.1 Vie	lere arbeid				
Litteraturlist	e				
Vedlegg A	Konsentrasjoner av utvalgte elementer				
Vedlegg B	Topp og bunnfordeling, og områdefordeling				
Vedlegg C	Kartdatablad	117			
Toppsedi	menter i hele prøveområdet	117			
Toppsedi	menter i hele Bayelva	131			
Toppsedi	menter i Bayelva nedre				
Vedlegg D Deteksjonsgrenser ICP-MS					
Vedlegg E	Utregninger for organisk materiale				
Vedlegg F	Test for signifikant korrelasjon	153			
Vedlegg G	Eksempler på test for signifikant forskjell mellom topp og bunn				
Vedlegg H	Eksempler på regresjonskurver	157			
Vedlegg I	Bilder av prøver				
Vedlegg J	Temperaturprogram UltraCLAVE				
Vedlegg K	T-test for mulige outliere				

# Figurliste

Figur 2.1 Ulike definisjoner på området Arktis (AMAP, u.å.)
Figur 2.2 Kart over Ny Ålesund-området og Svalbard (Jiang, Liu, & Chen, 2011)5
Figur 2.3 Sedimenttransport og vannføring i Bayelva, (Brittain et al., 2009)
Figur 2.4 Geologiklasser med tilhørende bergarter i prøveområdet (med kart og informasjon
hentet fra (Kartverket, u.å.)
Figur 2.5 Geologien i Bayelvas nedslagsfelt (Haldorsen & Heim, 1999)10
Figur 2.6 Naturlige kilder til elementer i elver. 1,2 og 3: kjemisk forvitring av
overflatebergarter; 4: vulkansk nedfall;5:resirkulerte havaerosoler; 6: landerosjon av vind;7:
nedbrytning av vegetasjon; 8: utvasking av organisk jordsmonn; 9: atmosfærisk
nedfall(Chapman, 1992)14
Figur 2.7 Dannelse av flomsedimenter (tegnet etter inspirasjon fra (Ottesen et al., 1989) 17
Figur 2.8 Globale utslipp fra naturlige og antropogene kilder for utvalgte tungmetaller. Nat
1983: estimater for naturlige utslipp fra 1983, ant 1983: estimater for antropogene utslipp fra
1983, antr 1995: estimater for antropogene utslipp fra 1995 (basert på tall fra (Nriagu, 1989;
Pacyna & Pacyna, 2001)
Figur 2.9 Kvikksølvsyklus. Hg(0) er GEM, Hg(II) er RGM, MeHg er metylkvikksølv og PHg
er partikulært kvikksølv. (tegnet etter inspirasjon fra (Klaassen, 2013))
Figur 2.10 Atmosfærisk og akvatisk langtransport av kvikksølv til arktiske områder(AMAP,
2011)
Figur 3.1 Prøvepunkter i hovedområdet Bayelva nedre, kart fra (Polarinstituttet, u.å.)
Figur 3.2 Alle prøvepunktene i Bayelva; Bayelva øvre, midtre og nedre, kart fra
(Polarinstituttet, u.å.)
Figur 3.3 Prøvepunkter i hovedområdet Londonelva, kart fra (Polarinstituttet, u.å.)
Figur 3.4 Prøvepunkter i hovedområdet Småelver, kart fra (Polarinstituttet, u.å.)
Figur 3.5 Prøvetaking (t.v.) og prøver (t.h.) fra Bayelva nedre (foto: Sigrid Kveli)
Figur 3.6 Prøver analysert for totalt organisk materiale (foto: Sigrid Kveli)
Figur 4.1 Konsentrasjoner i toppsedimenter (serie 2) og bunnsedimenter (serie5) for
prøvepunkt 1
Figur 4.2Kvikksølv i toppsedimenter(T) og bunnsedimenter(B) i µg/g for prøvepunkt 1-660
Figur 4.3 Kvikksølvgradient i toppsedimenter i Bayelva, fra øverst i nedslagsfeltet, punkt 28,
til ytterst på delta, punkt 6
Figur 4.4 Jerngradient i toppsedimenter i Bayelva, fra øverst i nedslagsfeltet, punkt 28 til
ytterst i delta, punkt 6
Figur 4.5 Regresjonskurve for kvikksølv og natrium i punkt 1-6 i Bayelva nedre
Figur 4.6 konsentrasjoner i sone nord(finkornet) og sone sør(grovkornet) i Bayelva nedre 69
Figur 4.7 Områdevariasjoner for utvalgte metaller i toppsedimenter. Bay n: Bayelva nedre,
Bay m: Bayelva midtre, Bay ø: Bayelva øvre
Figur 4.8 Områdevariasjoner for utvalgte metaller i bunnsedimenter. Bay n: Bayelva nedre,
Bay m: Bayelva midtre, Bay ø: Bayelva øvre
Figur 4.9 Kart med kvikksølvkonsentrasjoner i hele prøvetakingsområdet, toppsedimenter 75
Figur 4.10 Regresjonskurve for organisk materiale og kvikksølv i de 10 prøvene analysert for
NOM

## Tabeller

Tabell 2.1 Gjennomsnittlig månedlig avrenning i Bayelva i perioden 1991-2001 (Sund, 2008).
Tabell 2.2 Kjemisk sammensetning av mineraler i Bayelvaområdet (Schou Jensen et al., 2006)
(* Inneholder vairerende sammensetning av)
Tabell 2.3 Tilstandsklasser for forurenset grunn, gitt i mg/kg ("TA2553," 2009)18
Tabell 2.4 Tilstandsklasser for sedimenter i fjorder og kystnære farvann i mg/g ("TA2229,"
2007)
Tabell 2.5 De viktigste sporelementene som finnes i naturlige vann, kilder, farer og behov
(Klaassen, 2013; Manahan, 2010; Ottesen et al., 2000; Stumm & Morgan, 1996)
Tabell 2.6 Globale utslipp av sporelementer til atmosfæren, naturlige og antropogene kilder
(Nriagu, 1989; Pacyna & Pacyna, 2001)25
Tabell 2.7 Ulike faktorers påvirkning på metallers kjemi i jord (Alloway, 1995)
Tabell 3.1 Koordinater, område og hovedområde for alle prøvepunktene
Tabell 4.1 Topp- og bunnfordeling av gjennomsnittsverdier i de ulike prøveområdene, hvor
verdier i uthevet skrift er funnet å være signifikant høyere i topp- eller bunnsedimenter 62
Tabell 4.2 Konsentrasjonsvariasjoner i elveløpet for toppsedimenter i Bayelva
Tabell 4.3 Konsentrasjonsvariasjoner i elveløpet for bunnsedimenter i Bayelva
Tabell 4.4 Konsentrasjoner av utvalgte sporelementer i London
Tabell 4.5 Kvikksølvkonsentrasjoner fordelt på topp og bunnsedimenter, og på område 74
Tabell 4.6 Prosentandel organisk materiale i utvalgte prøver. 78
Tabell 4.7 Prosentandel restmateriale i utvalgte prøver. 79
Tabell 4.8 Laveste korrelasjonskoeffisient som gir signifikant korrelasjon.80
Tabell 4.9 Korrelasjonskoeffisienter mellom organisk materiale og utvalgte grunnstoff 80
Tabell 4.10 Korrelasjoner i toppsedimenter i hele Bayelva. 82
Tabell 4.11 Korrelasjoner mellom utvalgte elementer i bunnsedimenter i hele Bayelva 83
Tabell 4.12 Korrelasjoner i toppsedimenter i deltaet (Bayelva nedre)
Tabell 4.13 Korrelasjoner i toppsedimenter i Bayelva midtre. 86

### 1 Innledning

Arktis er et av verdens minst forurensede områder, mye grunnet lite menneskelig aktivitet og dermed få lokale kilder til forurensning. Samtidig virker Arktis som et synk for enkelte forurensninger, grunnet regionens geografiske, klimatiske og biologiske karakter (AMAP, 2015). Forurensninger fra industrielle og tett befolkede områder langt unna ender opp i Arktis, i tillegg vil forurensninger fra lokale kilder med like egenskaper bli værende i miljøet over lang tid grunnet lave temperaturer og lav biologisk aktivitet. Store Arktiske elver er, sammen med atmosfærisk og marin langtransport, aktive transportører av forurensninger fra områder preget av industri og menneskelig aktivitet i sør, til Arktis i nord.

Forurensninger som POPs (persistente organiske forurensninger) og tungmetaller er av særlig bekymring i Arktis på grunn av POPs evne til å vedvare i miljøet og bioakkumuleres opp i trofiske nivå og tungmetallers giftighet. Organiske tungmetallforbindelser, som metylkvikksølv, er også fettløselige og er en diettrisiko for rovdyr og mennesker (Klaassen, 2013). Tungmetaller forekommer også naturlig i miljøet, og konsentrasjoner avhenger av den lokale geologien.

Arktiske elver, som Bayelva, er noen av de mest urørte økosystemene i verden, men er under stadig påvirkning av globale og regionale forurensninger (Brittain et al., 2009). Elver mottar partikler og komponenter fra blant annet erosjon i nedslagsfeltet. Tungmetaller stammer fra kjemisk forvitring av mineraler, atmosfærisk avsetning på snø, is og jord, og utvasking av mineraler fra jordfasen. Disse komponentene blir avsatt som sedimenter, avsetninger og flomsedimenter i elveløpet. Flomsedimenter er sedimenter avsatt på siden av elveløpet under perioder med flom og høy vannføring, og kan gi informasjon om geologien og antropogene kilder i hele nedslagsfeltet, og er prøvematerialet i denne studien.

Kvikksølv er et giftig metall, som med dens lange residenstid i atmosfæren transporteres til avsides områder som Arktis, og er hovedfokuset i denne masteroppgaven. Kvikksølv i Arktis har fått mye fokus rundt studier av Atmospheric mercury depletion events (AMDE). AMDE er et fenomen som oppstår i arktiske områder like etter polar soloppgang, hvor det observeres at kvikksølvkonsentrasjonen i lufta rett over bakken synker raskt, mens konsentrasjonen i is og bakke øker. GEM oksideres til RGM, som lettere avsettes, og kvikksølv blir dermed transportert fra stabil tilstand i atmosfæren til reaktiv kvikksølv i sog jord.

Dette har også blitt observert i Ny Ålesund, og denne studien er en del av et større NFR-prosjekt om kvikksølvs speciering i atmosfæren i forbindelse med AMD episoder på Svalbard.(*Mercury in the arctic: The roles that atmosphere, aerosoles, snow and ground play on the mercury cycle at Ny-Ålesund. Prosjekt 221418 NFR*) I forbindelse med dette prosjektet er det interessant å kartlegge kvikksølv og andre sporelementer i elveavsetninger. Innhold av naturlig organisk materiale (NOM) kartlegges også, da organisk materiale kan påvirke sedimentkjemien og metallers speciering.

## 2 Teori:

### 2.1 Prøveområde:

I dette kapitlet beskrives prøveområdet for denne studien, både arktisk og Svalbard generelt, og Bayelva og Londonelva spesielt. Geologien i området beskrives også.

#### 2.1.1 Arktis:

Arktis defineres ofte som områder nord for polarsirkelen(66°32`N), en geografisk avgrensning, men det finnes flere andre definisjoner som også er i bruk. Arctic Monitoring and Assessment Program(AMAP) definerer også Arktis som områder hvor temperaturen i gjennomsnitt ikke overstiger 10°C i juli, den såkalte 10°C juli isotermen, områder nord for tregrensa og en marin grense hvor kaldt saltfattig vann møter varmere og saltere vann fra havene i sør, vist i Figur 2.1.

Generelt er Arktis avsides, øde og lite berørt av menneskelig aktivitet. Likevel har mennesket i flere tiår observert fenomenet «Arctic Haze», en tåke av partikler, sulfater og partikulært organisk materiale, over Arktis, som stammer fra urbane områder i midlere breddegrader(Law Kathy & Stohl, 2007). Denne tåka er mest markant på vinteren og tidlig på våren, når lufta er tørr, og prosessene som fjerner partiklene fra lufta er så treg. Arktis er ikke så ren som man tror, til tross for svært få lokale kilder til forurensning og menneskelig aktivitet. De få lokale kildene som er, begrenser seg stort sett til områder nær polarsirkelen (se Figur 2.1).



#### Figur 2.1 Ulike definisjoner på området Arktis (AMAP, u.å.).

Polare områder som Arktis og Antarktis er spesielle på flere måter. Disse områdene mottar mindre sollys enn områder ved midlere og ekvatoriale breddegrader, og i svært varierende mengder gjennom året. Dette resulterer i det karakteristiske kalde klimaet. I vinterhalvåret er det totalt mørke, og i sommerhalvåret er det midnattssol. Dette fører til at den nordlige halvkule, nord for 38° N, har et årlig netto varmetap(Fetter, 2001). Dette skyldes at netto terrestrisk stråling er større enn den innkommende strålingen fra sola som blir absorbert. Store deler av strålingen som faktisk når Arktis, reflekteres nemlig ut igjen fra de store snø- og isdekte områdene (AMAP, u.å.)For å jevne ut denne ubalansen føres varme mot polene med havstrømmer og gjennom atmosfæren i luftstrømmer(Fetter, 2001). I store deler av Arktis er det også permafrost, hvor bakken er frossen hele året med unntak av det øverste laget som tiner på sommeren. Arktis er også preget av lav nedbørsmengde og lite fordampning (Brittain et al., 2009).

Som nevnt reflekteres store mengder av sollyset av snø- og isdekte områder. Snø og is har høy albedo, og kan reflektere opp mot 90% av strålingen. Endring i hvor store områder som er isdekt og hvor høy albedo isen har, kan dermed påvirke temperaturen og klimaet. Aerosoler og ozon i lufta kan forstyrre strålingsbalansen ved at de absorberer stråling reflektert av isen og/eller avsettes på isen og gjør den mørkere, så isens albedo minker(Law Kathy & Stohl, 2007). Den arktiske sjøisen er dermed ikke bare et viktig habitat for marine fugler og dyr, men regulerer også klimaet på den nordlige halvkule(Pipkin, 2009).

#### 2.1.2 Svalbard

Svalbard er en øygruppe i Arktis og er en del av kongeriket Norge. Kart over Svalbard og Ny Ålesund er vist i Figur 2.2. Svalbard strekker seg fra 74° til 81°N, og 10° til 35°Ø, og har et areal på 62 000 km<sup>2</sup> (Birkenmajer, 1981). Øygruppen består av flere øyer hvor Spitsbergen er den største, etterfulgt av Nordaustlandet, Edgeøya, Barentsøya, Prins Karls Forland, Kong Karls land, Kvitøya og Bjørnøya. Store deler av landområdene er dekt av isbreer(61%), resten er fjell og tundra(Thuesen, 2014). Generelt er nedbørsmengden lav på Svalbard (Frøland, Hansen-Bauer, & Nordli, 1997) med en normal årlig nedbørsmengde på 190-525 mm.



Figur 2.2 Kart over Ny Ålesund-området og Svalbard (Jiang, Liu, & Chen, 2011).

#### 2.1.3 Bayelva

Bayelva, også kalt Raudelva på grunn av den røde fargen, ligger rett ved Ny Ålesund. Geologien i området hvor Bayelva ligger, er ulik den på andre siden av fjorden (se avsnitt 2.1.5). Både Bayelva og andre elver i området er breelver som renner ut i Kongsfjorden. Bayelva består av flere småelver fra Austre Brøggerbreen og Vestre Brøggerbreen. Nedslagsfeltet er på omtrent 30 km<sup>2</sup> hvor breene utgjør 55 % (Steen, Berg, Hole, Lierhagen, & Pfaffhuber, 2011; Sund, 2008). Storparten av vannet i disse elvene kommer altså fra smelting av disse isbreene i sommerhalvåret, og av snøsmelting i hele nedslagsfeltet. Tidlig på sommeren bidrar snøsmelting til storparten av vannet, mens utover sommeren er det smelting av isbreene i nedslagsfeltet som bidrar med vannet. Avrenning i Bayelva varierer gjennom årstidene, tall på månedlig gjennomsnittlig avrenning i nedslagsfeltet er vist i Tabell 2.1. Et problem under måling av avrenning i Bayelva har vært at snø og is blokkerer for måleinstrumentene, noe som har blitt tatt hensyn til i beregningene. Variasjoner i avrenning vil gjenspeiles i vannføringen, og årlige gjennomsnitt for vannføring i Bayelva i perioden 1990-2001 er vist i Figur 2.3.

Den øverste delen av nedslagsfeltet er dominert av isbre, steiner og morener, mens de nedre delene er preget av tundravegetasjon (Brittain et al., 2009). Sedimenttransporten i Bayelva lå mellom 5000-og 1000 tonn per år i 2001, men har variert stort fra år til år, som vist i Figur 2.3. Vannkjemien i Bayelva kontrolleres i stor grad av utvasking av oppløste substanser i hardpakket snø og is (snowpack solute elution), raske endringer i mineraler ved overflatereaksjoner og treg, fornuftstridig (inkongruent) silikatoppløsning (Hodson, Tranter, Gurnell, Clark, & Hagen, 2002).

Måned	Avrenning mm
Mai	0
Juni	200
Juli	438
August	318
September	112
Oktober	5
November	0
Årlig	1073

Tabell 2.1 Gjennomsnittlig månedlig avrennin	g i Bayelva i perioden 1991-2001 (Sur	d, 2008).
--	---------------------------------------	-----------



#### Figur 2.3 Sedimenttransport og vannføring i Bayelva, (Brittain et al., 2009).

Den delen av Bayelva som kommer fra Vestre Brøggerbre renner også delvis gjennom et nedlagt gruveområde, Kings Bay, og slagghaugene som ligger igjen. Det lille som er av jord i dette området, og sedimentene i denne delen av elveløpet har en markant rød farge. Bayelva renner i tillegg i relativ nærhet til en flystripe med tilknytning til Ny Ålesund.

#### 2.1.4 Londonelva

Londonelva er mye mindre enn Bayelva, og er en av få arktiske elver uten isbreer i nedslagsfelt(Sund, 2008). Elva ligger på Blomstrandøya i Kongsfjorden, omtrent 7km fra Ny-Ålesund på andre siden av fjorden. De viktigste sedimentkildene i elva er forvitra berggrunn og fluvial erosjon i alluviale avsetninger og morener. Materialtransporten i Londonelva er ulik fra Bayelva, da så å si all suspensjonstransport forekommer i perioden med snøsmelting og flom i juni, mens etter Juli er vannføringen ubetydelig og det avsettes heller ikke betydelige mengder sedimenter. Sedimentene i Londonelva er relativt grove, og består av 45% sandfraksjon.

#### 2.1.5 Geologien i området

Øygruppen Svalbard ligger i det nord-vestlige hjørnet av Barentsplatået, så vidt innenfor den euroasiske jordskorpeplaten(Birkenmajer, 1981). Spesielt for Svalbard er at området består av bergarter fra alle hovedperiodene i jordas historie. Den Kaledonske fjellkjeden går tvers over Svalbard, hovedsakelig i vest og sentrale nord-områder og videre sørover mot Bjørnøya og fastlandet (Birkenmajer, 1975). De grønlandske Kaledoner er avskilt fra Svalbard ved den ferske havplaten i Atlanterhavet. De kaledonske bergartene på Svalbard blir ofte kalt Hecla

Hoek bergarter. Hecla Hoek berggrunnen er tidligere sedimentære og vulkanske bergarter som har blitt omdannet til skifer, kvartsitter, kalkstein, marmor og gneiser, som har blitt foldet og blandet med granitt under den kaledonske fjellkjededannelse("Hecla Hoek Bergartene ", 2009) På nordsiden av Brøggerhalvøya, hvor Bayelva ligger, er det Post-Devonian berggrunn, mens på den andre siden av Kongsfjorden, hvor Londonelva ligger, er det Hecla Hoek berggrunn(Birkenmajer, 1975).

Figur 2.4 viser geologien i Svalbard med de forskjellige berggrunnstypene og tilhørende mineraler og bergarter. På Blomstrandøya hvor Londonelva ligger, er berggrunnen under klassen Generalfjellformasjonen, som består av marmor og dolomittmarmor. I nedslagsfeltet til Bayelva er det både Van Maijenfjord-gruppen, som består av klastisk sedimentær berggrunn, og Tempelfjordgruppen, som består av chert, kvartsskifer, sandstein og kalkstein. I området hvor de fire små elvene øst for Ny Ålesund ligger, er det Nielsenfjelletformajson, som består av fylitt og kvartsitt, og Dickson Land-undergruppen, som består av karbonat- og klastisk sedimentær berggrunn (Kartverket, u.å.).

Geologien i nedslagsfeltet til Bayelva spesielt er vist i Figur 2.5. Elva ligger på sedimentære bergarter fra periodene Perm, Karbon og Tertiær; sandstein, kalkstein, chert (en flintaktig kvarts), og skifer. I de øverste delene, rett ved breene er det moreneavsetninger som dominerer(Haldorsen & Heim, 1999). Lengre ned kommer et belte av sandstein, så skifer, kalkstein, og skifer til slutt nedover elveleiet. Området rundt Tvillingvatn er dominert av sandstein, her er det også to grunnvannsutløp vist i Figur 2.5.



Figur 2.4 Geologiklasser med tilhørende bergarter i prøveområdet (med kart og informasjon hentet fra (Kartverket, u.å.).



Figur 2.5 Geologien i Bayelvas nedslagsfelt (Haldorsen & Heim, 1999).

Sandstein er en sedimentær bergart hovedsakelig dannet av sandavsetninger i elvesystemer. Sandstein er i hovedsak bygd opp av kvarts (opptil 95%), som tåler slitasjen som påføres av elva(Schou Jensen, Engen, & Sunde, 2006). Kalkstein (kalksandstein) er mindre motstandsdyktig mot kjemisk forvitring enn sandstein, da karbondioksidholdig vann kan angripe kalsitten i kalksteinen og løse den opp. Bergarter er bygd opp av mineraler, og aktuelle bergarter og mineraler og deres kjemiske sammensetninger er oppsummert i Tabell 2.2.

Tabell 2.2 Kjemisk sammensetning av mineraler i Bayelvaområdet (Schou Jensen et al., 2006) (\* Inneholder vairerende sammensetning av).

Tidsperiode	Bergart	Mineral	Kjemisk	
			sammensetning	
Tertiær	Sandstein	Kvarts (95%)	SiO <sub>2</sub>	
Trias	Skifer	Leirmineraler og	SiO2	
		kvarts		
	Chert	Finkornet kvarts	SiO <sub>2</sub>	
Perm	Glaukonitt	Glimmer	K, Na, Ca, Al, Mg,	
			Fe, Mn, Si, *	
	Dolomitt	Dolomitt	CaMgCO <sub>3</sub>	
	Kalkstein	Kalkspat	CaCO <sub>3</sub>	
	Siltstein	Feltspat, kvarts	XAl(1-2)Si(2-3)O8	
Kulltid			(hvor X er K, Na	
Kuntid			ellerCa), SiO <sub>2</sub>	
	Konglomerat	Forsteinet grus og		
	sandstein	stein, ikke et mineral		

Flere forskjellige bergarter kan bestå av de samme mineralene, men forskjellige blandingsforhold og kornstørrelser kan gi en variasjon av bergarter(Schou Jensen et al., 2006). Den vanligste mineralgruppen i jordskorpa er silikatmineraler (SiO<sub>2</sub>), og faktisk består hele 99% av det totale grunnstoffinnholdet i jordskorpa av O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, O og Ti.

De tre typene bergarter, magmatiske, sedimentære og metamorfe, er i en stadig syklus av dannelse og nedbrytning ved erosjon. Den mest effektive eroderingen av fast fjell eller underlag skjer ved kjemisk forvitring. Her er det vann, med ulike mengder oppløst karbondioksid, som er den aktive reagenten (Schou Jensen et al., 2006). Karbonsyre ( $CO_2 + H_2O$ ) angriper mineraler, som resulterer i kationer ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ), løst silisiumoksid (SiO<sub>2</sub>) og bikarbonat ( $HCO_3^-$ ) (Chapman, 1992). Vannet trenger inn i de små hulrommene i mineralene, og bryter bindingene mellom de enkelte grunnstoffene i mineralene, gitterstrukturen blir ødelagt og mineralene smuldrer opp.

Ved kjemisk forvitring vil derfor grunnstoffene som mineralene er bygd opp av, løsrives og kan transporteres ned elva, hvor de kan inngå i en rekke prosesser. Erosjon ved fysisk forvitring bryter kun opp berggrunnen i mindre fragmenter, eksempelvis steiner som kan transporteres med elva. Steiner som finnes i elvesystemer er ofte forskjellige fra materialene som finnes langs kanten av elveslettene. Disse steinene har blitt fraktet med elva, og representerer geologien i hele nedslagsfeltet(Schou Jensen et al., 2006). For smeltevannselver forteller også steinene i elva en historie om geologien i området snøen falt og området hvor eventuell is har bevegd seg gjennom.

#### 2.2 Elver og elveavsetninger

#### 2.2.1 Elver og vannkvalitet

Elver er komplekse systemer av rennende vann som drenerer spesifikke landområder, kalt nedslagsfelt(Chapman, 1992). Nedslagsfelt er et område omringet av en kontinuerlig topografisk avskiller, hvor all avrenning møtes i en enkelt elv og renner nedstrøms til den krysser skillet, i dette tilfellet havet(Fetter, 2001). Elvenes egenskaper avhenger av nedslagsfeltets størrelse, geologi og form, samt klima, som bestemmer mengden nedbør og vannføring. I tillegg påvirkes den av menneskelig aktivitet som landbruk og urbanisering. Elver kan klassifiseres ut fra gjennomsnittlig vannføring, størrelse på nedslagsfelt og bredden på elven. Bayelva har et nedslagsfelt på  $32 \text{km}^2$ , regnet fra Nilsbu (se kart) og en vannføring på mellom 1 og 20 m<sup>3</sup>/s (Hodson et al., 2002).

Arktis er, som nevnt over, preget av lav nedbørsmengde. På grunn av lave fordampningsrater, permafrost og store mengder smeltevann fra isbreer og snø, finnes likevel det store arktiske elver (Brittain et al., 2009), hvor Bayelva er ansett som liten i forhold. Det finnes generelt tre

hovedtyper arktiske elver; de som domineres av isbresmelting (som Bayelva), de som domineres av sesongmessig snøsmelting (som Londonelva), og de som er dominert av grunnvann (som Tvillingvassbekken). Permafrosten begrenser bidraget fra grunnvann på Svalbard. Elver her er generelt korte, men kan til tider ha svært høy vannføring under smeltesesongen. Innhold av næringsstoffer er generelt lavt og vannkjemien avhenger i stor grad av geologi i arktiske elver. Denne mangelen på næringsstoff, samt lave temperaturer og lange perioder med snø- og isdekke, begrenser artsrikdom, biomasse og produktivitet i arktiske elver (Brittain et al., 2009).

Vannføring er en av faktorene som påvirker vannkvaliteten i elver. Vannkvalitet er et vidt begrep som innebærer svært mange faktorer. En definisjon på vannkvalitet er: en rekke konsentrasjoner, specieringer og fysiske egenskaper til uorganiske og organiske substanser, og sammensetning og status for akvatisk biota i den gitte vannmasse. Kvaliteten til det akvatiske miljøet viser tids- og stedsmessige variasjoner grunnet faktorer innad og utad av vannmassen (Chapman, 1992).

I områder som er upåvirket av urbanisering, slik som området rundt Ny Ålesund, vil vannkvaliteten avhenge av flere faktorer( Meybeck og Helmer, 1989 i (Chapman, 1992)): (1) Tilstedeværelse av lett løselige og lett eroderbare mineraler ( halitt > gypsum > kalsitt > dolomitt > pyritt > olivin), (2) avstand fra havet, nedbør- og vannførings-forhold. (3) Hvor mye myr og våtmark det er i nedslagsfeltet, (4) temperaturer og (5) jordtykkelse. Selv helt uberørte elver er svært forskjellige fra hverandre, det finnes dermed ingen globale gjennomsnittlige kvalitetsgrenser. Hver enkelt elv må overvåkes nøye og over tid for å fastslå eventuell grad av forurensning(Chapman, 1992).

Vannkvaliteten er som sagt sterkt avhengig av vannføring, noe som varierer gjennom årstidene. Under perioder med høy vannføring, som ved flom eller snøsmelting, endres vannkvaliteten på grunn av endringer i kilder til vann og prosessene vannet gjennomgår(Chapman, 1992) og hvilken form metaller foreligger i vannmassene (Feng, 1987). Førstnevnte kan være endringer i andel vann fra overflateavrenning i forhold til grunnvannsutledning og vann i jorda. Vann i jorda lekker DOC og næringsstoffer som nitrogen (N) og fosfor (P), mens grunnvann lekker elementer fra erosjon av berggrunn (se avsnitt 2.2.2). Sammenligning av endring i vannføring og endring i konsentrasjoner er en god indikator på hovedkildene til stoffene.

#### 2.2.2 Kilder til partikler og komponenter i elver

Elveavsetninger er sedimenter som avsettes i elveløpet (Pipkin, 2009).Både fysiske, kjemiske og biologiske prosesser kan bidra til at sedimenter som leire, sand og organisk materiale avsettes i bunnen av en vannmasse(Manahan, 2010). Selv uten menneskelig påvirkning varierer konsentrasjoner, forhold og transportfart av komponenter i elver fra område til område, fra elv til elv(Chapman, 1992). Figur 2.6 viser generelle hovedkilder til partikler og komponenter som transporteres og avsettes av elver. Kjemisk forvitring av overflatebergarter (Figur 2.6, kilder 1,2 og 3) avhenger av berggrunnen i nedslagsfeltet, og kan variere innad i et nedslagsfelt. Resirkulerte havaerosoler (kilde 5), dominerer i kystnære områder, mens vulkansk nedfall, landerosjon av vind og nedbryting av vegetasjon (kilde 6, 7 og 4) dominerer mer i innlandet. Nitrogen, i form av NH4<sup>+</sup> og NO3<sup>-</sup>, og løst organisk materiale stammer i hovedsak fra nedbrytning av vegetasjon og utvasking av organisk jordsmonn (kilde 7 og 8).



*Figur 2.6 Naturlige kilder til elementer i elver. 1,2 og 3: kjemisk forvitring av overflatebergarter; 4: vulkansk nedfall;5:resirkulerte havaerosoler; 6: landerosjon av vind;7: nedbrytning av vegetasjon; 8: utvasking av organisk jordsmonn; 9: atmosfærisk nedfall(Chapman, 1992).* 

#### 2.2.3 Avsetninger og sedimenter som prøvemedium

Naturlige vannsystem består ikke bare av selve vannet, men påvirkes også av gassfasen i atmosfæren og i vannet, mineraler i berggrunnen, og biota i vannmassene og i sedimentene. I enhver vannmasse foregår det stadige kjemiske reaksjoner og prosesser som påvirker fordelingen og sirkuleringen av kjemiske stoffer(Stumm & Morgan, 1996). Disse prosessene

og reaksjonene kan deles inn i (1) gass-spesier i atmosfæren og løste stoffer, (2) løste stoffer og partikulære stoffer i vannet, (3) løste stoffer i vannet og solid fase (sedimenter og berggrunn).

Sedimenter i et akvatisk økosystem består i hovedsak av steinfragmenter og mineralkorn, med varierende grad av organisk materiale og sekundære oksider(Ottesen, Bogen, Bølviken, & Volden, 1989). Sedimentene gjør den samme nytten som jordsmonnet i et terrestrialt økosystem (Whittemore, 2002). De er kilder til næringsstoffer for mikro- og makroflora og fauna, altså en nøkkelrolle i næringskjeden og vannkvaliteten. Jords (og sedimenters) kanskje viktigste egenskap er evnen til å adsorbere kationer og anioner. Disse egenskapene avhenger av type og menge sekundære mineraler som leire, karbonater og vannholdige oksider av Fe og Mn, andel organisk materiale, pH og redoksforhold. Denne adsorpsjonsevnen har en stor effekt på biotilgjengeligheten til metaller (Alloway, 1995). Adsorpsjon er delingen av et kjemisk stoff mellom bulkfasen og overflaten. Det motsatte av en adsorpsjonsprosess er desorpsjon, hvor molekyler forlater kontaktflaten. Ved absorbsjon vil stoffet penetrere bulkfasen av en væske eller et fast stoff (Erbil, 2006).

Sedimenter dannes av og stammer fra naturlige fysiske, kjemiske og biologiske komponenter som i stor grad har en sammenheng med nedslagsfeltet eller området. Kornstørrelsen varierer fra elv til elv og mellom områdene i elva (Fetter, 2001). Vann som beveger seg raskt vil avsette større korn enn vann som beveger seg sakte, og organisk materiale øker i konsentrasjon når kornstørrelsen minker (mer om dette i avsnitt 2.5.2). Sedimenter avsatt fra isbreer har et vidt spekter av kornstørrelser, fra leire til store steinblokker, (Fetter, 2001). Avsetningsforholdene avgjør graden av sortering av størrelse; hvis massene blir avsatt rett fra isen er det lite sortert, og hvis det avsettes av breelver er det mer sortert.

Naturlige sedimentssystemer blir påvirket av fysiske og kjemiske antropogene påvirkninger. De fysiske innbefatter endringer i elveleier, og de kjemiske kan være innføring av syntetiske kjemikalier fra landbruk og industri, naturlige kjemikalier fra gruvedrift, og patogene kjemikalier fra menneskelig avfall. Forurensning av vannet vil stadig føre til forurensning av sedimentene. I følge Whittemore (2002) må også eventuelt porevann i sedimentene analyseres for å få et riktig bilde av sporelementer og stoffer i ulike sedimentfasers forhold og bindinger i sedimentene. I henhold til vannet som ligger over sedimentene, kan porevannet ofte være anriket av enkelte stoffer på grunn av utbyttingsmekanismer.

Et grunnstoff eller molekyl kan være til stede i sedimenter i et eller flere lag eller lokasjoner, og dermed med varierende grad av motstand til utskilling, mobilitet og biotilgjengelighet.

Mulige lokasjoner er i gitteret til krystallmineraler, i mellomlag i leiremineraler, adsorbert på mineraloverflater, forbundet med hydrert jern- og manganoksider (som virker som lag over partikler), absorbert eller adsorbert til organisk materiale, eller fordelt inn i en organisk matriks(Whittemore, 2002). I tillegg kan de være en del av levende organismer og være stabile der, for så å frigjøres ved dekomponering.

#### 2.2.3.1 Flomsedimenter

I denne studien er prøvemediet elveavsetninger avsatt i og rundt elveleiet hentet på sensommeren. Dette er sedimenter som har blitt avsatt under høy vannføring under smelteperioden. Siden elvenes normaltilstand er den lave vannstanden slik den var under prøveinnsamling, kan prøvene ansees og behandles som flomsedimenter.

Flomsedimenter skiller seg fra elvesedimenter ved at de ikke er i jevnlig kontakt med vannet i elva (Ottesen et al., 1989). Elvesedimenter har blitt anvendt i geokjemisk kartlegging i den tro at de kan gi et realistisk bilde av både berggrunnen og løsmasser og over mineralforekomster i nedslagsfeltet over prøvepunktet. Dette har vist seg å ikke alltid stemme, og flere mener at flomsedimenter kan være mer representativt for virkeligheten, samt kostnadsbesparende. Mineralkorn og bergartsfragmenter kan utgjøre opptil 90-99% av flomsedimenter, og stammer fra forvitring og erosjon oppstrøms i nedslagsfeltet (Ottesen, Bogen, Bjølviken, Volden, & Haugland, 2000).

I tillegg til masser fra vanlige elvesedimentkilder, består flomsedimenter også av masser fra sedimentkilder som kun har vært åpne under flom og svært høye vannføringer, vist i Figur 2.7. Dette gjør at flomsedimenter har et mye større opprinnelsesområde, samt mindre omrøring i sedimentene mellom flomperiodene. En sammensatt prøve vertikalt ned i flomsedimenter kan representere mange forskjellige kilder som har vært aktive ved forskjellige tider, og danne en integrert prøve for hele nedslagsfeltet. Her kan de dypeste lagene være uberørte av antropogene kilder, og gi informasjon om bakgrunnskonsentrasjoner, mens en anrikning i toppsjiktene kan avsløre antropogene kilder, både oppstrøms i nedslagsfeltet og via atmosfærisk avsetning. For geokjemisk kartlegging av store områder kan flomsedimenter være tids- og kostnadsbesparende da det trengs færre prøver for å kartlegge hvert nedslagsfelt (Edén & Björklund, 1994). Totale tungmetallkonsentrasjoner kan brukes til kartlegging av geologien i nedslagsfeltet, mens det syreløselige innholdet kan være mer hensiktsmessig fra et miljø- og forurensningsperspektiv.



Figur 2.7 Dannelse av flomsedimenter (tegnet etter inspirasjon fra (Ottesen et al., 1989).

Ulemper eller usikkerheter ved bruk av flomsedimenter kan være elveerosjon og at tidligere avsatte masser røres opp og blandes under flom og stor vannføring (Bogen 1992 i (Swennen & Van der Sluys, 1998). Hvis nye sedimentlag med innslag av antropogen forurensning blandes nedover i sjiktene, kan dette gi et urealistisk bilde på en eventuell bakgrunns-konsentrasjon.

I tillegg kan migrering av elementer, som Pb, As og Cd, nedover i sjiktene forstyrre de urørte massene i dypere lag (Edén & Björklund, 1994). Migrering avhenger av forholdene i jorda, eksempelvis vil Pb trolig migrerer lengre ned i jord med lite organisk materiale eller tynt humuslag.

#### 2.2.3.2 Prosedyrer for prøvetaking av sedimenter

Prøvesamlingsmetoden avhenger av planen for prøvene, prøvesamlingsplattform (med båt, til fots, på is), grad av tilgjengelighet til prøveområdet, de fysiske egenskapene til sedimentene, antall prøveområder og punkter, mengde sediment som trengs til analysene og budsjett(Whittemore, 2002). Før prøvetakingen starter bør områder og punkter bestemmes ved hjelp av et passende lokaliseringssystem. Selve instrumentet som brukes til henting av prøvene avhenger dermed av faktorene ovenfor, i tillegg til hvor dypt ned i sedimentene det er ønskelig å hente prøver fra. De øverste lagene av sedimentene gir informasjon om den horisontale fordelingen av kontaminanter, mens en dybdeprofil i tillegg kan gi informasjon om endringer over tid.

For hver prøve som tas bør det tas notater som beskriver de fysiske egenskapene til prøven (tekstur, farge, endring ved dyp, oljete lag osv.) samt lokasjon og dybde. Transport og lagring

av prøvene må opprettholde strukturelle og kjemiske egenskaper som skal studeres. Eventuelle kjøle- og frysemuligheter på fartøy eller området bør kartlegges før start. Frysing av prøver endrer volumet avhengig av vanninnhold i prøven, og vil permanent endre strukturen til sedimentene(Whittemore, 2002). Mange studier foretrekker likevell å fryse prøver som skal analyseres for metall og organisk materiale da resultater antyder minimal effekt på målte konsentrasjoner.

#### 2.2.3.3 Tilstandklasser for sedimenter og jord

Statens forurensningstilsyn presenterte en veileder for behandling og vurdering av helserisiko i saker med forurenset grunn i 2007 ("TA2553," 2009). Ulike tilstandsklasser er vist i Tabell 2.3, hvor tilstandsklasse 1 er satt til naturlig bakgrunn. Tilsvarense tilstandsklasser for sedimenter i fjorder og kystnære farvann er vist i Tabell 2.4. med tall fra ("TA2229," 2007).

Tabell 2.3 Tilstandsklasser for forurenset grunn, gitt i mg/kg ("TA2553," 2009).

Tilstandsklasse/	1	2	3	4	5
grunnstoff					
	Meget god	God	Moderat	Dårlig	Svært dårlig
Arsen	<8	8-20	20-50	50-600	600-1000
Bly	<60	60-100	100-300	300-700	700-2500
Kadmium	<1,5	1,5-10	10-15	15-30	30-1000
Kvikksølv	<1	1-2	2-4	4-10	10-1000
Kobber	<100	100-200	200-1000	1000-8500	8500-25000
Sink	<200	200-500	500-1000	1000-5000	5000-25000
Krom (III)	<50	50-200	200-500	500-2800	2800-25000
Krom(VI)	<2	2-5	5-20	20-80	80-1000
Nikkel	<60	60-135	135-200	200-1200	1200-2500
Tilstandsklassse/	1	2	3	4	5
----------------------	----------	-----------	-----------	------------	--------------
grunnstoff					
	Bakgrunn	God	Moderat	Dårlig	Svært dårlig
Arsen (mg As/kg)	< 20	20-52	52-76	76-580	>580
Bly (mg Pb/kg)	< 30	30-83	83-100	100-720	>720
Kadmium (mg C/kg)	< 0,25	0,25-2,6	2,6-15	15-140	>140
Kobber (mg Cu/kg)	< 35	35-51	51-55	55-2020	>220
Krom (mg Cr/kg)	< 70	70-560	560-5900	5900-59000	>59000
Kvikksølv (mg Hg/kg)	< 0,15	0,15-0,63	0,63-0,86	0,86-1,6	>1,6
Nikkel (mg Ni/kg)	< 30	30-46	46-120	120-840	>840
Sink (mg Zn/kg)	150	150-360	360-590	590-4500	>4500

Tabell 2.4 Tilstandsklasser for sedimenter i fjorder og kystnære farvann i mg/g ("TA2229," 2007).

# 2.3 Sporelementer:

Sporelementer innbefatter antimon (Sb), arsen (As), kadmium (Cd), krom (Cr), kobolt (Co), kobber (Cu), bly (Pb), mangan (Mn), kvikksølv (Hg), molybden (Mo), nikkel (Ni), selen (Se), vanadium (V) og sink (Zn)(Stumm & Morgan, 1996). I denne studien er det lagt særlig vekt på kvikksølv (Kapittel 2.4), samt As, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr og Ni.

# 2.3.1 Metallene

Tabell 2.5 gir en oversikt over sporelementer, samt jern (Fe), aluminium (AL) og silisium (Si), som forekommer i naturlige vann, deres kilder, farer og om de er essensielle i noen grad. Mange sporelementer er svært giftige selv i små doser, som Hg og Pb, mens noen er kun giftige ved svært høye, og usannsynlige, doser. Fe, Cr(III), og flere er essensielle for pattedyr, bakterier eller mikroorganismer, men giftige i høye doser (Klaassen, 2013).

# 2.3.1.1 Kadmium og sink

Kadmium (Cd) er et giftig tungmetall som kan forurense ulike miljø. Metallet stammer i stor grad fra utslipp fra industri, gruveavfall, og særlig galvaniske metallovertrekk (Manahan, 2010). Cd foreligger som Cd<sup>2+</sup> i vann, det samme gjør Zn (Alloway, 1995). Disse to metallene er kjemisk svært like, og gjennomgår ofte de samme kjemiske prosessene. Zn er et essensielt metall, og sinkmangel kan gi alvorlige helsekonsekvenser (Klaassen, 2013). Siden Cd og Zn er

så like, kan Cd lure kroppen ved å etterligne Zn og erstatte Zn i enzymer, noe som endrer enzymets katalytiske aktivitet. Akutt kadmiumforgiftning kan føre til høyt blodtrykk, nyreskade, skader på testikulært vev, og ødelagte røde blodceller. I vann og sedimenter i havneområder rundt industriell aktivitet, er det ofte Cd- og Zn- forurensning. Cd er lett tilgjengelig for nyttevekster (Alloway, 1995) og oppbevaringen i jord kontrolleres av sorpsjonsreaksjoner og er derfor svært pH-avhengig, dette gjelder også for Zn. De viktigste adsorbentene for Cd og Zn i jord er organisk materiale, oksidhyroksider av Fe, Al og Mn, og leiremineraler. Zn opptrer ofte sammen med Fe og andre sulfiddannende tungmetaller og løses lett under forvitring (Ottesen et al., 2000).

### 2.3.1.2 Bly

I vann foreligger bly (Pb) som Pb<sup>2+</sup>, og stammer fra industri og gruvedrift. Tidligere har Pb blitt mye brukt som pigment i maling, tilsatt i petroleumsprodukter og i vannforsyningsrør, og som resultat har høye blynivåer blitt funnet i jord i urbane strøk(Andersson, Ottesen, & Langedal, 2010). Pb brytes ikke ned i naturen(Klaassen, 2013), men blynivåene i blant annet blod har gått kraftig ned siden utfasingen av bly i disse produktene Samtidig lekker det fremdeles Pb fra gamle bygninger og rør. I tillegg til antropogene kilder, lekker også Pb fra berggrunn som blant annet kalkstein ut i vannmasser flere steder(Manahan, 2010). Akutt blyforgiftning kan føre til nyresvikt, skader på kjønnsorganer, lever, hjernen og sentralnervesystemet, og død. Langvarig forgiftning, som for eksempel barn som leker i forurenset byjord, har blitt vist å ha en sammenheng med kognitiv utvikling. Mild blyforgitning fører til anemi; mangel på røde blodceller (Klaassen, 2013). Pb opptrer ofte sammen med andre tungmetaller, og har relativt lav mobilitet ved forvitring (Ottesen et al., 2000). Flere blyforbindelser er relativt flyktige, så Pb kan spres globalt ved atmosfærisk langtransport. I jord foreligger Pb i stor grad som Pb<sup>2+</sup>. Under reduserende forhold felles  $Pb^{2+}$  ut som PbS, og i oksiderende forhold kan det ligge som Pb<sup>2+</sup>-ion. Det vil være mindre løselig ved økende pH på grunn av; kompleksering med organisk materiale, sorpsjon til oksider og silikat-leiremineraler eller utfelling som karbonater, sulfater og fosfater. I aller størst grad bestemmes blys speciering i jord av andelen organisk materiale, da Pb bindes svært sterkt til humus-materiale ved pH 4 og oppover (Alloway, 1995).

### 2.3.1.3 Krom og nikkel

Krom (Cr) og nikkel (Ni) er begge essensielle for planter og andre organismer i små doser, men kan være giftige i høye doser. Cr forekommer som  $Cr^{2+}$  og Cr(VI), hvor kun  $Cr^{3+}$  er essensiell. Cr(VI) dannes som et biprodukt i flere industrielle prosesser, men finnes sjelden i naturen (Klaassen, 2013). Cr<sup>3+</sup> har like geokjemiske egenskaper som Fe<sup>3+</sup> og Al<sup>3+</sup>. Både Cr<sup>3+</sup> og Ni finnes naturlig i alle bergarter, i konsentrasjoner fra sporelementnivå til relativt høye konsentrasjoner. Industri slipper også store mengder Ni og Cr ut i miljøet, i tillegg til kloakkslam som brukes i jordbruk, noe som har ført til høyere nivå i pedosfæren og andre miljø (Alloway, 1995). Ni forekommer ofte sammen med magnesium (Mg), Fe, Co, Cr og V (Ottesen et al., 2000) og har relativt høy affinitet for organisk materiale (SOM) og uorganiske ligander i jord. Løseligheten av Ni er sterkt pH-avhengig. Ved høy pH felles Ni ut som hydroksider, derfor finnes det relativt lite Ni løst i jordvann. Cr har, som Ni, relativt lav mobilitet (Ottesen et al., 2000), og dens kjemiske reaktivitet i jord varierer som funksjon av pH, redokspotensiale, tilstedeværelse av potensialle elektrondonorer og krom-adsorpsjon på kolloider.

### 2.3.1.4 Kobber

Kobber (Cu) er et essensielt metall som har blitt anvendt i århundrer, og er vidt spredt i miljøet, hovedsakelig som Cu<sup>2+</sup>. For folk flest er drikker, vann og mat de største eksponeringsrutene (Klaassen, 2013). Cu opptrer ofte sammen med Cr, Fe, Ni, Co og As (Ottesen et al., 2000). Forhøyede kobberkonsentrasjoner i vann kan være en risikofaktor i akvatiske miljø, med hormonforstyrrelser og andre effekter på fisk som resultat. Cu har høy affinitet for binding til organisk materiale, og sorpsjonsprosesser kontrollerer løseligheten i de fleste miljø (Alloway, 1995). Fordelingen mellom fast og væskefase kontrolleres av pH og andel organisk materiale, med høyere løselighet ved lav pH og lavt innhold av organisk materiale. Biotilgjengeligheten synker med tid på grunn av fiksering og aldring. Naturlige kilder til Cu kan være mineraler som sulfidene malakitt og azurittt.

## 2.3.1.5 Mangan

Mangan (Mn) har blitt anvendt i århundrer, og er et essensielt metall, blant annet i manganmetalliske enzymer og som koenzym (Klaassen, 2013). Mn kan foreligge i flere oksidasjonstilstander, men  $Mn^{2+}$  er mest forekommen, både i celler og i miljøet. Ved oksidasjon av  $Mn^{2+}$  til  $Mn^{3+}$  blir Mn mer reaktiv og giftig. Industrielt bruk av mangan har økt de siste årene på grunn av mer bruk i jernlegeringer og som en komponent brukt i legeringer i sveising. Mn spiller en viktig rolle for jordkvaliteten ved at manganoksider spesifikt adsorberer andre tungmetaller, og manganoksider som oksidanter av f.eks. As og Cr. Dette kan være både en fordel og en ulempe da oksidasjon av  $As^{2+}$  til As(V) er fordelaktig, mens oksidasjon av  $Cr^{3+}$  til Cr(VI) øker giftigheten. Mn opptrer ofte sammen med Fe, da det følger Fe<sup>2+</sup> under forvitring, og er mobilt i surt, reduserende miljø og immobilt motsatt (Ottesen et al., 2000).

# 2.3.1.6 Arsen

Arsen (As) er et giftig og kreftfremkallende halvmetall, men blir heretter kalt metall (Klaassen, 2013). As har mange felles kjemiske egenskaper som fosfor(P) (Alloway, 1995) og opptrer ofte sammen med Hg, S og Sb (Ottesen et al., 2000). As foreligger som As<sup>3+</sup> og As(V) i naturen og er allestedsværende. As har lav mobilitet i jord, og kan ha en residenstid på 1000 til 3000 år. Berggrunn er den største arsenkilden i jord, og skifer, leire og fosfater inneholder vanligvis mer As, mens sandstein, kalkstein og vulkanske bergarter har mindre enn globalt gjennomsnitt for jord. Lokalt kan mineraliserte bergarter, som fylitt, ha ekstremt høye As-konsentrasjoner som fører til geogene uregelmessigheter i jorda (Alloway, 1995). As er i stor grad forbundet med jern- oksider og/eller hydroksider, og assosiasjon til organisk materiale er liten i aerob jord.

*Tabell 2.5 De viktigste sporelementene som finnes i naturlige vann, kilder, farer og behov (Klaassen, 2013; Manahan, 2010; Ottesen et al., 2000; Stumm & Morgan, 1996).* 

Grunnstoff	A/B- metall	Kilde	Farer og behov
Al	А	Allestedsværende. Al i vassdrag stammer fra forvitring, som øker ved sur nedbør.	
As	В	Biprodukt fra gruvedrift, kjemisk avfall, berggrunn, kullforbrenning, pesticider	Giftig, hudkreft
Cd	В	Gruveavfall, industriutslipp, brukes i batteri, kullforbrenning	Giftig, høyt blodtrykk, nyreskade, kan etterligne sink i kroppen.
Cr	А	Gruvedrift, industri	Cr(III) er essensiell, Cr(IV) er giftig
Cu	В	Industri	Essensiell i flere metalloenzymer, i store mengder: kvalme, diare. Hormonforstyrrende i fisk
Fe	Fe <sup>2+</sup> : B, Fe <sup>3+</sup> : A	Allestedsværende,	Essensielt, giftig i store mengder (oralt inntak over 0,5 gram)
Hg	В	Vulkanutbrudd, smelteverk, gruvedrift, kullforbrenning, kloralkalieindustri	Giftig, nervesystemet, nyreskader.
Mn	А	Gruver og smelteverk, pesticider	Essensiell i metalloenzymer, giftig for nervesystemet is tore mengder
Ni	А	Legeringer, gruvedrift	Giftig, lungekreft
Na	А	Allestedsværende, svært mobilt under forvitring.	Essensielt
Pb	В	Blybensin, maling, eksosforbrenning	Giftig, nervesystem
Si	А	Allestedsværende	
Zn	В	Finnes overalt, gjødsel, kloakkslam, atmosfærisk avsetning	Essensielt, forgiftning kun ved svært høy eksponering

# 2.3.2 Kilder og klimaendringer

Metaller kan deles inn i A- og B-type(Stumm & Morgan, 1996). Hvor A-metaller består av blant annet spormetallene Mn, Co, Cr, V og Ni, og B-metaller er Hg, As, Se, Sn og Pb. Generelt kan det sies at A-metaller er litofile, deres massetransport til havet er større enn til atmosfæren, mens B-metaller er atmofile, deres massetransport til atmosfæren er større enn til havet. Mange atmofile metaller er flyktige og danner metalloksider med relativt lave kokepunkt. B-metallene kan også bli metylert, som vil si at de blir tilsatt en metylgruppe og blir organiske. Noen av de slippes ut som uorganisk damp fra kullforbrenning, som Hg, As og Se. I Tabell 2.5 står hovedkildene til sporelementer som forekommer naturlig i vann. Konsentrasjonen av metaller i kontinentale vann bestemmes av atmosfærisk avsetting og forvitringsprosesser av jord og berggrunn, og da disse prosessene har blitt signifikant endret av menneskelig aktivitet, har flyten og fordeling av sporelementer økt i en stor del av ferskvannsressursene(Stumm & Morgan, 1996). Disse endringene kommer til uttrykk i dybdeprofiler av sedimenter. Atmosfæren har blitt en viktig rute for sporelementer til avsides områder, og akvatiske økosystem der.

En gjennomgang av ulike studier på sporelementer i Arktis i 1997 fant at ingen av resultatene tydet på at sporelementer påvirker helsen til arktiske organismer, men at konsentrasjoner av sporelementer funnet i arktiske vann, sedimenter og organismer med få unntak er like de funnet i temperate områder med like liten grad av forurensning (Presley, 1997). Her ble de poengtert at data om Arktis var sparsom og geografisk begrenset, samt at det da fantes lite kunnskap om arktiske organismers sensitivitet.

### 2.3.2.1 Atmosfæriske utslipp

Utslipp av metaller til atmosfæren skjer naturlig, men også i stadig større grad antropogent. De slippes ut som partikler eller som damp, som et resultat av forbrenning av fossilt brensel, sementproduksjon og metallutvinning. En oversikt over naturlige og antropogene utslipp av sporelementer til atmosfæren finnes i Tabell 2.6. De naturlige kildene i tabellen er jordpartikler ført av vind, sjøsprøyt, vulkaner, skogbranner og biogene kilder. De antropogene kildene er delt i energiproduksjon, gruvedrift, smelting og raffinering, produksjonsprosesser, forbrukere, søppelforbrenning og transport. 248 av de 332 tonnene Pb (tall fra 1983) som slippes ut i atmosfæren ligger i kategorien transport. Disse tallene er muligens utdaterte (Nriagu, 1989), da blybensin ble faset ut på 1980-tallet, og dette er den første globale estimeringen av naturlige og antropogene atmosfæriske utslipp.

I 2001 ble det gjort en gjennomgang av atmosfæriske utslipp til atmosfæren, metallenes kilder, og skjebner (Pacyna & Pacyna, 2001). Tabell 2.6 viser deres estimater for referanseåret 1995 for antropogene kilder. Forfatterne fant at forbrenning av fossilt brennstoff fremdeles er hovedkilden til Cr, Hg, Mn, Sb, Sn, Se og Tl (hovedsakelig kullforbrenning), og hovedkilden til Ni og V (hovedsakelig oljeforbrenning). Fremdeles var det forbrenning av blybensin, bensin med lavt blyinnhold, og bensin uten tilsatt Pb som er hovedkilden til atmosfæriske blyutslipp

(Pacyna & Pacyna, 2001). Den tredje største kilden til atmosfæriske utslipp av sporelementer er produksjon av metaller som ikke inneholder Fe, som også er hovedkilden til As, Cd, Cu, In, Zn.

Samme studie så også på hvilke land og verdensdeler som var de største bidragsyterne for utslippene av sporelementer, og så at Asia sto for storparten av utslippene (Pacyna & Pacyna, 2001). Friedman anslo i 1993 at utviklingsland kom til å ha den største økningen og de største bidragene til antropogene utslipp av sporelementer(Friedman, Ashton, & Rapoport, 1993). Asiatiske land som Kina er i stadig utvikling, og det kreves stadig mer og mer energiproduksjon og industri. En slik økning fant AMAP for kvikksølvutslipp i Kina i perioden 1990 til 2005(Wilson, 2010).

Slike estimater eller overslag som Nriagu og Pacyna har gjort bærer store usikkerheter med seg. En slik estimering av globale, totale utslipp er basert på informasjon om utslipp fra eksperter i europeiske land og USA, og estimater fra andre land. Dette krever mange antagelser, og dermed blir resultatene usikre og må tydes og anvendes i lys av dette. I tillegg kommer overslagene for naturlige utslipp, som ikke kan måles på samme måte, men som trolig varierer mindre over tid.

Sporelement	Naturlige utslipp, 10 <sup>3</sup> tonn/år	Antropogene utslipp, 10 <sup>3</sup> tonn/år	
År	1983	1983	1995
As	12	19	5
Cd	1,3	7,6	2,9
Cr	44	30	14,7
Cu	28	35	25,9
Pb	12	332	119,3
Mn	317	38	11
Hg	2,5	3,6	2,2
Ni	30	52	95,2
Zn	45	132	57

*Tabell 2.6 Globale utslipp av sporelementer til atmosfæren, naturlige og antropogene kilder (Nriagu, 1989; Pacyna & Pacyna, 2001).* 

Estimater for naturlige og antropogene utslipp fra 1883 som vist i Tabell 2.6 viser, som Friedman sier, at antropogene kilder er skyldige for storparten av sporelementer som slippes ut i atmosfæren(Friedman et al., 1993). Dette er også demonstrert i Figur 2.8. Med unntak av Mn, er antropogene kilder den største bidragsyteren. Med unntak av Ni, har alle metallene en nedgang i antropogene utslipp fra estimatene i 1983 til 1995.



Figur 2.8 Globale utslipp fra naturlige og antropogene kilder for utvalgte tungmetaller. Nat 1983: estimater for naturlige utslipp fra 1983, ant 1983: estimater for antropogene utslipp fra 1983, antr 1995: estimater for antropogene utslipp fra 1995 (basert på tall fra (Nriagu, 1989; Pacyna & Pacyna, 2001).

## 2.3.2.2 Atmosfærisk langtransport av sporelementer

På flere avsides lokasjoner har det blitt funnet høyere verdier av sporelementer enn det som er forventet med tanke på lokale kilder (Barrie et al., 1992; Pacyna & Pacyna, 2001). Dette skyldes trolig atmosfæriske utslipp av svært fine partikler fra menneskelig aktivitet. Når man måler høyere verdier av et metall i for eksempel luft, sammenlignet med konsentrasjonen av det samme metallet i annet prøvemedium, som jord eller vann, og som ikke viser de samme ratioene mellom prøvemediene som for andre metaller, kan man si at man har en anrikningsfaktor (Pacyna & Pacyna, 2001) for dette metallet. De fleste metaller kan være anriket lokalt, og til og

med regionalt eller global. Episodisk atmosfærisk langtransport av sporelementer kan føre til slike anrikninger i avsides områder langt unna kildene, som for eksempel Arktis.

Når sporelementene har blitt sluppet ut i atmosfæren blir de spredt ved atmosfærisk langtransport (se Figur 2.10). Hvor og når de avsettes avhenger av løseligheten til metallet, residenstiden det har i atmosfæren, samt andre stoffer i atmosfæren som ozon og svoveldioksid (Friedman et al., 1993). Metrologiske studier viser at metaller med lang residenstid i atmosfæren i større grad avsettes i polare områder. Dette gjelder As, Hg, Cd og Pb (se avsnitt 2.4.2 om Hg), som man finner anrikninger av i områder langt unna de store kildene til utslipp. Av metaller og andre komponenter som fraktes til Arktis vil ikke alt avsettes, for Pb og Cd vil for eksempel 10-14% avsettes (Barrie et al., 1992) Maenhaut fant i 1989 at aerosoler i Ny Ålesund inneholdt en mindre andel metaller på sommeren enn på vinteren (Maenhaut, Cornille, Pacyna, & Vitols, 1989) og antydet at luftkjemien i de norske høyarktiske områdene varierer sterkt avhengig av årstid.

## 2.3.3 Sporelementers kjemi i vann og sedimenter

Bindingsformen et grunnstoff foreligger på i vann eller sedimenter kalles dens speciering. I vann kan metaller forekomme som et hydrert ion, som et molekyl eller i et kompleks. I vann vil ikke et metallion bare flyte rundt for seg selv, men det vil foreligge i en såkalt hydrert tilstand, med 4-6 vannmolekyler tett bundet av svake ion-dipolbindinger (Stumm & Morgan, 1996). Dette komplekset er en svak syre, og kan protolysere av et hydrogenatom. Metaller kan også danne komplekser med uroganiske ligander som OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, og NH<sub>3</sub>, og organiske ligander som glysin eller oksalsyre (Allen, 1993). Dannelse av slike komplekser kan uttrykkes som i ligning (1) Hvor M er metallet, og L er liganden

$$Me^{n+} + xL^{-} \leftrightarrow ML^{(n-x)+}$$
(1)

Den totale metallkonsentrasjonen vil være summen av hydrerte og komplekserte metaller. I tillegg til speciering, kan man skille mellom ulike faser, som gass, fast eller adsorbert, og basert på partikkelstørrelse (Stumm & Morgan, 1996).

### 2.3.3.1 Sporelementer i jord og sedimenter

I partikulære faser i sedimenter og jord kan metallkonsentrasjonene ofte være høyere enn i løst fase (Allen, 1993). Metaller kan bindes i partikulær fase ved tre prosesser; utfelling, ionebytte og adsorpsjon (se 2.2.3 om adsorpsjon). Utfelling forekommer hvis løselighetsproduktet, K<sub>s</sub> for reaksjonen overskrides. Ligning (2) viser reaksjonen mellom et divalent metall og en divalend

ligand. Ligander i slike utfellingsprosesser kan være hydroksider, karbonater, silikater og fosfater, og i anaerobe forhold også sulfider.

$$M^{2+} + L^{2-} \leftrightarrow ML \tag{2}$$

Hvor K<sub>s</sub> er gitt ved ligning (3) (hvis utfellingen er et rent stoff):

$$[M^{2+}][L^{2+}] = K_s \tag{3}$$

Ved ionebytte byttes et ion i solid fase som er i kontakt med en løsning ut med et annet ion (Allen, 1993). Mer spesifikt kan man si at et adsorbert, lett utbyttbar ion erstattes av et annet (Stumm & Morgan, 1996). Leirmineraler som smektitt og vermikulitt er viktige naturlige ionebyttematerialer (Allen, 1993). I overflatejord og sedimenter er ofte leirmineralene dekket av et lag av metalloksider og organisk materiale, som har gode ionebytteegenskaper. Overflatekjemien til slike jordmaterialer gjør at adsorpsjonsevnen er sterk pH-avhengig. Jord har pH-avhengig/varierende ladning i sammenheng med reaksjoner mellom protoner og oksidog hydroksid-mineraler og enkelte funksjonelle grupper på humusstoffer. Reaksjonen mellom et divalent metallion og en overflate kan representeres som:

$$\equiv S - OH^0 + M^{2+} \iff \equiv S - OM^+ + H^+$$
(4)

Her er det tydelig at metall-ioner og protoner konkurrerer om de ledige setene på overflatene, og dermed hvorfor sorpsjon av metaller er så pH-avhengig.

Når jord og sedimenter blir surere av for eksempel sur nedbør, vil dette kunne øke konsentrasjonen av enkelte metaller, som Cd og Zn, løst i vannet i jorda, slik at de blir mer tilgjengelige for land- og marine økosystem (Pacyna & Pacyna, 2001). Tabell 2.7 oppsummerer effekten av pH, kalsiumkarbonat, kompleksdannere og redoks-potensiale i jord på metallers mobilitet.

Tabell 2.7 Ulike faktorers påvirkning på metallers kjemi i jord (Alloway, 1995).

Faktor	Effekt
рН	Økning i pH fører til at overflateladningen på partikler blir mer negativ, som fremmer binding av metaller og lavere mobilitet, i tillegg til mindre konkurranse fra H <sup>+</sup> -ioner.
Kalsiumkarbonat	Tilsetning øker pH, som fører til at løseligheten reduseres og metallene blir mindre tilgjengelige. Kalking styrker binding til humus, som også reduserer løseligheten.
Redoks-potensiale	$p\epsilon$ synker når jorda blir våtere, reduserende forhold kan øke løseligheten til metallene. Under svært reduserende forhold kan metaller felles ut som sulfider.
Kompleksdannere	Uorganiske ligander kan øke løseligheten til metaller, og gjøre dem mer tilgjengelige.

Det er ikke bare konsentrasjonen av sporelementene som er en viktig faktor. Det som virkelig sier noe om giftigheten, og dermed betydningen for miljøet, er specieringen og biotilgjengeligheten de befinner seg i, i det aktuelle mediet (Hagreen, Stone, Norwood, & Ho, 2013; Kelly, 1988; Shilla & Dativa, 2011). Som Alloway sier er det ikke det totale innhold av tungmetaller, men fraksjonene som bestemmer giftigheten(Alloway, 1995).

For å kunne evaluere betydningen av sporelementer i et gitt miljø trenger man dermed informasjon om ikke bare totale konsentrasjoner, men også (Presley, 1997):

- Konsentrasjoner i de ulike delene av miljøet (luft, vann, organismer osv.).
- Kildene til sporelementene (naturlige og antropogene).
- Transportmekanismer og veier mellom de ulike delene av miljøet (land-til-hav, havvann-til-sedimenter osv.).
- Overføringsmekanismer innad i delene av miljøene (sjøvann-til-plankton, gjeller-tilandre organer osv.).
- Den endelige skjebnen til metallet (begravd i sedimenter, bioakkumulering osv.).
- Metallets effekter på organismer (akutte og kroniske).

## 2.4 Kvikksølv

Kvikksølv (Hg) er et metall som skiller seg ut fra andre metaller ved at det er flytende ved romtemperatur. Symbolet Hg kommer fra det greske ordet *hydrargyrum*, som betyr vann og sølv(Klaassen, 2013). Metallet har vært kjent siden 1500 f.K., og har blitt anvendt på mange forskjellige måter, blant annet i kinesisk naturmedisin. Hg forekommer i forskjellige oksidasjonstilstander, og flytende Hg er hverken den mest forekomne eller giftige formen. Det meste av Hg som entrer miljøet, enten fra naturlig kilder eller antropogene, foreligger som kvikksølvdamp, Hg<sup>0</sup>, (Beldowski, Miotk, Zaborska, & Pempkowiak, 2015)som er mer giftig en den flytende formen, og lite løselig i vann(Klaassen, 2013). Hg kan bindes til andre grunnstoff som klor (Cl), S og oksygen (O), og danne uorganiske salter, enten som Hg<sup>+</sup> eller Hg<sup>2+</sup> (Boening, 2000), hvor de toverdige salter forekommer hyppigere i naturen. Metallet kan også binde seg til en eller flere karbonatomer, og danne organometaller, som metylkvikksølv (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>, eller MeHg) som er den mest aktuelle fra et toksikologisk ståsted. Kvikksølvforbindelsers helseeffekter og toksikokinetikk avhenger av oksidasjonstilstand og de organiske speciene den er bundet til.

## 2.4.1 Kilder og skjebner.

Hg er et naturlig grunnstoff som finnes i berggrunnen som sinober (HgS), som er råstoff i produksjon av flytende Hg. Tidligere ble Hg brukt i tannfyllinger og temperaturmålere, men dette har blitt faset ut og erstattet av andre stoffer og teknologi. I dag blir Hg brukt i blant annet produksjon av industrikjemikalier og i elektroniske produkter. En stor kilde til kvikksølvutslipp er derfor industrien. Antropogene kilder, inkludert kullforbrenning, er estimert å stå for to tredjedeler av totalt atmosfærisk Hg. Andre kilder er avgassing fra jordskorpa, vulkanutbrudd og fordamping fra hav og jord(Klaassen, 2013).

AMAP, Arctic Monitoring and Assessment Program, er et samarbeid mellom Norge, Sverige, Canada, Danmark, USA, Russland, Finland og Island, med hovedkontor i Oslo. De har gjort en oversikt over globale kvikksølvutslipp og hvilke kilder og regioner som bidrar mest. De så at over en tidsperiode fra 1990 til 2005 har utslippene gått ned i Europa, Russland og Nord-Amerika, mens det har gått kraftig opp i Asia. Selv om utslippene varierer over hele verden, vil Hg fordele seg ved hjelp av atmosfærisk landtransport, og områder som Arktis kan ende opp med en høyere konsentrasjon enn områder som slipper ut mye mer(Wilson, 2010). Mange forbindelser som slippes ut i atmosfæren har for kort residenstid til å bli transportert over store avstander, men Hg<sup>0</sup> har en residenstid i atmosfæren på omtrent et år, og er kjemisk stabil(Schroeder et al., 1998). Kvikksølvsyklusen er demonstrert i Figur 2.9. På grunn av dens lange residenstid har kvikksølvdampen (Hg<sup>0</sup>), nok tid til å følge luftstrømmene mot polene gjennom sesongene. Etter hvert blir det oksidert til den vannløselige, uorganiske formen Hg<sup>2+</sup>, som kan komme ned med regn eller snø, og avsettes på bakken, is eller hav(Klaassen, 2013). Hg<sup>2+</sup> har sterk affinitet for flere uorganiske og organiske ligander, særlig de som inneholder en svovelgruppe (Barrie et al., 1992). Her kan metallet enten bli værende i denne formen, eller reduseres tilbake til kvikksølvdamp og gjenutslippes (re-emisjon) til atmosfæren, eller undergå metylering av mikroorganismer til metylkvikksølv(MeHg). MeHg er fettløselig og kan entre næringskjeden ved planteplankton og bioakkumuleres og biomagnifiseres oppover i de trofiske nivåene til store rovfisker som mennesker spiser. Konsumering av fisk er den viktigste eksponeringsruten for metylkvikksølv for mennesker(Klaassen, 2013).



Figur 2.9 Kvikksølvsyklus. Hg(0) er GEM, Hg(II) er RGM, MeHg er metylkvikksølv og PHg er partikulært kvikksølv. (tegnet etter inspirasjon fra (Klaassen, 2013)).

Metylkvikksølv, og Hg generelt, er ikke bare skadelig for mennesker, men for alt liv. Boening fant at for mikroorganismer kan Hg være skadelig selv i svært lave konsentrasjoner. Uorganiske forbindelser kan produsere skadelige effekter ved kun 5µg/L, og organiske forbindelser ved konsentrasjoner opp til 10 ganger lavere (Boening, 2000). GEM (elementær kvikksølv i gassform) angriper luftveiene, uorganisk Hg angriper leveren og metylkvikksølv nervesystemet (Klaassen, 2013). Generelt er den organiske formen mer giftig enn den uorganiske for både fugler, landdyr, akvatiske organismer og planter (Boening, 2000; Boney, 1971), da den tas lettere opp enn den uorganiske formen (Gagnon & Fisher, 1997). Boney poengterer at studier gjort på laboratorier, med konstante konsentrasjoner og tidsrom, ikke fult kan representere den virkelige verdenen med komplekse variasjoner. Det er også andre faktorer som påvirker mottageligheten, som utviklingsstadiet til organismen, og temperaturen, saliniteten, mengden oppløst karbon og hardheten til vannet. Akvatiske virvelløse dyr er for eksempel svært sårbare i larvestadiet.

# 2.4.2 Kvikksølv i Arktis og Svalbard.

Som nevnt tidligere fraktes Hg fra hele verden med atmosfærisk langtransport og havstrømmer mot polene, som vist i Figur 2.10. I tillegg transporteres Hg og andre tungmetaller med de store arktiske elvene, og føres ut i arktiske hav(Sondergaard, Riget, Tamstorf, & Larsen, 2012). Hg som ankommer Arktis med atmosfærisk langtransport foreligger i stor grad som elementær kvikksølv i gassform, Hg<sup>0</sup> (GEM).

# 2.4.2.1 Atmospheric mercury depletion event

Overgangen fra Hg i lufta til avsetting på bakke eller is ble studert i Canadisk Arktis. Under en tremåneders periode etter polar soloppgang, ble det målt svært lave verdier av GEM i lufta rett over bakken (Schroeder et al., 1998). Denne vårlige kvikksølvavsetningen kalles Atmospheric Mercury Depletion Event, eller AMDE, og har senere blitt studert og observert flere steder, blant annet i Ny Ålesund (Steen, Berg, Dastoor, et al., 2011).

Teorien bak AMDE er at GEM oksideres til RGM (reaktiv kvikksølv i gassform) og binder seg til partikler i luften som PHg (partikulært kvikksølv) og/eller lavsettes på is og bakke (Steffen et al., 2008; Steffen et al., 2014). Redoksreaksjoner kontrollerer specieringen til atmosfærisk Hg, og det er trolig brom som er hovedoksidanten til Hg under AMDE. Havet er hovedkilden til brom i luft, og siden halogenider kan stabilisere Hg i snø og is, forventes det at mindre Hg vil re-emitteres nær kysten. Ligning (5) viser reduksjon av halogen (X) av ultrafiolett lys (UV), og ligning (6) viser oksidasjonen av GEM av halogenet. Ligning (7) viser oksidasjon av halogen av ozon (O<sub>3</sub>), og ligning (8) viser videre oksidasjon av GEM til RGM (Steffen et al., 2008).

$X_2 + UV \rightarrow 2X^2$	(5)
$2X^{-} + Hg^{0} (GEM) \rightarrow HgX_{2} (RGM)$	(6)
$X + O_3 \rightarrow XO + O_2$	(7)
$XO + Hg^0 (GEM) \rightarrow X + HgO (RGM)$	(8)



Figur 2.10 Atmosfærisk og akvatisk langtransport av kvikksølv til arktiske områder(AMAP, 2011).

Når klimaet er tørt vil partikler i lufta i mindre grad bli avsatt, noe som gir fenomenet «arctic haze» på vinteren og tidlig vår, som nevnt tidligere(Law Kathy & Stohl, 2007). Generelt er klimaet tørrere i arktiske områder(AMAP, u.å.), så tørr avsetning (dry deposition) dominerer i stor grad. Også på fastlandet i Norge ble det observert at tørr avsetning av Hg var mer og mer dominerende lenger nord i landet (Steinnes & Andersson, 1991). Norge hadde en nord-sør-

gradient med større anrikninger av Hg i moseprøver i sør, men også høyere konsentrasjoner helt nord i landet. Her var konsentrasjonene høyere nærme kysten og økte nordover. Moseprøver gjenspeiler avsetninger fra luft, da mose trekker til seg vann og partikler fra oven, og ikke fra jorda.

Både Bayelva, Londonelva og flere mindre elver i området rundt Ny Ålesund munner ut i Kongsfjorden, som er preget av suspenderte mineraler transportert av brevann. Fjorden ligger på nordsiden av Brøggerhalvøya og er ca. 30 km lang. Hg ble studert i sedimentene i denne fjorden, og andre fjorder på Svalbard, for å se om Hg her stammer fra antropogene, eller naturlige kilder som berggrunnen. Det ble funnet generelt høyere verdier i fjordene enn i Barentshavet(Beldowski et al., 2015). I Barentshavet ble det funnet en nord-sør-gradient, men ikke i fjordene. Noe som tyder på at varierende input fra varierende geologiske kilder i fjordene overskygger signalet fra antropogene kilder. I de andre fjordene var Hg-nivået høyest innerst i fjorden ved breene, mens i Kongsfjorden var det mer komplekst. Dette kan skyldes at det er flere store breer innover i fjorden, og at geologien er mer kompleks. Fraksjonen mobilt og residual Hg ble også funnet, og i Kongsfjorden dominerte den residuale, som forteller at berggrunnen er hovedkilden til Hg. Det ble heller ikke funnet større andel mobilt Hg ytterst i fjorden, så havstrømmer utelukkes som en stor kilde.

## 2.4.3 Kvikksølv i Bayelva

I 2008 ble 44 elementer målt i Bayelva, over en periode på 7 uker, fra smelteperioden startet i slutten av mai. Her ble det lagt særlig vekt på kvikksølvnivåene gjennom perioden (Steen, Berg, Hole, et al., 2011). Elementenes kilder ble delt inn i minerale, marine og muligens biogene. Elementer med marin opprinnelse har en tendens til å akkumuleres i snø og is gjennom sesongene, og frigjøres under snøsmelting, mens de som stammer fra minerale og eventuelt biogene viste en økende konsentrasjon gjennom smelteperioden, samtidig som store mengder sedimenter transporteres. Kvikksølvnivåene viste et unikt mønster, som indikerer at dette metallet påvirkes av den hydrologiske syklus på en annen måte enn andre grunnstoff. Dette igjen tydet på at det ikke er Hg løslatt fra den smeltende isen som dominerer, men heller Hg løslatt fra jordsmonnet, bundet til humus.

## 2.4.4 Kvikksølv i jord og sedimenter

Elementær Hg i atmosfæren er en dominerende kilde til Hg i jord globalt. Felles for all jord et at mineralene som bygger opp kildebergarten er en kilde til Hg, for overflatejord kommer atmosfærisk avsetning i tillegg, og for landbruksjord også gjødsel. I jorda foreligger Hg i forskjellige former av Hg<sup>2+</sup>, generelt sterkt bundet til organisk materiale og sulfider. For

urørte sedimenter, jord og berggrunn ligger kvikksølvkonsentrasjonene normalt på 0,08-0,4  $\mu$ g/kg (Issaro, Abi-Ghanem, & Bermond, 2009). Generelt er kvikksølvkonsentrasjoner høyere i organisk-rik jord enn i mineraljord, som også er observert i jordprøver i områder rundt Bayelva, Londonelva og Småelvene (Damhaug, 2014). Tilgjengeligheten av Hg i jord er lav for planter da røttene virker som en barriere (Alloway, 1995), og eventuell Hg i planter over bakken stammer i stor grad fra atmosfærisk avsetning. Hg<sup>2+</sup> er et av metallionene som er mest giftig for biota i jord, og kan under reduserende forhold metyleres til MeHg og transporteres til innsjøer og elver hvor det akkumuleres i akvatiske næringskjeder. Specieringen og kjemisk transformasjon bestemmes av redoks-forhold, pH og Cl<sup>-</sup> - konsentrasjon.

# 2.5 Organisk materiale:

Jord består i stor grad av mineralkorn, organisk materiale og vann (Manahan, 2010). Andelen organisk materiale varierer med klima og typen nedslagsfelt, og består av plantebiomasse i forskjellige stadier av nedbrytning. I denne studien blir organisk materiale omtalt som NOM (naturlig organisk materiale). NOM kan defineres som substanser som stammer fra delvis nedbrytning av terrestriske eller akvatiske planter, dvs. alt fra levende planter til fossilt brennstoff (Ranville & Macalady, 1997).

Når NOM ikke brytes tilstrekkelig ned, vil det akkumuleres i jord og sedimenter. Nedbrytingsraten avhenger av temperatur og oksygentilførsel (Manahan, 2010) og varierer fra 0,2g C/m<sup>2</sup>/år i polar ørken, til 15g C/m<sup>2</sup>/år i fuktigere skogområder (Ranville & Macalady, 1997). Gjennom nedbrytningsprosessen har planterestene blitt utsatt for et spekter av prosesser som involverer bakterier, sopp og andre mikrofauna (som er avhengig av oksygentilgang). Jord og sedimenter som er dekket med eller er full av vann har ikke tilgang til nok oksygen, så organisk materiale vil akkumuleres.

Store deler av NOM i jord og sedimenter består av humus, en kompleks blanding av alifatiske og aromatiske molekyler, med et vidt spekter av molar vekt og kjemisk sammensetning (Ranville & Macalady, 1997). Humus er resultatet av nedbrutt plantemateriale og består blant annet av humussyre og fulvosyre, som utgjør rundt 75% av organisk materiale i gjennomsnitt (Alloway, 1995). I tillegg til humus-stoffer, består NOM av hydrofile syrer og ikke-humus-NOM (karbohydrater, enkle karboksylsyrer, frie aminosyrer og hydrokarboner).

## 2.5.1 Kilder til organisk materiale

Som nevnt i avsnitt 2.2.2. er det flere kilder til partikler og elementer i elver, hvor nedbrytning av vegetasjon i nedslagsfeltet, som vist i Figur 2.6 kilde 7, og utvasking av organisk jordsmonn, kilde8, er kilder til NOM i sedimentene. Eventuell organisk materiale som stammer fra nedbrytning av organismer, dyr og dyrerester, kan også være kilder. Storparten av nedbrytingsproduktene stammer fra plantedelen over jorda og røttene, og vil i jord konsentreres i de øverste sjiktene av jordprofilen.

NOM kan kategoriseres som pedogenisk (som stammer fra prosesser på land) og akvagenisk (som stammer fra prosesser i akvatisk miljø)(Ranville & Macalady, 1997). I små arktiske elver som Bayelva foregår det lite primær produksjon, og artsrikdommen er begrenset, grunnet mangelen på næringsstoff, lave temperaturer og lange perioder med snø og is (Brittain et al., 2009). Dermed kan det antas at pedogen NOM, som tilføres elva ved overflate- og grunnvannsinnrenning, vil dominere i Bayelva, mens i store elver, innsjøer og hav vil akvagenisk NOM dominere.

### 2.5.2 Organisk materiale og sporelementer

Som nevnt i avsnitt 2.2.3 er andel organisk materiale en av faktorene som påvirker jord og sedimenters evne til å adsorbere anioner og kationer. Her spiller Humus-substanser som humussyre og fulvosyre viktige roller, og spesifikt de funksjonelle gruppene de har tilgjengelige. Bindingstyrken mellom NOM og metaller avhenger av den funksjonelle gruppen, og følgene rekkefølge er foreslått av Ranville and Macalady (1997):

 $-O^{-}$ >  $-NH_2$ > -N=N->  $-COO^{-}$ > -O-> C=O enolat amin azo karboksyl eter keton

Humus- og fulvosyre har et vidt spekter av egenskaper, blant dem kompleksbinding av metaller, særlig Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> og Cu<sup>2+</sup> (Manahan, 2010; Stumm & Morgan, 1996).Fjeld et. al fant indikasjoner på at Hg og Pb var assosiert med organisk materiale i innsjøsedimenter, og at konsentrasjonene i de øverste sedimentene var påvirket av atmosfærisk avsetning og mengden organiske bærepartikler i vannet (Fjeld, Rognerud, & Steinnes, 1994). Cd viste samme trend men var svakere assosiert med organisk materiale, og mer påvirket av pH ved at Cd mobiliseres ved surgjøring (se Tabell 2.7). NOM har vist seg å stå for metalltransport i akviferer (Schmitt, Saravia, Frimmel, & Schuessler, 2003), og er en viktig faktor i metallsykluser (Tipping & Hurley, 1992; Tosiani et al., 2004).

Andelen organisk materiale har også vist seg å påvirke forvitring av kvarts i nøytralt vann (Bennett & Siegel, 1987). Organiske syrer kan kompleksere og mobilisere SiO<sub>2</sub>, og dette kan være grunnen til at silikatmineraler forvitrer raskere i miljø med høyt innhold organisk materiale. Andelen organisk materiale samsvarer ofte med mengden leire i prøven, ved at det er større andel organisk karbon i prøver med stor andel leire (Shilla & Dativa, 2011), dette gjaldt også for totalt organisk karbon (C. Zhu et al., 2011).

# 3 Metode og eksperimentelt

# 3.1 Feltarbeid og prøvepunkter

Innsamling av prøver foregikk i området rundt Ny Ålesund på Svalbard fra 11.-15. august sommeren 2014. Områdene det ble tatt prøver i kan deles inn i Bayelva, Londonelva og de fire små elvene øst for Ny Ålesund. Bayelva deles også inn i øvre, midtre og nedre. Tabell 3.1 viser koordinatene for alle de 30 prøvepunktene, og hvilket området punktene ligger i.

Prøvepunkt 1-10 ligger i elvedeltaet til Bayelva, fra nå av kalt Bayelva nedre, helt nede ved sjøen, vist i Figur 3.1. Bayelva nedre er området hvor Bayelva brer seg utover i et delta like over havoverflaten. Her ble det valgt ut to soner, sør og nord, med 6 prøvepunkter i sørlig sone og 4 i nordlig sone, vist i Figur 3.1. Den sørlige sonen ligger i området i deltaet med høyest vannføring, her ble prøvene tatt med ca. 20-30 skritts mellomrom. I den nordlige sonen er strømmen tregere, her ble prøvene tatt med ca. 60-70 skritts mellomrom. Bilde av prøvene fra Bayelva nedre er vist i Figur I.1 og Figur I.2 i Vedlegg I.

Prøvepunkt 11-16, og 29 og 30 blir herfra kalt Bayelva midtre. Bayelva midtre består av prøver tatt ved Nilsbu (11-13), Tvillingvatn (14-16) og de to øvre deltaene av Bayelva. Prøvene ved Nilsbu er tatt i enden av et delta, kalt midtre delta, og prøve 30 er også tatt i dette deltaet, som vist i Figur 3.2. Alle de tre deltaene er i stor grad tørrlagte under prøveinnsamlingen, med små elvegrener innimellom. Prøvene fra Tvillingvatn er tatt i Tvillingvassbekken som renner fra Tvillingvatn og ned mot det midtre deltaet.

Bayelva øvre består av områdene helt oppe ved de to isbreene, og representeres av prøvepunkt 26-28, vist i Figur 3.2. Punkt 26 ligger helt oppe ved Austre Brøggerbre, mellom de to breene ble punkt 27 valgt, og 28 like under vestre Brøggerbre. Bilde av prøvene fra Bayelva øvre er vist i Figur I.3 i Vedlegg I.

Prøvepunktene fra Londonelva, nummer 17 og 18, kalles London. Londonelva ligger på en øy i Kongsfjorden, rett nord for Ny Ålesund. Figur 3.3 viser prøvepunktene i Londonelva, og bilde av prøvene er vist i Figur I.4 i Vedlegg I.

Prøvepunkt 19-25 i de fire elvene øst for Ny Ålesund kalles herfra Småelver. Småelvene består av 4 elver øst for Ny Ålesund på sørsiden av Kongsfjorden, vist i Figur 3.4. Elv 1 stammer fra Midtre Lovenbre, Elv 2 stammer fra Austre Lovenbre, Elv 3 fra Pedersenbreen og Elv 4 fra Botnfjellbreen. I elv 2, 3 og 4 ble det valgt ut to prøvepunkter, hvor det øverste prøvepunktet ble valgt hvor det ble antatt at flo og springflo ikke når opp. Punkt 19, 21 og 23 er nærmere sjøkanten enn punkt 20, 22 og 24. I elv 1 er det kun et prøvepunkt.

Prøvepunkt	Koordinater N	Koordinater Ø	Område	Hovedområde	
1	78,9349	11,8521	Nedre delta		
2	78,9350	11,8538	Nedre delta		
3	78,9351	11,8558	Nedre delta		
4	78,9352	11,8577	Nedre delta		
5	78,9351	11,8589	Nedre delta	Develve nodro	
6	78,9351	11,8604	Nedre delta		
7	78,9372	11,8548	Nedre delta		
8	78,9367	11,8539	Nedre delta		
9	78,9362	11,8538	Nedre delta		
10	78,9357	11,8535	Nedre delta		
11	78,9311	11,8369	Nilsebu		
12	78,9311	11,8349	Nilsebu		
13	78,9308	11,8357	Nilsebu	Bayelva midtre	
14	78,9182	11,8511	Tvillingvatn		
15	78,9180	11,8572	Tvillingvatn		
16	78,9185	11,8461	Tvillingvatn		
17	78,9627	12,0509	Londonelva	Londonalya	
18	78,9637	12,0530	Londonelva	Londonerva	
19	78,9010	12,1885	Elv 2		
20	78,9015	12,1810	Elv 2		
21	78,8916	12,3066	Elv 3		
22	78,8900	12,3034	Elv 3	Småelver	
23	78,8717	12,4451	Elv 4		
24	78,8709	12,4423	Elv 4		
25	78,9101	12,0994	Elv 1		
26	78,9076	11,8453	Bre øst	Bayelva øvre	
27	78,9134	11,8049	Mellom breer		
28	78,9186	11,7786	Bre vest		
29	78,9246	11,8162	Øvre delta	- Bayelva midtre	
30	78,9289	11,8241	Midtre delta		

Tabell 3.1 Koordinater, område og hovedområde for alle prøvepunktene



Figur 3.1 Prøvepunkter i hovedområdet Bayelva nedre, kart fra (Polarinstituttet, u.å.).



Figur 3.2 Alle prøvepunktene i Bayelva; Bayelva øvre, midtre og nedre, kart fra (Polarinstituttet, u.å.).



Figur 3.3 Prøvepunkter i hovedområdet Londonelva, kart fra (Polarinstituttet, u.å.).



Figur 3.4 Prøvepunkter i hovedområdet Småelver, kart fra (Polarinstituttet, u.å.).

# 3.2 Prosedyre for prøvetaking og analyse

I dette kapittelet beskrives prøvetaking, oppbevaring og prosedyren for dekomponering og analyser.

# 3.2.1 Prøveinnsamling og oppbevaring

På alle prøvepunktene ble det tatt en overflateprøve (kalt toppsedimenter) og på de fleste en prøve 8-10 cm dypere(kalt bunnsedimenter). Prøvetaking av en topprøve og cc-cups med prøve fra deltaet (Bayelva nedre) er vist i Figur 3.5. På flere prøvepunkter var det ikke tykt nok lag sedimenter til å kunne ta en prøve fra bunnsedimentene. Det ble brukt en ny spade i plast som ble skyldt i vann og i sedimenter fra det nye prøvestedet, mellom hver prøve. Kornstørrelsen varierte med prøvepunkt og dybde, men det ble forsøkt å samle prøver med fin kornstørrelse.

Prøvene ble oppbevart i cc-cups og nummerert. Etter hver dag med prøveinnsamling ble det stukket et lite hull på lokket, og prøvene ble fryst i -18 °C. De ble så fraktet til NTNU

Gløshaugen og satt i fryser frem til de ble frysetørket. Mellom oppbevaringen i Ny Ålesund og frysing på NTNU Gløshaugen tinte prøvene under transport og var tint i ca. to døgn. Prøvene ble så frysetørket på NTNU ved - 22 °C, og oppbevart i cc-cups frem til videre analyser.



Figur 3.5 Prøvetaking (t.v.) og prøver (t.h.) fra Bayelva nedre (foto: Sigrid Kveli).

# 3.2.2 Gjennomføring av analyser

Analysene ble gjennomført på høsten 2014. Dekomponeringen foregikk over to dager i oktober og november, og ICP-MS-analysene i desember. Glødetapet ble gjennomført i februar 2015.

# 3.2.2.1 Analyse av Kvikksølv og sporelementer.

Alle de 50 prøvene ble dekomponert med UltraClave over to dager før ICP-MS-analyse. Følgende prosedyre ble utført på alle prøver, referansemateriale og blankprøver.

Prøvene var på forhånd frysetørket. Det brukes teflonrør til dekomponering med UltraClave, og disse oppbevares med fortynnet salpetersyre (HNO<sub>3</sub>) når de ikke er i bruk. Rørene ble tømt og skylt to ganger med MQ-vann. De ble så ristet tørre slik at det var minst mulig vann igjen i røret. Rørene ble så en etter en plassert på en analysevekt som ble tarert. Omtrent 200-300 mg av hver prøve ble overført fra cc-cups, veid ut, og vekta ble notert (for referansematerialet ble ca. 100 mg veid ut). Rørene ble så tilsatt 9mL 50% v/v salpetersyre, lokket ble satt på og de ble plassert i en karusell. Da dette var gjort for alle prøver samt referanseprøver og blankprøver, ble karusellen plassert i UltraClave-maskinen. Prøvene ble dekomponert etter

temperaturprogrammet vist i Vedlegg J. Etter endt dekomponering ble prøvene fortynnet på følgende måte: en fortynningsflaske i teflon ble skylt to ganger med MQ-vann og deretter veid. De dekomponerte prøvene ble overført til fortynningsflasken. Teflonrøret ble skylt to ganger, og skyllevannet ble overført til teflonflasken. Deretter ble prøven fortynnet med MQ-vann til 108 mL (109,8  $\pm$  0,5 g), eventuelle avvik over 0,5 gram ble notert og korrigert for. Et PP-rør (15 mL) ble skylt med prøve før det ble fylt opp med prøve.

Prøvene ble analysert for 60 grunnstoff i ICP-MS. Analysen ble utført av Syverin Lierhagen ved NTNU. Det ble samtidig med prøvene kjørt analyse av blankprøver og referansemateriale GBW 07408. Det ble til sammen kjørt 4 blankprøver og 3 referanseprøver, samt to prøver som ble kjørt to ganger.

### 3.2.2.2 Glødetap

Glødetap av frysetørkede elveavsetninger ble gjennomført etter norsk standard (Norsk Standard, 2007) på ti utvalgte topprøver, vist i Figur 3.6. Alle diegler ble brent og veid. De sto i 550°C i 30 minutter før de ble tatt ut, sto på keramikkplate i ca. 1 minutt, og over i eksikator til omtrent romtemperatur og veid. Det ble brukt en analytisk vekt med en nøyaktighet på 0,1mg. De ble så glødet i 15 minutter til, og avkjølt og veid på samme måte på nytt

Det ble veid inn omtrent 2 gram av prøven. Diegel med prøve ble tørket over natten på 105 °C i varmeovn. Dieglene med prøve ble alltid oppbevart i eksikator når de ikke var i ovnen eller på vekta, og de ble kun tatt på med diegeltang. Den nye vekten ble registrert før prøvene ble glødet i 3 timer. De ble avkjølt på samme måte som dieglene, veid, glødet i nye 15 minutter og veid til vekten var konstant med et avvik mindre enn 0,001 gram. Andel organisk materiale ble regnet ut med norsk standard, formel (1), og utregninger er vist i Vedlegg E.



Figur 3.6 Prøver analysert for totalt organisk materiale (foto: Sigrid Kveli).

# 3.3 Metoder for analyse

Flere metoder brukes for å analyserer metaller og andre grunnstoff i sedimenter og jord. I denne studien har prøvene blitt analysert ved ICP-MS etter dekomponering med UltraClave. Andre alternativer som brukes i sporelementlanalyser i jord er direkte metoder som XRF (røntgen fluoresens spektrometri), en direkte metode som dermed ikke krever dekomponering i forkant. Andre metoder som krever dekomponering av jordprøver er flamme atom absorpsjons spektrometri (FAAS), elektrotermisk atom absorpsjons spektrometri (ETAAS) og induktiv koblet plasma atomemisjons spektrometri (ICP-AS). Når metode skal velges må fordeler og begrensninger som følsomhet, nøyaktighet og presisjon vurderes (Skoog, 2004), samt hvilken informasjon som er målet med studien (Alloway, 1995). Dersom flere elementer skal analyseres samtidig, bør metoden være rask og effektiv, og hvis det forventes lave konsentrasjoner bør metoden være sensitiv.

# 3.3.1 Frysetørking

Hensikten med frysetørking av prøver er å fjerne så godt som alt vann i prøven, uten at elementer som skal analyseres fordamper. Prinsippet bak er at prøvene fryses ned til 22 °C, og under høyt trykk fordamper vannet rett fra fryst tilstand, såkalt sublimasjon. Tap av metaller under frysetørking er omdiskutert. Maher (1983) fant ingen signifikante tap av As, Cu, Cd, Fe,

Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, og Zn, men for Cr i biologiske vevsprøver under frysetørking. Mens Litman, Finston, and Williams (1975) fant signifikante tap av kvikksølv under både frysetørking (opptil 80%) og dekomponering (opptil 35%) av miljøprøver. De fant også adsorpsjon av kvikksølv til teflonoverflater (Litman et al., 1975).

## 3.3.2 Dekomponering og UltraClave

Prøver av fast materiale dekomponeres før ICP-MS-analyse, som gjør prøven homogen på molekylærnivå, som sørger for at analysen blir utført på en homogen prøve(Montaser, 1998). Ulike dekomponeringsmetoder gir ulik oppslutning (Alloway, 1995), og velges ut fra hvilke resultater man søker. En totalt dekomponering med flusssyre (HF) egner seg til geokjemisk kartlegging da flussyre bryter ned kvartsmineraler. For analyse av totalt innhold av metaller som ikke er del av mineraler brukes en pseudototal metode, med salpetersyre (HNO<sub>3</sub>), saltsyre (HCl) eller hydrogenperoksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), mens for en specieringsanalyse brukes singel eller sekvensiell ekstraksjon.

UltraClave er et dekomponeringssystem som bruker mikrobølger. Mikrobølgene sendes ut fra bunnen, for å sørge for jevn fordeling av energi (Milestone, 2008). UltraClaven bruker SRCteknologi, Single reaction chamber, som gir samme trykk- (200bar) og temperaturforhold (300 °C) for alle prøvene, i motsetning til tidligere dekomponeringssystemer ("UltraCLAVE," 2014). Før start økes trykket til 40 bar med N<sub>2</sub> gass, i det høye trykket, vil damptrykket til reagensene minke kraftig, som minimerer tap og krysskontaminering ved fordamping(Montaser, 1998). Under disse forholdene er det mulig å dekomponere mange typer prøver og i ulik matriks samtidig. I starten stiger temperaturen raskt (se Vedlegg J), da er det syra rundt beholderne som varmes opp, etter knekket har temperaturen nådd det atmosfæriske kokepunktet til syra, og da varmes prøvene også opp(Montaser, 1998).

Prøver som skal dekomponeres veies inn i teflonrør av passende størrelse og tilsettes ønsket syre. Standardmetoden på NTNU er med salpetersyre (HNO<sub>3</sub>), men også saltsyre (HCl) eller flussyre (HF) kan brukes for å dekomponere i UltraClave, ved ulike syrer brukt i dekomponering kan konsentrasjoner av sporelementer variere (Walleraunet, 2015).

# 3.3.3 ICP-MS

«Inductively coupled plasma mass spectrometry» er et sekvensielt analysesystem for totalt innhold av metaller og flere ikke-metaller. Systemet kan analysere omtrent 75 grunnstoff og 300 ulike isotoper, og gi informasjon om isotopfordeling. Deteksjonsgrensen varierer mellom grunnstoffene og type prøve som skal detekteres, og ligger på, eller under ppb- og ppt-nivå (Montaser, 1998; Perkin Elmer Inc, 2004; Skoog, 2004). Teknikken har svært god følsomhet, også for sporelementer (Perkin Elmer Inc, 2004), den er også effektiv, og derfor mye brukt i analyse av jordprøver (Alloway, 1995).

Fordelen med ICP-MS i forhold til andre analysemetoder er den lave deteksjonsgrensen og at den kan håndtere både enkle og komplekse matrikser med liten matrikseffekt. Sistnevnte er på grunn av den høye temperaturen i plasma. Plasma er en varm, delvis ionisert gass, med relativt høy konsentrasjon av ioner og elektroner(Skoog, 2004).

Prinsippet bak ICP-MS starter ved at et prøveintroduksjonssystem, her en Auto-sampler- SC2 DX, fører prøve i aerosoldråpeform inn en argonplasma (induktiv koblet plasma, ICP) via et spraydanneelement, her PrepFAST. Plasma tørker aerosolene,og gjør prøven om til atomisk gass. Atomene i plasma blir så ionisert, mister et elektron, og blir enverdige kation. Dette er grunnen til at det er vanskelig å detektere anioner ved ICP-MS. Ionene føres så inn i massespektrometeret (MS) hvor de separeres på bakgrunn av masse/ladnings-forhold. I de fleste tilfeller er massespektrometeret en quadropol, men også «time of flight» og magnetisk sektor brukes. Ved enhver tid vil et spesifikt masse/ladnings-forhold slippe gjennom massespektrometeret. Når ionene forlater massespektrometeret treffer de den første dynoden av en elektronforsterker (multiplier) som forsterker og detektere et elektronisk signal (Perkin Elmer Inc, 2004).

Ved bruk av ICP-MS bør det ikke være for mye totalt oppløst stoff (TDS) i prøven før analyse, maks 0,2 %, for å oppnå maksimal ytelse og nøyaktighet (Mikkelsen, Ø., forelesning 2013), blant annet fordi fast materiale kan avsettes på overflaten til inngangskjeglene (Alloway, 1995). Prøver som inneholder mye jord bør derfor dekomponeres og fortynnes først.

Feilkilder eller problemer med ICP-MS kan være at et ion har svært lik masse som et annet, og at deteksjonen av de overlappes, såkalte spektrale interferenser (Montaser, 1998). Da kan HR (høyoppløselig)- ICP-MS, som bruker både magnetisk og elektrisk sektor for å separere ionene, være løsningen. Med ICP-MS kan oppløsning velges mellom lav(400), medium(5500) og høy (10 000), for å unngå interferenser. Intensiteten av signalene vil riktignok synke ved høyere oppløsning, og deteksjonsgrensen er høyere for HR-ICP-MS. For quadropol- ICP-MS bestemmes deteksjonsgrensen av instrumentene i seg selv, mens for HR-ICP-MS bestemmes den av blank-nivået i instrumentet og lab-prosedyrer (Montaser, 1998).

## 3.3.4 Glødetap

Glødetap er en analytisk metode for å finne andel totalt organisk materiale i avfall, slam og sedimenter(Norsk Standard, 2007). I Norsk standard defineres glødetap (loss on ignition) som endring i masse som et resultat av oppvarming under spesifiserte forhold. Glødetapet uttrykkes som vekt i prosent av det tørkede materialet. Prinsippet er at en mengde prøve varmes i en glødeovn på  $550 \pm 25$  °C i minimum en time. Endring i masse før og etter brukes til å regne ut glødetapet. Glødingen gjøres på prøver som allerede er tørket på 105 °C i minimum 16 timer. Konstant vekt er nådd når endring i vekt etter videre gløding i 1 time er mindre enn 0,5 % eller 2mg, den som er høyest.

I denne analysemetode er det ingen interferenser som kan virke inn, siden glødetap er et empirisk parameter. Likevel bør det understrekes at alt elementært karbon i prøven inkluderes i glødetapet. Det gjelder også all fordamping eller reaksjoner med uorganiske stoffer. Kjemisk bundet vann eller flyktige metaller kan også gå tapt under glødingen, i tillegg kan metaller og sulfider bli oksidert, og dermed inngå i glødetapet.

Prøvene bør ikke lagres åpent på laboratoriet, men i avtrekkskap, da de kan inneholde farlige og flyktige gasser. Dette gjelder særlig prøver fra slam og forurenset jord. Hvis prøvene ikke analysers kort tid etter innhenting bør de oppbevares i tette beholdere. Biologisk aktive prøver bør oppbevares i beholdere som ikke er helt lufttette, for å hindre oppbygging av gasstrykk, og fryses eller lufttørkes for å deaktivere den biologiske aktiviteten. Prøvene bør være mest mulig homogene, og bør ha en partikkelstørrelse på mindre enn 200 µm, og vekten som brukes bør ha en nøyaktighet på 1mg eller bedre.

Det finnes ulike fremgangsmåter for prøver med og uten flyktige stoffer, her er det mest aktuelt med metoden for prøver uten flyktige gasser da dette gjelder rene sedimentprøver. Man kan bruke samme prøve og diegel for å finne vanninnhold og andel organisk materiale. Dieglene forberedes ved at de varmes i glødeovnen på 550±25 °C i minst 20 minutter. Dieglene overføres så fra ovnen til en metallplate for å avkjøles før de flyttes over i en eksikator hvor den avkjøles i romtemperatur. Diegelen veies til konstant vekt til nærmeste 1mg på en analytisk vekt. 0,5 til 5 gram prøve veies så inn i diegelen med en nøyaktighet på 1mg. Dieglene glødes så i minimum 1 time på 550±25 °C, avkjøles, veies og glødes igjen i 1 time til avviket er mindre enn 1mg. Glødetapet regnes ut ved følgende formel:

$$W_{LOI} = \left(\frac{m(d) - m(c)}{m(d) - m(a)} \times 100\right)$$

# Formel 1

Hvor  $W_{LOI}$  er glødetapet for prøven i prosent av den tørkede prøven, m(d) er vekten av diegel og prøve etter tørking, m(c) er vekten av diegel og prøve etter gløding og m(a) er vekten av tom diegel. Resultatet presenteres som nærmeste 0,1 %.

# 3.4 Behandling av data

## 3.4.1 Kvalitetssikring av resultater

Under analyse forekommer tre typer systemfeil: instrumentelle feil ved at alt måleutstyr er potensielle kilder til systemfeil, metodiske feil ved for eksempel at reagenter og reaksjoner har uønskede kjemisk eller fysisk oppførsel under analyse, og til slutt personlige feil som avlesning og fargebedømming (Skoog, 2004). For å unngå eller forminske metodefeil brukes analyse av blankprøver og standarder, også kalt referanseprøve. En blankprøve består av reagent og løsemiddel brukt i analysen, men ingen analytt. En referanseprøve består, i dette tilfellet, av jord med et kjent innhold av metaller og andre grunnstoff. En slik referanseprøve kan også kvalitetssikre nøyaktigheten i analysen. Nøyaktigheten indikerer hvor nærme målingen er den sanne verdien, mens presisjonen beskriver reproduserbarheten (Hibbert & Gooding, 2006; Skoog, 2004). Presisjonen i en analyse kan sikres ved analyse av samme prøve flere ganger, såkalte duplikater.

## 3.4.2 «Outliers»

En «Outlier» er en verdi som varierer stort fra resten av verdiene i datasettet, og ikke hører til i fordelingen av resten av dataene (Hibbert & Gooding, 2006). Hvis en «outlier» inkluderes i beregninger som gjennomsnitt og standardavvik, vil ikke resultatene være representative for den sanne populasjonens gjennomsnitt og standardavvik. T-test for å teste om en enkelt verdi er en outlier i datasettet for antatt normalfordelte data er vist i Formel 2. X<sub>n</sub> er den aktuelle verdien som testes,  $\overline{X}$  er gjennomsnittet, og S er standardavviket av datasettet inkludert den mulige outlieren. Hvis t > t<sub>crit</sub> er X<sub>n</sub> en outlier.

$$t = \frac{|X_n - \bar{X}|}{S}$$

Formel 2

## 3.4.3 Gjennomsnitt

Når større mengder data skal analyseres kan det være nyttig å finne den gjennomsnittlige verdien av alle data, for enkelte elementer, eller for enkelte prøveområder. Det aritmetiske gjennomsnittet regnes ut ved å summere alle verdier, for så å dele på antall verdier, vist i Formel 3. For normalfordelte data, vil et økende antall verdier, føre det utregnede gjennomsnitt(X) nærmere den sanne gjennomsnittsverdien ( $\mu$ )(Hibbert & Gooding, 2006).

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n}$$

Formel 3

## 3.4.4 Standardavvik og varians

Standardavviket til en verdi sier noe om hvor langt unna denne verdien ligger det aritmetiske gjennomsnittet. Det beregnes ved å trekke ut roten av det gjennomsnittlige kvadrerte avviket, vist i Formel 4. Standardavviket, SD, til n prøver er et estimat på det sanne standardavviket( $\sigma$ ). Hvis datasettet har mange data kan Formel 4 brukes, men for datasett med få data, må Formel 5 brukes (Skoog, 2004).I analytisk kjemi brukes ofte relativt standardavvik (RSD), hvor standardavviket utrykkes i prosent, vist i Formel 6. RSD gir et umiddelbart inntrykk av presisjonen til målingen, og ligger normal mellom 1-5 % for rutinemålinger (Hibbert & Gooding, 2006).

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (X_i - \bar{X})^2}$$

Formel 4

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (X_i - \bar{X})^2}$$

Formel 5

$$RSD = \frac{S}{\overline{X}} \times 100\%$$

### Formel 6

Basert på standardavviket (SD) og gjennomsnittet kan analytisk usikkerhet utrykkes som gjennomsnitt ± SD (Alloway, 1995). Varians finnes ved å kvadrere standardavviket, og sier noe om spredningen i datasettet.
#### 3.4.5 Korrelasjoner

Korrelasjoner beskriver hvorvidt to variabler har en lineær sammenheng. En korrelasjonskoeffisient ligger mellom -1 og 1, hvor 1 tyder på en sterkt positiv lineær sammenheng, -1 tyder på en sterk negativ lineær sammenheng og 0 tyder på liten lineær sammenheng. Korrelasjon beregnes etter to variablers estimerte kovarians (Formel 7), delt på deres standardavvik, slik at korrelasjonen regnes ut som vist i Formel 8 (Løvås, 1999).

$$S_{x}Y = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (X_{i} - \bar{X})(Y_{i} - \bar{Y})$$

Formel 7

$$R = \frac{S_x Y}{S_x S_y} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) (Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}$$

Formel 8

# 3.4.6 T-test

T-test er en statistisk metode for å sammenligne gjennomsnittet ( $\overline{X}$ ) mellom to datasett, for å se om forskjellene mellom datasettene er signifikante, som vist i Formel 9.  $\overline{X}_1$  er gjennomsnittet for datasett 1,  $\overline{X}_2$ er gjennomsnittet for datasett 2, S<sub>1</sub> er standardavviket for datasett 1 og S<sub>2</sub> er standardavviket for datasett 2, n<sub>1</sub> er antall prøver i datasett 1 og n<sub>2</sub> er antall prøver i datasett 2.

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

Formel 9

## 3.4.7 GIS

Geografiske informasjonssystemer (GIS) er datamaskinbaserte systemer som blant annet kan brukes til å behandle og presentere geografisk refererte data. I denne studien er kartdatablad fra polarinstituttet brukt i fremstilling av kart i ArcGIS (Polarinstituttet, 2014).

# 4 Resultat og diskusjon

# 4.1 Området for prøvetaking

# 4.1.1 Bayelva

I Bayelva ble det observert at sedimentene har ulike farger i de ulike områdene. I Bayelva nedre, punkt 14-16 ved Tvillingvatn og punkt 26 ved Austre Brøggerbre er sedimentprøvene rødlige i fargen. I punkt 27 og 28 er sedimentene grå, som vist i Vedlegg I. Det ble også observert en trend i ulike kornstørrelser mellom sone sør og sone nord i Bayelva nedre, med finere kornstørrelser i sone nord (Figur I.2 i Vedlegg I) og grovere i sone sør (Figur I.1 i Vedlegg I). Dette kan sees i sammenheng med at vannføringen er tregere i sone nord enn i sone sør, hvor hovedelveleiet går, da vann som beveger seg raskt vil avsette større korn enn vann som beveger seg sakte (Fetter, 2001). Det er også variasjoner i kornstørrelse innad i sone nord og sør, og mellom topp og bunnsedimenter.

I området hvor sedimentprøvene fra Tvillingvassbekken (punkt 14-16) ble tatt, ble det observert at det er mer vegetasjon og mer rødlig jord enn i Bayelva øvre, og vegetasjon nærmere prøvepunktene enn for punktene i Bayelva nedre, samt punkt 19 og 30.

# 4.1.2 London

Begge prøvepunktene for sedimenteprøvene fra Londonelva ligger langt nede i elven, kun noen titalls meter unna restene av bebyggelse og skrothauger. Sedimentene i punkt 17 er mer finkornet enn i punkt 18, både for topp og bunnsedimenter, vist i Figur I.4 i Vedlegg I. I dette området har ikke jorda eller sedimenter rød farge som i deler av Bayelva, men en grå farge på sedimentene.

# 4.1.3 Småelvene

I de fire små elvene øst for Ny Ålesund ble det observert at vannføringen er lav i tidsrommet for prøvetakingen, alle sedimentprøvene fra dette område er grå, og kornstørrelsen varierer mellom elvene og innad i hver elv og prøvepunkt.

# 4.2 Sporelementer

#### 4.2.1 Totalt innhold av sporelementer

Konsentrasjoner av utvalgte grunnstoffer (Hg, Pb, Cd, Fe, Cu, Zn, As, Ni, Cr, Al, Mn, Na, S og Si) er vist i Vedlegg A for alle prøvepunkter, topp og bunnsedimenter sammen (med SD, RSD, mak- og min-verdi og gjennomsnitt). Verdier merket i rødt overskrider tilstandsklasse 1 for jord. Konsentrasjonen for hvert metall er vist i tabeller i Vedlegg B med inndeling for topp- og bunnsedimenter og inndeling for de fem prøveområdene. GIS-kart over konsentrasjoner av de samme metallene og svovel i toppsedimentene finnes i Vedlegg C.

I henhold til tilstandsklasser for jord i Norge (se Tabell 2.3) ble det kun funnet noen konsentrasjoner som overskrider grensen for tilstandsklasse 1. Tabell 2.4 viser tilstandsklasser for sedimenter i fjorder og kystnære farvann, men i denne studien er det valgt å vurdere resultatene mot tilstandsklasser for jord, da prøvene ansees som flomsedimenter. For tilstandsklasser for jord er kromkonsentrasjoner delt i  $Cr^{3+}$  og Cr(VI), med henholdsvis grense på 50 mg/kg og 2 mg/kg (som tilsvarer  $\mu$ g/g). I denne studien er kun total kromkonsentrasjon funnet (altså summen av  $Cr^{3+}$  og Cr(VI)), men det kan antas at dette i stor grad kun foreligger som  $Cr^{3+}$ , da det generelt finnes lite Cr(VI) i naturen (Klaassen, 2013). Den høyeste kromkonsentrasjonen funnet er 65  $\mu$ g/g i punkt 16 topp. Denne konsentrasjonen, og konsentrasjonen i punkt 25 i elv 1 i område Småelver (51,2  $\mu$ g/g), overstiger tilstandsklasse 1 for både  $Cr^{3+}$  og Cr(VI). Ellers ligger alle under 50  $\mu$ g/g (se Tabell A.1 og Tabell A.2 i Vedlegg A).

For As ble det funnet tre prøver som overskrider grensen på 8mg/kg for tilstandsklasse 1. Dette er bunnsediment i punkt 2 (9,26  $\mu$ g/g), prøve 17 topp- og bunnsediment (12,8 og 21,8  $\mu$ g/g) (se Vedlegg A og Vedlegg B). For prøve 2 ligger verdien rett over grensen, mens for prøvene i punkt 17 ligger konsentrasjonen lenger over, og prøven av bunnsedimenter ligger over grensen for tilstandsklasse 2 (20 mg/kg).

For de resterende utvalgte sporelementene er det ikke funnet konsentrasjoner over tilstandsklasse 1 for jord. Siden grenseverdien for tilstandklasse 1 ligger på bakgrunnsnivåer for de enkelte metallene, kan dette tyde på liten antropogen påvirkning og geogene anomaliteter i området. Et viktig poeng her er at dette gjelder for tilstandsklasser for forurenset jord, og ikke flomsedimenter.

## 4.2.1.1 A- og B-metaller

Teorien om at A-metaller er litofile og B-metaller er atmofile, gjør at det er interessant å se på om de to metallgruppene oppfører seg forskjellige i Bayelva. Figur 4.1 viser konsentrasjoner i topp- (serie2) og bunnsediment (serie5) for utvalgte A- og B-metallene i prøvepunkt 1, Bayelva nedre. Pb, Cu, Zn og As er B-metaller, og Ni og Cr er A-metaller. I dette punktet er konsentrasjonen høyest i topp for alle disse utvalgte metallene. Som nevnt senere i avsnitt 4.5 ble funnet svakere korrelasjoner mellom A-metallene Hg, Pb, Cd og As, og de andre sporelementene.



Figur 4.1 Konsentrasjoner i toppsedimenter (serie 2) og bunnsedimenter (serie5) for prøvepunkt 1.

## 4.2.2 Forskjeller i topp- og bunnsedimenter

Tabell 4.5 og tilsvarende tabeller for de resterende elementene (Vedlegg B) viser gjennomsnittlige konsentrasjoner for topp- og bunnsedimenter i hvert område. En gjennomgående trend er at konsentrasjonene er høyere i toppsedimentene. Et eksempel på dette er vist i Figur 4.2 for Hg i prøvepunktene 1-6 i området Bayelva nedre.



Figur 4.2Kvikksølv i toppsedimenter(T) og bunnsedimenter(B) i  $\mu g/g$  for prøvepunkt 1-6.

For flomsedimenter vil de øverste sjiktene av avsetningene være de nyest tilførte sedimentene, og det observeres ofte høyere konsentrasjoner her, som kan linkes til atmosfærisk avsetning og nye antropogene kilder oppstrøms i nedslagsfeltet (Ottesen et al., 1989). Tabell 4.1 viser fordelinger av gjennomsnittskonsentrasjonene for metallene i topp- og bunnsedimenter i de ulike områdene. Konsentrasjonene som er merket i rosa er den høyeste verdien av topp- eller bunnsedimentene i området, og de med uthevet skrift er funnet å være signifikant høyere ( $\alpha$ : 95%) i toppsedimentene enn i bunnsedimentene (se utregninger i Vedlegg G).

På alle de 30 prøvepunktene ble det tatt en sedimentprøve i topp, og på 20 av dem ble det også tatt en prøve 8-10cm ned, kalt bunnsedimenter. Som vist i Tabell 4.1, varierer det om det var topp- eller bunnsedimentene som har høyest konsentrasjon av sporelementene (Tabellen viser gjennomsnittskonsentrasjonene i topp og bunn i de ulike områdene). For Bayelva nedre er det høyere konsentrasjon av alle metaller og S i topp enn i bunnen. Det samme gjelder for området Småelver øst for Ny Ålesund. For Bayelva nedre er Hg, Cd, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Al, Mn, Na og Si signifikant høyere ( $n_1 = 10$ ,  $n_2 = 8$ , 95%) i topp enn i bunn (se utregning i vedlegg G), mens for området Småelver er kun Pb, Cu og Mn signifikant høyere ( $n_1 = 7$ ,  $n_2 = 2$ , 95%) enn bunn, selv om trenden er den samme i hele området. Forhøyede konsentrasjoner i toppsjiktet kan som nevnt være en indikator på atmosfærisk avsetning eller nye antropogene kilder i nedslagsfeltet. Dette kan imidlertid ikke med sikkerhet antas her, da omrøring av sedimentene skjer årlig under smelteperioden.

I sedimentprøvene fra London er trenden motsatt, de høyeste konsentrasjonen ligger i bunn. Her er det kun to prøvepunkter, så usikkerheten er mye større, og som delvis fører til at ingen av konsentrasjonene er signifikant høyere i bunn enn i topp (se utregninger i Vedlegg G). Mulige forklaringer på de høyere bunnkonsentrasjonene kan være migrering av mobile metaller nedover i sedimentene, omrøring og blanding av gamle og nøye sedimenter under høy vannføring, fordamping av flyktige forbindelser i toppen. Førstnevnte kan være en bidragsytende årsak for enkelte av metallene, som (Mn), Pb, As og Cd, som har vist seg å migrere i flomsedimenter i tidligere studier (Dahlqvist et al., 2004). Samtidig kan det argumenteres for at prøvene i denne studien stiller litt utenfor flomsedimenter da sedimentlaget er tynt, prøvene av bunnsedimenter er tatt ved kun 10cm dybde, og periodisk miksing av sedimentlagene trolig er et faktum. Som nevnt i avsnitt 2.1.4 er det ingen isbre i nedslagsfeltet til Londonelva, så vannføring og materialtransport her er svært liten utenfor snøsmeltesesongen i juni. Sedimentlaget her er også svært tynt, og oppover i elva, oppstrøms for prøvepunkt 17 og 18 var det så godt som ikke sedimenter å finne. Derfor kan en forklaring på denne trenden rett og slett være at vannføringen og material-transport og avsetning er svært forskjellig fra Bayelva og Småelvene. Et eventuelt tap av flyktige forbindelser kan nok heller ikke forklare at alle utvalgte metaller og svovel viser denne trenden, selv om Hg, Pb og flere kan danne flyktige forbindelser.

I områdene Bayelva øvre og midtre er det ingen tydelig trend, og generelt jevne konsentrasjoner. Heller ingen av konsentrasjonene i Bayelva midtre er signifikant høyere eller lavere i topp (se utregninger i Vedlegg G), mens ingen signifikantutregninger er gjort for Bayelva øvre da det kun er ett punkt som har prøve fra bunnsedimenter. I disse områdene er det større avstander mellom de ulike punktene, og topografi, og mengde jordsmonn varierer. Det er også større avstander mellom de fire elvene (elv 1-4) i området Småelvene, men mindre variasjon i topografi, vannføring, jordsmonn osv. mellom disse elvene.

Området	Topp/Bunn	Hg µg/g	Pb µg/g	Cd µg/g	Fe µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	As µg/g	Ni µg/g	Cr µg/g	Al µg/g	Mn µg/g	Na µg/g	S μg/g	Si µg/g
Bayelva nedre	Topp	0,010	10,8	0,155	20 400	11,8	40,3	3,95	15,5	31,4	20 900	352	791	541	2 710
	Bunn	0,005	8,35	0,117	16 300	9,33	30,1	3,22	11,5	20,8	13 400	292	279	474	2 070
Bayelva midtre	Topp	0,011	11,5	0,179	20 200	10,8	44,9	3,75	18,3	37,5	22 700	340	367	496	2 800
	Bunn	0,048	8,03	0,187	17 300	11,7	37,6	3,13	15,2	28,9	17 000	294	262	406	2 480
Bayelva øvre	Topp	0,011	8,69	0,188	15 600	8,05	30,4	3,26	15,4	33,9	19 500	243	385	484	2 360
	Bunn	0,021	10,2	0,039	20 300	10,5	29,2	3,89	13,8	22,6	17 900	473	286	563	3 250
London	Topp	0,017	5,71	0,084	16 000	8,47	32,7	9,53	12,8	27,1	17 700	347	220	260	2 560
	Bunn	0,018	8,23	0,148	19 300	15,5	45,2	14,6	18,1	34,8	22 400	375	243	282	2 7 3 0
Småelver	Topp	0,003	10,3	0,097	22 300	13,6	43,9	3,40	13,9	27,2	21 300	380	382	1 090	2 990
	Bunn	0,003	6,96	0,075	18 700	10,3	38,3	1,77	11,4	22,9	17 100	319	352	777	2 940

Tabell 4.1 Topp- og bunnfordeling av gjennomsnittsverdier i de ulike prøveområdene, hvor verdier i uthevet skrift er funnet å være signifikant høyere i toppeller bunnsedimenter.

Totalt sett varierer det mellom hvert prøveområde hvorvidt de høyeste konsentrasjonene er å finne i topp, bunn eller om det er stor variasjon innad i området. Dette kan tyde på at det er faktorer som varierer mellom områdene som avgjør om de høyeste konsentrasjonen finnes i topp eller bunnsedimenter, og at atmosfærisk avsetning dermed ikke er en stor bidragsyter. Samtidig har jordsmonns egenskaper som pH, redokspotensiale, andel organisk materiale og leirmineraler en påvirkning på metallers kjemi i jorda eller sedimentene. Dette kan bety at i ett område kan metaller migrere, absorberes inn i bulkfaser av fastmateriale, osv., mer eller mindre enn i andre områder. I denne studien ble ingen slike parametere målt, men resultater fra studie på tungmetaller i vann i elvene i de samme områdene og prøvetaking i samme periode viste minimale forskjeller i pH mellom Bayelva og Londonelva (Hald, 2014).

Det ble i samme studie funnet signifikant høyere konsentrasjoner av Hg, Pb, Cu, Cd, Zn og Ni i elvevannet i juni/juli enn i august, en trend som viste seg i alle elvene. Under den første perioden var også vannføringen høyere (se gjennomsnittlig avrenning i Bayelva i Tabell 2.1), derfor er det her trolig at ulike sedimentkilder bidrar i juni/juli og august, noe som også kan forklare ulik sedimentsammensetning i topp og bunn.

Utfra disse resultatene kan det se ut til at det er geologien og vannføringen i hvert nedslagsfelt som utgjør denne forskjellen i fordeling mellom topp og bunnsedimenter.

# 4.2.3 Bayelva

Hovedområdet Bayelva deles inn i Bayelva nedre (pkt. 1-10), Bayelva midtre (pkt. 11-16, 29,30) og Bayelva øvre (pkt. 26-28). Generelt er det små variasjoner i konsentrasjoner innad i Bayelva (se kart i vedlegg C), men det er noen punkter som skiller seg ut.

Prøven av toppsedimenter fra punkt 28, som ligger helt oppe ved kanten av vestre Brøggerbre, viser en del lavere konsentrasjon av Fe, Cu og Al enn de andre prøvepunktene (vist i henholdsvis Tabell B.4, Tabell B.5 og Tabell B.10 i Vedlegg B). Jernkonsentrasjonen her er 5 999  $\mu$ g/g mens gjennomsnittet for alle prøver er på 18 980  $\mu$ g/g. Denne verdien ble testet for om den er en outlier, og ble funnet å ikke være det (se utregning i Vedlegg K). Det samme gjelder for aluminiumkonsentrasjonen i samme punkt med en verdi på 7 907  $\mu$ g/g og et gjennomsnitt på 19130  $\mu$ g/g for alle prøver. Kobberkonsentrasjonen i punkt 28 er på 3,40  $\mu$ g/g, mot et gjennomsnitt totalt på 11,2  $\mu$ g/g, det er også i dette punktet minimumsverdien på Zn observeres. I punkt 28 ble det kun tatt prøve fra toppsedimenter på grunn av tynt lag sediment,

og sedimentet var tørt, finkornet, leiraktig og lyst. Det ble observert store forskjeller i fargen på sedimentene mellom de ulike områdene og prøvepunktene. Prøvene fra Bayelva nedre, Tvillingvatn i Bayelva midtre, og punkt 26 var rødlige i fargen (se Figur 3.5). Punkt 26 ligger rett nedenfor Austre Brøggerbre, og her var sedimentene markant røde, i motsetning til i punkt 28, som også gjenspeiles i jernkonsentrasjonene (se Tabell B.4 i Vedlegg B).

Punktene ved Tvillingvatn (14-16) skiller seg ut fra de andre punktene i Bayelva ved at vannet her kommer fra Tvillingvatn, og det blir derfor ikke tilført sedimenter fra breene i like stor grad som de andre punktene. Som vist i Figur 2.5 er det et grunnvannsutløp i Tvillingvatn, som trolig kan gi en annen vannkvalitet, som kan gi andre sammensetninger i sedimentene. Særlig i punkt 16 (vist i Figur 3.2) er det høyere konsentrasjoner i toppsedimentene enn gjennomsnittet for hele Bayelva for alle de utvalgte metallene, men ikke for svovel. Dette kan også sees i kartene i Vedlegg C. For bunnsedimentene i punkt 16 er ikke konsentrasjonene like høye. Kvikksølvkonsentrasjoner diskuteres i avsnitt 4.3.

# 4.2.3.1 Trender i sedimentene i elveløpet

Konsentrasjonsvariasjoner mellom prøveområdene i Bayelva er vist for toppsedimenter i Tabell 4.2 og bunnsedimenter i Tabell 4.3. Her er gjennomsnittskonsentrasjonene innenfor hvert område brukt, rød farge markerer de høyeste konsentrasjonene i området, og grønn den laveste. Kartene i Figur C.15 til Figur C.28 i Vedlegg C viser konsentrasjoner i toppsedimentene i Bayelva. For prøvene i toppsedimenter viser Fe, Cu, As, Mn og S en økende konsentrasjon nedover elveløpet. Dette varierer for resten av grunnstoffene. For bunnsedimentene har ingen av grunnstoffene det høyeste konsentrasjonsgjennomsnittet i Bayelva nedre, altså deltaet. Her viser Fe, Mn og S motsatt trend enn i toppprøvene, med minkende konsentrasjon nedover elva. Bayelva midtre inkluderer prøvepunktene 14-16, fra Tvillingvassbekken ned fra Tvillingvatn. Tvillingvatn, og bekken ned fra den mot øvre delta, skiller seg ut ved at storparten av vannet her er grunnvann fra et grunnvannsutløp i Tvillingvatn, og ikke fra Brøggerbreene eller andre breer. De høye metallverdiene fra punkt 16 kan dermed gi et annet bilde av trenden i elveløpet enn hvis disse tre punktene hadde blitt utelatt.

Kvikksølvkonsentrasjoner i toppsedimenter i Bayelva fra det øverste punktet, 28, til ytterst på deltaet, punkt 6, er vist i Figur 4.3. Her observeres ingen klar trend for verken økning eller nedgang nedover i elva. Samme graf for Fe er vist i Figur 4.4, og her observeres mer antydning til en økende konsentrasjonsgradient nedover elveløpet, særlig for punkt 28-11. Dette kan forklares ved at Fe i stor grad stammer fra eroderte mineraler i nedslagsfeltet, mens

kvikksølvkildene er mer komplekse med atmosfærisk avsetning på is og jord i tillegg til geogene kilder.

I elvesystemer som er forurenset av tungmetaller, som Pb, Zn, Cd og Cu, minker ofte konsentrasjonen nedover elveløpet (Hudson-Edwards, Macklin, Curtis, & Vaughan, 1996). En slik trend er observert for Hg og Pb i toppsedimenter (vist i Tabell 4.2), som dermed kan tyde på at disse to metallene kan ha forurenset elvesedimentene i Bayelva. Dette observeres riktignok kun for gjennomsnittskonsentrasjonene for Bayelva øvre, midtre og nedre, og den samme trenden er ikke tydelig i Figur 2.1 for Hg,



Figur 4.3 Kvikksølvgradient i toppsedimenter i Bayelva, fra øverst i nedslagsfeltet, punkt 28, til ytterst på delta, punkt 6.



Figur 4.4 Jerngradient i toppsedimenter i Bayelva, fra øverst i nedslagsfeltet, punkt 28 til ytterst i delta, punkt 6.

Торр	<b>Hg</b> μg/g	Pb µg/g	Cd µg/g	Fe µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	As µg/g	Ni µg/g	Cr µg/g	Al µg/g	Mn µg/g	Na µg/g	<b>S</b> μg/g	Si µg∕g
Bay ø	0,011	8,69	0,188	15 600	8,05	30,4	3,26	15,4	33,9	19 500	243	385	484	2 360
Bay m	0,011	11,5	0,179	20 200	10,8	44,9	3,75	18,3	37,5	22 700	340	367	496	2 800
Bay n	0,010	10,8	0,155	20 400	11,8	40,3	3,95	15,5	31,4	20 900	352	791	541	2 710

Tabell 4.2 Konsentrasjonsvariasjoner i elveløpet for toppsedimenter i Bayelva.

Tabell 4.3 Konsentrasjonsvariasjoner i elveløpet for bunnsedimenter i Bayelva.

Bunn	<b>Hg</b> μg/g	Pb µg/g	Cd µg/g	Fe µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	As µg/g	Ni µg/g	Cr µg/g	Al µg/g	Mn µg/g	Na µg/g	<b>S</b> μg/g	Si µg/g
Bay ø	0,021	10,2	0,039	20 298	10,5	29,2	3,89	13,8	22,6	17 874	473	286	563	3 251
Bay m	0,048	8,03	0,187	17 311	11,7	37,6	3,13	15,2	28,9	16 965	294	262	406	2 476
Bay n	0,005	8,35	0,117	16 322	9,33	30,1	3,22	11,5	20,8	13 392	292	279	474	2 068

# 4.2.3.2 Kvikksølv og natrium

Bayelva nedre består av elvedeltaet vist i Figur 3.1. Figur 4.5 viser regresjonskurven for Hg og Na i sone sør i elvedeltatet, som viser en sterk korrelasjon ( $r^2 = 0,7233$ , r = 0,8504). Det er i dette området de høyeste natriumkonsentrasjonene er funnet (Tabell B.12 i Vedlegg B og Figur C.36 i Vedlegg C). Her er en sannsynlig natriumkilde NaCl i havvann som når deltaet under flo og springflo, eller sprøytes oppover under høy sjøgang. Hg kan danne uorganiske salter med blant annet klor (Cl), så her er det mulig at den samme trenden kan gjelde for Cl og Hg.

Det ble ikke funnet samme sterke korrelasjon mellom Hg og Na for hele Bayelva eller hele deltaet (se avsnitt 4.5). I Figur 4.5, er som sagt bare punkt 1-6 tatt med, som har en økende konsentrasjon av natrium mot havet (Figur C.36 i Vedlegg C) noe som kan forklare at den samme korrelasjonen ikke er funnet for hele deltaet.



Figur 4.5 Regresjonskurve for kvikksølv og natrium i punkt 1-6 i Bayelva nedre.

#### 4.2.3.3 Forskjell i kornstørrelse

Under prøvetaking ble det observert at kornstørrelsen var gjennomgående mindre i sone nord i Bayelva nedre (pkt. 7-10) enn i sone sør (pkt. 1-6). I sone nord var sedimentene leiraktig flere steder, mens i sone sør er det mer sand og grus. Se trenden for gjennomsnittskonsentrasjoner av utvalgte elementer i toppsedimentene i sone nord i forhold til sone sør i Figur 4.6. Den samme trenden gjelder for andre elementer også, men er utelatt fra figuren på grunn av store forskjeller i konsentrasjoner mellom elementene. Ingen av metallene har en signifikant høyere konsentrasjon i sone nord ( $n_1 = 6$ ,  $n_2 = 4$ , 95 %), men trenden er tydelig. I sedimenter i Kongsjorden ble det også funnet høyere konsentrasjoner av As, Cd, Cr og Ni i finkornet fraksjon (< 63  $\mu$ m) enn i grovere (Grotti, Soggia, Ianni, Magi, & Udisti, 2013). En studie på kornstørrelse, pH og andel organisk materiale på Hg adsorpsjon og desorpsjon fant at kvikksølvs adsorpsjonsevne økte inverst med partikkelstørrelse. (H. Zhu, Yan, Zhang, Lu, & Wang, 2010).



Figur 4.6 konsentrasjoner i sone nord(finkornet) og sone sør(grovkornet) i Bayelva nedre.

Visuelle studier av prøver fra punkt 1-10 (se bilder i Figur I.1 og Figur I.2 i Vedlegg I), viser at kornstørrelsen i toppsedimenter varierer innad i sone nord og sør. I sone sør observeres det at prøve 3, 5 og 6 er betydelig mer finkornet enn 1, 2 og 4, noe som gjenspeiles i konsentrasjonene for Hg, Cd, Zn og flere av spormetallene, som vist i kart i Figur C.29 til Figur C.36 i Vedlegg C. Dette antyder at kornstørrelsen for hver prøve i kan forklare variasjoner i konsentrasjoner innenfor et lite område.

Samme trend er observert i flere prøveområder. Figur I.4 i Vedlegg I viser bilde av prøver fra Londonelva, hvor topp og bunnsedimentene er betydelig mer finkornet i punkt 17 enn i punkt 18. Dette gjenspeiles i konsentrasjoner av sporelementer i samme område, vist i Tabell 4.4, og kart i Figur C.1 til Figur C.14 i Vedlegg C.

Prøve	Topp/	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	As	Ni	Cr	Mn
punkt	bunn	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
17	Topp	0,019	7,94	0,102	10,9	44,3	12,8	17,0	35,1	378
	Bunn	0,031	12,9	0,206	21,4	66,2	21,8	25,6	49,3	463
18	Торр	0,015	3,49	0,0664	6,01	21,1	6,22	8,69	19,2	317
	Bunn	0,0043	3,54	0,0887	9,66	24,2	7,36	10,6	20,3	288
	Gj.snitt	0,017	6,97	0,116	12,0	38,9	12,0	15,5	31,0	361

Tabell 4.4 Konsentrasjoner av utvalgte sporelementer i London

# 4.2.4 Forskjeller mellom Bayelva og de andre områdene og elvene

Variasjoner i gjennomsnittskonsentrasjoner for de ulike prøveområdene er vist i Figur 4.7 for toppsedimenter og Figur 4.8 for bunnsedimenter. Her er Hg og Cd utelatt fra figuren da konsentrasjonene er så lave at de ikke vises.

For prøvene tatt i toppsedimenter for Pb, Cu, Zn, As, No og Cr varierer det mellom hvert metall i hvilket område de høyeste verdiene ble funnet (Figur 4.7), men for både Pb, Zn, Ni og Cr er de høyeste verdiene i Bayelva midtre (som nevnt inkluderer dette punkt 16). For bunnsedimentene (Figur 4.8) finnes de høyeste verdiene i Londonelva for både Cu, Zn, As, Ni og Cr, men ikke for Pb. For Hg finnes den høyeste verdien for toppsedimenter i London, og den høyeste for bunnsedimenter i Bayelva midtre. For Cd finnes den høyeste verdien for toppsedimenter i Bayelva øvre, og den høyeste for bunnsedimenter i Bayelva midtre.



*Figur 4.7 Områdevariasjoner for utvalgte metaller i toppsedimenter. Bay n: Bayelva nedre, Bay m: Bayelva midtre, Bay ø: Bayelva øvre.* 



*Figur 4.8 Områdevariasjoner for utvalgte metaller i bunnsedimenter. Bay n: Bayelva nedre, Bay m: Bayelva midtre, Bay ø: Bayelva øvre.* 

#### 4.2.4.1 Sedimenter i Londonelva

Londonelva er representert av prøvepunkt 17 og 18, som har prøver av både topp- og bunnsedimenter. I London ble det funnet høyere verdier av As enn i de andre prøveområdene (demonstrert i Figur 4.7 og Figur 4.8). Dette gjelder særlig i punkt 17, både for topp- og bunnsedimentene (Tabell B.7 i Vedlegg B) hvor prøven fra topplaget har 12,8 µg/g og prøven fra bunnsedimentene har 21,8 µg/g. Jordprøver av mineraljord i samme område viste ikke forhøyede verdier av As (5,29 µg/g) i forhold til prøver fra områdene rundt Bayelva (Damhaug, 2014). en mulig forklaring på de forhøyede arsenverdiene kan være at det finnes mineraler, som fylitt, i nedslagsfeltet til Londonelva, noe som kan gi lokale forhøyede verdier lokalt (Alloway, 1995). Som vist i Figur 2.4, er det marmor og dolomittmarmor som dominerer berggrunnen i dette området, men geologiske kilder til lokal anrikning av As kan likevel ikke utelukkes. En annen forklaring kan være lekkasje av enkelte sporelementer fra rester av bebyggelse og en skraphaug i nærhet av prøvepunktene i Londonelva. Prøven av toppsedimenter i punkt 17 ble også analysert for organisk materiale, verdien er på 1,99 % som ligger over gjennomsnittet på 1,43 %.

Fra Figur 4.8 kan det leses at de høyeste konsentrasjonene for Cu, Zn, As, Ni og Cr i bunnsedimenter finnes i Londonelva. Som nevnt i avsnitt 2.1.4, skiller Londonelva seg fra de andre elvene ved at vannet ikke stammer fra isbre, men kun regn- og smeltevann. Geologien i London er også ulik geologien på den andre siden av fjorden (se Figur 2.4). Samtidig er det verdt å merke seg at det kun er to prøvepunkter i området London, så usikkerheten er stor, og ingen av de forhøyede konsentrasjonene i dette området er funnet å være signifikante (se eksempler på utregning i Vedlegg G). Det er også tidligere vært menneskelig aktivitet der i form av marmorgruver i en kort periode. Det står et gammelt lokomotiv og det er en skraphaug kun et titalls meter unna prøvepunktene, så det er mulig at det har lekket tungmetaller fra dette lokomotivet, gamle bygninger og skraphaugen i jorda og videre til elva og sedimentene. Begge prøvepunktene er langt nede i leva, så en prøve tatt lengre opp i elveløpet kunne avslørt om det er geologien eller lekkasje fra disse lokale antropogene kildene som forårsaker blant annet de høye arsenverdiene.

### 4.2.4.2 Sedimenter i Småelvene

Det ble tatt prøver av elvesedimenter i fire små elver, kalt elv 1-4, som ligger øst for Ny Ålesund. Disse prøvepunktene (se Figur 3.4) blir betegnet som Småelvene. Resultater fra glødetapet viste at det er mindre enn 1% organisk materiale (Tabell 4.6) i de to prøvene fra elv

2 og 4 som ble analysert. Både Hg og Cd har lavere konsentrasjoner i sedimenter fra området Småelver enn i Bayelva og London.

I dette området er det et signifikant høyere ( $n_2=7$ ,  $n_2=21$ , 95%) svovelinnhold enn i Bayelvaområdet, med et gjennomsnitt i topplsedimenter på 1090 µg/g, (vist i Tabell B.13 og Figur C.13 i henholdsvis Vedlegg B og Vedlegg C), mot et gjennomsnitt for Bayelva på 516 µg/g i toppsedimenter, og for alle prøver topp- og bunnsedimenter på 566 µg/g (Vedlegg A). Det er særlig punkt 20, 23 og 24 som har de høyeste konsentrasjonene. Punkt 20 og 24 er de øverste punktene i elv 2 og 4, mens punkt 23 er det nederste punktet i elv 4. Det ser derfor ikke ut at innvirkningen fra sjøsprøyt eller springflo spiller sterkt inn på svovelkonsentrasjonene. Heller ser det ut til at geologien i dette område, som er annerledes i både Bayelva og Londonelva (Figur 2.4), er årsaken. De fire Småelvene har opphav i ulike breer, som nevnt i avsnitt 3.1, som også kan påvirke de varierende konsentrasjonene mellom elvene. Ellers er de fire Småelvene like hverandre med tanke på at de stammer fra isbreer, ligger på samme type berggrunn, det er lite vegetasjon i området og elveløpet er generelt kort og bratt.

# 4.3 Kvikksølv

Tabell 4.5 viser kvikksølvkonsentrasjonene i prøvene fordelt på topp- og bunnsedimenter, og fordelt på område. Figur 4.9 viser kart over hele prøveområdet med kvikksølvkonsentrasjoner fra prøvene tatt i toppsedimenter. Fra kartet kommer det frem at konsentrasjonene generelt er lavere i sedimentene i de fire små elvene (området Småelvene) enn i Bayelva og i Londonelva. Kart over kun Bayelva og kun Bayelva nedre finnes i Figur C.15 og Figur C.29 i Vedlegg C, som viser fordelingen innad i Bayelva bedre.

Hg µg∕g	Pkt.	Bayelva nedre	Pkt.	Bayelva midtre	Pkt.	Bayelva øvre	pkt.	Lon- don	Pkt.	Småelver
	1	0,0068	11	0,0059	26	0,010	17	0,019	19	0,0012
	2	0,0069	12	0,0077	27	0,013	18	0,015	20	0,0011
	3	0,013	13	0,0090	28	0,012			21	<0,002
	4	0,0056	14	0,013					22	0,0046
Topp	5	0,013	15	0,0093					23	0,0042
	6	0,013	16	0,021					24	0,0048
	7	0,0073	29	0,010					25	0,0041
	8	0,014	30	0,010						
	9	0,012								
	10	0,014								
	1	0,0050	11	0,0084	26	0,021	17	0,031	19	0,0012
	2	0,0053	12	0,28			18	0,0043	24	0,0040
	3	0,0022	13	0,0067						
Bunn	4	0,0039	14	0,0063						
	5	0,0077	15	0,016						
	6	0,0061	16	0,0078						
	7	0,0089	29	0,0060						
	9	0,0046								
Gj.snitt T		0,010		0,011		0,011		0,017		0,0029
Gj.snitt B		0,0055		0,048		0,021		0,018		0,0026
Gj.snitt B u/12				0,0085						
St.avvik T		0,0034		0,0046		0,0016		0,0029		0,0019
St.avvik B		0,0021		0,10				0,019		0,0020
Varians T		0,000011		0,000021	0	,0000027	0,0	0000085		0,0000037
Varians B	0	,0000045		0,011				0,00037		0,000038

Tabell 4.5 Kvikksølvkonsentrasjoner fordelt på topp og bunnsedimenter, og på område.



Figur 4.9 Kart med kvikksølvkonsentrasjoner i hele prøvetakingsområdet, toppsedimenter.

Kvikksølvkonsentrasjonene (vist i Tabell 4.5, og demonstrert i Figur 4.9) funnet i denne studien er generelt lave sett i sammenheng med naturlige konsentrasjoner for urørte sedimenter, jord og berggrunn på 0,08-0,4 µg/kg (Issaro et al., 2009) I norsk skogjord er gjennomsnittlig Hgkonsentrasjon 0,188 µg/g (188ng/g, variasjonsbredde: 20-550 ng/g) (Alloway, 1995). Deteksjonsgrensen for Hg ved ICP-MS-analyser er 0,002 µg/g (Vedlegg D), og her er Hg analysert med lav oppløsning (LR). Flere av konsentrasjonene vist i Tabell 4.5 ligger under deteksjonsgrensen, og for punkt 21 er den kun 0,00035 µg/g. Ingen kvikksølvverdier er funnet å være over grensen for tilstandsklasse 1 (< 1 mg/kg) for forurenset jord (Tabell 2.3), mens verdien i bunnsedimentene i punkt 12, på 0,28 µg/g ligger over grensen for tilstandsklasse 1 (<0,15 mg/kg)for sedimenter i fjorder og kystnære farvann, Tabell 2.4. Av de 20 punktene hvor det ble tatt prøve av bunnsedimentene, har kun 6 av disse høyere kvikksølvkonsentrasjon i bunnsedimentene, mens de fleste har høyere kvikksølvnivå i toppsedimentene, som vist i Tabell 4.5.Høyere konsentrasjon i toppsedimenter kan i de fleste tilfeller forklares med finere kornstørrelse, og dermed kan det ikke konkluderes med at det skyldes atmosfærisk avsetning.

De lavere kvikksølvnivåene i de fire småelvene kan sees i sammenheng med at det også er mindre organisk materiale i dette området enn i Bayelva og London (se avsnitt 4.4). Hg bindes generelt sterkt til organisk materiale og sulfider, noe som delvis er tydelig i disse sedimentene også da Hg korrelerer signifikant og sterkt med organisk materiale, men ikke i stor grad med S (se avsnitt 4.5).

Steen, Berg, Hole, et al. (2011) studerte Hg i Bayelva, og konkluderte med at det ikke er Hg løslatt fra smeltende is som dominerer, men Hg frigjort fra jordsmonnet, bundet til humus. Også studier på Hg i sedimenter i Kongsfjorden (Beldowski et al., 2015), antyder at geologien er den største kilden til Hg i havsedimentene, og en manglende nord-sør gradient i fjordene studert tyder på at varierende geologiske kilder overskygger signalet fra antropogene kilder. Det ble i samme studie konkludert med at Hg brakt inn i Kongsfjorden via havstrømmer bidrar minimalt, så elver som munner ut i fjorden, som de studert i denne studien, er trolig de største transportørene av Hg til vannet og sedimenter i Kongsfjorden.

Variasjoner i kvikksølvkonsentrasjoner mellom juni/juli og august i elvevannet i Bayelva, ble antatt å kunne være forårsaket av Hg avsatt på snø og is under AMD perioder som førte til høyere kvikksølvnivåer tidligere på sommeren (Hald, 2014). Med dette kan det være aktuelt å anta at atmosfærisk Hg, både naturlig og antropogent, kan være kilder til Hg i sedimentene i Bayelva.

#### 4.3.1 Feilkilder og tap av kvikksølv

Hg er flyktig, og kan gå tapt under flere av analysestegene. Prøvene ble frysetørket før dekomponering. Maher (1983) fant ingen signifikante tap av Hg i biologiske vevsprøver under frysetørking. Mens Litman et al. (1975) fant signifikante tap av Hg under både frysetørking (opptil 80 %) og dekomponering (opptil 35 %). Her ble det også funnet adsorpsjon av Hg til teflonoverflater, som ble brukt under dekomponeringen i denne studien.

Hg kan gå tapt under lagring og dekomponering som ikke er lukket (Horvat, Lupsina, & Pihlar, 1991; Mathur, Balaram, & Babu, 2005). Her ble UltraClave brukt, som er et lukket system. Mathur et al. (2005) fant at ved dekomponering i lukket system ble mer enn 90 % av Hg i prøven detektert.

Dekomponering med salpetersyre er ikke en total metode, så det er mulig at Hg bundet i silikater i mineralkorn ikke har blitt med i analyse. Samtidig kan det antas at alt Hg har blitt frigjort under dekomponering, da Hg ikke naturlig danner silikat-mineraler (Mathur et al., 2005), så for kvikksølvanalyse alene er bruk av flussyre under dekomponering unødvendig. Eventuelt bruk av saltsyre under dekomponering kan føre til tap da Hg kan danne flyktige kvikksølvklorider (Mathur et al., 2005).

Langvarig oppbevaring kan også føre til tap av Hg, da det er et flyktig metall (Alloway, 1995). Krivan and Haas (1988) fant at ved oppbevaring av Hg i løsning over lengre tid i polypropylen og polyetlyen-beholdere gikk Hg tapt. Mathur et al. (2005) fant også tap av Hg ved oppbevaring av kvikksølvløsninger i 5-6 dager. I denne studien ble prøvene oppbevart i flere uker etter dekomponering, så tap under denne oppbevaringen kan ha skjedd. ICP-MS- analyse kan være en ulempe for Hg på grunn av vanskeligheter med ioniseringseffektivitet og minneeffekter (Mathur et al., 2005).

# 4.4 Naturlig organisk materiale

Organisk materiale, NOM, ble funnet for ti utvalgte prøver av toppsedimenter, som beskrevet i avsnitt 3.2.2.2, resultatene er vist i Tabell 4.6, og utregninger i Tabell E.2 i Vedlegg E. Prosentandelene er regnet ut fra vekten av prøve etter tørking i tørkeskap over natta på 105°C, ut fra norsk standard.

Prøvepunkt	Område	% Organisk materiale
5	Nedre delta Bayelva sør	2,01 %
9	Nedre delta Bayelva nord	1,54 %
11	Nilsebu	1,14 %
16	Tvillingvatn	3,10 %
17	Londonelva	1,99 %
19	Elv 2	0,45 %
23	Elv 4	0,73 %
26	Bre øst	0,87 %
29	Øvre delta Bayelva	1,43 %
30	Midtre delta Bayelva	1,08 %

Tabell 4.6 Prosentandel organisk materiale i utvalgte prøver.

Fra Tabell 4.6 kan det leses at de laveste andelene organisk materiale finnes i elv 2, elv 4 og bre øst. Elv 2 og 4 er små breelver som renner korte avstander og rett ut i Kongsfjorden. Bre øst er et prøvepunkt helt nære Austre Brøggerbre, hvor landskapet er steinete og det er minimalt med vegetasjon. Det høyeste innholdet av organisk materiale ble funnet i punkt 16 ved Tvillingvatn. I dette punktet er det funnet konsentrasjoner over gjennomsnittet for flere av metallene, som er forventet da disse elementene har høy affinitet for organiske ligander.

Generelt er andelen NOM lav i alle prøveområdene i denne studien. Flomsedimenter består ofte av 90-99 % mineralkorn og bergartsfragmenter (Ottesen et al., 2000), som tilsier at flomsedimenter består av opptil 10 % organisk materiale. Her forekommer lave NOMkonsentrasjoner til tross for at nedbrytningsraten i polare strøk er lavere enn mange andre områder (Ranville & Macalady, 1997). Dette er likevel ikke overaskende da det ble observert at det er lite vegetasjon, særlig i enkelte områder, som Bayelva øvre, og Småelvene.

To prøver fra Bayelva nedre ble analysert for totalt organisk materiale, punkt 5 som ligger i sone sør og punkt 9 som ligger i sone nord. Her ble det funnet høyere andel organisk materiale i sone sør, hvor kornstørrelsen er grovere enn i sone nord. Dette motstrider teorien om at organisk materiale øker i konsentrasjon når kornstørrelsen minker. Her er der riktignok en svært liten forskjell i organisk materiale mellom de to punktene (2,01 % og 1,54 %), og visuelle studier av prøvene (Figur I.1 og Figur I.2 Vedlegg I) viser at prøve 5 er omtrent like finkornet som prøve 9.

For de ti prøvene som ble analysert for organisk materiale (se Tabell 4.6) ble andelen restmateriale beregnet. Resultatene er vist i Tabell 4.7. Tabell E.1 i Vedlegg E viser resten av informasjonen om utregningen.

Prøvepunkt	Rest %
5	87,25 %
9	85,65 %
11	89,15 %
16	81,76 %
17	88,16 %
19	93,04 %
23	90,29 %
26	90,14 %
29	78,45 %
30	89,29 %
Gjennomsnitt	87,32 %

Tabell 4.7 Prosentandel restmateriale i utvalgte prøver.

Innveid prøve til UltraClave-analyser ble trukket fra total vekt av metaller og andre elementer detektert ved ICP-MS og organisk materiale funnet i glødetap i %. Resultatene viser at det er stor andel restmateriale med et gjennomsnitt på 87,32 %, som ikke er uventet da flomsedimenter kan bestå av opptil 90-99 % mineralkorn og bergartsfragmenter (Ottesen et al., 2000). Disse prosentene av prøven består av mineralkorn som ikke har blitt dekomponert under UltraClaven og oppløste grunnstoff som ikke detekteres ved IC-MS-analyse. I sedimenter med større andel organisk materiale vil andelen restmateriale være mindre.

### 4.4.1 Korrelasjoner mellom organisk materiale og metaller

Korrelasjonskoeffisienter ble regnet ut for organisk materiale i prosent og hvert grunnstoff, vist i Tabell 4.9. Regresjonskurven for organisk materiale og Hg er vist i Figur 4.10 som et eksempel. Korrelasjonskoeffisientene, r, i Tabell 4.9 er regnet ut med Microsoft Excel korrelasjonsformel, tilsvarende formel (8) i avsnitt 3.4.5. De er testet for signifikant korrelasjon med p < 0.05, som vist i Vedlegg F. Grensen for hvilke korrelasjonskoeffisienter som gir signifikante korrelasjoner for de ulike antall prøver brukt er vist i Tabell 4.8. I denne studien er r > 0,6 ansett som moderat korrelasjon, og r > 0,7 ansett som sterk korrelasjon, mens mellom 0,3 og 0,6 er svak korrelasjon.

Område testet	Antall prøver	Laveste r som gir signifikant korrelasjon
Organisk materiale	10	0,64
Bayelva hele, topp	21	0,44
Bayelva hele, bunn	16	0,50
Bayelva nedre, topp	10	0,64
Bayelva midtre, topp	8	0,71

Tabell 4.8 Laveste korrelasjonskoeffisient som gir signifikant korrelasjon.

Tabell 4.9 Korrelasjonskoeffisienter mellom organisk materiale og utvalgte grunnstoff.

	Hg	Pb	Cd	Fe	Cu	Zn	As	Ni	Cr	Al	Mn	Na	S	Si
Organisk materiale i %	0,92	0,66	0,58	0,52	0,53	0,71	0,47	0,90	0,91	0,77	0,56	0,42	-0,49	0,71



Figur 4.10 Regresjonskurve for organisk materiale og kvikksølv i de 10 prøvene analysert for NOM.

Det er signifikante sterke korrelasjoner mellom organisk materiale og Hg, Zn, Ni, Al, Si og Cr (r > 0,70). Det er også en signifikant moderat korrelasjon mellom organisk materiale og Pb (r > 0,60). I alle prøver som ble analysert for organisk materiale, er innholdet lavt (alle under 5%). Likevel er det en sammenheng mellom disse grunnstoffene og organisk materiale.

Dette har trolig en sammenheng med humus-substanser som har evnen til å kompleksbinde metaller som Hg og Pb (Manahan, 2010). Også, Cd, Cu, Zn og Ni assosieres ofte med organisk materiale, men her korrelerer Cd og Cu ikke sterkt, med henholdsvis r = 0,58 og r = 0,53, som heller ikke er signifikante (se Tabell F.1 i Vedlegg F).

Organisk materiale korrelere også sterkt med silisium (Si). Si antas å i stor grad være bundet i og stamme fra silikatmineraler som SiO<sub>2</sub>, men siden dekomponeringen i denne studien ble gjort med salpetersyre, er det knyttet usikkerhet til hvor stor andel av Si i silikatmineraler som har blitt oppløst, og hvor stor andel som ikke har det. Likevel kan det se ut til at mengden organisk materiale kan ha en påvirkning på forvitring av silikatmineraler, som kvarts, som foreslått av Bennett and Siegel (1987).

As korrelerer ikke med organisk materiale, som også er forventet da assosiasjon mellom As og organisk materiale normalt er neglisjerbar, særlig i aerob jord (Alloway, 1995). Det er mer trolig at As vil korrelere med Fe, da As i stor grad er adsorbert til jernhydroksid eller jernoksid-overflater, men det er heller ikke funnet korrelasjoner mellom As og Fe (se avsnitt 4.5).

# 4.5 Korrelasjoner mellom grunnstoff i Bayelva

Korrelasjoner mellom grunnstoff kan skyldes at de har like geokjemiske egenskaper, og dermed felles transportmekanismer (Peckenham, Kahl, & Mower, 2003), som er en indikasjon på felles kjemiske egenskaper og/eller felles kilde. Korrelasjonskoeffisienter, r, ble regnet ut med Microsoft Excel med formel tilsvarende formel (8), og er presentert i Tabell 4.10, Tabell 4.11, Tabell 4.12 og Tabell 4.13. Korrelasjonskoeffisientene er testet for signifikant korrelasjon, og eksempler er vist i (Vedlegg F). Laveste korrelasjonskoeffisient, r, som gir signifikant korrelasjon er vist for alle områder i Tabell 4.8.

# 4.5.1 Korrelasjoner i toppsedimenter

Korrelasjoner i hele Bayelva fra prøver i toppsedimenter mellom de utvalgte grunnstoffene er vist i Tabell 4.10. Verdier markert i mørk rosa er  $\geq 0,7$ , og betegnes som sterk korrelasjon, lys rosa betegner svak korrelasjon med r  $\geq 0,6$ . For hele Bayelva topp vil en korrelasjonskoeffisient  $\geq 0,44$  være signifikant (se Tabell 4.8).

	Hg	Pb	Cd	Fe	Cu	Zn	As	Ni	Cr	Al	Mn	Na	S	Si
Hg	1													
Pb	0,42	1												
Cd	0,50	-0,02	1											
Fe	0,50	0,79	0,18	1										
Cu	0,42	0,73	0,26	0,93	1									
Zn	0,60	0,70	0,02	0,91	0,84	1								
As	0,44	0,34	0,00	0,48	0,54	0,52	1							
Ni	0,79	0,65	0,36	0,79	0,65	0,87	0,48	1						
Cr	0,83	0,58	0,48	0,70	0,57	0,80	0,46	0,98	1					
Al	0,71	0,74	0,19	0,90	0,80	0,89	0,48	0,94	0,92	1				
Mn	0,44	0,77	-0,29	0,98	0,95	0,88	0,47	0,70	0,60	0,83	1			
Na	0,36	0,19	0,00	0,41	0,44	0,35	0,56	0,28	0,30	0,36	0,42	1		
S	0,24	-0,02	-0,07	0,16	0,06	0,15	0,35	0,07	0,11	0,05	0,20	0,48	1	
Si	0,54	0,39	0,16	0,46	0,43	0,56	0,07	0,43	0,41	0,43	0,48	0,10	0,20	1

Tabell 4.10 Korrelasjoner i toppsedimenter i hele Bayelva.

Det er funnet en signifikant sterk korrelasjon mellom Pb, Fe, Zn, Al, Mn og Cu (r>0,70). Det samme gjelder for Ni, Cr, Zn, Fe, og Al. Hg Korrelerer med både Ni, Cr og Al med r>0,70. Det er funnet moderate, men signifikante korrelasjoner mellom Ni og Pb, Ni og Cu, og Mn og Cu. Na, S, As, Cd og Si korrelerer svakt eller moderat med alle (r $\leq$ 0,56). Sterke korrelasjoner mellom grunnstoff kan tyde på en feller geologisk kilde, eller lignende transportmekanismer og geokjemiske egenskaper(Peckenham et al., 2003). Her er det verdt å merke seg at Hg, Pb, As og Cd korrelerer svakere enn de andre sporelementene. Disse metallene er flyktige, og har lang residenstid i atmosfæren. As, Pb og Cd er også vist å kunne migrere nedover i flomsedimenter (Edén & Björklund, 1994)

Fe korrelerer her signifikant og sterkt med Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Al og Mn. Både Zn, Cu, Mn, Ni er kjent for å forekommer sammen med jern i flomsedimenter (Ottesen et al., 2000). Det samme gjelder for blant annet Cu og Cr, som her korrelerer svakt, Ni og Cr, som her korrelerer signifikant sterkt.

Cd, som ikke korrelerer sterkt med noen for hele Bayelva, har bare en svak, men signifikant, korrelasjon med Cr (r = 0,48) og Hg (r = 0,50). Cd har felles egenskaper med Zn, og forventes å korrelere. De viktigste sorpsjonskomponentene for Cd og Zn er blant annet hydroksider av Fe, Al og Mn. Her korrelerer ikke Cd med verken Zn, Al, Fe eller Mn. Det observeres at Cd er, sammen med Hg, det eneste av de utvalgte sporelementer som har høyest nivå i punkt 28 av de tre punktene som utgjør Bayelva øvre. Som vist senere i avsnitt 4.5.3, øker korrelasjonen mellom Cd og disse nevnte metallene innad i Bayelva, særlig i Bayelva nedre, hvor Cd og Pb også korrelerer sterkt.

As korrelerer ikke sterkt med noen, men svakt (0,44 < r < 0,56) og signifikant med Hg, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Al, Mn og Na. Arsenkonsentrasjonene varierer lite innad i Bayelva, og er kun markant høyere i London, og lavere i Småelvene. Dette kan tyde på at As stammer fra de samme kildene som de ovenfor nevnte metallene, men varierer mindre, og dermed korrelerer svakere.

# 4.5.2 Korrelasjoner i bunn

For de metallene som viste signifikante korrelasjoner i topp i Bayelva, samt Hg, ble korrelasjoner regnet ut for bunnsedimentene også, som vist i Tabell 4.11. Verdien for Hg i punkt 12, som er en outlier (Vedlegg K) ble erstattet med gjennomsnittet. For hele Bayelvas bunnsedimenter vil en korrelasjonskoeffisient  $\geq 0.5$  være en signifikant korrelasjon, som vist i Tabell 4.8.



Tabell 4.11 Korrelasjoner mellom utvalgte elementer i bunnsedimenter i hele Bayelva.

Her korrelerer Hg kun signifikant og sterkt med Mn, men har en signifikant moderat korrelasjon med Fe og Al med henholdsvis r = 0,69 og r = 0,67. Fe korrelerer ikke like sterkt med Cu og Zn som i toppsedimentene. Mn korrelerer ikke sterkt med Cu, Zn, Ni og Al slik som i toppsedimentene.

# 4.5.3 Korrelasjoner i Bayelva nedre og midtre

I tillegg til korrelasjoner for hele Bayelva er det også interessant å se hvordan korrelasjonene forandrer seg ved inndeling i Bayelva øvre, midtre og nedre. Siden Bayelva øvre kun består av tre punkter har dette blitt utelatt. Utregning av r, og signifikans er gjort på samme måte som for hele Bayelva.

## 4.5.3.1 Korrelasjoner i Bayelva nedre

Bayelva nedre består av punkt 1-10, så her vil en korrelasjonskoeffisient  $\geq 64$  gi en signifikant korrelasjon (Tabell 4.8). Følgende korrelasjoner er også for prøver tatt i topp av sedimentene. Korrelasjonene i Tabell 4.10 og Tabell 4.11 er som sagt for hele Bayelva, og ikke inndelt i områdene Bayelva øvre, midte og nedre, hvor korrelasjonene innad kan varier fra de totale. Figur 4.5 viser en regresjonskurve for Hg og Na i punkt 1-6 i Bayelva nedre. Her korrelerer det sterkt med en korrelasjonsfaktor på 0,7233. Det er (som vist i Figur C.36 i Vedlegg C) i dette området de høyeste natriumkonsentrasjonene ble funnet, som trolig skyldes ekstra tilførsel fra havet.

I Bayelva nedre korrelerer ikke Hg og Na slik som i punkt 1-6. Som vist i Figur 3.1, ligger punktene 1-6 sør i deltaet, i stigende rekkefølge ned mot havet. Som diskutert i avsnitt 4.2.3.2. varierer konsentrasjonene av Hg her mellom de to sonene i deltaet, trolig i sammenheng med variasjon i kornstørrelse.

	Hg	Pb	Cd	Fe	Cu	Zn	As	Ni	Cr	Al	Mn	Na	S	Si
Hg	1													
Pb	0,52	1												
Cd	0,40	0,85	1											
Fe	0,89	0,57	0,59	1										
Cu	0,83	0,46	0,47	0,79	1									
Zn	0,88	0,58	0,58	0,98	0,84	1								
As	0,47	0,14	0,02	0,36	0,56	0,47	1							
Ni	0,89	0,54	0,58	0,99	0,83	0,99	0,41	1						
Cr	0,90	0,55	0,59	0,99	0,84	0,99	0,41	1,00	1					
Al	0,86	0,59	0,65	0,98	0,83	0,98	0,36	0,99	0,99	1				
Mn	0,92	0,52	0,53	0,99	0,77	0,97	0,42	0,98	0,98	0,96	1			
Na	0,51	0,16	0,19	0,55	0,52	0,56	0,55	0,53	0,52	0,49	0,58	1		
S	0,53	-0,02	0,03	0,55	0,28	0,51	0,49	0,49	0,51	0,41	0,61	0,57	1	
Si	0.76	0.62	0.55	0.66	0.57	0.64	-0.04	0.65	0.67	0.69	0.69	0.10	0.13	1

Tabell 4.12 Korrelasjoner i toppsedimenter i deltaet (Bayelva nedre).

Som vist i Tabell 4.12 korrelerer mange av de samme grunnstoffene i Bayelva nedre som i hele Bayelva, men her korrelerer Hg også signifikant med Fe, Cu, Zn, Mn og Si, i tillegg til Ni, Cr og Al. Si har også moderate og signifikante (med unntak av for Pb) korrelasjoner (r >0,60) med Fe, Pb, Zn, Ni, Cr, Al og Mn.

At Hg korrelerer signifikant og sterkt med Si, er overaskende da Hg ikke danner naturlige silikatmineraler. Her må, som flere ganger nevnt, silisiumkonsentrasjonene behandles med varsomhet.

I Bayelva nedre korrelerer Cd sterkt og signifikant med Pb (r=0,85), samt svakt og signifikant med Fe (r = 0,59), Zn (r = 0,58) og Mn (r = 0,53), og en moderat og signifikant korrelasjon med Al (r = 0,65). Altså korrelerer Cd sterkere i Bayelva nedre enn i hele Bayelva. Det kan se ut til at Cd i dette nedslagsfeltet i stor grad kan stamme fra mineraler i området rundt Austre Brøggerbre, eller at kadmiumkonsentrasjonen i punkt 28 gir et uriktig bilde av kadmiumkonsentrasjonene. En annen mulig forklaring kan være kornstørrelse, men som nevnt er kornstørrelsen svært liten i prøven fra punkt 28, og her er også Al og jernkonsentrasjonene lavere enn gjennomsnittet. Det ser ikke ut til at det er høyere konsentrasjoner i Bayelva nedre (Figur C.17 i Vedlegg C), så trolig har elveløpet jevnet ut forskjellene mellom kadmiumkonsentrasjonene i punkt 26, 27 og 28, som gjenspeiles i de sterkere korrelasjonene mellom Cd og andre metaller i Bayelva nedre.

Som vist i Tabell 4.12 har Cr og Ni en korrelasjonskoeffisient på 1,00 (avrundet fra 0,9972). Ni og Cr, har som nevnt i avsnitt 2.3.1.3 flere felles kildebergarter, er begge relativt mobile, og forekommer ofte sammen i flomsedimenter (Ottesen et al., 2000).

#### 4.5.3.2 Korrelasjoner i Bayelva midtre

Korrelasjoner for området Bayelva midtre ble også regnet ut, og er vist i Tabell 4.13. Dette innebærer punkt 11-16, 29 og 30. Her vil en korrelasjonskoeffisient  $\geq$  0,71 være signifikant, dette er grunnet at det er kun 8 prøver i dette området, som øker kravet for signifikant korrelasjon.

	Hg	Pb	Cd	Fe	Cu	Zn	As	Ni	Cr	Al	Mn	Na	S	Si
Hg	1													
Pb	0,49	1												
Cd	0,54	-0,18	1											
Fe	0,59	0,85	-0,18	1										
Cu	0,61	0,82	-0,12	0,99	1									
Zn	0,67	0,70	0,14	0,91	0,92	1								
As	0,74	0,70	0,26	0,83	0,82	0,89	1							
Ni	0,82	0,69	0,33	0,83	0,82	0,93	0,95	1						
Cr	0,85	0,65	0,42	0,79	0,81	0,92	0,93	0,98	1					
Al	0,72	0,79	0,13	0,94	0,95	0,96	0,89	0,94	0,92	1				
Mn	0,56	0,85	-0,24	0,98	0,98	0,85	0,74	0,75	0,73	0,91	1			
Na	0,80	0,74	0,35	0,85	0,87	0,92	0,89	0,94	0,95	0,97	0,81	1		
S	0,13	-0,01	0,02	-0,23	-0,20	-0,35	-0,26	-0,31	-0,23	-0,32	-0,15	-0,24	1	
Si	0,75	-0,02	0,61	0,08	0,14	0,20	0,17	0,29	0,37	0,23	0,10	0,36	0,50	1

Tabell 4.13 Korrelasjoner i toppsedimenter i Bayelva midtre.

Her korrelerer alle grunnstoffene (med noen unntak for Hg og Pb), unntatt Cd, S og Si, sterkt med alle. Alle disse korrelasjonene er signifikante, med unntak av mellom Pb og Zn (r = 0,70) og Pb og As (r = 0,70). Det som skiller seg ut i dette området spesielt er at Na korrelerer sterkt med alle unntatt Cd, S og Si. I området Bayelva nedre (deltaet) er natriumverdiene høyere (Figur C.26) men Na korrelerer ikke. Dette tyder på at i området Bayelva midtre stammer Na fra de samme kildene som flere av de andre metallene, mens det i deltaet ser ut til å være en ekstra kilde til natrium, trolig NaCl fra havet.

I Bayelva midtre korrelerer også Hg og Si signifikant med en korrelasjonskoeffisient på 0,75. Det er likevel trolig at denne korrelasjonen er usikker på grunn av usikkerheten rundt silisiumkonsentrasjonen som nevnt ovenfor. Mn korrelere sterkt og signifikant med Fe både i Bayelva hele, midtre og nedre, og i bunn, som kan forklares ved at mangan følger Fe<sup>3+</sup> under forvitring, og derfor ofte opptrer sammen med Fe.

I London og Småelvene ble ikke korrelasjoner studert, da det ikke var med enn to prøvepunkter i hver elv. Det ser heller ikke ut til at det er noen trender for at A- og B-metaller korrelerer forskjellig.

# 4.6 Diskusjon av metode

Ulike metoder for prøvetaking, oppbevaring, dekomponering og analyse kan gi ulike resultater og resultater må derfor sees i lys av metoden som er brukt.

# 4.6.1 Behandling og fremstilling av data

I denne studien er alle data behandlet i Microsoft Excel, samt kartprogrammet ArcGIS.

# 4.6.1.1 Signifikante siffer

På grunn av svært høye variasjoner i konsentrasjon mellom de utvalgte grunnstoffene er det flere tabeller som ikke har samme antall signifikante siffer innad i tabellen, som f.eks. Tabell 4.1. Noen tabeller har også med verdier under deteksjonsgrensa i forsøk på å ha likt antall signifikante siffer innad i tabellen. Et eksempel er Tabell 4.5, hvor deteksjonsgrensen for Hg er 0,002  $\mu$ g/g (Se deteksjonsgrenser i Vedlegg D), og det er tatt med desimaler bak 0,002, som for punkt 1 topp med en konsentrasjon på 0,0068. Her vil tallet 8 være usikkert, men regelen for signifikante siffer sier at den første usikre desimalen skal med, da signifikante siffer i et tall er definert som alle sikre siffer pluss det første usikre sifferet (Skoog, 2004).

# 4.6.1.2 Kartframstilling av resultater

Resultatene for de utvalgte grunnstoffene i toppsedimenter er fremstilt i GIS-kart vist i Vedlegg C. Der finnes kart over hele prøveområdet (Bayelva, London og Småelvene) og Bayelva for alle grunnstoffene, og kart over deltaet for noen av de. Det fleste kart viser tre konsentrasjonsinndelinger, mens noen bare har en eller to. For de kartene med en eller to inndelinger er konsentrasjonsspriket for lite til å lage tre sirkler med ulik størrelse, som f.eks. nikkel for hele området. Kartet som er brukt er hentet fra norsk polarinstitutt (Polarinstituttet, 2014).

## 4.6.1.3 Beregninger

Det ble utført t-test for outliers (Grubbs test) for Hg i bunnsedimenter i punkt 12, Fe og Al i toppsedimenter i punkt 28, og As i både topp og bunnsedimenter i punkt 17. Punkt 12 og 17 ble funnet å være outliers, men ikke de i punkt 28(se eksempler på utregning i Vedlegg K) Kvikksølvkonsentrasjonen i bunnsedimentene i punkt 12 ble erstattet med gjennomsnitt i korrelasjonsberegninger (Tabell 4.11), ellers er outliere med i videre beregninger. Her må det poengteres av det i denne studien er alt for få prøver for å ha grunnlag for å ta t-test for

normalfordelte data, som det er gjort her. Samtidig er prøvene tatt fra ulike elver og geologiske områder, og det forventes relativt stor spredning i resultatene, derfor er de testede verdiene tatt med i videre beregninger.

Alle korrelasjoner er også testet for signifikans, vist i Vedlegg F. Konsentrasjonsforskjeller mellom topp og bunnsedimenter er også kontrollert for signifikans, vist i Vedlegg G. Signifikante forskjeller i konsentrasjoner mellom de ulike områdene er regnet ut på samme måte som i Vedlegg G.

#### 4.6.2 Prøvesamling og analyse

# 4.6.2.1 Prøveinnsamling og oppbevaring

Det ble notert ned beskrivelser av hver prøve og området prøven ble tatt i, og dybde som anbefalt av Whittemore (2002). Under prøveinnsamling ble det brukt en ny plastspade som ble skylt i elvevann og sedimenter fra det nye prøvestedet hver gang. Likevel kan det ha forekommet krysskontaminering mellom prøvene via spaden. Det ble også forsøkt å ta prøver av bunnsedimenter 10 cm ned i sedimentene. Dette var ikke alltid mulig på grunn av tynt sedimentlag. Det ble derfor flere steder kun tatt prøver i topplag, og noen ganger prøver av bunnsedimenter fra 5-8 cm ned. Det ble også forsøkt å finne sedimenter med liten kornstørrelse, noe som viste seg å være vanskelig på flere prøvepunkter. Det er derfor store variasjoner i kornstørrelser, som også har vist seg å ha en sammenheng med konsentrasjonsvariasjoner innad i små områder. Derfor kan resultater fra enkelte områder gi inntrykk av å variere sterkt fra andre, hvor den største forskjellen i realiteten ligger i kornstørrelse.

Prøvene ble oppbevart i cc-cups med lokk. De ble fryst på slutten av hver dag med prøveinnsamling, og det ble stukket et hull i lokket først. Dette ble gjort for å unngå at beholderne sprakk under frysing, da volumet vil endres (Whittemore, 2002). Her er det mulig at flyktige forbindelser som f.eks. Hg har fordampet og gått tapt under transport eller oppbevaring, men flere studier har funnet at for prøver som analyseres for metall og organisk materiale har frysing minimal effekt på målte resultater, og derfor foretrekkes frysing (Whittemore, 2002). Dette gjelder frysing som konserveringsmetode, og ikke frysetørking.

#### 4.6.2.2 Feilkilder ved analyse og dekomponering

I alle analyser vil det være instrumentelle, metodiske, personlige og tilfeldige feil, men forhåndsregler kan tas for å minske eller til og med unngå disse.

Som nevnt i avsnitt 4.3, kan frysetørking føre til tap av metaller, som Hg ved fordampning. Under dekomponering, som ved alle steg, finnes det feilkilder. Prøve kan gå tapt ved fordamping, som også kan føre til krysskontaminering. Her ble det brukt et lukket systen med jevnt trykk og temperatur, som i stor grad skal forhindre dette. Som nevnt i avsnitt 4.3, kan Hg adsorberes til teflonrør. Silisiumkonsentrasjonene (Tabell B.14) kan være usikre da det er umulig å vite hvor stor andel av silisium (Si) i mineraler som ble dekomponert med UltraClave. Under dekomponeringen ble det brukt Salpetersyre (HNO<sub>3</sub>) som ikke bryter ned mineraler. For å finne totalt innhold av grunnstoffer kan dekomponering med flussyre (HF) som bryter ned mineraler (Alloway, 1995). Dette er ikke funnet nødvendig i denne studien da dette ikke er en kartlegging av geologien i området.

ICP-MS ble valgt som metode på grunn av at det var forventet lave konsentrasjoner, og siden dette er standard metode for jord og sedimentprøver ved Institutt for kjemi. Under ICP-MSanalysene ble det kjørt 4 blankprøver, 3 referanseprøver samt to duplikater. Prøve 2 og 5 topp ble kjørt to ganger. Blankprøver og referanseprøver brukes for å minske eller unngå metodefeil.

Glødetap er som nevnt et empirisk parameter, og har derfor ingen interferenser. Samtidig må det tas hensyn til at glødetapet inkluderer alt elementært karbon, all fordamping (også av kjemisk bundet vann og flyktige metaller), reaksjoner med uorganiske stoffer og metaller og oksider som blir oksidert. Norsk standard sier gløding i 1 time, så veiing og gløding i 1 time til, standard metode som brukes på NTNU er 3 timer gløding, veiing, og så 15 minutter til konstant vekt er nådd. I denne studien ble konstant vekt funnet etter første runde på 15 minutter, men siden den første glødeperioden er såpass lang, og prøvene var antatt å inneholde svært lite organisk materiale på forhånd, kan det antas at glødetapresultatene ville være like med 1 og 1 time, som i norsk standard. Temperatur kan også påvirke vekt ved så store nøyaktigheter som her (mindre enn 1mg avvik), Dieglene ble avkjølt i eksikator til de var antatt nådd romtemperatur, men siden kroppskontakt med dieglene vil påvirke vekten i form av smuss og fett, er det mulig at de kan ha vært litt varmere enn romtemperatur.

For alle prøver er kun en liten del av den originale prøven som er veid ut og analysert, både for elementanalysen ved ICP-MS og glødetapet. Dermed er det knyttet usikkerhet til om resultatene er representative for hele prøven, og for sedimentene i de ulike prøvepunktene.
#### 5 Konklusjon

Generelt er det funnet lave konsentrasjoner av spormetaller i elveavsetninger i Bayelva, og de andre elvene. Tilstandsklasse 1 for forurenset jord overstiges kun av kromverdier i to punkter og arsenverdier i to punkter i Londonelva. Basert på disse resultatene kan det se ut som det er liten antropogen påvirkning eller geogene anomaliteter i disse sedimentene.

Variasjoner i kornstørrelse mellom områder, som sone sør og nord i Bayelva nedre, og mellom enkeltpunkter, gjenspeiler resultatene, hvor det er funnet høyere konsentrasjoner i finkornede sedimenter. Rødfargen på sedimentene i flere prøvepunkter i Bayelva gjenspeiles i jernkonsentrasjoner, eksempelvis punkt 26 hvor jernkonsentrasjonen er 22 920  $\mu$ g/g, mens den i punkt 28 er 5 999  $\mu$ g/g. Det ser ikke ut til at A-metaller (litofile) og B-metaller (atmofile) oppfører seg forskjellige i stor grad i sedimentene i denne studien, og det er ikke observert klare trender i konsentrasjonsgradienter i elveløpet i Bayelva. Samtidig er det observert at B-metallene Hg, Cd, Pb og As korrelerer svakere enn de resterende elementene i toppsedimenter i hele Bayelva. Her ble det også funnet sterke signifikante korrelasjoner (r > 0,7) mellom Hg, Ni, Cr, og Al, Pb, Fe, Zn, Al, Mn og Cu, og mellom Ni, Cr, Zn, Fe og Al, som tyder på en felles kilde og transportmekanisme. Det er også funnet moderate, men signifikante korrelasjoner mellom Pb og Ni, Ni, og Cu, og Mn og Cr (r > 0,6). Korrelasjoner innad i Bayelva midtre viser at Na korrelerer sterkt og signifikant med alle utvalgte grunnstoff med unntak av Cd, S og Si.

En gjennomgående trend er at konsentrasjonen av sporelementer, Al, Fe, Si og S er høyere i topp- enn i bunnsedimentene. Totalt sett varierer det mellom hvert prøveområde om de høyeste konsentrasjonene er å finne i topp, bunn eller en variasjon mellom hvert grunnstoff. For området Bayelva nedre ble det funnet signifikant høyere nivåer av Hg, Cd, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Al, Mn, Na og Si i toppsedimenter enn i bunnsedimenter. Den samme trenden observeres i hele deltaet, og i området Småelver, men i Småelver var det kun signifikant høyere nivåer av Pb, Cu og Mn i topp- enn i bunnsedimenter. I Bayelva midtre og øvre varierer det mellom hvert grunnstoff om de høyeste nivåene er i topp- eller bunnsedimenter, mens i London er konsentrasjonen høyere i bunnsedimentene for alle utvalgte grunnstoff. Ulik geologi og hydrologi mellom områdene er trolig årsaken til disse forskjellene, og antropogen atmosfærisk avsetning er trolig en svak bidragsyter. Gjennom årstidene varierer vannføringen i elvene undersøkt i denne studien, som kan gi andre kilder til sedimenter under for eksempel smeltesesongen i juni og juli enn under prøvetakingen i august, som også kan forklare de ulike sedimentsammensetningene i topp- og bunnsedimenter.

Kvikksølvnivåene i Bayelva er som forventet lave (0,00035 - 0,28  $\mu$ g/g), og alle prøver fra denne studien ligger under tilstandsklasse 1 for forurenset jord, og innenfor gjennomsnittlig naturlig kvikksølvkonsentrasjon i jord, sedimenter og berggrunn (0,08- 0,4  $\mu$ g/g). For Hg finnes de laveste verdiene i sedimentene i området Småelver, og de høyeste i Bayelva, som gjenspeiles i NOM-konsentrasjonene i de ulike områdene. I flertallet av prøvepunktene er kvikksølvkonsentrasjonene høyere i toppsedimentene enn i bunnsedimentene, noe som for de fleste punkter kan forklares med forskjeller i kornstørrelse. Det er ikke funnet en konsentrasjonsgradient for Hg i Bayelva, hverken i topp- eller bunnsedimenter. Resultatene fra denne studien tyder ikke på store bidrag fra antropogene kilder, hverken lokale eller atmosfærisk avsetning.

Generelt ble det funnet lave nivåer av NOM i både Bayelva, Londonelva og de fire Småelvene. De høyeste NOM-nivåene ble funnet i prøve 16 ved Tvillingvatn, og de laveste i Småelvene og ved Austre Brøggerbre. Det ble funnet signifikante sterke kollerasjoner (r > 0,7) mellom organisk materiale og Hg, Zn, Cr, Al og Si, og en signifikant moderat korrelasjon (r > 0,6) mellom organisk materiale og Pb.

#### 5.1 Videre arbeid

Med bakgrunn i sesongvariasjoner funnet for flere av sporelementene studert her i en studie av elvevannet i de samme elvene (Hald, 2014), kan det være aktuelt å overvåke sedimenter i de samme områdene over flere år, eller under ulike stadier av smelteperioden. En sammenligning av resultatene fra denne studien med kjerneprøver av sedimenter fra Kongsfjorden like utenfor utløpet til Bayelva kan gi mer informasjon om sporelementenes videre skjebner og påvirkning på det akvatiske livet i Kongsfjorden. Fra et toksikologisk og miljø-overvåkings ståsted kan det være aktuelt å søke informasjon om de ulike sporelementenes speciering i sedimentene, ved for eksempel å finne de syreoppløselige fraksjonene, samt måle pH og redokspotensiale i sedimentene. Flere prøvepunkter, særlig i Londonelva kunne eventuelt ha utelukket eller beregnet bidrag fra lekkasje fra skrot og bebyggelse til elva og sedimentene, som kunne forklart blant annet de forhøyede arsenverdiene funnet her.

### Litteraturliste

- Allen, H. E. (1993). The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards. *Sci. Total Environ*.(Suppl., Pt. 1), 23-45. doi: 10.1016/s0048-9697(05)80004-x
- Alloway, B. J. (1995). Heavy metals in soil. Glasgow: Blackie.
- AMAP. (2011). Arctic pollution AMAP (2011-09-01 ed., pp. 38). Oslo: AMAP.
- AMAP. (2015). Summary for Policy-makers: Arctic Pollution Issues 2015. . Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway., 12.
- AMAP. (u.å.). AMAP Assessment Report, Chapter 2: Physical/Geographical Characteristics of the Arctic. *Arctic Monitoring and Assessment Program*.
- Andersson, M., Ottesen, R. T., & Langedal, M. (2010). Geochemistry of urban surface soils -Monitoring in Trondheim, Norway. *Geoderma*, 156(3-4), 112-118. doi: 10.1016/j.geoderma.2010.02.005
- Barrie, L. A., Gregor, D., Hargrave, B., Lake, R., Muir, D., Shearer, R., . . . Bidleman, T. (1992). Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. *Sci Total Environ*, *122*(1-2), 1-74.
- Beldowski, J., Miotk, M., Zaborska, A., & Pempkowiak, J. (2015). Distribution of sedimentary mercury off Svalbard, European Arctic. *Chemosphere*, 122, 190-198. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.11.050
- Bennett, P., & Siegel, D. I. (1987). Increased solubility of quartz in water due to complexing by organic compounds. *Nature (London), 326*(6114), 684-686. doi: 10.1038/326684a0
- Birkenmajer, K. (1975). Caledonides of Svalbard and plate tectonics. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 24(1-2), 1-19.
- Birkenmajer, K. (1981). The geology of Svalbard, the western part of the Barents sea, and the continental margin of Scandinavia. In A. E. M. Nairn & F. G. Stehli (Eds.), *The Ocean basins and margins* (Vol. 5, pp. 265-323). New York: Plenum Press.
- Boening, D. W. (2000). Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, 40(12), 1335-1351.
- Boney, A. D. (1971). Sublethal effects of mercury on marine algae. *Mar. Pollut. Bull.*, 2(5), 69-71. doi: 10.1016/0025-326x(71)90225-6
- Brittain, J. E., Bogen, J., Khokhlova, L. G., Melvold, K., Stenina, A. S., Gislason, G. M., ... Pettersson, L. E. (2009). Arctic rivers. In K. Tockner, U. Uehlinger & C. T. Robinson (Eds.), *Rivers of europe* (pp. 337-379).
- Chapman, D. (1992). Water quality assessments, a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring: Champan & Hall.
- Dahlqvist, R., Benedetti, M. F., Andersson, K., Turner, D., Larsson, T., Stolpe, B., & Ingri, J. (2004). Association of calcium with colloidal particles and speciation of calcium in the Kalix and Amazon rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(20), 4059-4075. doi: 10.1016/j.gca.2004.04.007
- Damhaug, M. E. (2014). *Studie av kvikksølv, svovel og naturlig organisk materiale i jord i Ny* Ålesund, Svalbard. (master), NTNU.
- Edén, P., & Björklund, A. (1994). Ultra-low density sampling of overbank sediment in Fennoscandia. *Journal of Geochemical Exploration*, *51*(3), 265-289.
- Erbil, H. Y. (2006). Surface chemistry of solid and liquid interfaces. Malden, Mass.: Blackwell.
- Feng, Y. (1987). Speciation of heavy metals in the Donghe River (Chengxian Section). *Huanjing Kexue*, 8(6), 6-13, 86.
- Fetter, C. W. (2001). Applied hydrogeology (4 ed.): Pearson Education.

- Fjeld, E., Rognerud, S., & Steinnes, E. (1994). Influence of environmental factors on heavy metal concentration in lake sediments in southern Norway indicated by path analysis. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 51(8), 1708-1720. doi: 10.1139/f94-172
- Friedman, J. R., Ashton, W. B., & Rapoport, R. D. (1993). A review of the global emissions, transport and effects of heavy metals in the environment (pp. 34 pp): Pac. Northwest Lab., Richland, WA, USA.
- Frøland, E. J., Hansen-Bauer, I., & Nordli, P. Ø. (1997). Climate statistics and longterm series of temperature and precipitation at Svalbard and Jan Mayen. *Norwegian metrological institute*.
- Gagnon, C., & Fisher, N. S. (1997). Bioavailability of Sediment-Bound Methyl and Inorganic Mercury to a Marine Bivalve. *Environ. Sci. Technol.*, 31(4), 993-998. doi: 10.1021/es960364k
- Grotti, M., Soggia, F., Ianni, C., Magi, E., & Udisti, R. (2013). Bioavailability of trace elements in surface sediments from Kongsfjorden, Svalbard. *Mar. Pollut. Bull.*, 77(1-2), 367-374. doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.10.010
- Hagreen, L., Stone, M., Norwood, W., & Ho, J. (2013). Bioavailability of sediment-associated metals in the Slave River delta, Northwest Territories, Canada. *IAHS Publ.*, 358, 80-87.
- Hald, S. J. K. (2014). *Kartlegging og studie av metaller og naturlig organisk materiale i elver på Svalbard*. (master), NTNU, Tronsheim.
- Haldorsen, S., & Heim, M. (1999). An Arctic groundwater system and its dependence upon climatic
- change: An exsample from Svalbard. *PERMAFROST AND PERIGLACIAL PROCESSES*, 10, 137-149.
- Hecla Hoek Bergartene (2009). *Store norske leksikon*. Retrieved 10. mars, 2015, from https://snl.no/Hecla\_Hoek-bergartene.
- Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn, TA2553. (2009). *Statens forurensningstilsyn*.
- Hibbert, D. B., & Gooding, J. J. (2006). *Data Analysis for Chemistry: an introductory guide for students and laboratory scientists*. New York: Oxford University Press.
- Hodson, A., Tranter, M., Gurnell, A., Clark, M., & Hagen, J. O. (2002). The hydrochemistry of Bayelva, a high Arctic proglacial stream in Svalbard. *J. Hydrol. (Amsterdam, Neth.)*, 257(1-4), 91-114. doi: 10.1016/s0022-1694(01)00543-1
- Horvat, M., Lupsina, V., & Pihlar, B. (1991). Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapor atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta,* 243(1), 71-79. doi: 10.1016/s0003-2670(00)82542-8
- Hudson-Edwards, K. A., Macklin, M. G., Curtis, C. D., & Vaughan, D. J. (1996). Processes of Formation and Distribution of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-Bearing Minerals in the Tyne Basin, Northeast England: Implications for Metal-Contaminated River Systems. *Environ. Sci. Technol.*, 30(1), 72-80. doi: 10.1021/es9500724
- Issaro, N., Abi-Ghanem, C., & Bermond, A. (2009). Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Anal. Chim. Acta*, 631(1), 1-12. doi: 10.1016/j.aca.2008.10.020
- Jiang, S., Liu, X., & Chen, Q. (2011). Distribution of total mercury and methylmercury in lake sediments in Arctic Ny-Alesund. *Chemosphere*, 83(8), 1108-1116. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.01.031
- Kartverket (Cartographer). (u.å.). Geologi S750. Retrieved from https://kartkatalog.geonorge.no/metadata/geologi-s750/7b8ce243-077e-4c69-92f4-72737abec602
- Kelly, M. (1988). Mining and the freshwater environment. London: Elsevier Applied Science.

Klaassen, C. D. (2013). *Casarett & Doull's Toxicology: The basic science of poisons* (8 ed.): McGraw-Hill Professional.

- Krivan, V., & Haas, H. F. (1988). Prevention of loss of mercury(II) during storage of dilute solutions in various containers. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 332(1), 1-6. doi: 10.1007/BF00487020
- Law Kathy, S., & Stohl, A. (2007). Arctic air pollution: origins and impacts. *Science*, 315(5818), 1537-1540.
- Litman, R., Finston, H. L., & Williams, E. T. (1975). Evaluation of sample pretreatments for mercury determination. *Anal. Chem.*, 47(14), 2364-2368. doi: 10.1021/ac60364a026
- Løvås, G. G. (1999). Statistikk for universiteter og høgskoler. Oslo: Universitetsforl.
- Maenhaut, W., Cornille, P., Pacyna, J. M., & Vitols, V. (1989). Trace element composition and origin of the atmospheric aerosol in the Norwegian Arctic. *Atmos. Environ.*, 23(11), 2551-2569. doi: 10.1016/0004-6981(89)90266-7
- Maher, W. A. (1983). An investigation of trace element losses during lyophilization of marine biological samples. *Sci. Total Environ.*, *26*(2), 173-181.
- Manahan, S. E. (2010). Environmental chemistry (9 ed.). Boka Raton, Fla.: CRC Press.
- Mathur, R., Balaram, V., & Babu, S. S. (2005). Determination of mercury in geological samples by cold vapour atomic absorption spectrometric technique. *Indian J. Chem., Sect. A Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem., 44A*(8), 1619-1624.
- Milestone. (2008). UltraCLAVE.
- Montaser, A. (1998). inductivley coupled plasma mass spectrometry: Wiley-VCH.
- Norsk Standard. (2007). Characterisation of waste, Determination of loss on ignition of waste, sludge and sediments.
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature (London), 338*(6210), 47-49. doi: 10.1038/338047a0
- Ottesen, R. T., Bogen, J., Bjølviken, B., Volden, T., & Haugland, T. (2000). *Geokjemisk atlas for Norge. Del 1: Kjemisk sammensetning av flomsedimenter*. Trondheim: Norges geologiske undersøkelse.
- Ottesen, R. T., Bogen, J., Bølviken, B., & Volden, T. (1989). Overbank sediment: a representative medium for regional geochemical mapping. *Geochemical exploration*(32), 257-277.
- Pacyna, J. M., & Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* (*Ottawa, ON, Can.*), 9(4), 269-298. doi: 10.1139/a01-012
- Peckenham, J., Kahl, J. S., & Mower, B. (2003). Background Mercury Concentrations in River Water in Maine, U.S.A. *Environmental Monitoring and Assessment*, 89(2), 129-152. doi: 10.1023/A:1026077824228
- Perkin Elmer Inc. (2004). The 30- Minute Guide to ICP-MS, Technical note.
- Pipkin, B., Trent, D.D., Hazlett, R., Bierman, P. (2009). Geology and the Environment.
- Polarinstituttet (Cartographer). (2014). Kartdata Svalbard 1:100 000 (S100 Kartdata).
- Polarinstituttet (Cartographer). (u.å.). TopoSvalbard. Retrieved from <u>http://toposvalbard.npolar.no/</u>
- Presley, B. J. (1997). A review of Arctic trace metal data with implications for biological effects. *Mar. Pollut. Bull.*, 35(7-12), 226-234. doi: 10.1016/s0025-326x(97)00089-1
- Ranville, J. F., & Macalady, D. L. (1997). Natural organic matter in catchments. *Geochem. Processes, Weathering Groundwater Recharge Catchments*, 263-303.
- Schmitt, D., Saravia, F., Frimmel, F. H., & Schuessler, W. (2003). NOM-facilitated transport of metal ions in aquifers: importance of complex-dissociation kinetics and colloid formation. *Water Res.*, 37(15), 3541-3550. doi: 10.1016/s0043-1354(01)00525-5
- Schou Jensen, E., Engen, Ø., & Sunde, B. (2006). Bergarter og mineraler. [Oslo]: Damm.

- Schroeder, W. H., Anlauf, K. G., Barrie, L. A., Lu, J. Y., Steffen, A., Schneeberger, D. R., & Berg, T. (1998). Arctic springtime depletion of mercury. *Nature (London)*, 394(6691), 331-332. doi: 10.1038/28530
- Shilla, D., & Dativa, J. (2011). Speciation of heavy metals in sediments from the Scheldt estuary, Belgium. *Chem. Ecol.*, 27(1), 69-79. doi: 10.1080/02757540.2010.529075
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2004). Fundamentals of analytical chemistry (8 ed.).
- Sondergaard, J., Riget, F., Tamstorf, M. P., & Larsen, M. M. (2012). Mercury Transport in a Low-Arctic River in Kobbefjord, West Greenland (64° N). *Water, Air, Soil Pollut.,* 223(7), 4333-4342. doi: 10.1007/s11270-012-1198-1
- Steen, A. O., Berg, T., Dastoor, A. P., Durnford, D. A., Engelsen, O., Hole, L. R., & Pfaffhuber, K. A. (2011). Natural and anthropogenic atmospheric mercury in the European Arctic: a fractionation study. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(13), 6273-6284. doi: 10.5194/acp-11-6273-2011
- Steen, A. O., Berg, T., Hole, L. R., Lierhagen, S., & Pfaffhuber, K. A. (2011). Temopal variations of trace elements in a small Arctic river during the melting season.
- Steffen, A., Douglas, T., Amyot, M., Ariya, P., Aspmo, K., Berg, T., . . . Temme, C. (2008). A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(6), 1445-1482. doi: 10.5194/acp-8-1445-2008
- Steffen, A., Lehnherr, I., Cole, A., Ariya, P., Dastoor, A., Durnford, D., . . . Pilote, M. (2014). Atmospheric mercury in the Canadian Arctic. Part I: A review of recent field measurements. *Sci. Total Environ.*, Ahead of Print. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.109
- Steinnes, E., & Andersson, E. M. (1991). Atmospheric deposition of mercury in Norway: temporal and spatial trends. *Water, Air, Soil Pollut.*, 56, 391-404. doi: 10.1007/bf00342286
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). Aquatic Chemistry: Chemical equilibra and rates in natural waters (3 ed.). Hoboken: Wiley.
- Sund, M. (2008). Polar Hydrology, technical report. *Norwegian water Resources and Energy directorate*.
- Swennen, R., & Van der Sluys, J. (1998). Zn, Pb, Cu and As distribution patterns in overbank and medium-order stream sediment samples: their use in exploration and environmental geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 65(1), 27-45.
- Thuesen, N. P. (2014). Svalbard, i Store norske leksikon. from https://snl.no/Svalbard
- Tipping, E., & Hurley, M. A. (1992). A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta, 56*(10), 3627-3641. doi: 10.1016/0016-7037(92)90158-f
- Tosiani, T., Loubet, M., Viers, J., Valladon, M., Tapia, J., Marrero, S., . . . Dupre, B. (2004).
  Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela): evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load. *Chem. Geol.*, 211(3-4), 305-334. doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.07.001
- UltraCLAVE. (2014). Retrieved 02.03.15, from http://www.milestonesci.com/ultraclave.html
- Velieder for klassifisering av miljøgifter i fjorder og kystfarvann; Revidering av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sedimenter. TA2229. (2007). *Statens forurensningstilsyn*.
- Walleraunet, T. (2015). *Studier av prøvetakingsmetodikk og analyser ved miljøkarakterisering av forurensede masser*. (master), NTNU.

- Whittemore, R. C. (2002). *Handbook on sediment quality: a special publication*. Alexandria, Va.: The Federation.
- Wilson, S., Munthe, J., Sundseth, K., Kindbom, K., Maxson, P., Pacyna, J. and Steenhuisen, F. (2010). Updating Historical Global Inventories of Anthropogenic Mercury Emissions to Air. AMAP.
- Zhu, C., Wang, Z.-H., Xue, B., Yu, P.-S., Pan, J.-M., Wagner, T., & Pancost, R. D. (2011). Characterizing the depositional settings for sedimentary organic matter distributions in the lower Yangtze River-East China sea shelf system. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, 93(3), 182-191. doi: 10.1016/j.ecss.2010.08.001
- Zhu, H., Yan, B., Zhang, F., Lu, Y., & Wang, L. (2010). Effects of particle size, pH and organic matter on adsorption and desorption of mercury to sediments in the Songhua River. *Huanjing Kexue*, 31(10), 2315-2320.

### Vedlegg AKonsentrasjoner av utvalgte elementer

Tabell A.1 Konsentrasjoner av Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni og As. Konsentrasjoner i rød farge er over grenseverdien for tilstandsklasse 1 i jord.

Topp/bupp	Dravonunlzt	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	As
Topp/built	Πονεριτικί	μg/g	μg/g	µg/g	µg/g	μg/g	μg/g	μg/g
Topp	1	0,0068	15,4	0,178	9,92	29,8	10,8	2,36
Bunn		0,0050	4,17	0,108	7,09	25,1	9,07	2,00
Topp	2	0,0069	5,57	0,123	11,3	26,1	10,6	2,01
Bunn		0,0053	14,6	0,153	8,51	28,1	11,4	9,26
Topp	3	0,013	14,3	0,186	13,3	50,6	19,8	4,01
Bunn		0,0022	11,0	0,0826	13,5	29,4	7,88	1,68
Topp	4	0,0056	6,32	0,132	8,42	30,2	12,1	2,45
Bunn		0,0039	6,58	0,119	8,50	34,4	12,3	2,56
Topp	5	0,013	11,4	0,139	12,8	47,8	18,5	3,96
Bunn		0,0077	7,44	0,125	10,7	31,4	13,5	2,05
Topp	6	0,013	11,3	0,154	13,3	43,3	16,8	7,42
Bunn		0,0061	7,27	0,0990	7,87	29,9	12,4	2,39
Topp	7	0,0073	7,95	0,124	11,2	35,9	12,4	5,64
Bunn		0,0089	9,31	0,108	10,5	35,1	14,4	3,07
Topp	8	0,014	11,5	0,163	12,4	46,0	18,1	3,90
Topp	9	0,012	13,3	0,203	13,7	50,6	19,6	4,00
Bunn		0,0046	6,37	0,140	7,88	27,2	11,0	2,78
Topp	10	0,014	11,2	0,148	12,0	42,5	16,2	3,70
Topp	11	0,0059	9,42	0,154	11,0	47,8	15,2	3,38
Bunn		0,0084	8,62	0,104	10,9	33,4	13,1	2,81
Topp	12	0,0077	11,4	0,114	11,4	41,0	16,7	3,84
Bunn		0,28	5,52	0,140	10,1	33,8	12,3	2,56
Topp	13	0,0090	18,1	0,133	11,5	42,5	17,4	3,79
Bunn		0,0067	8,99	0,195	10,6	41,4	15,2	3,28
Topp	14	0,013	10,1	0,179	10,1	48,1	20,7	4,03
Bunn		0,0063	8,73	0,151	9,50	38,6	16,2	3,36
Topp	15	0,0093	10,2	0,172	11,4	47,4	19,0	3,84
Bunn		0,016	12,1	0,354	25,2	52,6	21,9	4,36
Topp	16	0,021	18,3	0,247	16,5	70,5	30,0	5,05
Bunn		0,0078	7,46	0,193	8,89	38,7	15,7	3,10
Topp	17	0,019	7,94	0,102	10,9	44,3	17,0	12,8
Bunn		0,031	12,9	0,206	21,4	66,2	25,6	21,8
Topp	18	0,015	3,49	0,0664	6,01	21,1	8,69	6,22
Bunn		0,0043	3,54	0,0887	9,66	24,2	10,6	7,36
Topp	19	0,0012	8,01	0,0428	10,2	44,4	13,1	2,35
Bunn		0,0012	7,61	0,0208	10,6	46,1	12,9	1,30

Topp/hupp	Provonunkt	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	As
Toph/paum	Πøνεριπκι	μg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Topp	20	0,0011	13,5	0,0483	17,3	39,1	12,7	4,63
Topp	21	0,00035	10,4	0,0471	14,0	41,3	13,0	3,35
Topp	22	0,0046	10,5	0,0410	14,8	49,4	16,3	4,88
Topp	23	0,0042	6,88	0,125	12,4	30,7	10,6	2,77
Topp	24	0,0048	7,82	0,252	11,1	35,2	10,3	3,77
Bunn		0,0040	6,32	0,130	10,1	30,6	9,84	2,23
Topp	25	0,0041	14,7	0,126	15,1	67,5	21,2	2,06
Topp	26	0,010	12,0	0,0776	12,0	41,0	15,4	3,56
Bunn		0,021	10,2	0,0391	10,5	29,2	13,8	3,89
Topp	27	0,013	10,7	0,268	8,78	30,2	20,3	3,83
Topp	28	0,012	3,39	0,219	3,40	20,0	10,6	2,39
Topp	29	0,010	5,23	0,277	6,02	28,2	13,5	3,27
Bunn		0,006	4,81	0,171	6,38	24,9	11,8	2,41
Topp	30	0,010	9,02	0,155	8,92	33,5	13,6	2,80
Gjennomsnitt		0,014	9,46	0,142	11,2	38,5	14,8	4,13
Min		0,00035	3,39	0,0208	3,40	20,0	7,88	1,30
Max		0,283	18,3	0,354	25,2	70,5	30,0	21,8
Std.		0,039	3,57	0,0668	3,66	11,4	4,43	3,24
RSD% <5, 5-10, >10		272	37,7	46,9	32,7	29,5	29,89	78,6
Konfidens intervall 95%		0,011	1,02	0,0191	1,05	3,24	1,27	0,926
Konfidens intervall 95% (%) <5, 5-10, >10		77,8	10,8	13,4	9,35	8,42	8,54	22,5

Tabell A.2Konsentrasjoner av Fe, Cr, Al, Mn, Na, S og Si. Konsentrasjoner i rød skrift ligger over grenseverdien for tilstandsklasse 1 i jord (for Cr er kun Cr(III) regnet med)

Topp/ bunn	Prøve punkt	Fe µg/g	Cr ug/g	Al µg/g	Mn µg/g	Na µg/g	S ug/g	Si µg/g
Торр	1	15 967	19,133	13 358	279,43	213,76	233,97	2 630,5
Bunn		14 209	17,166	10 625	191,48	181,67	1 100.8	2 180,3
Торр	2	14 526	18,174	12 358	265,16	196,45	222,41	2 491,9
Bunn		16 337	19,223	13 645	275,82	212,22	339,66	1 947,8
Торр	3	24 026	42,465	30 088	409,23	504,46	362,51	3 419,3
Bunn		11 916	15,216	9 336,4	236,11	150,93	166,08	1 687,7
Торр	4	16 796	21,263	14 146	302,62	239,07	602,40	2 079,2
Bunn		16 601	21,301	13 923	298,79	232,19	343,12	1 855,7
Торр	5	23 911	38,928	25 513	388,76	915,83	535,25	2 695,0
Bunn		18 206	23,270	14 428	328,82	482,72	496,12	2 036,9
Topp	6	21 264	34,844	22 389	369,26	1 167,0	667,04	2 496,2
Bunn		18 417	23,038	13 974	346,99	311,00	488,89	2 454,4
Topp	7	16 923	23,677	15 167	310,02	1 143,1	580,23	2 185,0
Bunn		19 247	27,390	17 177	328,28	412,79	588,51	2 262,6
Topp	8	23 772	37,916	25 295	408,90	2 041,5	736,18	3 050,2
Торр	9	24 971	43,217	28 955	402,86	1 153,0	680,45	2 767,5
Bunn		15 641	19,559	14 030	332,24	245,49	272,78	2 120,4
Topp	10	21 782	34,648	21 414	383,07	339,00	790,41	3 300,9
Topp	11	20 195	30,310	21 793	332,03	339,43	423,62	2 643,5
Bunn		18 297	25,761	18 003	317,11	273,78	410,91	2 735,2
Topp	12	21 690	32,115	22 640	367,57	328,17	349,59	2 320,1
Bunn		16 998	20,517	13 855	277,65	222,10	344,86	2 012,2
Topp	13	21 997	34,590	22 475	377,50	363,02	646,07	2 525,5
Bunn		19 061	26,713	17 455	349,04	275,70	473,07	2 400,7
Topp	14	20 220	39,981	21 478	309,68	331,82	475,27	2 822,5
Bunn		17 983	32,772	18 352	280,00	275,03	352,38	2 813,8
Topp	15	20 415	41,964	22 865	350,79	358,40	486,18	2 654,4
Bunn		20 391	49,080	24 736	337,36	354,57	574,85	2 744,8
Topp	16	30 252	65,464	42 203	506,05	667,58	441,85	3 316,0
Bunn		15 292	28,191	15 079	276,96	234,36	353,72	2 009,9
Topp	17	20 415	35,091	22 127	377,56	263,37	367,84	2 945,0
Bunn		27 813	49,343	31 393	462,59	325,88	440,61	3 138,1
Topp	18	11 631	19,203	13 218	317,17	176,68	152,34	2 183,1
Bunn		10 722	20,266	13 494	287,70	159,90	122,48	2 317,4
Topp	19	22 947	23,851	18 970	343,79	372,31	753,18	2 514,7
Bunn		22 942	25,948	19 792	316,85	425,73	526,44	2 948,4
Topp	20	20 159	19,054	15 318	440,43	323,30	1 870,9	2 558,6
Topp	21	22 103	23,564	19 329	363,83	287,88	823,45	2 596,0
Topp	22	26 103	35,125	27 814	414,23	430,11	855,01	3 620,3
Topp	23	15 182	17,248	12 198	327,57	346,94	1 505,3	2 537,0

Topp/ bunn	Prøve punkt	Fe µg/g	Cr µg/g	Al µg/g	Mn μg/g	Na µg/g	S µg/g	Si µg/g
Topp	24	14 940	20,183	15 355	323,26	287,51	1 373,2	3 833,4
Bunn		14 516	19,912	14 342	321,89	277,44	1 027,4	2 936,7
Topp	25	34 709	51,234	40 332	444,34	623,46	456,32	3 277,8
Topp	26	22 923	29,364	22 741	370,45	347,28	554,33	2 851,9
Bunn		20 298	22,614	17 874	473,19	285,59	562,92	3 251,5
Topp	27	17 897	47,342	27 877	249,78	543,55	371,08	2 015,1
Topp	28	5 999,5	24,977	7 907,1	107,79	263,47	527,90	2 221,1
Topp	29	10 579	29,221	11 657	168,89	273,55	596,81	3 074,1
Bunn		13 153	18,991	11 278	220,02	201,20	334,09	2 618,2
Topp	30	16 538	26,644	16 704	309,40	275,94	551,47	3 041,0
Gj.Snitt		18 977	29,341	19 129	331,61	413,14	566,24	2 622,8
Min		5 999,5	15,216	7 907,1	107,79	150,93	122,48	1 687,7
Max		34 709	65,464	42 203	506,05	2 041,5	1 870,9	3 833,4
Std.		5 185,9	10,930	7 269,5	75,859	336,35	333,81	480,38
RSD% < 10, >10	<5, 5-	27,326	37,250	38,002	22,876	81,411	58,952	18,316
Konfide intervall	ns 95%	1 481,7	3,1227	2 077,0	21,674	96,099	95,374	137,25
Konfide intervall (%) <5, >10	ns 95% 5-10,	7,8076	10,643	10,858	6,5361	23,260	16,843	5,2330

# Vedlegg B Topp og bunnfordeling, og områdefordeling

Hg µg/g	Pkt.	Bayelva nedre	Pkt.	Bayelva midtre	Pkt.	Bayelva øvre	pkt.	Lon- don	Pkt.	Småelver
	1	0,0068	11	0,0059	26	0,010	17	0,019	19	0,0012
	2	0,0069	12	0,0077	27	0,013	18	0,015	20	0,0011
	3	0,013	13	0,0090	28	0,012			21	<0,002
	4	0,0056	14	0,013					22	0,0046
Торр	5	0,013	15	0,0093					23	0,0042
	6	0,013	16	0,021					24	0,0048
	7	0,0073	29	0,010					25	0,0041
	8	0,014	30	0,010						
	9	0,012								
	10	0,014								
	1	0,0050	11	0,0084	26	0,021	17	0,031	19	0,0012
	2	0,0053	12	0,28			18	0,0043	24	0,0040
	3	0,0022	13	0,0067						
Bunn	4	0,0039	14	0,0063						
	5	0,0077	15	0,016						
	6	0,0061	16	0,0078						
	7	0,0089	29	0,0060						
	9	0,0046								
Gj.snitt T		0,010		0,011		0,011		0,017		0,0029
Gj.snitt B		0,0055		0,048		0,021		0,018		0,0026
Gj.snitt B u/12				0,0085						
St.avvik T		0,0034		0,0046		0,0016		0,0029		0,0019
St.avvik B		0,0021		0,10				0,019		0,0020
Varians T		0,000011		0,000021	0	,0000027	0,0	0000085		0,0000037
Varians B	0	,0000045		0,011				0,00037		0,000038

Tabell B.1 Kvikksølv i  $\mu g/g$  fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
<b>Pb</b> μg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	15,43	11	9,418	26	12,02	17	7,941	19	8,008
	2	5,570	12	11,42	27	10,66	18	3,486	20	13,52
	3	14,28	13	18,06	28	3,393			21	10,44
	4	6,317	14	10,09					22	10,51
Торр	5	11,42	15	10,23					23	6,884
	6	11,34	16	18,31					24	7,820
	7	7,946	29	5,234					25	14,66
	8	11,51	30	9,025						
	9	13,27								
	10	11,16								
	1	4,171	11	8,618	26	10,24	17	12,91	19	7,607
	2	14,65	12	5,520			18	3,544	24	6,317
	3	11,01	13	8,986						
Bunn	4	6,583	14	8,729						
	5	7,444	15	12,10						
	6	7,274	16	7,465						
	7	9,314	29	4,807						
	9	6,367								
Gj.snitt.T		10,82		11,47		8,691		5,714		10,26
Gj.snitt B		8,352		8,033		10,24		8,229		6,962
St.avvik T		3,275		4,516		4,639		3,150		2,958
St.avvik B		3,256		2,427				6,625		0,9127
Varians T		10,73		20,40		21,52		9,923		8,748
Varians B		10,60		5,891				43,89		0,8331

Tabell B.2: Bly i µg/g fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
Cd µg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	0,18	11	0,15	26	0,078	17	0,10	19	0,043
	2	0,12	12	0,11	27	0,27	18	0,066	20	0,048
	3	0,19	13	0,13	28	0,22			21	0,047
	4	0,13	14	0,18					22	0,041
Topp	5	0,14	15	0,17					23	0,12
	6	0,15	16	0,25					24	0,25
	7	0,12	29	0,28					25	0,13
	8	0,16	30	0,15						
	9	0,20								
	10	0,15								
	1	0,11	11	0,10	26	0,039	17	0,21	19	0,021
	2	0,15	12	0,14			18	0,089	24	0,13
	3	0,08	13	0,19						
Bunn	4	0,12	14	0,15						
	5	0,13	15	0,35						
	6	0,10	16	0,19						
	7	0,11	29	0,17						
	9	0,14								
Gj.snitt T		0,15		0,18		0,19		0,084		0,10
Gjsnitt. B		0,12		0,19		0,039		0,15		0,075
St.avvik T		0,027		0,056		0,10		0,025		0,078
St.avvik B		0,023		0,080				0,083		0,077
Varians T		0,00075		0,0031		0,0098		0,00063		0,0061
Varians B		0,00051		0,0064				0,0069		0,0060

Tabell B.3: Kadmium i  $\mu g/g$  fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
Fe mg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	15,97	11	20,20	26	22,92	17	20,42	19	22,95
	2	14,53	12	21,69	27	17,90	18	11,63	20	20,16
	3	24,03	13	22,00	28	5,999			21	22,10
	4	16,80	14	20,22					22	26,10
Topp	5	23,91	15	20,42					23	15,18
	6	21,26	16	30,25					24	14,94
	7	16,92	29	10,58					25	34,71
	8	23,77	30	16,54						
	9	24,97								
	10	21,78								
	1	14,21	11	18,30	26	20,30	17	27,81	19	22,94
	2	16,34	12	17,00			18	10,72	24	14,52
	3	11,92	13	19,06						
Bunn	4	16,60	14	17,98						
	5	18,21	15	20,39						
	6	18,42	16	15,29						
	7	19,25	29	13,15						
	9	15,64								
Gj.snitt T		20,39		20,24		15,61		16,03		22,31
Gj.snitt B		16,32		17,31		20,30		19,27		18,73
Gj.snitt B u/28						20,41				
St.avvik T		3,937		5,509		8,691		6,215		6,811
St.avvik B		2,418		2,431		,		12,08		5,954
Varians T		15,50		30,35		75,53		38,63		46,39
Varians B		5,846		5,910				146,0		35,45

Tabell B.4: Jern i mg/g fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
Cu µg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	9,92	11	11,0	26	12,0	17	10,9	19	10,2
	2	11,3	12	11,4	27	8,8	18	6,01	20	17,3
	3	13,3	13	11,5	28	3,4			21	14,0
	4	8,42	14	10,1					22	14,8
Торр	5	12,8	15	11,4					23	12,4
	6	13,3	16	16,5					24	11,1
	7	11,2	29	6,02					25	15,1
	8	12,4	30	8,92						
	9	13,7								
	10	12,0								
	1	7,09	11	10,9	26	10,5	17	21,4	19	10,6
	2	8,51	12	10,1			18	9,66	24	10,1
	3	13,5	13	10,6						
Bunn	4	8,50	14	9,50						
	5	10,7	15	25,2						
	6	7,87	16	8,89						
	7	10,5	29	6,38						
	9	7,88								
Gj.snitt T		11,8		10,8		8,05		8,47		13,6
Gj.snitt B		9,33		11,7		10,5		15,5		10,3
Gj.snitt B u/15				9.40						
St.avvik T		1,67		2,93		4,33		3,47		2,48
St.avvik B		2,13		6,15		,		8,29		0,368
Varians T		2,79		8,61		18,8		12,0		6,17
Varians B		4,52		37,9				68,8		0,135

Tabell B.5: Kobber i µg/g fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
Zn µg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	29,8	11	47,8	26	41,0	17	44,3	19	44,4
	2	26,1	12	41,0	27	30,2	18	21,1	20	39,1
	3	50,6	13	42,5	28	20,0			21	41,3
	4	30,2	14	48,1					22	49,4
Topp	5	47,8	15	47,4					23	30,7
	6	43,3	16	70,5					24	35,2
	7	35,9	29	28,2					25	67,5
	8	46,0	30	33,5						
	9	50,6								
	10	42,5								
	1	25,1	11	33,4	26	29,2	17	66,2	19	46,1
	2	28,1	12	33,8			18	24,2	24	30,6
	3	29,4	13	41,4						
Bunn	4	34,4	14	38,6						
	5	31,4	15	52,6						
	6	29,9	16	38,7						
	7	35,1	29	24,9						
	9	27,2								
Gj.snitt T		40,3		44,9		30,4		32,7		43,9
Gj.snitt B		30,1		37,6		29,2		45,2		38,3
St.avvik T		9,12		12,6		10,5		16,4		12,0
St.avvik B		3,44		8,50				29,7		11,0
Varians T		83,1		158		110		269		145
Varians B		11,8		72,2				882		121

*Tabell B.6: Sink i*  $\mu g/g$  *fordelt på topp og bunn, og på områder.* 

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
As µg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	2,36	11	3,38	26	3,56	17	12,8	19	2,35
	2	2,01	12	3,84	27	3,83	18	6,22	20	4,63
	3	4,01	13	3,79	28	2,39			21	3,35
	4	2,45	14	4,03					22	4,88
Topp	5	3,96	15	3,84					23	2,77
	6	7,42	16	5,05					24	3,77
	7	5,64	29	3,27					25	2,06
	8	3,90	30	2,80						
	9	4,00								
	10	3,70								
	1	2,00	11	2,81	26	3,89	17	21,8	19	1,30
	2	9,26	12	2,56			18	7,36	24	2,23
	3	1,68	13	3,28						
Bunn	4	2,56	14	3,36						
	5	2,05	15	4,36						
	6	2,39	16	3,10						
	7	3,07	29	2,41						
	9	2,78								
Gj.snitt T		3,95		3,75		3,26		9,53		3,40
Gj.snitt B		3,22		3,13		3,89		14,6		1,77
St.avvik T		1,62		0,659		0,764		4,67		1,09
St.avvik B		2,48		0,648				10,2		0,654
Varians T		2,61		0,434		0,584		21,8		1,19
Varians B		6,16		0,420				104		0,428

Tabell B.7: Arsen i  $\mu g/g$  fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
Ni µg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	pkt.	don	pkt.	elver
	1	10,8	11	15,2	26	15,4	17	17,0	19	13,1
	2	10,6	12	16,7	27	20,3	18	8,69	20	12,7
	3	19,8	13	17,4	28	10,6			21	13,0
	4	12,1	14	20,7					22	16,3
Topp	5	18,5	15	19,0					23	10,6
	6	16,8	16	30,0					24	10,3
	7	12,4	29	13,5					25	21,2
	8	18,1	30	13,6						
	9	19,6								
	10	16,2								
	1	9,07	11	13,1	26	13,8	17	25,6	19	12,9
	2	11,4	12	12,3			18	10,6	24	9,84
	3	7,88	13	15,2						
Bunn	4	12,3	14	16,2						
	5	13,5	15	21,9						
	6	12,4	16	15,7						
	7	14,4	29	11,8						
	9	11,0								
Gj.snitt T		15,5		18,3		15,4		12,8		13,9
Gj.snitt B		11,5		15,2		13,8		18,1		11,4
St.avvik T		3,67		5,34		4,89		5,88		3,79
St.avvik B		2,17		3,42				10,6		2,14
Varians T		13,5		28,6		23,9		34,6		14,4
Varians B		4,71		11,7				112		4,59

Tabell B.8: Nikkel i  $\mu g/g$  fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
Cr µg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	19,1	11	30,3	26	29,4	17	35,1	19	23,9
	2	18,2	12	32,1	27	47,3	18	19,2	20	19,1
	3	42,5	13	34,6	28	25,0			21	23,6
	4	21,3	14	40,0					22	35,1
Topp	5	38,9	15	42,0					23	17,2
	6	34,8	16	65,5					24	20,2
	7	23,7	29	29,2					25	51,2
	8	37,9	30	26,6						
	9	43,2								
	10	34,6								
	1	17,2	11	25,8	26	22,6	17	49,3	19	25,9
	2	19,2	12	20,5			18	20,3	24	19,9
	3	15,2	13	26,7						
Bunn	4	21,3	14	32,8						
	5	23,3	15	49,1						
	6	23,0	16	28,2						
	7	27,4	29	19,0						
	9	19,6								
Gj.snitt T		31,4		37,5		33,9		27,1		27,2
Gj.snitt B		20,8		28,9		22,6		34,8		22,9
St.avvik T		9,84		12,4		11,9		11,2		12,1
St.avvik B		3,84		10,0				20,6		4,27
Varians T		96,8		155		140		126		147
Varians B		14,7		101				423		18,2

Tabell B.9: Krom i  $\mu g/g$  fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
Al mg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	13,36	11	21,79	26	22,74	17	22,13	19	18,97
	2	12,36	12	22,64	27	27,88	18	13,22	20	15,32
	3	30,09	13	22,48	28	7,907			21	19,33
	4	14,15	14	21,48					22	27,81
Topp	5	25,51	15	22,86					23	12,20
	6	22,39	16	42,20					24	15,36
	7	15,17	29	11,66					25	40,33
	8	25,30	30	16,70						
	9	28,96								
	10	21,41								
	1	10,62	11	18,00	26	17,87	17	31,39	19	19,79
	2	13,64	12	13,85			18	13,49	24	14,34
	3	9,34	13	17,46						
Bunn	4	13,92	14	18,35						
	5	14,42	15	24,74						
	6	13,97	16	15,08						
	7	17,18	29	11,28						
	9	14,03								
Gj.snitt T		20,87		22,73		19,51		17,68		21,33
Gj.snitt B		13,39		16,97		17,87		22,44		17,07
St.avvik T		6,672		8,787		10,37		6,300		9,727
St.avvik B		2,409		4,267				12,66		3,854
Varians T		44,52		77,22		107,6		39,69		94,61
Varians B		5,803		18,21				160,2		14,85

Tabell B.10: Aluminium i mg/g fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
Mn µg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	279	11	332	26	370	17	378	19	344
	2	265	12	368	27	250	18	317	20	440
	3	409	13	377	28	108			21	364
	4	303	14	310					22	414
Topp	5	389	15	351					23	328
	6	369	16	506					24	323
	7	310	29	169					25	444
	8	409	30	309						
	9	403								
	10	383								
	1	191	11	317	26	473	17	463	19	317
	2	276	12	278			18	288	24	322
	3	236	13	349						
Bunn	4	299	14	280						
	5	329	15	337						
	6	347	16	277						
	7	328	29	220						
	9	332								
Gj.snitt T		352		340		243		347		380
Gj.snitt B		292		294		473		375		319
St.avvik T		56,5		93,4		131		42,7		52,4
St.avvik B		54,6		44,1				124		3,56
Varians T		3190		8720		17300		1820		2750
Varians B		2980		1950				15300		12,7

Tabell B.11: Mangan i  $\mu$ g/g fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
Na µg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	214	11	339	26	347	17	263	19	372
	2	196	12	328	27	544	18	177	20	323
	3	504	13	363	28	263			21	288
	4	239	14	332					22	430
Topp	5	916	15	358					23	347
	6	1 170	16	668					24	288
	7	1 140	29	274					25	623
	8	2 040	30	276						
	9	1 150								
	10	339								
	1	182	11	274	26	286	17	326	19	426
	2	212	12	222			18	160	24	277
	3	151	13	276						
Bunn	4	232	14	275						
	5	483	15	355						
	6	311	16	234						
	7	413	29	201						
	9	245								
Gj.snitt T		791		367		385		220		382
Gj.snitt B		279		262		286		243		352
St.avvik T		601		126		144		61,3		118
St.avvik B		116		50,2				117		105
Varians T		361 000		16 000		20 700		3 760		13 900
Varians B		13 400		2 520				14 000		11 000

Tabell B.12: Natrium i  $\mu g/g$  fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
S μg/g	Pkt.	nedre	Pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	234	11	424	26	554	17	368	19	753
	2	222	12	350	27	371	18	152	20	1 870
	3	363	13	646	28	528			21	823
	4	602	14	475					22	855
Topp	5	535	15	486					23	1 510
	6	667	16	442					24	1 370
	7	580	29	597					25	456
	8	736	30	551						
	9	680								
	10	790								
	1	1 100	11	411	26	563	17	441	19	526
	2	340	12	345			18	122	24	1 0 3 0
	3	166	13	473						
Bunn	4	343	14	352						
	5	496	15	575						
	6	489	16	354						
	7	589	29	334						
	9	273								
Gj.snitt T		541		496		484		260		1 090
Gj.snitt B		474		406		563		282		778
St.avvik T		202		97,0		99,1		152		501
St.avvik B		287		89,0				225		356
Varians T		41 000		9 410		9 810		23 200		251 000
Varians B		82 400		7 930				50 600		125 000

Tabell B.13: Svovel i  $\mu g/g$  fordelt på topp og bunn, og på områder.

		Bayelva		Bayelva		Bayelva		Lon-		Små-
Si mg/g	Pkt.	nedre	pkt.	midtre	Pkt.	øvre	Pkt.	don	Pkt.	elver
	1	2,63	11	2,64	26	2,85	17	2,95	19	2,51
	2	2,49	12	2,32	27	2,02	18	2,18	20	2,56
	3	3,42	13	2,53	28	2,22			21	2,60
	4	2,08	14	2,82					22	3,62
Topp	5	2,69	15	2,65					23	2,54
	6	2,50	16	3,32					24	3,83
	7	2,19	29	3,07					25	3,28
	8	3,05	30	3,04						
	9	2,77								
	10	3,30								
	1	2,18	11	2,74	26	3,25	17	3,14	19	2,95
	2	1,95	12	2,01			18	2,32	24	2,94
	3	1,69	13	2,40						
Bunn	4	1,86	14	2,81						
	5	2,04	15	2,74						
	6	2,45	16	2,01						
	7	2,26	29	2,62						
	9	2,12								
Gj.snitt T		2,71		2,80		2,36		2,57		2,99
Gj.snitt B		2,07		2,48		3,25		2,73		2,95
St.avvik T		0,439		0,328		0,433		0,544		0,571
St.avvik B		0,239		0,344				0,580		0,00707
Varians T		0,193		0,108		0,188		0,296		0,326
Varians B		0,057		0,119				0,336	C	,0000500

Tabell B.14: Silisium i mg/g fordelt på topp og bunn, og på områder.

## Vedlegg C Kartdatablad

### Toppsedimenter i hele prøveområdet



Figur C.1 Kvikksølv i µg/g i hele prøveområdet.



Figur C.2 Bly i  $\mu g/g$  i hele prøveområdet.



Figur C.3 Kadmium i  $\mu g/g$  i hele området.



Figur C.4Jern i  $\mu$ g/g i hele prøveområdet.



Figur C.5 Kobber i  $\mu g/g$  i hele prøveområdet.



Figur C.6 Sink i µg/g i hele prøveområdet.



Figur C.7Arsen i  $\mu g/g$  i hele prøveområdet.



Figur C.8 Nikkel i µg/g i hele prøveområdet.



Figur C.9 Krom i µg/g i hele prøveområdet.



Figur C.10Aluminium i  $\mu g/g$  I hele prøveområdet.


Figur C.11 Mangan i  $\mu g/g$  i hele prøveområdet.



Figur C.12 Natrium i  $\mu g/g$  i hele prøveområdet.



Figur C.13 Svovel i µg/g i hele prøveområdet.



Figur C.14 Silisium i  $\mu g/g$  i hele prøveområdet.

#### Toppsedimenter i hele Bayelva



Figur C.15 Kvikksølv i µg/g i hele Bayelva.



Figur C.16 Bly i  $\mu$ g/g i hele Bayelva.



Figur C.17 Kadmium i µg/g i hele Bayelva.



Figur C.18 Jern i  $\mu$ g/g i hele Bayelva.



Figur C.19 Kobber i µg/g i hele Bayelva.



Figur C.20 Sink i  $\mu g/g$  i hele Bayelva.



Figur C.21 Arsen i  $\mu g/g$  i hele Bayelva.



Figur C.22 Nikkel i  $\mu g/g$  i hele Bayelva.



Figur C.23 Krom i  $\mu g/g$  i hele Bayelva.



Figur C.24 Aluminium i  $\mu$ g/g i hele Bayelva.



Figur C.25 Mangan i  $\mu g/g$  i hele Bayelva.



Figur C.26 Natrium i  $\mu g/g$  i hele Bayelva.



Figur C.27 Svovel i  $\mu g/g$  i hele Bayelva.



Figur C.28 Silisium i $\mu g/g$ i hele Bayelva.

#### Toppsedimenter i Bayelva nedre



Figur C.29 Kvikksølv i µg/g i Bayelva nedre, delta.







Figur C.31 Kobber i µg/g i Bayelva nedre, delta.



Figur C.32 Sink i  $\mu g/g$  i Bayelva nedre, delta.



Figur C.33 Arsen i  $\mu g/g$  i Bayelva nedre, delta.



Figur C.34 Krom i µg/g i Bayelva nedre, delta.



Figur C.35 Mangan i  $\mu g/g$  i Bayelva nedre, delta.



Figur C.36 Natrium i  $\mu g/g$  i Bayelva nedre, delta.

## Vedlegg D Deteksjonsgrenser ICP-MS

Grunnstoff	Isotop	Oppløsning	Deteksjonsgrense µg/g i sediment
Hg	202	LR	0,0020
Pb	208	MR	0,0040
Cd	111	MR	0,020
Fe	57	MR	0,24
Cu	65	MR	0,04
Zn	67	MR	0,080
As	75	HR	0,050
Ni	62/60	MR	0,030
Cr	53/52	MR	0,010
Al	27	MR	0,40
Mn	55	MR	0,012
Na	23	MR	20
S	34	MR	40
Si	29/28/30	MR	8.0

Tabell D.1 Deteksjonsgrenser for sedimenter i ICP-MS.

## Vedlegg E Utregninger for organisk materiale

	Innveid	Metaller	Organisk materiale	Restmateriale	
Prøvepunkt	mg	mg	mg	mg	Rest %
5	262,1	28,163	5,263	228,7	87,25 %
9	262,8	33,644	4,056	225,1	85,65 %
11	274,6	26,681	3,121	244,8	89,15 %
16	223,1	33,869	6,830	182,4	81,76 %
17	213,5	21,043	4,241	188,2	88,16 %
19	285,9	18,628	1,282	266,0	93,04 %
23	290,3	26,069	2,120	262,1	90,29 %
26	258,7	23,263	2,248	233,2	90,14 %
29	237,6	47,785	3,407	186,4	78,45 %
30	236,2	22,756	2,549	210,9	89,29 %

Tabell E.1 Utregning av restmateriale.

Prøve-	<b>Diegel-</b>	Diegel +	Prøve-vekt	Samlet	Prøve	Samlet etter	Prøve glødet	Organisk	Organisk materiale i %
punkt	vekt	prøve		vekt etter tørking	tørket m(e )	gløding	<b>m</b> ( <b>e</b> )*	materiale g	
Formel	m(a)	m(b)	m(a)-m(b)	m(d)	m(d)-m(a)	m(c )	m(c)-m(a)	m(e )-m( e)*	$\frac{m(d)-m(c)}{m(d)-m(a)}*100$
5	17,44	22,44	2,192	19,61	2,166	19,56	2,123	0,04350	2,008
9	18,59	27,59	2,052	20,63	2,047	20,60	2,016	0,03160	1,543
11	19,71	30,71	1,875	21,57	1,866	21,55	1,844	0,02120	1,136
16	21,44	37,44	1,702	23,14	1,692	23,08	1,640	0,05240	3,097
17	17,50	34,50	2,320	19,82	2,311	19,77	2,265	0,04590	1,986
19	18,84	37,84	2,253	21,09	2,253	21,08	2,243	0,01010	0,448
23	20,14	43,14	2,344	22,48	2,342	22,46	2,325	0,01710	0,730
26	18,22	44,22	2,340	20,55	2,337	20,53	2,316	0,02030	0,869
29	23,76	52,76	2,047	25,81	2,043	25,78	2,014	0,02930	1,434
30	20,39	50,39	2,275	22,66	2,270	22,64	2,246	0,02450	1,079

Tabell E.2 Utregninger av organisk materiale.

#### Vedlegg F Test for signifikant korrelasjon

Korrelasjon med organisk materiale	Antall prøver	r-verdi	p-verdi	Statistisk signifikant $(\alpha < 0.05)$
Hg	10	0,92	0,0002	Ja
Pb	10	0,66	0,3783	Ja
Cd	10	0,58	0,0788	Nei
Fe	10	0,52	0,1234	Nei
Cu	10	0,53	0,1151	Nei
Zn	10	0,71	0,0214	Ja
As	10	0,47	0,1705	Nei
Ni	10	0,90	0,0004	Ja
Cr	10	0,91	0,0003	Ja
Al	10	0,77	0,0092	Ja
Mn	10	0,56	0,0923	Nei
Na	10	0,42	0,2269	Nei
S	10	-0,49	0,1505	Nei
Si	10	0,71	0,0214	Ja

Tabell F.1 Test av signifikante korrelasjoner mellom organisk materiale og metaller og svovel for  $\alpha < 0,05$ . r-verdi merket i blå antyder en negativ korrelasjon.

Tabell F.2 Test av signifikante korrelasjoner i hele Bayelva, topp, mellom kvikksølv og andre metaller og svovel.

Korrelasion med Hg	Antall prøver	r-verdi	p-verdi	<b>Statistisk signifikant</b> $(\alpha < 0.05)$
Pb	21	0,42	0,0580	Nei
Cd	21	0,50	0,0210	Ja
Fe	21	0,50	0,0210	Ja
Cu	21	0,42	0,5802	Nei
Zn	21	0,60	0,0040	Ja
As	21	0,44	0,0459	Ja
Ni	21	0,79	0,0000	Ja
Cr	21	0,83	<0,00001	Ja
Al	21	0,71	0,0003	Ja
Mn	21	0,44	0,0459	Ja
Na	21	0,36	0,1098	Nei
S	21	0,24	0,2947	Nei
Si	21	0,54	0,0115	Ja

Korrelasjon med Hg	Antall prøver	r-verdi	p-verdi	<b>Statistisk signifikant</b> (α<0,05)
Fe	16	0,69	0,0031	Ja
Cu	16	0,47	0,0662	Nei
Zn	16	0,35	0,1839	Nei
Ni	16	0,58	0,0185	Ja
Cr	16	0,50	0,4858	Ja
Al	16	0,67	0,0045	Ja
Mn	16	0,74	0,0010	Ja

*Tabell F.3 Test av signifikante korrelasjoner mellom metaller, i Bayelva hele, bunnsedimenter.* 

Tabell F.4 Test av signifikante korrelasjoner mellom metaller, og svovel, i Bayelva nedre, toppsedimenter.

Korrelasjon med Hg	Antall prøver	r-verdi	p-verdi	<b>Statistisk signifikant</b> (α<0,05)
Pb	10	0,52	0,1234	Nei
Cd	10	0,4	0,2521	Nei
Fe	10	0,89	0,0006	Ja
Cu	10	0,83	0,0030	Ja
Zn	10	0,88	0,0008	Ja
As	10	0,47	0,1705	Nei
Ni	10	0,89	0,0006	Ja
Cr	10	0,9	0,0004	Ja
Al	10	0,86	0,0014	Ja
Mn	10	0,92	0,0002	Ja
Na	10	0,51	0,1321	Nei
S	10	0,53	0,1151	Nei
Si	10	0,76	0,0107	Ja

# Vedlegg G Eksempler på test for signifikant forskjell mellom topp og bunn

Tabell G.1 Test for signifikant forskjell mellom kvikksølvkonsentrasjoner i topp- og bunnsedimenter i Bayelva nedre.

Hg Bayelva nedre	Торр	Bunn
Gjennomsnitt	0,01	0,0055
Standardavvik	0,0034	0,0021
Varians	0,00001156	0,00000441
Antall prøver	10	8
df	15	
t-stat	3,444	
t-krit twotailed	2,131	

Tabell G.2 Test for signifikant forskjell mellom blykonsentrasjoner i topp- og bunnsedimenter i Bayelva nedre.

Pb Bayelva nedre	Торр	Bunn
Gjennomsnitt	10,82	8,352
Standardavvik	3,275	3,256
Varians	10,725625	10,601536
Antall prøver	10	8
df	15	
t-stat	1,594	
t-krit twotailed	2,131	

Tabell G.3 Test for signifikant forskjell mellom kadmiumkonsentrasjoner i topp- og bunnsedimenter i Bayelva nedre.

Cd Bayelva n.	Торр	Bunn
Gjennomsnitt	0,155	0,117
Standardavvik	0,0274	0,1226
Varians	0,0007508	0,0150308
Antall prøver	10	8
df	16	
t-stat	3,224	
t-krit twotailed	2,12	



#### Vedlegg H Eksempler på regresjonskurver

Figur H.1 Regresjonskurve for kvikksølv og mangan for hele Bayelva, prøver fra toppsedimenter.



*Figur H.2 Regresjonskurve for jern og kobber for hele Bayelva, prøver fra toppsedimenter.* 

### Vedlegg I Bilder av prøver



Figur I.1 Prøver fra punkt 1-6 i Bayelva nedre.



Figur I.2 Prøver fra punkt 7-10 i Bayelva nedre.



Figur I.3 Prøver fra punkt 26-28 i Bayelva øvre.



Figur I.4 Prøver fra punkt 17 og 18 i London
## Vedlegg J Temperaturprogram UltraCLAVE

### **MLS Microwave Report**

Application: ultraCLAVE

**Report** 03.12.2014 16:42:47

**Operator:** Administrator

Parameter

MLS Milestone

 Filename:
 Kveli\865-311014-121-160-Sigrid-Kveli-pnr1-38.dprM:\A\2014\PROJECTS NOT

 FINNISHE
 KJEMI\MASTER\Sigrid
 www.milestonesrl.com





#### Remark:

snr 865 vials 121-160 311014

Prosedyre sediment 2 300 mg prove tilsettes 9 ml 50% HNO3 v/v, dekomponeres , fortynnes til 108 ml er 109.8g da tettheten pa0.6M HNO3 er 1.0167.

Prosjket Sigrid Kveli, sedimneter Svalbard pnr 1-38.

#### MW Program

Step	Time [hh:mm:ss]	Temp 1 [°C]	Temp 2 [°C]	Press [bar]	Engery [Watt]
1	00:05:00	50	60	160	1 000
2	00:10:00	50	60	160	1 000
3	00:10:00	100	60	160	1 000
4	00:08:00	110	60	160	1 000
5	00:15:00	190	60	160	1 000
6	00:05:00	210	60	160	1 000
7	00:15:00	245	60	160	1 000
8	00:10:00	245	60	160	1 000

Page 1 of 1. Printed: 3. Dezember 2014 at 16:42 on PDF

# Vedlegg KT-test for mulige outliere

Metall	Hg	Fe	Al	As	As
Område	Bayelva midtre	Bayelva øvre	Bayelva øvre	London	London
Punkt	12B	28T	28T	17T	17B
Kons µg/g	0,2825	5 999	7907	12,8	21,8
Gjennomsnitt	0,048	15607	19508	9,53	14,6
Standardavvik	0,1	8691,3	10370	4,67	10,2
t-stat	2,345	1,105	1,119	0,700	0,706
Ν	7	3	3	2	2
G-crit	2,02	1,154	1,154		
Funn	Outlier	Ok	Ok	Uvisst	Uvisst

Tabell K.1 t-test for mulige outliere i forhold til alle topp- eller bunnprøver innad i området de ligger i.

*Tabell K.2 t-test for mulige outliere i forhold til alle prøver tatt totalt, topp og bunnsedimenter.* 

Metall	Hg	Fe	Al	As	As
Alle prøver					
Punkt	12B	28T	28T	17T	17B
Kons µg/g	0,2825	5 999	7907	12,8	21,8
Gjennomsnitt	0,014	18997	19129	4,13	4,13
Standardavvik	0,039	5186	7270	3,24	3,24
t-stat	6,885	2,506	1,544	2,676	5,454
Ν	50	50	50	50	50
G-crit	3,128	3,128	3,128	3,128	3,128
Funn	Outlier	Ok	Ok	Ok	Outlier

Tabell K.3	t-test av	mulige	outliere i	i forhold	til alle	prøver,	topp eller	bunnsedimenter.
1 000000 1100	1 1001 011		0000000	1 JOI 110101		pryrer,	iopp citer	o miniscernici ne ni

Metall	Hg	Fe	Al	As	As2
Alle prøver	Торр	Торр	Торр	Торр	Bunn
Punkt	12B	28T	28T	17T	17B
Kons. µg/g	0,2825	5 999	7907	12,8	21,8
Gjennomsnitt	0,022	20028	21123	4,07	4,21
Standardavvik	0,0617	5720	7916	2,053	4,5465
t-stat	4,222	2,453	1,670	4,252	3,869
Ν	20	30	30	30	20
G-crit	2,708	2,909	2,909	2,909	2,708
Funn	Outlier	Ok	Ok	Outlier	Outlier